



ParisTech



UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : Sciences et Technologies de l'Information des
Télécommunications et des Systèmes (ED 422)

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par :

Magdalène COUTY

Sujet :

**Etude du procédé de réalisation de micro-antennes
souples implantables pour l'Imagerie médicale
par Résonance Magnétique**

Soutenue le 07 décembre 2012 devant les membres du jury :

M. Luc DARRASSE	Directeur de Recherche (CNRS/Univ. Paris-Sud)	(Président)
M. Didier LEONARD	Professeur (Univ. Claude Bernard Lyon 1)	(Rapporteur)
M. Stéphane SERFATY	Professeur (Univ. Cergy-Pontoise/SATIE)	(Rapporteur)
M. Philippe COQUET	Professeur (Univ. Lille 1)	(Examineur)
M. Franck LETHIMONNIER	Directeur Adjoint (HDR) (I2BM, CEA Neurospin)	(Examineur)
Mme Elisabeth DUFOUR-GERGAM	Professeur (Univ. Paris-Sud)	(Directeur de thèse)
M. Michael TATOULIAN	Professeur (Chimie ParisTech/UPMC)	(Co-directeur de thèse)



*A la mémoire de ma grand-mère maternelle,
Marcelle Bésarion née Crétal (1928-2012)*

A mes parents, Bernard et Marie-José,

A mon petit frère Jim,

A mes meilleurs amis,

A Thierry D.,

Avec tout mon Amour.

Remerciements

Ma plus grande gratitude va naturellement à **Mme Elisabeth Dufour-Gergam** qui a dirigé et encadré ces travaux de recherche. J'ai beaucoup appris à son contact, de par ses qualités scientifiques et humaines. J'ai également beaucoup apprécié la confiance et l'autonomie qu'elle m'a accordées, ainsi que son soutien non seulement dans mes travaux de recherche mais aussi dans les autres projets que j'ai entrepris pendant ma thèse et pour mon avenir professionnel. Je suis aussi très reconnaissante envers **M. Michael Tatoulian** qui m'a d'abord offert l'opportunité d'effectuer cette thèse et qui l'a ensuite co-dirigée. Il a su notamment m'apporter le soutien nécessaire à des moments clés et me communiquer son goût de l'excellence scientifique.

Je remercie **M. Jean-Michel Lourtioz**, **M. Claude Chappert** et **M. André de Lustrac**, directeurs successifs de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF), ainsi que **M. Alain Fuchs** et **Mme Valérie Cabuil**, directeurs successifs de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris (ENSCP devenue Chimie ParisTech), de m'avoir permis de mener mes travaux de recherche dans de bonnes conditions au sein de leurs laboratoires. Je remercie également **M. Alain Bosseboeuf**, responsable du département Micro Nano Bio et Microsystèmes (anciennement Minasys) de l'IEF, et **M. Daniel Morvan**, responsable du Laboratoire du Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface (LGPPTS) de Chimie ParisTech, de m'avoir accueillie au sein de leurs équipes respectives.

J'ai été honorée de l'intérêt qu'ont porté tous les membres du jury à mes travaux de thèse. Je remercie sincèrement **M. Didier Leonard** et **M. Stéphane Serfaty** d'avoir accepté d'en être les rapporteurs, ainsi que **M. Philippe Coquet** qui, malgré la distance et le décalage horaire a tenu à examiner mes travaux.

Un remerciement spécial est adressé à **M. Bruno Lepioufle** et **M. Olivier Français** du laboratoire Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie (SATIE) de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) Cachan qui nous ont fourni gracieusement les dépôts de parylène. De même, merci à **M. Diego Mantovani** pour les analyses XPS réalisées au Laboratoire de Biomateriaux et de Bio-ingénierie de l'Université Laval.

Parmi nos chers voisins du 3^{ème} étage, au laboratoire d'Imagerie par Résonance Magnétique Médicale et Multi-Modalités (IR4M, ex-U2R2M), je tiens à remercier plus particulièrement **M. Jean-Christophe Ginefri** pour sa patience et sa pédagogie, **Mme Marie Poirier-Quinot Martin** pour sa joie de vivre, et **M. Luc Darrasse** qui a de plus présidé le jury. Merci également aux autres membres de l'équipe : **Nicolas Gargam** avec qui j'ai débuté l'enseignement, **Simon Lambert** pour les cartes de champ, **Bastien Roucariès** pour les calculs théoriques, **Matthias Korn**, **Ludovic de Rocherfort**, **Geneviève Guillot**, **Georges Willoquet** et **Jean-Pierre Ruaud** qui m'ont si souvent prêté leurs clés...

J'adresse de sincères remerciements à **M. Franck Lethimonnier** qui a accepté de faire partie du jury, **M. Fawzi Boumezbeur et M. Boucif Djemaï**, nos collaborateurs de l'Institut d'Imagerie Biomédicale (I2BM) de la plateforme Neurospin du CEA Saclay, pour leur confiance, leur sympathie, leurs encouragements et leur délicatesse à l'égard de ma sensibilité envers l'expérimentation animale.

Je remercie les membres du LGPPTS qui m'ont fait partager leurs connaissances et bénéficier de leur expérience : **M. Sylvain Massey** (Metal rules, yeah !), **M. Cedric Guyon**, **M. Frédéric Rousseau**, **Mme Isabelle Mabile**, **M. Amine Barkallah**, **M. Malek Benmansour** ainsi que les autres thésards, ex-thésards et stagiaires que j'y ai côtoyé : **Enrico Gallino**, **Olivier Lesage**, **Kévin Giffard**, **Cyril Fourmond**, **Marjorie Foix**, **Jeanne Rojo**, **Diane Gumuchian**, **Lucile**, **Alexandre Ma**, **Loïc d'Eramo**, **Bradley Da Silva...**

Je remercie tous les membres de l'ancien département Minasys pour leur aide bienveillante, leur disponibilité et leur gentillesse. Ce fut un plaisir de travailler avec eux dans une ambiance conviviale. Merci notamment à **Mme Marion Woytasik** pour m'avoir guidée à mon arrivée dans ce nouveau monde et donné de précieux conseils ; à **M. Emile Martincic** pour la réalisation des masques de lithographie et les procédés PDMS ; à **M. Mehdi Ammar** pour les mesures AFM et l'initiation à la microfluidique ; à **M. Pierre-Yves Joubert** pour son aide sur les interactions diélectriques ; à **M. Fabien Parrain** pour nos discussions entre autres scientifiques ; à **M. Johan Moulin** pour sa franchise, sa rigueur et son expérience ; à **M. Elie Lefevre**, à **M. Philippe Coste**, **Mme Ming Zhang**, **M. Filippo Fabbri**, **M. Hervé Matthias**, **M. Souhil Megherbi**, **Mme Noriko Fujioka**. Merci au grand nombre de doctorants/docteurs et stagiaires qui ont partagé mon quotidien : mon binôme **Sébastien Nazeer**, mes collocs de bureau **Jean-Clément Guisiano et Sébastien Brault**, **Vincent Beix**, **Thi Hong Nhung Dinh**, **Feriel Siham Hamdi**, **Guillaume Schelcher**, **Pierre Etienne Allain**, **Iman Shahosseini**, **Martin Deterre**, **Hong Ha Cao**, **Meriam Azzouz**, **Ichraf Ayed**, **Katia Chouarbi**, **Alexandre Houdouin**, **Koceila Aizel**, **Francesco Corvino**, **Stéphane David**, **Soumassoudrane Rassou**, **Phuoc Trung Hoa Nguyen**, **Iannis Roland**, **Hervé Bertin**, **Gayathri Masilamany**, **Guillaume Lehée...** Merci également à tous les autres membres permanents et non-permanents de l'équipe que je n'ai pas nommés ici. Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à **Mme Anne Rubin** pour le travail conséquent qu'elle a effectué en amont de ce projet.

Bien sûr, je pense également aux autres membres de l'IEF que j'ai côtoyé et apprécié pendant ma thèse. Je remercie l'équipe avec laquelle j'ai organisé les JNRDM 2011 : **Yann Apertet**, **Vincent Talbo**, **Gwénolé Jacopin**, **Nicolas Locatelli**, **Daniele Costantini**, **Djamal Eddine Gacemi**, **Salim Berrada**, **Djaafar Chabi**, **Thu-Trang Nghiem-Thi**, **André Chanthbouala**, **Ming Shi...**, et bien sûr **M. Arnaud Bournel** ainsi que l'ENS Cachan de nous avoir gracieusement prêté leurs locaux. Il y a les autres doctorants, parfois devenus docteurs et certains permanents : **Andrès de Luna Bugallo**, **Salam Sakr**, **Malo de Kersauson**, **Alexandre Sellier**, **Pierre Lavenus**, **Dylan Germain**, **Gilles Rasigade**, **Navy Yam**, **Dominique Débarre**, **Guillaume Agnus**, **Philippe Gogol**, **Adel Bousseksou**,

Francesca Chiodi, Sylvain Eimer, Delphine Marris-Morini, Eric Cassan, Frédérique Gadot...

Je témoigne ma gratitude à l'ensemble du personnel de la CTU dont l'assistance tant technique qu'humaine s'est révélée indispensable durant ces trois années. Je remercie particulièrement **M. David Bouville, M. François Maillard, Mme Marie-Paule Planté, M. Fabien Bayle, M. Benoît Bélier, M. Frédéric Fossard, M. Cedric Villebasse, M. Jean-René Coudeville, Mme Nathalie Isac, M. Jean-Luc Perrossier, M. Samson Edmond, Mme Annie Roy...**

Merci aux personnels techniques et administratifs sans qui rien ne serait possible : **M. André Themelin, Mme Sylvie Durand, Mme Sylvie Lamour, Mme Dominique Martin, Mme Marie-Pierre Caron, Mme Dalila Maghroub, Mme Julie Roy, Mme Astrid Lhopiteau, M. Jérôme Hervé, M. Koro Sokhona, M. Zouhire Laoudihi, Mme Laurence Alves.**

Je salue ici les personnes avec qui j'ai collaboré dans le cadre de mes enseignements : **M. Guillaume Krebs, M. Pascal Aubert, M. Claude Frappart et M. Marc Faraggi.**



Mes plus beaux remerciements vont à ma famille : **mes parents Bernard et Marie-José**, mariés depuis plus de 30 ans, qui m'ont élevée dans un foyer rempli d'amour et ont tout fait pour m'aider à démarrer dans la vie avec de bonnes bases. Ma plus grande réussite est qu'ils soient fiers de moi ; **mon petit frère Jim** qui tient une place bien à lui dans mon cœur ; **ma grand-mère maternelle, Marcelle Bésarion née Crétal**, qui nous a quittés le 25 mars 2012. Elle était ma confidente, une amie très chère et irremplaçable.

Je remercie mes meilleurs amis, qui sont là à mes côtés depuis de nombreuses années pour partager les moments importants, heureux ou malheureux : **Pépère, Mémère, Italia, Diddy et Méline** que je n'oublie pas. Une pensée également pour tous mes autres amis que je ne nomme pas ici ainsi que les membres de l'association Yggdrasil.

Merci enfin à mon homme **Thierry Despret** qui partage mes passions et ma vie depuis plus d'un an, et par conséquent a subi ma période de rédaction. J'espère que nous continuerons d'être heureux ensemble encore très longtemps. Merci également à **mes beaux-parents Ana et Yves** pour leurs encouragements.

Merci à tous



Liste des abréviations

AFM	« Atomic Force Microscopy »
APTES	Aminopropyltriéthoxysilane
ATR-FTIR	« Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared » ou réflectance totale atténuée - infrarouge à transformée de Fourier
BCB	Benzocyclobutène
BIOMIS	Biomicrosystèmes
CASING	« Cross linking via Activated Species of Inert Gases » ou réticulation par des espèces activées de gaz inertes
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CMOS	« Complementary metal oxide semi-conductor »
CNT	« Carbon Nanotubes »
CTE	« Coefficient of Thermal Expansion »
CTU	Centrale de Technologie Universitaire
CVD	« Chemical Vapor Deposition » ou dépôt chimique en phase vapeur
DRIE	« Deep Reactive Ion Etching » ou gravure profonde ionique réactive
ELISA	« Enzyme Linked Immunosorbent Assay »
ENS	Ecole Normale Supérieure
FEP	Fluoro Ethylène Propylène
FLASH	« Fast Low Angle Shot »
FID	« Free Induction Decay » ou décroissance libre de l'induction
FWHM	« Full Width at Half Maximum » ou largeur de pic à mi-hauteur
GPTMS	Glycidoxypropyltriméthylsiloxane
I2BM	Institut d'Imagerie Biomédicale
ICP	« Inductively Coupled Plasma »
IEF	Institut d'Électronique Fondamentale
IEMN	Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie
IR4M	Imagerie par Résonance Magnétique Médicale et Multi-Modalités
IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
LGPPTS	Laboratoire du Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface
MEB	Microscope à Balayage Électronique
Minasys	Micro Nano Systèmes
MITEC	Microtechnologie et Instrumentation pour la Caractérisation Thermique et Electromagnétique
MPT	3-mercaptoptriméthoxysilane
NP	Nanoparticules

PDMS	Polydiméthylsiloxane
PECVD	« Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PEEK	Poly-éther-éther-cétone
PMMA	Polyméthylméthacrylate
POMA	Poly(anhydride octadécenyl-alt-maléique)
PPy	Polypyrrole
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RSB	Rapport Signal à Bruit
RF	Radio Fréquence
RMLT	Résonateur Multitour à Lignes de Transmission
RMN	Résonance Magnétique nucléaire
ROI	« Region Of Interest »
SAM	« Self Assembled Monolayer » ou monocouche auto-assemblée
SATIE	Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie
SD	Standard Deviation
TBAF	Tétrabutylammonium Fluoride
TFOS	Tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl-1-trichlorosilane
TMAH	Tétraméthylammonium hydroxyde
U2R2M	Unité de Recherche en Résonance Magnétique Médicale
UV	Ultraviolet
WCA	« Water Contact Angle » ou angle de contact à l'eau
XPS	« X ray Photoelectron Spectroscopy » ou spectroscopie de photo-électrons X
μCP	« Microcontact Printing » ou impression par microcontact
μTAS	« Micro Total Analysis System »

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I – Antennes miniatures pour l’Imagerie médicale par Résonance Magnétique.....	9
I. A. Quelques rappels sur les principes généraux d’Imagerie par Résonance Magnétique	10
I.A.1. Le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire	10
I.A.1.1. Phase d’excitation	11
I.A.1.2. Phase de relaxation.....	11
I.A.2. Détection du signal RMN par l’antenne RF.....	12
I.A.3. De la RMN à l’image : la localisation spatial	13
I.A.4. Sources de bruit en IRM	14
I.A.4.1. Pertes propres dans l’antenne.....	14
I.A.4.2. Pertes magnétiques induites par l’échantillon.....	15
I.A.4.3. Pertes diélectriques dans les tissus	15
I.A.4.4. Pertes dues à l’environnement	16
I.A.4.5. Expression analytique du bruit.....	16
I.A.5. Le Rapport Signal à Bruit	16
I.A.5.1. Définition du RSB.....	16
I.A.5.2. Stratégies d’amélioration du RSB.....	17
I.A.5.2.a. Augmentation de l’intensité du champ statique	18
I.A.5.2.b. Modification dynamique de l’aimantation	18
I.A.5.2.c. Refroidissement de l’antenne	19
I.A.5.2.d. Amélioration de la sensibilité de l’antenne par sa miniaturisation	20
I.A.5.2.e. Mise en œuvre des stratégies d’amélioration au sein de la collaboration	21
I. B. L’antenne RF de détection	23
I.B.1. Caractéristiques électromagnétiques	23
I.B.1.1. Fréquence de résonance	23
I.B.1.2. Facteur de qualité	23
I.B.1.3. Sensibilité de détection RF.....	24
I.B.1.4. Facteur de remplissage	24
I.B.2. Champ de vue.....	24
I.B.3. Types d’antennes miniatures utilisées en IRM et spectroscopie RMN	26

I.B.3.1. Microsolénoïdes	31
I.B.3.2. Antennes planaires et d'Helmholtz pour l'analyse <i>ex vivo</i>	34
I.B.3.3. Aiguilles implantables.....	36
I.B.3.4. Antennes IRM conventionnelles implantables.....	38
I.B.3.5. Antennes monolithiques pour l'IRM <i>in vivo</i>	40
I.B.4. Synthèse des limitations des antennes miniatures.....	43
I. C. Description des antennes miniatures choisies	43
I.C.1. Design monolithique du RMLT	44
I.C.1.1. Principe de fonctionnement.....	44
I.C.1.2. Condition de résonance	45
I.C.2. Choix des matériaux polymères utilisés.....	46
 Références bibliographiques du Chapitre I	48
 Chapitre II – Réalisation de micro-antennes sur FEP Téflon® par micromoulage et traitement plasma	57
II. A. Dimensionnement des antennes	57
II. B. Procédé de réalisation : le micromoulage du cuivre.....	59
II.B.1. Dépôt de la sous-couche conductrice.....	60
II.B.1.1. Bicouche Ti/Cu	60
II.B.1.2. Pulvérisation cathodique.....	60
II.B.2. Structuration du moule par lithographie UV	62
II.B.2.1. Enduction	62
II.B.2.2. Insolation	63
II.B.2.3. Développement	63
II.B.3. Croissance électrolytique du cuivre	64
II.B.4. Gravure de la sous-couche conductrice	65
II.B.4.1. Gravure humide de la sous-couche de cuivre	65
II.B.4.2. Gravure humide de la sous-couche de titane	66
II.B.5. Antennes réalisées sur FEP Téflon® non traité.....	66
 II. C. Amélioration de l'adhérence des couches minces métalliques à la surface du FEP Téflon® par traitements plasmas	67
II.C.1. Techniques d'amélioration de l'adhérence sur les polymères fluorocarbonés	67
II.C.2. Réacteur plasma basse pression pour le traitement des films de FEP Téflon®.....	69

II.C.3. Caractérisation physico-chimique des surface traitées par plasma	70
II.C.3.1. Mesure de la mouillabilité de la surface	70
II.C.3.2. Mesures d'adhérence métal/FEP Téflon®	72
II.C.3.3. Mesure de la rugosité de surface par AFM	75
II.C.3.4. Analyse de la composition chimique par XPS	75
II.C.3.5. Conclusion sur les effets du traitement plasma N ₂ /H ₂ sur le FEP Téflon®	80
II.C.4. Antennes réalisées sur FEP Téflon® traité par plasma	80
II. D. Caractérisation électromagnétique des antennes réalisées sur FEP Téflon®	81
II. E. Etude de l'influence des conditions de stockage sur le vieillissement des surfaces traitées	82
II.E.1. Influence sur la mouillabilité de surface	83
II.E.1.1. Cas du Kapton®	83
II.E.1.2. Cas du FEP Téflon®	85
II.E.1.3. Comparaison entre les deux polymères	88
II.E.2. Influence sur l'adhérence polymère/métal	89
II.E.2.1. Cas du Kapton®	89
II.E.2.2. Cas du FEP Téflon®	91
II.E.2.3. Comparaison entre les deux polymères	92
II.E.3. Corrélation entre la mouillabilité et l'adhérence des films	93
II. F. Conclusion	95
Références bibliographiques du Chapitre II	96
Chapitre III – Réalisation de micro-antennes ultra-flexibles sur PDMS par transfert de motifs	101
III. A. Technologies de métallisation sur PDMS	101
III.A.1. Métallisation directe	103
III.A.2. Solidification d'une solution métallique dans un microcanal	106
III.A.3. Elaboration de composites conducteurs	108
III.A.4. Impression par microcontact	109
III.A.5. Transfert de motifs	110
III.A.5.1. Couches sacrificielles	111
III.A.5.2. Couches de faible adhérence	114
III. B. Développement d'un procédé de transfert de motifs sur PDMS	116

III.B.1. Couche fluorocarbonée à adhérence contrôlée	118
III.B.1.1. Paramètres de dépôt.....	118
III.B.1.2. Caractérisation physico-chimique	118
III.B.1.3. Post-traitements thermique et par plasma froid	119
III.B.2. Fabrication des motifs par micromoulage du cuivre	120
III.B.3. Dépôt d'une couche d'épaisseur contrôlée de PDMS	121
III.B.4. Optimisation de l'alignement des motifs et du collage PDMS/PDMS.....	122
III.B.4.1. Dispositif d'alignement et de collage	122
III.B.4.2. Techniques de collage PDMS/PDMS dans la littérature	124
III.B.4.2.a. Activation de surface.....	126
III.B.4.2.b. Couches adhésives	127
III.B.4.2.c. Propriétés de réticulation à l'interface.....	128
III.B.4.2.d. Comparaison entre les différentes techniques	128
III.B.4.3. Tests et choix d'une technique de collage appropriée à l'alignement	129
III.B.4.3.a. Activation de surface par plasma O ₂	129
III.B.4.3.b. Recuit partiel.....	131
III.B.4.3.c. Couche adhésive d'agent réticulant.....	132
III.B.4.3.d. Couche adhésive de PDMS non recuit.....	132
III.B.4.4. Optimisation de l'alignement pour le collage avec une couche de PDMS non recuit.....	133
III.B.5. Séparation mécanique et pelage	135
III.B.6. Antennes réalisées sur PDMS par procédé de transfert.....	136
III. C. Caractérisation électromagnétique des antennes réalisées sur PDMS	136
III.C.1. Caractérisation en configuration plane	136
III.C.2. Caractérisation après dépôt d'une fine couche de PDMS	137
III.C.3. Influence du rayon de courbure sur f ₀ et Q.....	139
III.C.3.1. Méthode expérimentale	139
III.C.3.2. Résultats	139
III.C.3.3. Influence du matériau constituant le support sur f ₀ et Q.....	141
III. D. Conclusion	142
Références bibliographiques du Chapitre III.....	143
Chapitre IV – Optimisation de l'épaisseur du revêtement PDMS d'une antenne pour l'IRM à 7 T.....	147
IV. A. Technologie du revêtement PDMS	148

IV.A.1. Amélioration de l'adhérence PDMS/antenne par traitement plasma He/O ₂	148
IV.A.2. Dépôt d'une première couche de PDMS.....	151
IV.A.3. Augmentation progressive de l'épaisseur par collage de feuillets	153
IV.A.3.1. Préparation des feuillets	154
IV.A.3.2. Collage des feuillets	155
IV. B. Etude de l'influence de l'épaisseur de PDMS sur les caractéristiques de l'antenne	156
IV.B.1. Influence sur f_0 et Q selon la géométrie de l'antenne	157
IV.B.1.1. Influence de la géométrie sur f_0	157
IV.B.1.2. Influence de la géométrie sur Q.....	160
IV.B.2. Influence du milieu environnant sur f_0 et Q	162
IV.B.3. Vers les gammes de fréquence plus élevées.....	165
IV. C. Effets d'une immersion prolongée dans une solution saline sur les caractéristiques de l'antenne	166
IV. D. Influence d'une forte épaisseur de revêtement sur la détection du signal	169
IV.D.1. Introduction au calcul du RSB effectué	169
IV.D.2. Détermination théorique du RSB	172
IV. E. Conclusion	176
Références bibliographiques du Chapitre IV	177
Chapitre V – Utilisation des micro-antennes pour l'IRM. Extension à d'autres applications	179
V. A. Imagerie médicale par Résonance Magnétique	179
V.A.1. Dispositif expérimental	179
V.A.1.1. Scanner IRM 7 T	179
V.A.1.2. Boucle de couplage externe.....	180
V.A.2. Tests sur fantôme.....	181
V.A.2.1. Réglages du dispositif de couplage	181
V.A.2.2. Réalisation des images sur fantôme.....	183
V.A.3. Imagerie <i>in vivo</i> du cerveau du rat	186
V.A.3.1. Implantation chirurgicale de l'antenne	186
V.A.3.2. Réalisation des images <i>in vivo</i>	186
V. B. Spectroscopie RMN <i>in vivo</i>	192

V. C. Détermination des propriétés diélectriques des tissus	194
V. D. Intégration de microbobines dans les dispositifs microfluidiques tout PDMS	198
V. E. Microcapteurs de pression capacitifs tout PDMS et hybrides PDMS/verre	201
V. F. Conclusion	204
Références bibliographiques du Chapitre V	205
Conclusion et perspectives.....	207
Annexes.....	213
Annexe A – Généralités sur les matériaux polymères utilisés.....	215
Annexe B – Techniques de caractérisation physico-chimique des surfaces traitées par plasma.....	224
Annexe C – Méthode simple boucle pour la caractérisation électromagnétique des antennes.....	227
Annexe D – Equipements utilisés	231
Annexe E – Communications scientifiques	235

Introduction

Les travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit portent sur l'étude du procédé de réalisation de micro-antennes souples implantables pour l'Imagerie médicale par Résonance Magnétique (IRM) du petit animal à haut champ. L'objectif est d'optimiser le procédé afin d'obtenir des antennes mécaniquement fiables, possédant des caractéristiques électromagnétiques appropriées à la mise en œuvre de l'IRM *in vivo* à 7 Tesla.

L'IRM est une technique d'imagerie médicale basée sur le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Elle donne accès à de nombreuses informations anatomiques et fonctionnelles. L'application visée ici s'inscrit dans le cadre des modèles de pathologies humaines développés sur petits animaux, qui constituent une étape indispensable entre l'expérimentation *in vitro* et les premiers tests sur l'Homme. L'adaptation des méthodes d'imagerie aux spécificités du petit animal *in vivo* permet le suivi de l'évolution des pathologies et de l'action des thérapeutiques sur des individus rapidement identifiés. Le nombre d'animaux utilisés est ainsi réduit en comparaison des méthodes classiques de suivi longitudinal *ex vivo*, impliquant le sacrifice régulier de groupes d'animaux [BRE 07].

Afin de permettre la détection précoce de certaines maladies neurodégénératives et/ou de tumeurs cancéreuses au sein des organes du petit animal, les efforts de recherche en IRM préclinique tendent toujours vers des résolutions spatiales de plus en plus élevées (typiquement inférieures à $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$ pour la microscopie IRM) sur des échantillons de plus en plus petite taille [AHR 02][DRI 08]. Il est également nécessaire de conserver dans ces conditions un temps d'acquisition court (quelques minutes) et une qualité d'image élevée, essentielle au diagnostic et caractérisée par un fort Rapport Signal à Bruit (RSB). Pour cela, nous avons combiné deux stratégies : la première est la mise en œuvre d'un champ magnétique statique intense (7 Tesla) et la seconde consiste à améliorer la sensibilité de l'antenne par sa miniaturisation. Nous allons maintenant détailler chacune de ces stratégies.

L'augmentation de l'intensité du champ magnétique statique B_0 a été la première stratégie historiquement mise en œuvre pour augmenter le RSB en IRM [HOU 76]. En effet, l'aimantation macroscopique de l'échantillon est proportionnelle à l'intensité du champ, ce qui se traduit par une plus grande quantité de signal RMN à détecter. De plus, le RSB augmente aussi avec l'intensité de ce même champ. Cependant, cette stratégie a ses limites :

le coût de fabrication des aimants est extrêmement élevé (4 M€ pour l'aimant 17,2 T de la plateforme du CEA Neurospin) et des contraintes technologiques restreignent l'intensité maximale accessible à une vingtaine de Teslas.

La seconde stratégie présentée ici consiste à améliorer la sensibilité de l'antenne Radio Fréquence (RF) utilisée pour détecter le signal RMN par sa miniaturisation [WEB 97][DAR 03]. En effet, la réduction des dimensions de l'antenne entraîne une diminution du volume d'échantillon effectivement perçu. Par conséquent, le bruit induit dans l'antenne par l'échantillon, qui provient indistinctement de l'ensemble du volume, est également réduit. De plus, le couplage magnétique entre l'échantillon et l'antenne est amélioré d'où une meilleure sensibilité de détection RF. La réduction du bruit et l'amélioration de la sensibilité participent conjointement à l'amélioration du RSB.

En contrepartie, les antennes miniatures possèdent un faible champ de vue et doivent être placées à proximité de la zone d'intérêt. Ainsi, une antenne positionnée à la surface de l'échantillon ne donne accès qu'aux structures superficielles. Pour réaliser des images des structures profondes, il est nécessaire d'implanter l'antenne. L'IRM devient alors invasive et il convient de prendre certaines précautions pour limiter cet aspect. L'une d'elles est de s'affranchir des connexions filaires afin d'éviter les risques de brûlures liés à la présence de câbles conducteurs dans les tissus et les risques d'infection rencontrés dans le cas des implants transcutanés [SCH 86][WIR 93]. Cela est rendu possible par un couplage inductif avec une boucle externe. La taille et la forme de l'antenne résultent donc d'un compromis pour que cette dernière soit la plus petite (donc la plus sensible et la moins invasive) possible tout en permettant une visualisation complète de la zone d'intérêt et le couplage inductif. Une autre précaution consiste à utiliser des matériaux polymères souples, comme substrat et comme revêtement, afin de réduire les dommages infligés aux tissus lors de l'insertion chirurgicale de l'antenne et par la suite l'inconfort lié à sa présence.

Abordons maintenant les enjeux technologiques liés à la fabrication de micro-antennes. Les antennes IRM conventionnelles se composent d'un enroulement conducteur, constituant une inductance équivalente, auquel est connectée une capacité discrète pour obtenir un circuit résonant. Lorsque les dimensions de l'enroulement conducteur sont réduites, l'inductance diminue. Pour que le circuit conserve la même fréquence de résonance, en vue de la détection du signal RMN, la valeur de la capacité (et donc sa taille) doit être augmentée, ce qui nuit à l'intégration. De plus, les soudures permettant de connecter la capacité à l'enroulement conducteur distordent les lignes de champ électrique et perturbent le champ RF B_1 émis par

l'antenne, d'où l'apparition d'artefacts en imagerie. La limite de miniaturisation imposée par l'usage de composants discrets est l'ordre du centimètre.

Afin de repousser la limite de miniaturisation, de nouveaux designs monolithiques, dédiés aux antennes IRM miniatures, ont été développés. C'est le cas notamment des structures monolithiques basées sur le principe des lignes de transmission. Le développement et la mise en œuvre de telles structures fait l'objet depuis plusieurs années d'une collaboration entre l'équipe « Développements instrumentaux et technologiques » du laboratoire d'Imagerie par Résonance Magnétique Médicale et Multi-Modalités (IR4M, Université Paris-Sud, UMR-8081) et l'équipe « Microdispositifs pour le biomédical » du département Micro Nano Bio et Microsystèmes de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF, Université Paris-Sud, UMR-8622). Cela inclut la conception du Résonateur Multi-tours à Lignes de Transmission (RMLT) [SER 97], sa réalisation par les technologies de microfabrication en salle blanche [COU 02] et les développements instrumentaux accompagnant la réception et le traitement du signal allant jusqu'à sa mise en œuvre pour l'application IRM. Cette collaboration a permis de mettre très tôt en évidence que l'utilisation d'un RMLT en cuivre réalisé sur silicium oxydé pour l'imagerie *in vivo* de la peau chez l'Homme permet une amélioration significative de la qualité des images, comparées à celles acquises avec une antenne IRM conventionnelle également en cuivre [POI 03]. Plus récemment, l'adaptation du procédé de fabrication en salle blanche aux supports souples (films polymères de polyimide Kapton® et de poly-éther-éther-cétone PEEK®) a permis la réalisation de RMLT flexibles pouvant épouser précisément la forme de l'échantillon observé. Ces résonateurs ont démontré de bonnes performances pour l'imagerie de surface d'une tumeur sous-cutanée induite chez la souris *in vivo* [WOY 07].

Deux autres partenaires sont désormais impliqués dans la collaboration : le Laboratoire du Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface (LGPPTS) de Chimie ParisTech et l'Institut d'Imagerie Biomédicale (I2BM) de la plateforme Neurospin du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Saclay. L'ensemble du projet, qui s'inscrit dans le programme ISEULT-INUMAC, vise à développer un dispositif dédié à l'imagerie *in vivo* à haut du champ du cerveau du rat, pour la recherche préclinique en neurosciences. Ce dispositif, composé d'une boucle de couplage externe et d'une micro-antenne souple implantable, sera mis en œuvre au sein de l'aimant 7 Tesla de la plateforme Neurospin. L'originalité de notre approche réside dans la combinaison inédite des solutions suivantes : design monolithique, couplage inductif et support souple.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, qui se sont déroulés en cotutelle entre l'IEF et le LGPPTS, visent à acquérir une bonne compréhension et une bonne maîtrise du

procédé de fabrication des micro-antennes afin que celles-ci soient mécaniquement fiables et possèdent des caractéristiques électromagnétiques appropriées à l'IRM à 7 T. Cela comprend toutes les étapes permettant de passer du design à une antenne implantable fonctionnelle.

L'enjeu de la fiabilité mécanique a été soulevé par le choix d'un nouveau matériau polymère comme support souple : le fluoro éthylène propylène (FEP) Téflon®. Ses faibles pertes électriques conduisent à de meilleurs facteurs de qualité que les substrats précédents (Kapton® et PEEK®). Cependant, l'adhérence du cuivre à sa surface est beaucoup plus critique et nécessite d'être améliorée par des traitements plasmas spécifiques, mis en œuvre au LGPPTS. En outre, un autre matériau polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS), possédant une grande flexibilité, a été utilisé comme substrat. La fabrication de motifs métalliques à la surface du PDMS par des étapes conventionnelles de microfabrication, telles que la métallisation et la lithographie, reste un enjeu technologique en raison de sa faible énergie de surface et de son coefficient d'expansion thermique élevé. Ainsi, nous avons élaboré au sein de l'IEF un procédé de transfert de motifs sur PDMS qui présente l'avantage d'éviter tout contact entre ce polymère biocompatible et les produits chimiques.

Des travaux de la littérature portant sur des antennes miniatures implantées chez le petit animal ont montré qu'obtenir des caractéristiques électromagnétiques – fréquence de résonance f_0 et facteur de qualité Q – appropriées à l'IRM à un champ magnétique d'intensité donnée, constitue réellement un enjeu [YUN 07][VOL 10]. En effet, les tissus possèdent une forte permittivité et une forte conductivité qui entraînent, par couplage diélectrique, un décalage de f_0 vers les basses fréquences et une dégradation de Q . Or, pour réaliser l'image, la fréquence de résonance de l'antenne doit être précisément égale à la fréquence de Larmor des noyaux observés. La valeur de Q est aussi un paramètre important qui influe directement sur la valeur du RSB : elle doit donc être la plus élevée possible. Idéalement, l'antenne devrait conserver d'aussi bonnes performances dans un milieu conducteur tel que les tissus, que dans l'espace libre (air). La méthode décrite dans la littérature est l'enrobage de l'antenne avec un matériau diélectrique, permettant de limiter le couplage et ses effets. Néanmoins, peu d'études sont disponibles et elles ne portent que sur des antennes conventionnelles. Nous avons choisi d'utiliser le PDMS également comme matériau de revêtement. Cela implique la mise en œuvre d'un traitement plasma spécifique pour améliorer son adhérence sur l'antenne. Le revêtement induit une première variation de la f_0 et module l'amplitude de la variation de fréquence se produisant lorsque l'antenne est mise en présence des tissus ou d'un milieu possédant des propriétés diélectriques similaires (fantôme). Dans les deux cas, l'épaisseur du revêtement a une influence déterminante. Il est nécessaire de bien connaître les effets du

PDMS sur les caractéristiques de l'antenne pour anticiper ces variations et cibler la fréquence de résonance adéquate lors du dimensionnement. De plus, l'épaisseur du revêtement doit être optimisée afin de minimiser la dégradation des performances de l'antenne *in vivo* sans trop restreindre la sensibilité de détection.



Ce document rapportant la majeure partie du travail réalisé se compose de cinq chapitres.

Le Chapitre I exposera le contexte et les enjeux de ces travaux, en reprenant de manière approfondie les éléments mentionnés dans cette introduction. Il s'agit d'un chapitre bibliographique dans lequel nous effectuerons d'abord quelques rappels sur les principes généraux de l'IRM. Nous aborderons ensuite la problématique du RSB, de la sensibilité d'une antenne de détection RF et les différents moyens de l'améliorer. Après un état de l'art des antennes miniatures utilisées en IRM et en spectroscopie RMN, nous traiterons de leurs limitations. Les solutions mises en œuvre pour s'affranchir de ces limitations seront résumées.

Le Chapitre II présentera les apports des traitements plasmas à la réalisation technologique des micro-antennes sur substrat de FEP Téflon®, notamment en termes d'adhérence. Après une brève présentation du procédé de micromoulage du cuivre mis en œuvre à la Centrale de Technologie Universitaire (CTU) MINERVE pour la fabrication des RMLT, nous procéderons à la caractérisation physico-chimique des surfaces modifiées. L'évolution de ces dernières sera étudiée en fonction du temps et du milieu de stockage des échantillons.

Le Chapitre III présentera le développement d'un procédé de transfert de motifs pour la réalisation d'antennes ultra-flexibles sur PDMS, après une synthèse bibliographique des différentes techniques permettant de réaliser des motifs conducteurs sur ce polymère. Après le détail des étapes du procédé, les antennes fabriquées seront caractérisées et nous étudierons plus particulièrement l'influence du rayon de courbure de l'antenne sur ses caractéristiques électromagnétiques f_0 et Q .

Le Chapitre IV traitera de l'optimisation de l'épaisseur du revêtement PDMS d'une antenne pour l'IRM à 7 T. Cela inclut notamment le développement des aspects techniques du revêtement et une étude de l'influence de l'épaisseur du revêtement PDMS sur les caractéristiques électromagnétiques de l'antenne, en fonction de la géométrie de cette dernière et du milieu environnant. Des calculs théoriques du signal détecté seront effectués afin de

connaître l'influence de l'épaisseur sur la sensibilité de l'antenne. Enfin, nous présenterons l'évolution dans le temps des caractéristiques de l'antenne au sein d'un milieu conducteur.

Le Chapitre V sera consacré aux applications et perspectives ouvertes par ces travaux de doctorat. Il s'agit principalement de la mise en œuvre en IRM, avec la réalisation des premières images *in vivo* du cerveau du rat obtenues à 7 T avec une micro-antenne souple implantée, ainsi que la démonstration de la faisabilité d'analyses spectroscopiques RMN *in vivo* avec cette même antenne. Nous détaillerons une autre application en cours de développement, qui consiste à utiliser les antennes réalisées comme capteurs pour la détermination des propriétés diélectriques des tissus. Enfin, nous concluons par quelques exemples de structures métalliques réalisées par le procédé de transfert sur PDMS et les applications qui leur sont associées.

Références bibliographiques de l'Introduction

[AHR 02] E. T. Ahrens, P. T. Narasimhan, T. Nakada, R. E. Jacobs, "Small animal neuroimaging using magnetic resonance microscopy", *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.*, vol. 40, n°4, **2002**, pp. 275-306. doi:10.1016/S0079-6565(02)00003-1

[BRE 07] Thèse de doctorat d'Elodie Breton, "Applications précliniques de l'IRM à bas champ et sa place dans un contexte multimodal micro TEMP et micro TDM", soutenue en novembre **2007** à l'Université Louis Pasteur Strasbourg I.

[COU 02] A.-L. Coutrot, E. Dufour-Gergam, J.-M. Quemper, E. Martincic, J.-P. Gilles, J.-P. Grandchamp, M. Matlosz, A. Sanchez, L. Darrasse, J.-C. Ginefri, "Copper micromolding process for NMR microinductors realization", *Sensor. Actuat. A-Phys.*, vol. 99, n°1-2, **2002**, pp. 49-54. doi:10.1016/S0924-4247(01)00897-4

[DAR 03] L. Darrasse, J.-C. Ginefri, "Perspectives with cryogenic RF probes in biomedical MRI", *Biochimie*, vol. 85, n°9, **2003**, pp. 915-937. doi:10.1016/j.biochi.2003.09.016

[DRI 08] B. Driehuys, J. Nouis, A. Badea, E. Bucholz, K. Ghaghada, A. Petiet, L. W. Hedlund, "Small animal imaging with Magnetic Resonance Microscopy", *ILAR Journal*, vol. 49, n°1, **2008**, pp. 35-53. PMID:18172332

[HOU 76] D. I. Hoult, R. E. Richards, "The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment", *J. Magn. Reson.*, vol. 24, n°1, **1976**, pp. 71-85. doi:10.1016/0022-2364(76)90233-X

[POI 03] M. Poirier-Quinot, J.-C. Ginefri, L. Darrasse, A.-L. Coutrot, E. Dufour-Gergam, E. Martincic, J.-P. Grandchamp, "Conception de résonateurs a ligne de transmission dédiés a la microscopie IRM localisée in vivo a 1.5 T", *10ème Congrès du Groupe de Recherche sur les Applications du Magnétisme en Médecine (GRAMM)*, Angers, France, 5-7 février **2003**.

[SCH 86] M. D. Schnall, C. Barlow, V. Harihara Subramanian, J. S. Leigh Jr., "Wireless implanted magnetic resonance probes for in vivo NMR", *J. Magn. Reson.*, vol. 68, n°1, **1986**, pp. 161-167. doi:10.1016/0022-2364(86)90326-4

[SER 97] S. Serfaty, N. Haziza, L. Darrasse, S. Kan, "Multi-turn split-conductor transmission-line resonators", *Magnet. Reson. Med.*, vol. 38, n°4, **1997**, pp. 687-689. doi:10.1002/mrm.1910380424

[VOL 10] N. A. Volland, T. H. Mareci, I. Constantinidis, N. E. Simpson, "Development of an inductively coupled MR coil system for imaging and spectroscopic analysis of an implantable bioartificial construct at 11.1T", *Magnet. Reson. Med.*, vol. 63, n°4, **2010**, pp. 998-1006. doi:10.1002/mrm.22268

[WEB 97] A. G. Webb, "Radiofrequency microcoils in magnetic resonance", *Prog. Nucl. Magn. Res. Sp.*, vol. 31, n°1, **1997**, pp. 1-42. doi:10.1016/S0079-6565(97)00004-6

[WIR 93] E. D. Wirth, T. H. Mareci, B. L. Beck, J. R. Fitzsimmons, P. J. Reier, "A comparison of an inductively coupled implanted coil with optimized surface coils for in vivo NMR imaging of the spinal cord", *Magnet. Reson. Med.*, vol. 30, n°5, **1993**, pp. 626-633. doi:10.1002/mrm.1910300514

[WOY 07] M. Woytasik, J.-C. Ginefri, J.-S. Raynaud, M. Poirier-Quinot, E. Dufour-Gergam, J.-P. Grandchamp, P. Robert, J.-P. Gilles, E. Martincic, O. Girard, L. Darrasse, "Characterization of flexible RF microcoils dedicated to local MRI", *Microsyst. Technol.*, vol. 13, n°11-12, **2007**, pp. 1575-1580. doi:10.1007/s00542-006-0277-x

[YUN 07] A. C. Yung, P. Kolowski, "Signal-to-noise ratio comparison of phased-array vs. implantable coil for rat spinal cord MRI", *Magnet. Reson. Imaging*, vol. 25, n°8, **2007**, pp. 1215-1221. doi:10.1016/j.mri.2007.01.006

Chapitre I – Antennes miniatures pour l’Imagerie médicale par Résonance Magnétique

L’Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) est une technique d’imagerie médicale moderne très largement utilisée, allant de la recherche préclinique aux diagnostics cliniques de routine. Elle constitue un outil de diagnostic puissant et sensible qui permet d’obtenir des images de coupes de n’importe quel organe dans un délai plus ou moins court. Son aspect multiparamétrique donne accès à de nombreuses informations anatomiques et fonctionnelles. De plus, elle est non invasive et ne comporte aucune exposition à des rayonnements ionisants, contrairement à d’autres techniques d’imagerie comme la radiographie X ou la tomographie par émission de positons.

L’IRM est basée sur le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) qui consiste à exciter les spins des noyaux par l’application d’un champ magnétique, puis à détecter, grâce à une antenne de réception, le signal Radio Fréquence (RF) émis par ces spins lors de leur retour à l’équilibre thermodynamique. C’est en 1971 que Raymond Damadian mit en évidence l’intérêt de ce phénomène pour la discrimination des tumeurs par rapport aux tissus sains [DAM 71]. La technique d’imagerie fut alors développée à des fins diagnostiques. Avec l’apparition de la microscopie IRM, impliquant classiquement des résolutions spatiales inférieures à $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$, la sensibilité de détection des antennes RF est devenue un enjeu crucial du fait de la faible intensité du signal à détecter et des bruits parasites qui l’accompagnent [GLO 02]. La sensibilité peut être améliorée en particulier par la réduction de la taille de l’antenne [PEC 95][WEB 97][DAR 03]. Cette voie a connu de nombreuses avancées au cours des dernières années, avec le développement de nouveaux designs dédiés aux antennes miniatures et les progrès technologiques dans le domaine de la microfabrication. Citons par exemple la réalisation de structures monolithiques auto résonantes sur support souple pour une excellente adéquation aux surfaces courbes [WOY 07].

Dans ce chapitre, nous rappelons tout d’abord quelques principes de base de l’IRM : le signal RMN, sa détection et la reconstruction de l’image à partir de ce signal. Nous démontrons ensuite l’intérêt de la miniaturisation de l’antenne IRM en vue d’augmenter sa sensibilité de détection et ainsi la qualité des images obtenues. Cette approche s’inscrit dans le contexte de l’imagerie à haut champ du petit animal *in vivo*. Après avoir présenté les

différents types d’antennes miniatures utilisées à cet effet et mis en évidence leurs limitations, nous verrons grâce à quelles spécificités nous avons pu nous en affranchir. Nous nous intéresserons plus particulièrement au design du Résonateur Multi-Tours à Lignes de Transmission (RMLT) ainsi qu’aux matériaux polymères choisis pour notre étude. Enfin, nous concluons sur les enjeux technologiques qu’implique la fabrication de micro-antennes sur ces matériaux.

I. A. Quelques rappels sur les principes généraux d’Imagerie par Résonance Magnétique

I.A.1. Le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire

Seuls les noyaux atomiques possédant un moment cinétique intrinsèque, appelé spin nucléaire \vec{S} , non nul peuvent être étudiés par RMN. Un moment magnétique de spin $\vec{\mu}$ est alors associé à \vec{S} au travers du rapport gyromagnétique γ , caractéristique du noyau (éq. I-1).

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \quad \text{éq. I-1}$$

Lorsqu’ils sont soumis uniquement au champ terrestre, les $\vec{\mu}_i$ individuels des noyaux sont orientés de manière aléatoire et leur résultante, ou aimantation macroscopique \vec{M}_0 , est nulle (Figure I-1(a)). Lorsqu’un champ magnétique statique \vec{B}_0 est appliqué, si le nombre de spin du noyau est non nul, il y a levée de dégénérescence entre les états propres du moment de spin : c’est l’effet Zeeman. Les $\vec{\mu}_i$ s’alignent alors selon la direction de \vec{B}_0 (Figure I-1(b)), soit de manière parallèle (dans le même sens), soit de manière antiparallèle (dans le sens opposé). Ils adoptent un mouvement de précession dont la vitesse angulaire, appelée pulsation de Larmor ω_0 , est proportionnelle à l’intensité du champ appliqué (éq. I-2).

$$\omega_0 = \gamma \|\vec{B}_0\| \quad \text{éq. I-2}$$

L’état « parallèle » possède le niveau d’énergie le plus bas et est donc le plus stable. De par la statistique de Boltzmann, il présente un excès de population par rapport à l’état « antiparallèle ». Cependant, la différence de population entre les deux états est très faible et rend \vec{M}_0 difficilement détectable. La solution apportée par la RMN consiste à rehausser l’amplitude du signal à une fréquence donnée en alternant phases d’excitation (basculement de l’aimantation dans le plan transverse par l’application d’un champ RF) et phases de relaxation (retour à l’équilibre).

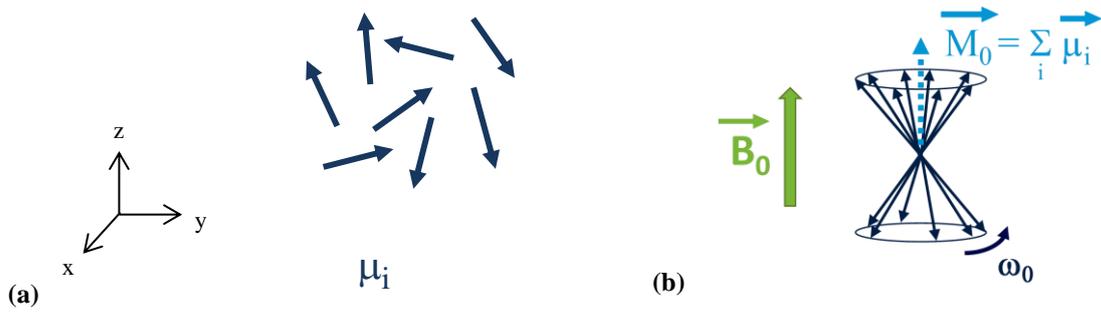


Figure I-1 : population de moments $\vec{\mu}_i$ (a) orientés aléatoirement , puis (b) alignés en présence du champ \vec{B}_0 et résultant en une aimantation macroscopique \vec{M}_0 .

I.A.1.1. Phase d’excitation

Au niveau quantique, l’excitation se traduit par une modification des niveaux énergétiques des spins, c’est-à-dire le passage de l’état de basse énergie « parallèle » vers le niveau de haute énergie « antiparallèle ». L’énergie nécessaire à cette transition est fournie par un champ magnétique radiofréquence \vec{B}_1 appliqué dans le plan perpendiculaire au champ statique \vec{B}_0 . L’absorption d’énergie se traduit par le basculement de l’aimantation macroscopique dans le plan xOy (Figure I-2) selon l’axe du champ effectif \vec{B}_{eff} , qui est la somme vectorielle des champs \vec{B}_0 et \vec{B}_1 .

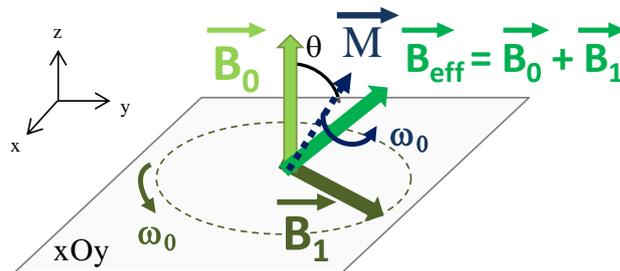


Figure I-2 : basculement de l’aimantation macroscopique \vec{M} selon le champ effectif \vec{B}_{eff} avec un angle θ (excitation).

La composante longitudinale de l’aimantation, \vec{M}_Z , diminue alors au profit de la composante transversale \vec{M}_T . L’angle de bascule θ dépend de l’intensité et de la durée pendant laquelle est appliqué le champ \vec{B}_1 . L’échange d’énergie entre l’onde RF et le système de spins est maximal lorsque la pulsation de \vec{B}_1 est égale à ω_0 , et pour un angle θ de 90° . Ainsi, l’antenne qui émet le champ \vec{B}_1 doit être précisément accordée à la pulsation ω_0 .

I.A.1.2. Phase de relaxation

Lorsque le champ \vec{B}_1 est coupé, l’aimantation macroscopique \vec{M} retourne à sa position d’équilibre thermodynamique (\vec{M}_0) en décrivant un mouvement de précession à la pulsation ω_0 (Figure I-3). Ce retour à l’équilibre, appelé relaxation, s’accompagne d’une émission

d'énergie sous la forme d'ondes RF. Il s'effectue sous forme de deux phénomènes obéissant à des mécanismes très différents :

- d'une part, la dissipation d'énergie par couplage entre les spins et leur environnement (relaxation spin-réseau) correspondant à la repousse de la composante longitudinale et associée à la constante de temps T_1 ;
- d'autre part, l'échange d'énergie entre les spins eux-mêmes (relaxation spin-spin) correspondant à la chute de la composante transversale et associée à la constante de temps T_2 .

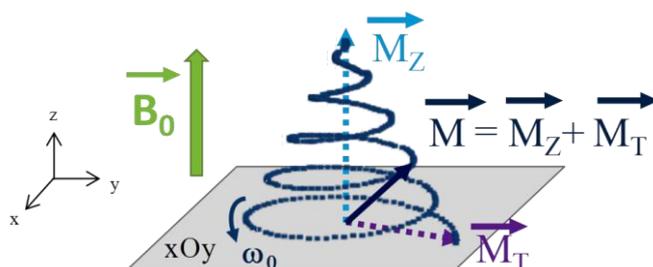


Figure I-3 : retour de l'aimantation macroscopique à sa position d'équilibre thermodynamique (relaxation).

I.A.2. Détection du signal RMN par l'antenne RF

La détection du signal RMN s'effectue pendant la phase de relaxation au moyen d'une antenne RF de réception dont l'axe est positionné de manière perpendiculaire à \vec{B}_0 . Cette antenne est un circuit résonant de type RLC couplé de manière inductive à l'échantillon observé (Figure I-4).

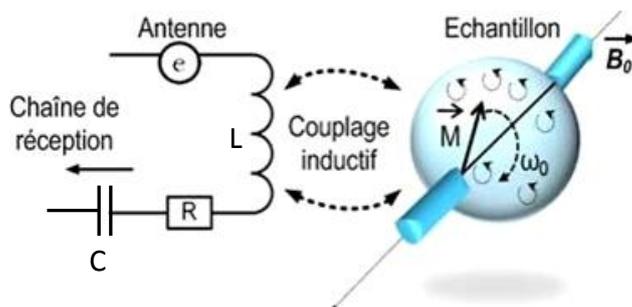


Figure I-4 : principe de détection du signal RMN.

La composante transversale \vec{M}_T du signal RF émis par le système de spins peut générer au sein de l'antenne une tension sinusoïdale amortie de pseudo-période correspondant à ω_0 . L'amplitude de ce signal de précession libre (Free Induction Decay ou FID) est atténuée de manière exponentielle en fonction de la constante de temps T_2 (Figure I-5). Notons que la même antenne peut effectuer à la fois l'émission du champ d'excitation \vec{B}_1 et la détection du signal RMN résultant, puisque la fréquence de résonance f_0 nécessaire est la même.

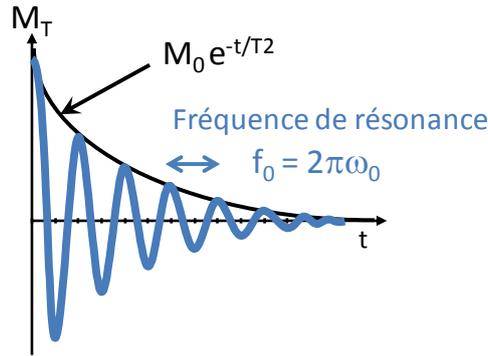


Figure I-5 : signal de précession libre (free induction decay).

Le principe de réciprocité implique qu’une antenne, en régime stationnaire, dans un milieu linéaire et isotrope, présente les mêmes caractéristiques magnétiques (sensibilité, champ généré...) lorsqu’elle est utilisée en émission ou en réception [CHE 89]. Ainsi, le signal RMN capté par une antenne de réception se calcule à partir du champ \vec{B}_1 qu’elle est elle-même capable de créer lorsqu’elle est parcourue par un courant d’intensité I . Cela conduit à l’expression analytique du signal S émis par les spins contenus dans un élément de volume δV après basculement uniforme de l’aimantation à l’angle α (éq. I-3).

$$S = \omega_0 \sin \theta \cdot \delta V M_0 \frac{\vec{B}_1}{I} \quad \text{éq. I-3}$$

On en déduit que, lorsque l’élément de volume est très petit, c’est-à-dire à haute résolution spatiale, la quantité de signal détectable est très faible. Il existe différents moyens permettant de le relever, que nous aborderons par la suite. Il faut également disposer d’un outil de détection (l’antenne) très sensible pouvant capter un signal de faible intensité. Cette aptitude apparaît dans l’éq. I-3 sous la forme du rapport B_1/I , aussi appelé coefficient d’induction. Il ne tient cependant pas compte des phénomènes de dissipation intervenant lors de la circulation du courant qui sont sources de bruit. C’est pourquoi un autre critère plus représentatif, la sensibilité de détection S_{RF} , sera décrit et utilisé dans la suite de ce document (cf. I.A.5.2.d. et I.B.1.3.).

I.A.3. De la RMN à l’image : la localisation spatiale

Afin de reconstruire l’image à partir du signal RMN global capté par l’antenne de détection, provenant de tous les spins contenus dans le volume observé, il est nécessaire de localiser le plus précisément possible l’origine spatiale du signal émis par un groupe donné de spins. Pour commencer, considérons le volume d’échantillon analysé comme subdivisé en une matrice de petits éléments de volume δV appelés voxels. La localisation spatiale du signal est

effectuée par l'application successive de gradients d'intensité du champ statique à l'aide de bobines électromagnétiques, qui résulte en un codage spatial.

Grâce à ce codage spatial, chaque voxel est caractérisé par le signal qu'il émet à une fréquence et avec une phase qui lui sont propres du fait des gradients appliqués, et dont l'intensité moyenne dépend de ses paramètres physiques (constantes de relaxation, densité de protons). A partir du FID modulé par les différentes fréquences, on obtient par transformée de Fourier les intensités correspondantes à chacune de ces fréquences [LJU 83]. Un algorithme permet, lors du traitement informatique, de retrouver les coordonnées spatiales du voxel dont provient le signal émis à une fréquence donnée. Il est alors possible d'établir une carte des fréquences spatiales et d'y associer les intensités correspondantes, exprimées en niveaux de gris.

Jusqu'alors, nous avons exposé les principes généraux de l'IRM sans préciser la nature des noyaux étudiés, pourvu que ceux-ci soient actifs en RMN. Le noyau principalement utilisé pour l'IRM est l'hydrogène ^1H en raison de sa grande abondance dans l'organisme (protons de l'eau) et de sa forte sensibilité ($\gamma = 42,576 \text{ MHz/Tesla}$). Les noyaux suivants, présents en une certaine quantité dans le corps, permettent également la réalisation d'images : le carbone ^{13}C , le fluor ^{19}F , le sodium ^{23}Na et le phosphore ^{31}P .

1.A.4. Sources de bruit en IRM

Au cours d'une expérience d'IRM, la circulation du courant I dans l'antenne RF s'accompagne d'une dissipation de puissance P , dans l'antenne et dans son environnement conducteur. On distingue quatre principaux mécanismes de pertes, l'un intrinsèque à l'antenne et les trois autres induits par couplage avec des éléments extérieurs. Ces pertes sont à l'origine du mécanisme de bruit durant la réception du signal [HOU 76].

1.A.4.1. Pertes propres dans l'antenne

Les pertes intrinsèques de l'antenne proviennent de l'agitation thermique des porteurs de charge, causée par l'échauffement du conducteur la constituant (effet Joule). De plus, à haute fréquence, un phénomène électromagnétique appelé effet de peau intervient et la circulation du courant se produit uniquement à la surface du conducteur, dans une couche d'épaisseur δ [PEC 95]. L'épaisseur de peau δ dépend de la fréquence du courant et de la résistivité ρ du matériau (éq. I-4).

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega_0\mu_0}} \quad \text{éq. I-4}$$

L’effet de peau augmente la résistance propre R_a de l’antenne. Pour une antenne constituée d’une spire circulaire de rayon a , réalisée avec un fil conducteur de rayon r et de résistivité ρ , elle vaut :

$$R_a = \rho \frac{\xi}{\delta} \frac{a}{r} = \sqrt{\frac{\rho\omega_0\mu_0}{2}} \frac{\xi a}{r} \quad \text{éq. I-5}$$

où ξ est un facteur rendant compte de l’effet de proximité entre les spires et μ_0 la perméabilité magnétique du vide. Le matériau conducteur constituant l’antenne doit donc avoir la résistivité la plus faible possible pour diminuer les pertes propres de l’antenne.

I.A.4.2. Pertes magnétiques induites par l’échantillon

Une des principales sources du bruit perçu est l’agitation thermique des charges contenues dans le volume d’échantillon observé. Les oscillations du champ magnétique \vec{B}_1 génèrent des courants de Foucault au sein du milieu conducteur que sont les tissus. La dissipation d’énergie liée à la circulation de ces courants provoque leur échauffement par effet Joule [GAD 79]. Le bruit est alors induit dans l’antenne par couplage inductif, de la même manière que le signal issu de l’aimantation nucléaire est réceptionné. Cela implique que cette source de bruit est intrinsèque à l’expérience IRM. On lui associe une résistance de pertes induites R_i . Pour une antenne circulaire de rayon a placée contre un échantillon semi-infini de surface plane et de conductivité σ , R_i a pour expression [CHE 89][SUI 98] :

$$R_i \approx \frac{1}{3} \sigma \mu_0^2 \omega_0^2 a^3 \quad \text{éq. I-6}$$

I.A.4.3. Pertes diélectriques dans les tissus

Un autre mécanisme de bruit est dû au couplage capacitif entre le patient et l’antenne. Il tend à être plus actif aux hautes fréquences RMN [HOU 79]. L’antenne et les tissus peuvent être assimilés à deux plaques conductrices positionnées en vis-à-vis, entre lesquelles le courant RF crée une différence de potentiel. L’espace entre l’antenne et l’échantillon est alors traversé par des lignes de champ électrique qui atteignent la surface de l’échantillon et génèrent des pertes diélectriques, comme dans une capacité de couplage distribuée. Il est possible de réduire le bruit ainsi généré lors de la conception de l’antenne, par exemple en minimisant son inductance pour limiter l’énergie électrique accumulée [HOU 79] ou en distribuant la capacité d’accord tout le long du conducteur [DEC 85].

I.A.4.4. Pertes dues à l’environnement

Les pertes dues à l’environnement proviennent d’une part du couplage de l’antenne avec les éléments conducteurs environnants comme les aimants et bobines de gradient se trouvant dans l’imageur, et d’autre part du rayonnement de l’antenne à grande distance via les mécanismes de propagation électromagnétique. En général, ces pertes sont rendues négligeables grâce à un système d’écrans électromagnétiques placé dans le tunnel de l’appareil.

I.A.4.5. Expression analytique du bruit

Parmi les quatre mécanismes décrits précédemment, seules les pertes induites par l’échantillon et celles propres à l’antenne, considérées comme prépondérantes devant les pertes diélectriques dans les tissus et celles dues à l’environnement, sont prises en compte dans l’expression de la tension moyenne du bruit [HOU 76]. Dans les deux cas, il s’agit de bruit thermique généré par l’agitation thermique des porteurs de charges, comme des électrons dans une résistance électrique en équilibre thermique. Ce phénomène, appelé bruit Johnson-Nyquist, existe indépendamment de toute tension appliquée et se traduit par l’apparition d’une source de potentiel électrique fluctuante [JOH 28][NYQ 28]. La fluctuation est gaussienne et égale à la somme des valeurs quadratiques moyennes, sur une bande passante b_w , des tensions de bruit de l’antenne et de l’échantillon, exprimées au travers de leurs résistances équivalentes (respectivement R_a et R_i) pondérées par leurs températures T_a et T_i :

$$B = \sqrt{4k_B b_w (R_a T_a + R_i T_i)} \quad \text{éq. I-7}$$

I.A.5. Le Rapport Signal à Bruit

I.A.5.1. Définition du RSB

En IRM, le signal reçu puis transmis par l’antenne de réception comprend en plus de l’information utile (le signal RMN) d’autres signaux parasites qui constituent le bruit. Celui-ci provient de tout l’échantillon et se répartit uniformément dans l’image car il n’est pas affecté par les gradients de codage spatial. La qualité de l’image dépend du ratio d’information utile par rapport au bruit qu’elle contient. L’objectif est d’obtenir des images de très haute qualité, en vue d’un diagnostic efficace, et ce même à des résolutions spatiales très élevées (inférieures à $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$ pour la microscopie IRM). Afin de quantifier la qualité

des images, une grandeur appelée Rapport Signal à Bruit (RSB) a été définie comme le rapport entre l’amplitude du signal RMN et celle du bruit (éq. I-8).

$$\text{RSB} = \frac{S}{B} = \frac{\text{amplitude du signal RMN}}{\text{amplitude moyenne du bruit}} \quad \text{éq. I-8}$$

L’expression du RSB en fonction des paramètres de l’expérience est donnée dans l’éq. I-12.

$$\text{RSB} = F^{-1/2} S_{\text{RF}} \delta V M_T \sqrt{\frac{t_0}{t_R}} \sqrt{t_{\text{acq}}} \quad \text{éq. I-9}$$

où F est le facteur de bruit provenant de la chaîne d’acquisition, S_{RF} est la sensibilité de détection de l’antenne (éq. I-10), M_T est l’aimantation transversale reliée à M_0 par l’éq. I-11, t_0/t_R correspond à la fraction de temps pendant laquelle le signal est effectivement collecté et enfin, t_{acq} est le temps d’acquisition.

$$S_{\text{RF}} = \frac{\omega_0 (B_1/I)}{\sqrt{4k_B (R_a T_a + R_i T_i)}} \quad \text{éq. I-10}$$

$$M_T = M_0 \sin \theta \quad \text{éq. I-11}$$

En combinant l’éq. I-3 et l’éq. I-7, nous obtenons l’expression suivante du RSB [HOU 76] :

$$\text{RSB} = \frac{\omega_0 M_0 \sin \theta \cdot \delta V B_1/I}{\sqrt{4k_B b_w (R_a T_a + R_i T_i)}} \quad \text{éq. I-12}$$

Rappelons que nous cherchons à obtenir un fort RSB pour de très faibles valeurs de δV . Il faut pour cela intervenir sur les autres paramètres de l’éq. I-9. Avant de détailler plusieurs stratégies possibles, nous allons écarter quelques-uns de ces paramètres. Tout d’abord, le temps d’acquisition doit rester suffisamment court (de l’ordre de quelques minutes) pour les applications *in vivo*. Le rapport t_0/t_R est caractéristique de la séquence utilisée. Il peut s’agir d’une séquence définie dans un protocole pour une étude systématique, ou optimisée pour une application particulière. Les paramètres séquentiels optimaux sont néanmoins bien connus pour la plupart des organes et des tissus. Enfin, nous n’aborderons pas ici l’amélioration du facteur de bruit.

I.A.5.2. Stratégies d’amélioration du RSB

Les différentes stratégies possibles pour améliorer le RSB consistent soit à augmenter l’aimantation détectable (le signal), de manière statique ou dynamique, soit à diminuer les

perles (le bruit). Elles englobent l’augmentation de l’intensité du champ statique B_0 , la modification dynamique de l’aimantation, le refroidissement de l’antenne et l’amélioration de sa sensibilité de détection S_{RF} par la miniaturisation.

I.A.5.2.a. Augmentation de l’intensité du champ statique

D’après l’éq. I-12, le RSB est relié à l’intensité du champ statique B_0 , à travers la pulsation de résonance ω_0 du signal RMN et l’aimantation M_0 . Pour la plupart des échantillons biologiques, qui sont conducteurs et induisent des pertes dominantes, le RSB varie linéairement avec B_0 [HOU 76][DIF 08]. L’augmentation de l’intensité du champ statique fut au départ la voie d’amélioration privilégiée dans le développement de la recherche biomédicale en IRM, entraînant une course aux champs de plus en plus intenses. En effet, elle fournit un excellent compromis entre le temps d’acquisition et la résolution spatiale accessible, en particulier pour la recherche sur petit animal [BEN 02][DRI 08].

Mais cette approche présente également des limites. L’intensité des champs magnétiques ne peut être augmentée indéfiniment. Les champs les plus intenses disponibles actuellement sont de l’ordre de la vingtaine de Teslas, mais le nombre d’examens consécutifs que peut subir le patient ou l’animal sans présenter de risques d’effets néfastes sur les tissus est limité [MAS 00][WAN 07]. De plus, le coût de fabrication de tels aimants est extrêmement élevé : à titre d’exemple, le coût de l’IRM 17,2 T de la plateforme Neurospin du CEA Saclay est d’environ 4 millions d’euros. En effet, d’un point de vue technologique, leur réalisation implique des longueurs développées à l’échelle du solénoïde très importantes et/ou l’emploi de nouveaux matériaux supraconducteurs.

I.A.5.2.b. Modification dynamique de l’aimantation

Une autre manière d’augmenter significativement le RSB est d’améliorer l’aimantation M_T de manière dynamique. Cela se fait au moyen d’agents de contraste permettant de rehausser le contraste spontané de l’échantillon. Ce n’est pas le produit qui est observé directement, mais ses effets sur l’aimantation des noyaux situés à proximité, par exemple au travers d’une variation des temps de relaxation des tissus [DAW 96][HEN 01]. Dans certains cas, la diffusion spécifique du produit de contraste dans des tissus particuliers, tels que les vaisseaux sanguins ou les lésions cérébrales, est un outil pour leur mise en évidence [WEI 03]. En outre, les produits de contraste doivent être non toxiques et efficaces à faible concentration.

Il existe deux types d’agents de contraste [GER 09] :

- les agents paramagnétiques dits positifs, qui sont généralement des complexes ou chélates de gadolinium, un métal du groupe des terres rares ;

- les agents super-paramagnétiques dits négatifs, qui sont des nanoparticules d’oxyde de fer (Small Particles of Iron Oxide ou SPIO) [SIL 06] fonctionnalisées avec des molécules de fort encombrement stérique afin de limiter leur agglomération.

Une autre méthode utilisée pour la modification dynamique de l’aimantation est l’hyperpolarisation de gaz neutres, tels que le xénon ou l’hélium [ALB 94][EBE 96][DUR 02]. L’aimantation de ces gaz est créée par pompage optique et est indépendante du champ statique. Cette technique présente un intérêt majeur dans le cas de l’imagerie du poumon.

I.A.5.2.c. Refroidissement de l’antenne

Le refroidissement de l’antenne est un moyen d’augmenter le RSB en diminuant les pertes propres de l’antenne. Le compromis recherché est une antenne de sensibilité satisfaisante ayant un bruit propre le plus faible possible. Ce dernier, proportionnel à $R_a T_a$, doit donc être négligeable devant le bruit induit par l’échantillon, $R_i T_i$. Les domaines de prédominance entre les deux sources, délimités par l’égalité $R_a T_a = R_i T_i$, sont représentés sur la Figure I-6 en fonction de la température de l’antenne T_a , du rayon de l’antenne a et de la fréquence de travail [DAR 03]. Le calcul a été réalisé pour un échantillon de conductivité $\sigma = 0,66$ S/m, correspondant à la valeur moyenne de conductivité des tissus biologiques, et une antenne en cuivre de qualité standard. La variation de résistivité du cuivre avec la température a également été prise en compte [POW 59].

La zone inférieure de la Figure I-6 correspond au domaine où les pertes propres sont dominantes ($R_a T_a \gg R_i T_i$). La présence de l’antenne elle-même dégrade le RSB. Il est possible de décaler vers le bas la limite de prédominance des pertes propres en diminuant T_a . En effet, outre sa contribution directe dans la puissance de bruit thermique $R_a T_a$, le refroidissement diminue la résistivité du matériau conducteur et donc R_a . Les températures classiquement mises en œuvre avec l’azote et l’hélium liquides sont respectivement de 77 et 4,2 degrés Kelvin [HAL 88].

Une autre solution consiste à utiliser des antennes supraconductrices. Celles-ci sont réalisées avec des matériaux supraconducteurs à haute température critique (HTc), de très faibles pertes [BLA 95][MIL 99][DAR 03][NEU 09]. Les pertes induites par le sujet sont alors le mécanisme dominant. Cependant, il est impossible d’utiliser un environnement cryogénique dans le cas d’une antenne implantée.

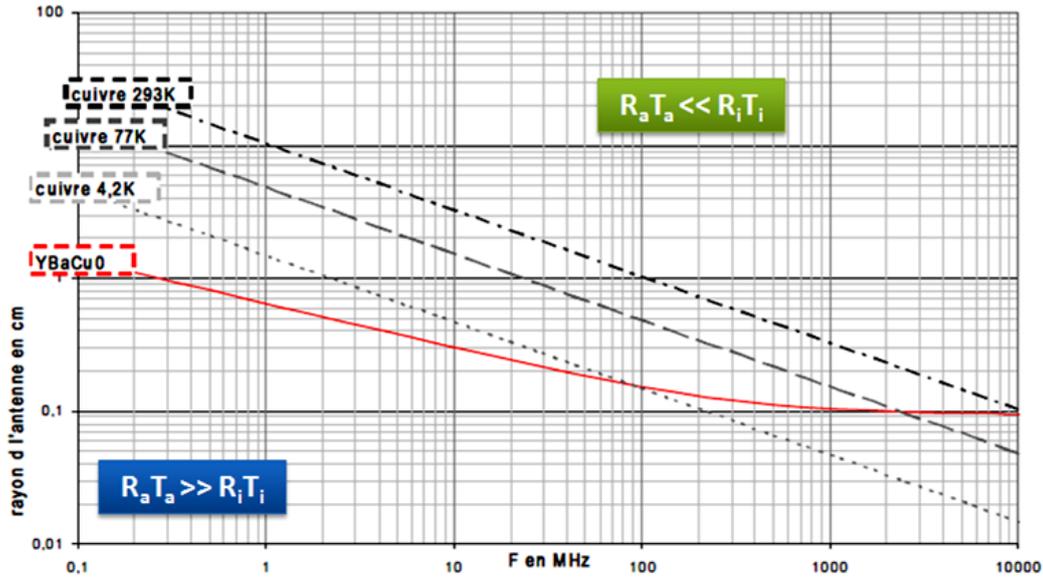


Figure I-6 : pertes dominantes en fonction de la température, de la taille de l’antenne et de la fréquence de travail [DAR 03].

I.A.5.2.d. Amélioration de la sensibilité de l’antenne par sa miniaturisation

La seconde solution présentée ici permet non seulement d’augmenter la quantité de signal détecté mais aussi de réduire le bruit l’accompagnant. Elle consiste à améliorer la sensibilité de détection par la miniaturisation de l’antenne. Considérons le cas où les pertes induites par l’échantillon sont prédominantes par rapport aux pertes propres ($R_a T_a \ll R_i T_i$). Cela correspond à la partie supérieure de la Figure I-6. Le bruit n’est pas dominé par l’antenne elle-même [EDE 86][OCA 98]. Tant que cette condition est remplie, c’est-à-dire dans l’ensemble du domaine, il est possible d’augmenter S_{RF} en réduisant la taille de l’antenne. En effet, l’analyse dimensionnelle des termes de l’éq. I-16 montre une dépendance en a à la puissance $-5/2$ (Tableau I-1). On peut noter que le raisonnement reste valable dans le cas où le bruit de l’antenne est dominant, S_{RF} variant alors de manière inversement proportionnelle à son rayon a . Le calcul du gain en sensibilité permis par la miniaturisation dans ces deux cas est illustré Figure I-7, pour une fréquence de résonance gardée constante. Une courbe similaire a été présentée par Kumar *et al.* pour l’optimisation du RSB intrinsèque d’antennes IRM basées sur les lignes de transmission ou « Microstrip Lines » [KUM 06].

Grandeur	Dépendance en a et en ω_0
B_1/I	a^{-1}
$R_a T_a$	$\omega_0^{-1/2}$
$R_i T_i$	$\omega_0^2 a^3$
S_{RF}	$a^{-5/2}$
RSB	$\omega_0 a^{1/2}$

Tableau I-1 : lois d’échelles en a et ω_0 pour un échantillon conducteur ($R_i \gg R_a$).

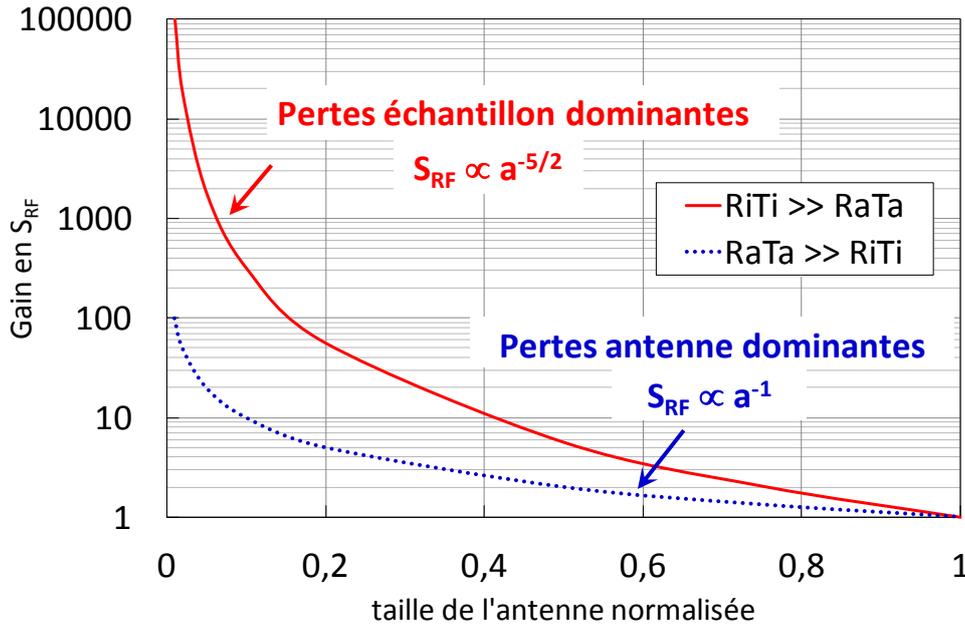


Figure I-7 : gain en sensibilité S_{RF} en fonction de la taille de l’antenne normalisée.

Le volume perçu par l’antenne est équivalent à a^3 . Ainsi, une antenne miniature perçoit un faible volume d’échantillon et la quantité de bruit induit par celui-ci est également faible. De plus, le couplage magnétique entre l’antenne et l’échantillon est plus fort, d’où une quantité meilleure sensibilité. Il apparaît, par analyse dimensionnelle des termes de l’éq. I-9, que le RSB varie en $a^{1/2}$.

En conclusion, l’utilisation d’antennes miniatures permet d’accéder à des hautes résolutions spatiales tout en conservant un RSB élevé [PEC 95][WEB 97][DAR 03].

I.A.5.2.e. Mise en œuvre des stratégies d’amélioration au sein de la collaboration

Les travaux de doctorat présentés dans ce manuscrit ont pour objectif le développement d’un dispositif d’imagerie *in vivo* du cerveau du petit animal (rat) pour la recherche préclinique en neurosciences. Cela englobe le diagnostic précoce de tumeurs et de lésions et le suivi rigoureux de leur développement. Or, la taille des lésions impliquées dans les pathologies neurodégénératives humaines au stade précoce est extrêmement faible. De plus,

s’agissant de modèles développés sur petit animal, par loi d’échelle, ces lésions doivent être détectées au sein d’un organe également de petite taille. Dans ce but, nous cherchons à atteindre une forte qualité d’image pour des résolutions spatiales de l’ordre de $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$.

Quatre institutions collaborent à la mise en œuvre des deux stratégies retenues (Figure I-8) :

- l’Institut d’Electronique Fondamentale (IEF, UMR-8622 CNRS/Université Paris Sud) ;
- le Laboratoire du Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface (LGPPTS, EA3492) de Chimie ParisTech, qui permettent conjointement la réalisation technologique des antennes miniatures ;
- le laboratoire d’Imagerie par Résonance Magnétique Médicale et Multi-Modalités (IR4M, UMR-8081 CNRS/Université Paris Sud), à l’origine de la conception de l’antenne et du développement instrumental qui lui est lié ;
- l’Institut d’Imagerie Biomédicale (I2BM) de la plateforme Neurospin du Commissariat à l’Energie Atomique (CEA) de Saclay, qui, dans le cadre du projet ISEULT-INUMAC, met à disposition son équipement IRM Bruker Biospin PharmaScan® 7 Tesla, ainsi que son expertise en matière d’expérimentation animale.

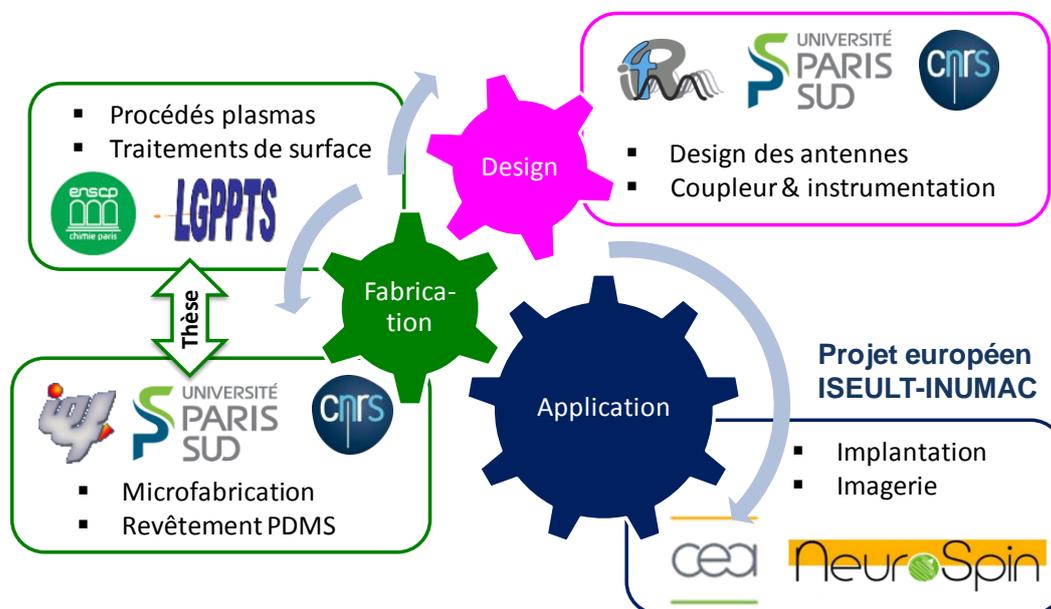


Figure I-8 : rôles des différents partenaires au sein de la collaboration.

I. B. L’antenne RF de détection

I.B.1. Caractéristiques électromagnétiques

I.B.1.1. Fréquence de résonance

Nous avons vu que l’antenne RF de détection doit être accordée exactement à la fréquence de Larmor afin de permettre un transfert d’énergie maximal entre le système de spins et l’antenne, l’amplitude du signal RMN à détecter étant faible. L’ajustement de la fréquence de résonance f_0 se fait au travers de deux paramètres : l’inductance L et/ou la capacité C équivalente de l’antenne. Ces grandeurs sont reliées par l’éq. I-13.

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad \text{éq. I-13}$$

$$f_0 = 298 \text{ MHz pour } ^1\text{H avec } B_0 = 7 \text{ T}$$

I.B.1.2. Facteur de qualité

La qualité du circuit résonant que constitue l’antenne se définit comme son aptitude à amplifier significativement le signal à une fréquence donnée sans pour autant amplifier le signal à d’autres fréquences. Cette aptitude est caractérisée par le facteur de qualité Q (éq. I-14).

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega_{3\text{dB}}} \quad \text{éq. I-14}$$

D’après l’éq. I-12, le RSB est inversement proportionnel à la racine carrée de la bande passante. Pour maximiser sa valeur, l’amplification doit donc se faire dans la bande passante la plus étroite possible autour de f_0 c’est-à-dire avec une antenne dont le facteur de qualité est très élevé. En outre, la largeur de la bande passante influe sur l’épaisseur de coupe accessible. Pour une même amplitude de gradient de sélection de coupe, plus la bande passante sera étroite (Q élevé), plus le nombre de protons excités par l’impulsion sera réduit et plus la coupe sera fine.

Pour une antenne classique de type RLC, Q est relié aux paramètres équivalents de l’antenne par l’éq. I-15. La mesure en l’absence d’échantillon donne le facteur de qualité à vide, dans lequel seules les pertes propres à l’antenne interviennent. En présence de l’échantillon, les pertes induites par ce dernier créent un effet de charge et augmentent la valeur de la résistance équivalente R . On parle alors de facteur de qualité en charge. Le facteur de qualité à vide varie avec $\omega_0^{1/2}$ a tandis que celui en charge varie avec $\omega_0^{-1} \text{ a}^{-2}$.

$$Q = \frac{L\omega_0}{R} = \frac{L\omega_0}{R_a + R_i} \quad \text{éq. I-15}$$

I.B.1.3. Sensibilité de détection RF

La sensibilité de détection de l’antenne RF (éq. I-16), que nous avons déjà évoquée, caractérise la qualité de la mesure réalisée par l’antenne, en prenant en compte le couplage magnétique de l’antenne à l’échantillon. Elle permet d’évaluer les performances intrinsèques de l’antenne, quel que soit le type de séquence utilisé.

$$S_{RF} = \frac{\omega_0 (B_1/I)}{\sqrt{4k_B (R_a T_a + R_i T_i)}} \quad \text{éq. I-16}$$

I.B.1.4. Facteur de remplissage

Le facteur de remplissage η correspond au rapport entre l’énergie stockée dans l’échantillon par rapport à l’énergie stockée dans l’antenne (éq. I-17). Il traduit le fait que seul le champ créé au sein de l’échantillon apporte une information utile.

$$\eta = \frac{\int_{V_{ech}} |\vec{B}_1|^2 dV}{\int_{\infty} |\vec{B}_1|^2 dV} \quad \text{éq. I-17}$$

Il intervient à la puissance 1/2, avec le facteur de qualité Q , dans l’expression de la sensibilité de détection de l’antenne (éq. I-18). Une antenne efficace doit posséder des facteurs Q et η élevés, c’est-à-dire pouvoir concentrer son énergie magnétique dans la région d’intérêt tout en minimisant l’énergie dissipée.

$$S_{RF} \propto \sqrt{\eta Q} \quad \text{éq. I-18}$$

I.B.2. Champ de vue

Le champ de vue de l’antenne désigne son volume de sensibilité magnétique. Lors de la conception de l’antenne, c’est le champ de vue recherché qui définit en premier lieu la taille et la géométrie.

Il existe deux classes d’antennes utilisées en IRM [DAR 03]. On distingue d’une part les antennes de volume, qui entourent complètement l’échantillon étudié, et d’autre part les antennes de surface. Les antennes de volume ont généralement une réponse spatiale homogène et un champ de vue permettant la visualisation de l’ensemble des structures, qu’elles soient superficielles ou profondes. Leur sensibilité de détection est toutefois limitée, car elles collectent le bruit provenant de tout le volume de l’échantillon. Les antennes de

surface, quant à elles, génèrent un champ magnétique moins homogène que les antennes de volume et leur champ de vue se restreint à la visualisation des structures superficielles (Figure I-9(a)), et ce avec une sensibilité supérieure à celle des antennes volumiques.

Nous avons vu en I.A.5.2.d. que la miniaturisation de l’antenne était un moyen efficace pour améliorer sa sensibilité. Cette stratégie est peu appropriée aux antennes de volume car elle s’accompagne d’importantes difficultés technologiques et, dans le cas des applications *in vivo*, il n’est plus possible de positionner l’échantillon au centre de l’antenne. En revanche, elle convient parfaitement aux antennes de surface. Le gain en sensibilité, et donc potentiellement en RSB, est rendu possible par la réduction du volume d’échantillon analysé et donc du bruit collecté. Cependant, un champ de vue restreint s’impose comme contrepartie au gain en sensibilité et, par conséquent, l’antenne doit être placée à forte proximité de la zone d’intérêt.

Afin de permettre l’exploration des structures profondes, l’antenne doit être implantée à forte proximité de la zone d’intérêt (Figure I-9(b)) [ARD 96][YUN 07]. La technique d’IRM perd alors son aspect non invasif. En revanche, elle permet de bénéficier d’images de très bonne qualité, à haute résolution spatiale, et d’effectuer un diagnostic précoce puis un suivi thérapeutique sur le long terme. Par ailleurs, certaines précautions permettent de limiter l’aspect invasif de l’implantation, à la fois pour le confort de l’animal et la viabilité du modèle pathologique. Elles concernent notamment la taille et la géométrie de l’antenne, la connectique et les matériaux utilisés, et seront développées dans la suite de ce chapitre.

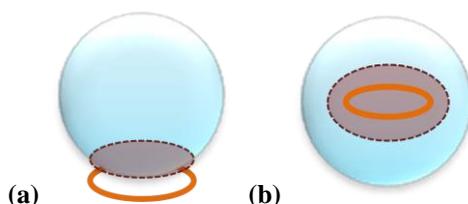


Figure I-9 : positionnement par rapport à l’échantillon et champ de vue (en pointillés violets) (a) d’une antenne de surface et (b) d’une antenne implantée.

En conclusion, la taille et la forme de l’antenne résultent d’un compromis pour que cette dernière soit la plus petite (donc la plus sensible et la moins invasive) possible tout en permettant une visualisation complète de la zone d’intérêt.

1.B.3. Types d’antennes miniatures utilisées en IRM et spectroscopie RMN

Nous présentons ici une synthèse non exhaustive des différents types d’antennes miniatures utilisées en IRM chez l’Homme et chez l’animal. Le terme « miniature » est employé pour désigner les antennes dont les dimensions sont inférieures au centimètre et en-dessous. Nous nous limitons également aux antennes dont le matériau conducteur est le cuivre, et plus rarement l’or ou l’argent, mais incluons les antennes destinées à la spectroscopie RMN localisée. Cette technique permet de détecter et de quantifier les métabolites présents dans les tissus [PRI 86][DEG 08]. La sensibilité est critique car la concentration de ces métabolites est très faible dans un volume d’échantillon de l’ordre du nanolitre. Les antennes miniatures utilisées en spectroscopie RMN présentent des concepts et des procédés de fabrication similaires à ceux des antennes IRM. Certaines sont d’ailleurs utilisées pour les deux applications.

Par souci de synthèse, les avantages et inconvénients des différents types d’antennes miniatures sont résumés dans le Tableau I-2 page 27, et les performances obtenues en IRM comparées dans le Tableau I-3 page 28.

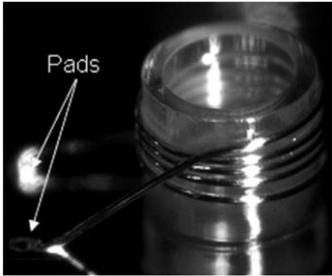
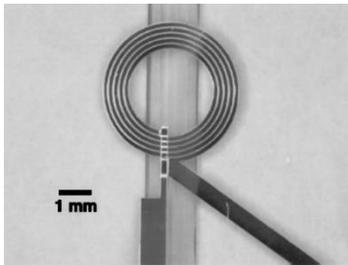
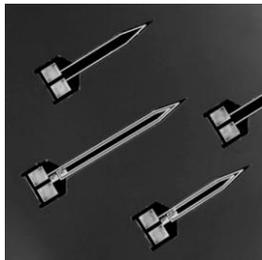
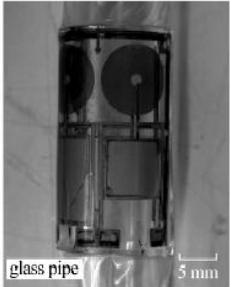
Type d’antennes miniatures	Microsolénoïdes	Antennes planaires et d’Helmholtz	Aiguilles implantables	Antennes conventionnelles implantables	Antennes monolithiques
Exemple de réalisation					
Paragraphe, page	I.B.3.1. page 31	I.B.3.2. page 34	I.B.3.3. page 36	I.B.3.4. page 38	I.B.3.5. page 40
Applications	IRM et spectroscopie RMN <i>in vivo</i> & <i>ex vivo</i>	IRM et spectroscopie RMN <i>ex vivo</i> (μ TAS)	Spectroscopie RMN <i>in vivo</i>	IRM <i>in vivo</i>	IRM (voire spectroscopie RMN) <i>in vivo</i>
Avantages	+ Champ B_1 homogène	+ Fabrication collective + Miniaturisation poussée + Intégration plus facile	+ Fabrication collective + Miniaturisation poussée + Très forte sensibilité	+ Auto-résonantes (sans fil)	+ Fabrication collective + Auto-résonantes (sans fil) + Miniaturisation poussée
Inconvénients	- Miniaturisation limitée par la complexité de fabrication - Positionnement de l’échantillon complexe - Intégration limitée - Modification f_0 et Q en charge	- Nécessité de prélever l’échantillon par biopsie	- Connexions filaires - Champ de vue trop limité pour l’IRM	- Fabrication non collective - Miniaturisation limitée au cm - Modification f_0 et Q en charge	- Modification f_0 et Q en charge

Tableau I-2 : synthèse des différents types d’antennes miniatures, de leurs avantages et inconvénients.

Auteur, année	Martin <i>et al.</i> , 1992	Wirth <i>et al.</i> , 1993	Bilgen <i>et al.</i> , 2001	Silver <i>et al.</i> , 2001	Ciobanu <i>et al.</i> , 2002	Eroglu <i>et al.</i> , 2003	Bilgen, 2004
Type d’antenne	solénoïde	conventionnelle	conventionnelle	conventionnelle	solénoïde	Helmholtz	conventionnelle
Dimensions (μm)							
- nombre de tours N	7	1	1	2	6	3	1
- épaisseur de piste p	511	1630	1020	812	20	20	812
- largeur de piste w	511	1630	1020	812	20	100	3175
- espacement s	7000	-	-	-	11	100	-
- diamètre \varnothing (mm)	3,5	20 x 12	12	5 x 8	73	3	15
- longueur l (mm)	22	30	30	20	175	-	30
Substrat	Téflon®	-	-	-	quartz (20 μm)	Téflon® (25 μm)	-
Revêtement	-	élastomères siliconés RTV et MDX4-4210	MDX4-4210	PMMA	-	-	MDX4-4210
B_0 (T)	1,5	2,0	7,0	4,7	9,0	11,7	9,4
f_0 à vide (MHz)	63,9	89	316	200	383	500	416
f_0 en charge (MHz)	-	85	300,5	-	-	-	400
Q à vide	92	285	200	-	-	39 (calculé)	200
Q en charge	84	10	40	-	-	-	30
Echantillon	artère <i>ex vivo</i> (Homme)	moelle épinière (chat)	moelle épinière (rat)	moelle épinière (souris)	cellules (algue <i>Spirogyra</i>)	fantôme (eau/huile)	cerveau (souris)
Performances IRM							
- voxel V_0 (μm^3)	156 x 156 x 3000	156 x 156 x 4000	78 x 78 x 500	12 x 47 x 1000	3,7 x 3,3 x 3,3	30 x 30 x 300	59 x 59 x 1000
- t_{acq} (min)	-	-	-	32	1800	25	-
- RSB	gain x 10 vs. surfacique seule	gain x 2,2 vs. surfacique seule	-	gain x 4,7 vs. surfacique seule	5	54	-

Tableau I-3 : comparaison des différentes caractéristiques et performances IRM d’antennes miniatures rapportées dans la littérature.

Auteur, année	Hillebrand <i>et al.</i> , 2004	Bilgen, 2007	Dohi <i>et al.</i> , 2007	Takahashi <i>et al.</i> , 2007	Woytasik <i>et al.</i> , 2007	Yung <i>et al.</i> , 2007	Strick <i>et al.</i> , 2008
Type d’antenne	solénoïde	conventionnelle	solénoïde	planaire	monolithique (RMLT)	conventionnelle	solénoïde
Dimensions (µm)							
- nombre de tours N	5	1	4	25	4	1	5
- épaisseur de piste p	511	644	-	50	20	812	100
- largeur de piste w	511	644	500	-	400	812	100
- espacement s	-	-	-	-	300	-	225
- diamètre Ø (mm)	1,7	5	4,5	5	15	10	1
- longueur l (mm)	18	10	-	-	-	16	25
Substrat	-	-	-	polyimide (20 µm)	polyimide (125 µm)	-	-
Revêtement	polymère biocompatible	MDX4-4210 (forte épaisseur)	-	-	-	MDX4-4210 (forte épaisseur)	parylène C (25 µm)
B ₀ (T)	1,5	9,4	7,0	0,2	2,35	7,0	3,0
f ₀ à vide (MHz)	63,6	403	300	8,5	100	310,5	129
f ₀ en charge (MHz)	-	398	-	-	-	300,3	-
Q à vide	45	-	129	-	80	210	37
Q en charge	40	-	-	-	-	112	-
Echantillon	aorte abdominale (porc)	moelle épinière (rat)	aiguilles de pin	fantôme (eau)	tumeur sous-cutanée (souris)	moelle épinière (souris)	tissu neuronal <i>ex vivo</i> (Homme)
Performances IRM							
- voxel V ₀ (µm ³)	240 x 240 x 2500	47 x 47 x 1000	12 x 12 x 1000	500 x 500 x 1000	78 x 156 x 1000	100 x 100 x 1000	21 x 21 x 170
- t _{acq} (min)	-	35	-	-	17	36 à 43	236
- RSB	-	-	-	28	gain x 8 vs. volumique (fantôme)	140 gain x 5,3 vs. réseau	-

Tableau I-3 : comparaison des différentes caractéristiques et performances IRM d’antennes miniatures rapportées dans la littérature (suite).

Auteur, année	Ahmad <i>et al.</i> , 2009	Ellersiek <i>et al.</i> , 2010	Syms <i>et al.</i> , 2010	Volland <i>et al.</i> , 2010	Zhang <i>et al.</i> , 2010	Gimi <i>et al.</i> , 2011	Mohammadzehl <i>et al.</i> , 2011
Type d’antenne	monolithique (capacités intégrées)	monolithique (capacités intégrées)	monolithique (capacités intégrées)	conventionnelle	solénoïde	planaire	solénoïde
Dimensions (µm)							
- nombre de tours N	2	6	2	1	6	-	5
- épaisseur de piste p	12	30	20	2000	-	-	25
- largeur de piste w	200	-	200	202	-	-	25
- espacement s	100	-	100	-	-	-	25
- diamètre Ø (mm)	4,2	2,3	1,2	12	1,3	-	1
- longueur l (mm)	40	17	60	-	18	-	0,65
Substrat	SU-8 et polyimide	polyimide (10 µm)	polyimide (13 µm)	-	-	quartz	SU-8 (100 µm)
Revêtement	SU-8 (100 µm)	parylène C (5 µm)	polyoléfine (150 µm)	PDMS (1 à 8 mm)	-	polyamide	-
B ₀ (T)	1,5	1,5	1,5	11,1	7,0	11,7 / 21,1	9,4
f ₀ à vide (MHz)	64	64	66	470	300	500 / 900	400
f ₀ en charge (MHz)		60	64	244	-	-	-
Q à vide	16	19	23	204	139	-	40
Q en charge		5	20	33	68	-	-
Echantillon	fantôme (huile de foie de morue)	solution saline NaCl 0,9%	vaisseaux du foie <i>ex vivo</i> (agneau)	tissu pancréatique artificiel (souris)	embryons <i>in vitro</i> (souris)	fantôme (agarose)	cellules (algue <i>E. viridis</i>)
Performances IRM							
- voxel V ₀ (µm ³)	312 x 178 x 1200	-	310 x 310 x 1200	156 x 156 x 1000	43 x 36 x 43	22 x 17 x 69 / 20 x 20 x 20	18 x 18 x 18
- t _{acq} (min)	12	-	12	60	258	15 / 82	644
- RSB	-	-	75	gain x 2 vs. surfacique seule	gain x 3,3 vs. volumique	3	-

Tableau I-3 : comparaison des différentes caractéristiques et performances IRM d’antennes miniatures rapportées dans la littérature (suite et fin).

I.B.3.1. Microsolénoïdes

Les microsolénoïdes sont des antennes miniatures tridimensionnelles, de section circulaire ou rectangulaire, qui présentent l’avantage de générer un champ magnétique plus homogène, comparés aux antennes planaires, et dans le plan de la bobine [PEC 95][SUB 98][HAR 10]. Ils sont principalement utilisés pour la détection du signal RMN au sein des dispositifs de micro-analyse (μ TAS) [ROG 97][SIL 06][EHR 07][KEN 08][UTZ 09][BAD 10] et en tant que sondes implantables pour la spectroscopie *in vivo* [BER 01] et l’IRM intravasculaire [MAR 92][HIL 04][BER 11][STR 08].

La première application présentée ici nécessite de prélever un échantillon de tissu sur le patient par biopsie afin de l’analyser *ex vivo*. Cet échantillon est ensuite placé dans un microcanal ou dans un capillaire au centre du solénoïde (Figure I-10), où le champ est le plus intense. Une seconde approche consiste à effectuer l’analyse directement *in vivo* à l’aide d’une sonde implantée. Une telle sonde, consistant en un microsolénoïde réalisé autour d’un capillaire en silice, a été rapportée par Berry *et al.* pour la spectroscopie RMN *in vivo* du cerveau du rat [BER 01] (Figure I-11).

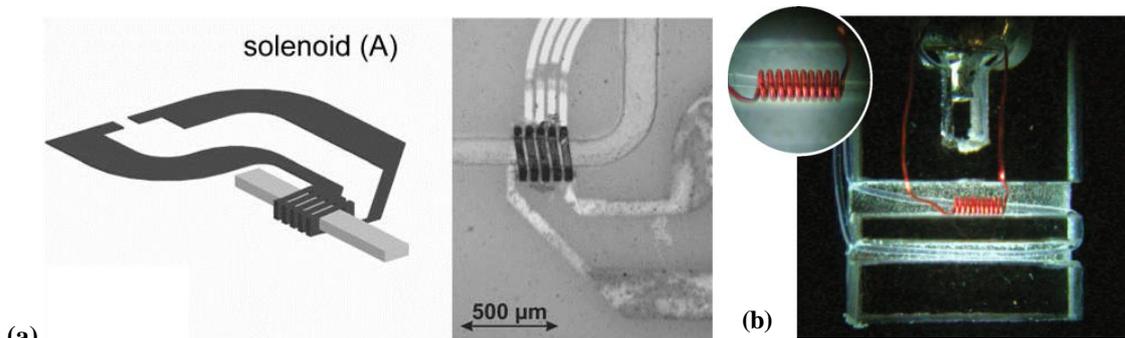


Figure I-10 : microsolénoïde positionné autour (a) d’un microcanal [EHR 07] et (b) d’un capillaire (\varnothing 1,5 mm) [UTZ 09] au sein d’un μ TAS.

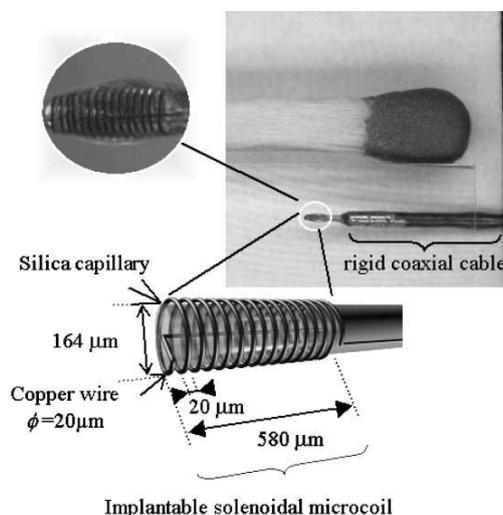


Figure I-11 : sonde implantable de type solénoïde pour la spectroscopie RMN [BER 01].

La plupart des microsolénoïdes implantables sont développés pour l’IRM intravasculaire, généralement couplée à l’endoscopie. Cette application est classiquement menée à 1,5 T. Martin *et al.* ont développé une antenne constituée de solénoïdes de phases opposées, de diamètre 3,5 mm (Figure I-12(a)), et démontré un gain d’un facteur 10 en sensibilité par rapport à une antenne de surface macroscopique (\varnothing 12 cm) [MAR 92]. Ce concept a ensuite été repris par Hillenbrand *et al.* [HIL 04]. Plus récemment, Strick *et al.* ont réalisé des images *ex vivo* de tissu neuronal avec une résolution spatiale de $20 \times 20 \times 170 \mu\text{m}^3$ en ~ 4 h à 3 T grâce à une micro-antenne de type solénoïde de diamètre 1 mm (Figure I-12(b)) [STR 08].

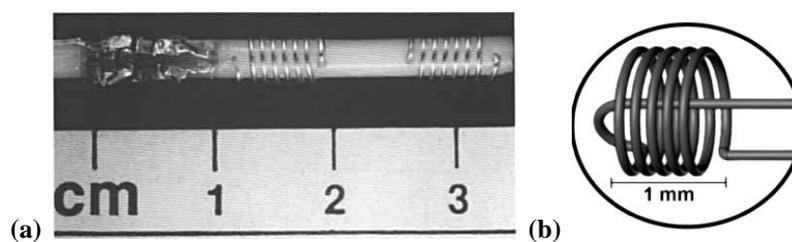


Figure I-12 : (a) solénoïdes de phases opposées [MAR 92] et (b) antenne de type microsolénoïde [STR 08] implantables pour l’IRM intravasculaire.

Cependant, il existe deux limitations principales. La première concerne le positionnement de l’échantillon. Idéalement, celui-ci doit être situé au centre de l’enroulement tridimensionnel, où le champ magnétique est le plus intense. Dans le cas des microsolénoïdes implantés, l’échantillon est positionné à l’extérieur et cela ne permet pas de bénéficier pleinement des avantages de cette géométrie. Lorsque l’analyse est effectuée *ex vivo*, un positionnement central est possible mais l’intégration au sein des μ TAS est technologiquement limitée. Cela nous amène naturellement à la seconde limitation : la complexité de fabrication.

La méthode la plus simple pour réaliser un solénoïde est d’enrouler, manuellement ou de manière automatisée, un fil conducteur autour d’un support cylindrique tel qu’un capillaire ou un microtube (Figure I-13(a)). Les plus faibles dimensions réalisées ont été rapportées par Kratt *et al.* [KRA 10]. Les auteurs ont choisi d’utiliser des plots microstructurés en résine photosensible SU-8 (MicroChem®), de diamètre minimal $100 \mu\text{m}$, de hauteur $550 \mu\text{m}$ et d’épaisseur $65 \mu\text{m}$, comme support pour l’enroulement d’un fil d’or extrêmement fin (Figure I-13(b)). La mise en œuvre de ces solénoïdes pour l’observation par microscopie IRM de cellules avec une résolution de $18 \times 18 \times 18 \mu\text{m}^3$ à 9,4 T, pour un temps d’acquisition de 10 h 44 a fourni un RSB suffisant pour observer les différences structurales entre cellules [MOH 11]. La meilleure résolution spatiale obtenue lors de l’imagerie de cellules isolées grâce à un microsolénoïde a été rapportée par Ciobanu *et al.* [CIO 02]. Elle est de $3,7 \times 3,3 \times$

$3,3 \mu\text{m}^3$ à 9 T pour un temps d’acquisition total d’environ 30 h et un RSB de 5. Zhang *et al.* ont utilisé un microsolénoïde pour la microscopie IRM d’embryons de souris *in vitro* à 7 T avec une résolution de $43 \times 36 \times 43 \mu\text{m}^3$ en 4 h 20 [ZHA 10]. Ces auteurs ont ainsi obtenu un gain en RSB d’un facteur 3,3 comparé à une petite antenne volumique. Ils attribuent ce gain en majeure partie à la différence de facteur de remplissage. Notons toutefois que de tels temps d’acquisition ne sont pas appropriés à l’IRM *in vivo* du petit animal.

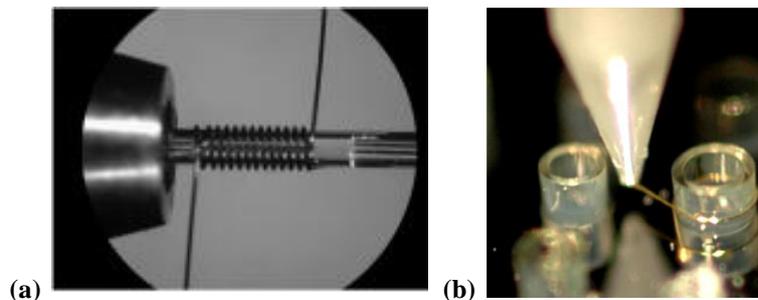


Figure I-13 : fabrication d’un microsolénoïde par enroulement automatique
 (a) d’un fil conducteur autour d’un capillaire en quartz ($\varnothing 800 \mu\text{m}$) [ZHA 05] et
 (b) d’un fil d’or ($\varnothing 25 \mu\text{m}$) autour d’un plot en SU-8 [KRA 10].

L’enroulement automatisé d’un fil de cuivre est cependant un procédé qui n’est ni collectif ni intégrable. Aussi, de nouveaux procédés basés sur les technologies de microfabrication collective ont été développés pour la réalisation à bas coût de microsolénoïdes. Ils donnent de plus accès à une miniaturisation plus poussée. Notons qu’ils ne sont cependant pas très nombreux. Une étude détaillée des techniques de structuration tridimensionnelle existantes en vue de la réalisation de microsolénoïdes a par ailleurs été menée au sein de notre équipe en 2005, dans le cadre de la thèse de Marion Woytasik [WOY 05]. Une présentation des techniques plus récentes est disponible dans la référence [KRA 08]. C’est pourquoi nous ne les détaillerons pas ici.

La Figure I-14 présente ici quelques exemples de microsolénoïdes pour l’IRM et la spectroscopie RMN : (a) par impression par microcontact (Micro Contact Printing ou μCP , cf. III.A.4.) sur un capillaire en verre $\varnothing 324 \mu\text{m}$ [ROG 97], (b) micromoulage sur film polymère poly-éther-éther-cétone PEEK® [WOY 06], (c) par gravure par faisceau d’ions sur un tube en quartz $\varnothing 550 \mu\text{m}$ [SIL 06], (d) par déformation mécanique d’une structure plane [DOH 07], (e) par lithographie laser sur un capillaire en verre $\varnothing 235 \mu\text{m}$ [DEM 09] et (f) sur un tube de polyimide $\varnothing 1 \text{ mm}$ [BER 11].

Le développement de procédés pour la microfabrication d’objets tridimensionnels est d’un grand intérêt technologique non seulement pour l’IRM mais aussi pour de nombreuses autres applications. Ceux-ci restent toutefois complexes à mettre en œuvre. C’est pourquoi,

considérant de plus les difficultés liées au positionnement de l’échantillon et à l’intégration des microsolenoides, les antennes planaires leur sont souvent préférées.

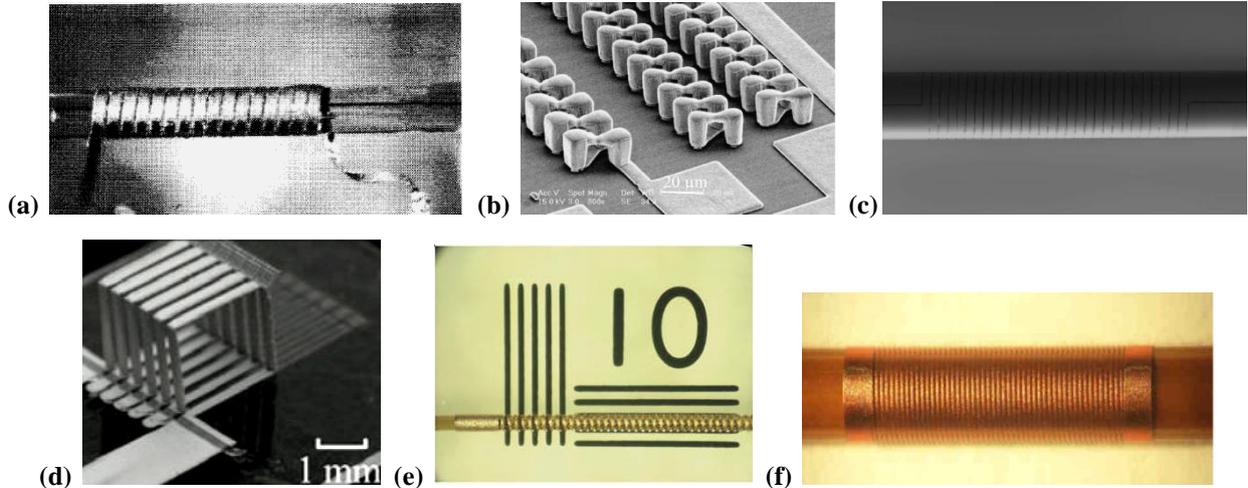


Figure I-14 : microsolenoides réalisés par les technologies de microfabrication : (a) impression par microcontact [ROG 97], (b) micromoulage sur PEEK® [WOY 06], (c) gravure par faisceau d’ions [SIL 06], (d) déformation mécanique [DOH 07], (e) lithographie laser sur verre [DEM 09] et (f) sur polyimide [BER 11].

I.B.3.2. Antennes planaires et d’Helmholtz pour l’analyse *ex vivo*

Les antennes planaires se présentent généralement sous forme de spirales, rectangulaires ou circulaires (Figure I-15). Leur fabrication collective par les microtechnologies, généralement par procédé de micromoulage, est bien plus aisée à mettre en œuvre que celle des solenoides, en raison de la planéité des structures. Ceux-ci sont de nature très variée : silicium oxydé [REN 02][SYM 05][SYM 06][BAX 08], arsénium de gallium [STO 97][DEC 00], verre [PEC 95][COU 02][WEI 04][GOL 05][EHR 07][LI 09], quartz [GIM 11], polyimide [COU 02][WOY 07][TAK 07][AHM 09][ELL 10], Téflon® [ERO 03], SU-8 [MAS 02][SYM 06][AHM 09]...

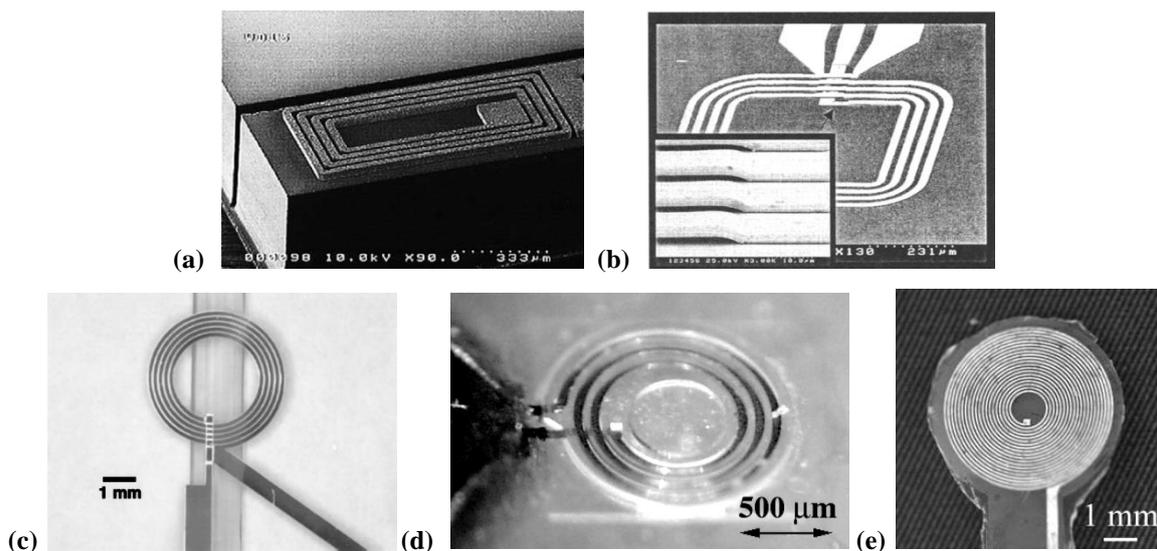


Figure I-15 : micro-antennes planaires réalisées (a) sur SiO₂ [REN 02], (b) sur AsGa [DEC 00], (c) sur verre [GOL 05], (d) sur SU-8 [MAS 02] et (e) sur polyimide [TAK 07].

Dans cette section, nous traitons spécifiquement des antennes planaires utilisées pour la détection dans les μ TAS, donc *ex vivo*. Elles sont placées à proximité de la surface du microcanal ou du réservoir dans lequel se situe l'échantillon (Figure I-16(a)). Nous y incluons également les antennes d'Helmholtz, qui se présentent sous la forme de deux bobines circulaires de même rayon, parallèles, et placées l'une en face de l'autre à une distance égale à leur rayon (Figure I-16(b)) [ERO 03][GOL 05][SYM 05][UEL 06][EHR 07]. Cette configuration permet d'obtenir un champ magnétique relativement uniforme entre les bobines. En outre, bien que le champ généré par les antennes planaires soit moins homogène, cela n'apparaît pas comme étant critique et il est possible d'obtenir de bonnes performances de détection en spectroscopie RMN [STO 97][MAS 02][ELL 05] et en IRM. A titre d'exemple, Eroglu *et al.* ont utilisé une antenne de type Helmholtz sur Téflon® pour réaliser une image de fantôme eau/huile avec une résolution de $30 \times 30 \times 300 \mu\text{m}^3$ en 25 min, à 11,7 T [ERO 03]. Gimi *et al.* ont présenté des images de fantôme d'agarose, également à 11,7 T, avec une résolution de $22 \times 17 \times 69 \mu\text{m}^3$ en 15 min et un RSB d'environ 3 grâce à leur micro-antenne planaire sur quartz. Le même dispositif a été mis en œuvre à 21,1 T pour obtenir des images de résolution spatiale isotrope $20 \times 20 \times 20 \mu\text{m}^3$ en 1 h 22 [GIM 11].

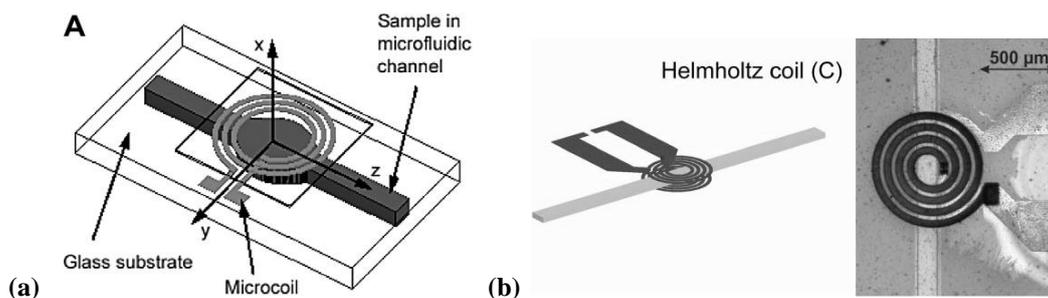


Figure I-16 : positionnement par rapport au microcanal au sein du μ TAS, (a) pour une antenne planaire [MAS 02] et (b) pour une antenne d’Helmholtz [EHR 07].

Les antennes planaires utilisées dans les μ TAS présentent moins de contraintes de conception et de fabrication que les antennes implantables pour l’IRM et la spectroscopie RMN *in vivo*, notamment en termes de connectique et d’isolation électrique. La connexion filaire peut être rapportée par microsoudure sur les plots de la bobine et l’isolation entre les pistes conductrices et l’échantillon est assurée par le substrat de l’antenne. Cependant, l’analyse n’est effectuée qu’après un acte chirurgical (la biopsie) qui peut s’avérer lourd lorsqu’il s’agit d’un diagnostic en routine.

I.B.3.3. Aiguilles implantables

Les antennes implantées de type aiguille offrent une alternative aux prélèvements de tissus par biopsie. Elles sont extrêmement petites et possèdent donc un champ de vue très limité, qui ne présente que peu d’intérêt en IRM, mais une grande sensibilité, appropriée à la détection de faibles quantités de métabolites par spectroscopie RMN. Afin de réduire l’aspect invasif de l’implantation, les antennes planaires sont généralement préférées aux microsolenoides pour les aiguilles implantables [REN 02].

L’aiguille doit être réalisée dans un matériau rigide et posséder une forme affûtée pour une bonne pénétration dans les tissus. Le matériau couramment utilisé est le silicium, passivé par une couche de silice [REN 02][SYM 06][BAX 08], permettant une fabrication collective à bas coût. Cependant, ses propriétés de semi-conducteur limitent le facteur de qualité accessible, même avec une importante épaisseur d’isolant. Aussi, d’autres travaux font état de substrats isolants tels que le verre et la SU-8 [SYM 06][FAK 08].

Après avoir développé une sonde implantable de type microsolenoides, Renaud *et al.* furent parmi les premiers à rapporter l’utilisation d’une antenne planaire de 0,5 x 1 mm positionnée à l’extrémité d’une tige en silicium, faisant office d’aiguille implantable, pour la spectroscopie RMN [REN 02]. Des travaux similaires présentés par Baxan *et al.* ont porté sur la limite de détection accessible avec ce type d’antenne (Figure I-17(a)) [BAX 08]. Toujours

dans cette équipe, une antenne de mêmes dimensions, réalisée sur verre, a été implantée dans le cerveau du rat et a permis l’analyse du spectre de l’eau *in vivo* [FAK 08].

Syms *et al.* ont développé des antennes aiguilles sur silicium recouvert d’oxyde ou de SU-8 et sur verre (Figure I-17(b)). L’application visée est l’identification immédiate du caractère malin ou bénin d’un tissu pendant une intervention chirurgicale afin de confirmer ou d’infirmer l’ablation totale de tumeurs cérébrales [SYM 06]. En vue de l’implantation, elles ont été recouvertes de SU-8, reconnue biocompatible [KOT 02][VOS 03]. Les tests effectués montrent d’excellentes résistances mécaniques et chimiques. Enfin, la faisabilité de l’analyse spectroscopique et d’images IRM (pour la localisation) avec une résolution de $22 \times 22 \times 500 \mu\text{m}^3$ à 1,5 T a été démontrée sur une petite tomate.

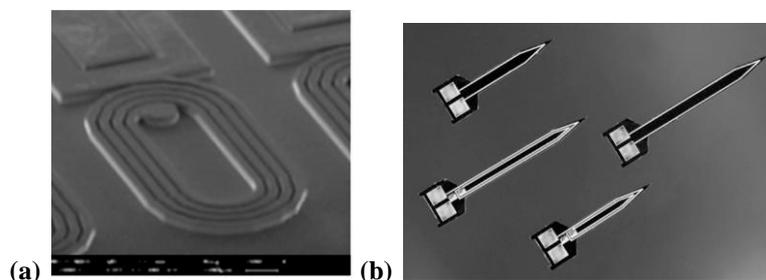


Figure I-17 : antennes aiguilles implantables sur silicium oxydé (a) [BAX 08] (b) [SYM 08].

Dans tous les dispositifs décrits précédemment, l’antenne est directement reliée à un circuit électronique imprimé (Printed Circuit Board ou PCB), positionné à l’autre extrémité de la tige (Figure I-18). Cela s’avère très invasif. Les câbles et autres composants doivent être certifiés compatibles avec l’environnement IRM pour éviter tout risque de brûlure lié à la présence de ces éléments conducteurs [SHE 02][YEU 02]. Il y a également de forts risques d’infection liés aux implants transcutanés.

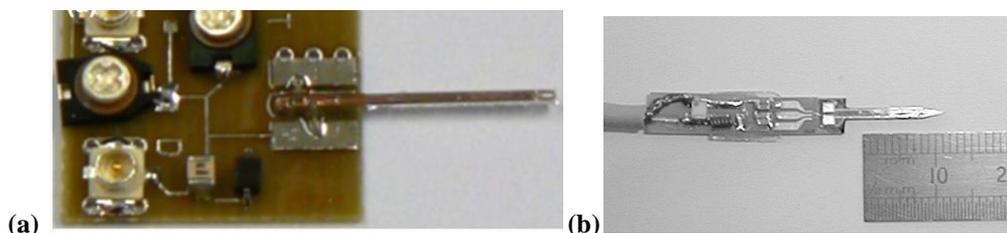


Figure I-18 : circuit imprimé positionné à l’autre extrémité de la tige et connecté à l’antenne (a) [BAX 08] (b) [SYM 06].

Une solution pour s’affranchir des connexions filaires est de concevoir l’antenne comme un circuit auto-résonant couplé à une boucle externe. Cette solution n’est néanmoins pas applicable aux aiguilles implantées, le champ rayonné étant trop confiné à l’extrémité.

I.B.3.4. Antennes IRM conventionnelles implantables

Les antennes conventionnelles IRM se composent d’un enroulement conducteur, constituant l’inductance, auquel est connectée une (voire plusieurs) capacité rapportée (Figure I-19). L’antenne est auto-résonante et peut assurer à la fois l’émission du champ RF d’excitation et la réception du signal résultant. Son implantation permet la visualisation des structures profondes avec une grande sensibilité de détection. La transmission des signaux se fait par couplage inductif avec une antenne extérieure, de surface ou de volume, reliée à l’appareil IRM (Figure I-20). Cette approche se retrouve principalement pour les antennes implantées chez le petit animal, en recherche préclinique [WIR 93][SIL 01][BIL 04][YUN 07][VOL 10]. Elle a également été utilisée pour l’IRM intravasculaire [QUI 05].

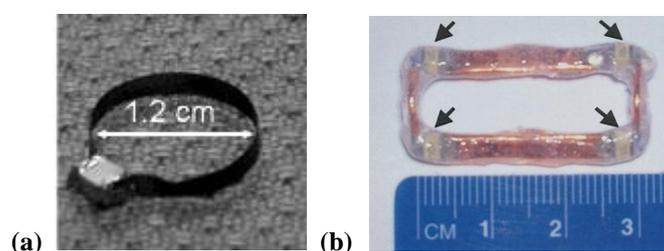


Figure I-19 : antennes IRM conventionnelles implantables constituée d’un enroulement en cuivre et de capacités rapportées (a) [VOL 10] (b) [BIL 04]. Les capacités discrètes sont indiquées par les flèches noires en (b).

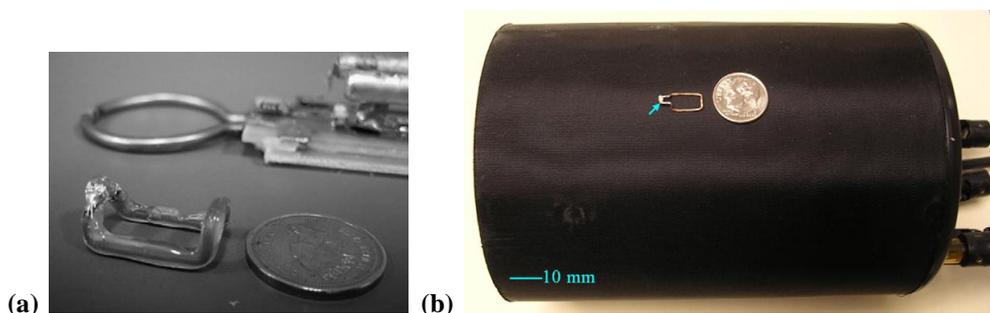


Figure I-20 : dispositifs de couplage inductif constitués d’une antenne implantable et (a) d’une boucle externe placée en surface [YUN 07] ou (b) d’une antenne volumique [BIL 07].

Dès le début des années 1990, Wirth *et al.* ont repris le concept d’antenne implantée couplée à une antenne de surface, présenté par Schnall *et al.* [SCH 86]. Ils ont démontré un gain en RSB d’un facteur 2 par rapport à une antenne surfacique optimisée, pour l’IRM *in vivo* de la moelle épinière chez le chat à 2 T [WIR 93]. Quelques années plus tard, ce dispositif a permis à l’équipe de réaliser des images de la moelle épinière de la souris à 4,7 T, avec une résolution de $12 \times 47 \times 1000 \mu\text{m}^3$ et un gain en RSB d’un facteur 4,7, toujours par comparaison à une antenne surfacique optimisée. La même antenne implantée, de $5 \times 8 \text{ mm}^2$, a permis l’obtention d’un spectre RMN des métabolites [SIL 01].

Bilgen a présenté des images de la moelle épinière du rat acquises à 7 puis 9,4 T à partir d’une antenne conventionnelle implantée couplée à une antenne de volume [BIL 01][BIL 04]. La meilleure résolution spatiale obtenue dans ses travaux les plus récents est de $47 \times 47 \times 1000 \mu\text{m}^3$ pour un temps d’acquisition de 35 min [BIL 07]. Pour la même application, Yung *et al.* ont rapporté une résolution *in vivo* de $100 \times 100 \times 1000 \mu\text{m}^3$ et un RSB de 140, obtenu en une quarantaine de minutes à 7 T avec une antenne très similaire couplée à une boucle surfacique [YUN 07]. Cela représente un gain en RSB jusqu’à un facteur 5,3 par rapport à un réseau d’antennes. De plus, aucune dégradation significative du RSB n’a été observée au cours des 3 semaines d’implantation. Avec ce type de dispositif, Volland *et al.* ont atteint une résolution de $156 \times 156 \times 1000 \mu\text{m}^3$ à 11,1 T en 1 h pour des images *in vivo* de tissu pancréatique artificiel, implanté chez la souris. Ils ont ainsi établi un gain en RSB d’un facteur 2 comparé à une antenne de surface [VOL 10]. Enfin, ils ont démontré la faisabilité d’une résolution quatre fois meilleure sur des perles d’alginate.

Deux limitations se présentent néanmoins au niveau de l’antenne : la dégradation de ses performances dans un milieu conducteur tel que les tissus et une miniaturisation limitée au centimètre. La première est générale et apparaît également pour d’autres types d’antennes implantables telles que les microsolenoides tandis que la seconde est spécifique à la structure des antennes IRM conventionnelles.

Plusieurs auteurs cités précédemment ont observé une modification des caractéristiques électromagnétiques lorsque l’antenne est implantée (Tableau I-3). Cela s’explique par les propriétés électriques des tissus biologiques. Ils possèdent en effet généralement une forte permittivité (ϵ_r de 60 à 80) et une conductivité élevée (en moyenne $\sigma = 0,7 \text{ S/m}$). Lorsque l’antenne est mise en contact avec les tissus, un couplage capacitif s’installe au travers du matériau de revêtement qui permet d’isoler électriquement les pistes conductrices. L’augmentation de la capacité induit alors une diminution de la fréquence de résonance de l’antenne (éq. I-13). Cette diminution est plus importante pour les antennes implantées que pour les antennes surfaciques car elles sont entourées en totalité par les tissus. Le désaccord de l’antenne entraîne une dégradation du RSB, voire, s’il est trop important, l’impossibilité d’exciter les spins et de réaliser l’image. De plus, le couplage diélectrique et la conductivité élevée des tissus sont à l’origine de pertes induites dans l’antenne (éq. I-6). Il en résulte une résistance équivalente, et donc un facteur de qualité en charge, plus faible que le facteur de qualité à vide (éq. I-15). Cela peut nuire à la qualité des images obtenues. Yung *et al.* ont souligné la difficulté d’anticiper ce phénomène et de choisir la valeur de fréquence dans l’espace libre adéquate pour obtenir le meilleur RSB *in vivo* [YUN 07]. Cela provient

notamment de la variabilité des nombreux paramètres d’une expérience IRM : géométrie de l’antenne, conditions de charge... En pratique, le choix de la fréquence adéquate se fait sur la base d’expériences préalables et un nouveau dimensionnement est parfois nécessaire.

Une première solution proposée par Bilgen consiste à multiplier le nombre de capacités discrètes utilisées. Cela apporte néanmoins un gain limité : avec deux capacités au lieu d’une, le facteur de qualité en charge est réduit à 40 au lieu de 30, par rapport à sa valeur à vide de 200 [BIL 01]. L’autre solution communément utilisée est de recouvrir l’antenne avec un matériau diélectrique afin d’augmenter la distance physique séparant les pistes conductrices du milieu biologique et ainsi limiter les effets du couplage [YUN 07]. Ce matériau se doit également d’être biocompatible. Le choix des différents auteurs se porte principalement sur des élastomères siliconés comme le MDX4-4210 (Dow Corning®) et le polydiméthylsiloxane (PDMS) pouvant être déposés en couches épaisses. Une étude de l’influence de l’épaisseur de PDMS sur les variations de f_0 et Q entre l’espace libre et le milieu conducteur menée par Volland *et al.* sur une antenne IRM conventionnelle a confirmé que de fortes épaisseurs de PDMS limitaient le couplage et réduisaient ainsi son impact sur f_0 et Q [VOL 10].

La structure des antennes IRM conventionnelles présente une limite de miniaturisation de l’ordre du centimètre, imposée par l’usage de composants discrets. En effet, lorsque les dimensions de l’enroulement conducteur sont réduites, son inductance diminue. Ainsi, pour que le circuit conserve la même fréquence de résonance, la valeur de la capacité et donc sa taille doivent être augmentées. La limite de miniaturisation imposée correspond au compromis entre la taille des deux composants. De plus, les soudures permettant de rapporter la capacité sur l’enroulement conducteur distordent les lignes de champ électrique et perturbent le champ B_1 d’où l’apparition d’artefacts en imagerie.

I.B.3.5. Antennes monolithiques pour l’IRM *in vivo*

Afin de s’affranchir de la limite de miniaturisation imposée par l’utilisation de composants discrets, des concepts d’antennes monolithiques ont été développés. Ceux-ci sont réalisés par les technologies de microfabrication en salle blanche.

Une solution consiste à utiliser des capacités intégrées sous forme d’électrodes coplanaires. Elle a été rapportée notamment par Dohi *et al.* pour des antennes planaires sur polyimide, destinées à l’IRM intravasculaire à 1,5 T [DOH 05] (Figure I-21(a)). La flexibilité du substrat leur a permis d’enrouler le circuit autour du cathéter. Ellersiek *et al.* ont repris cette approche et rendu certaines capacités détachables pour l’ajustement de la fréquence [ELL 10] (Figure I-21(b)). Au-delà de l’intégration des capacités, Syms *et al.* ont présenté un dispositif

sur substrat de SU-8 et composite polyimide/SU-8, possédant un câble intégré sous forme de film mince structuré [SYM 10].

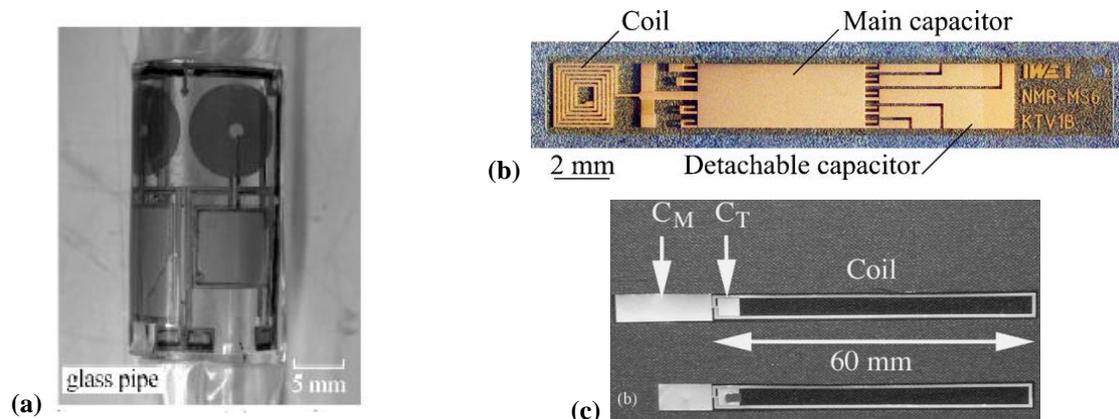


Figure I-21 : antennes monolithiques avec capacités intégrées sur polyimide pour l’IRM intravasculaire (a) [DOH 05] (b) [ELL 10], (c) [SYM 10].

D’autres structures monolithiques sont basées sur le principe des lignes de transmission à fentes. Bien que la plupart de celles-ci aient été initialement développées pour des matériaux supraconducteurs, nous en présentons ici les concepts. On distingue des structures à éléments localisés et d’autres à éléments distribués.

Withers *et al.* ont présenté un résonateur double face constitué de deux circuits séparés par un diélectrique (Figure I-22(a)) [WIT 93]. Chaque circuit se compose d’une spirale (l’inductance) et de deux bandes circulaires (les capacités). La structure est dite à éléments localisés dans la mesure où l’inductance et la capacité ne se trouvent pas sur la même ligne. Un second type de résonateur à éléments localisés, développé par Miller *et al.*, monoface et monotour, met en œuvre des capacités interdigitées entre deux spirales coplanaires constituant l’inductance équivalente (Figure I-22(d)) [MIL 99][MA 03].

En ce qui concerne les résonateurs à éléments distribués, nous détaillerons leur fonctionnement dans la suite de ce chapitre. Les premiers essais concluants ont été réalisés par Black *et al.* avec une version monotour [BLA 95], puis par Odoj *et al.* (Figure I-22(b)) [ODO 98]. Des versions plus complexes, constituées de plusieurs tours afin d’augmenter l’inductance équivalente, ont ensuite été développées. En particulier, le design du Résonateur Multi-tour à Lignes de Transmission (RMLT), représenté sur la Figure I 22(c), a été élaboré au sein de l’Unité de Recherche en Résonance Magnétique Médicale (U2R2M, devenue IR4M) par Stéphane Serfaty dans le cadre de ses travaux de doctorat [SER 97].

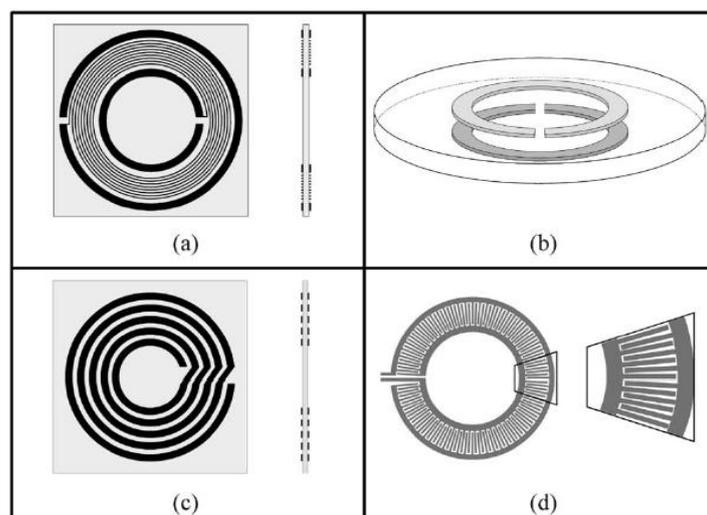


Figure I-22 : antennes monolithiques basées sur les lignes de transmissions (a) géométrie double face avec capacités intégrées, (b) résonateur à lignes de transmission simple tour double face, (c) résonateur multi-tour double face à lignes de transmission, (d) design simple face avec capacités interdigitées [DAR 03].

Il a fait l’objet, en collaboration avec l’équipe MicroNanoSystèmes (MiNaSys, devenue Micro Nano Bio et MicroSystèmes) de l’Institut d’Electronique Fondamentale, de réalisations en cuivre et matériaux supraconducteurs sur différents substrats rigides et souples : aluminate de lanthane [COU 03], verre [COU 02], saphir [WOY 05][GUI 11], polyimide Kapton® [COU 02][WOY 07], PEEK® [WOY 07] (Figure I-23).

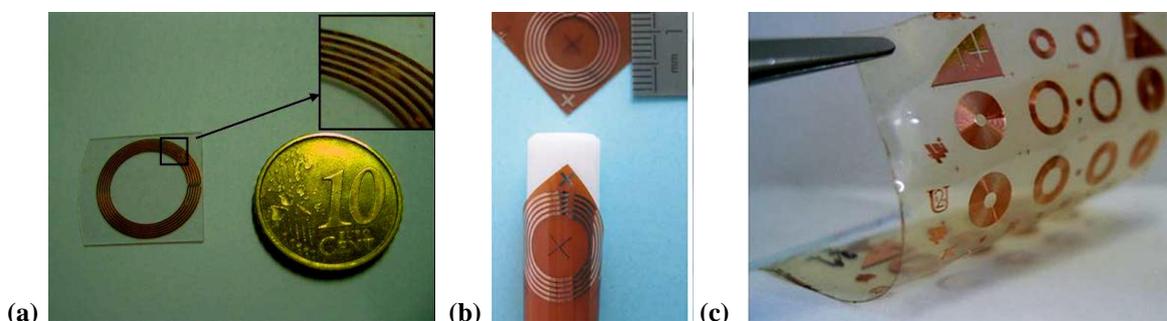


Figure I-23 : RMLT réalisés sur (a) saphir [GUI 11], (b) polyimide Kapton® et (c) PEEK® [WOY 07].

Ainsi, la mise en œuvre d’un RMLT en cuivre de diamètre 12,4 mm sur aluminate de lanthane pour l’imagerie *in vivo* de la peau du doigt à 1,5 T a permis un gain en RSB d’un facteur 3, comparée à une antenne standard également en cuivre [POI 03]. Plus récemment, Woytasik *et al.* ont réalisé des images d’une tumeur sous-cutanée induite chez la souris avec une résolution de $78 \times 150 \times 1000 \mu\text{m}^3$ en 17 min à 2,35 T grâce à un RMLT souple sur Kapton® s’adaptant aux surfaces courbes. Celui-ci, avec un facteur de qualité de 80, présentait un gain en RSB d’un facteur 8 sur fantôme par rapport à une antenne volumique [WOY 07].

Les tableaux ci-après synthétisent les différentes données trouvées dans la littérature.

I.B.4. Synthèse des limitations des antennes miniatures

Les limitations des antennes miniatures que nous avons abordées au cours de l’état de l’art sont :

- un champ de vue limité, imposé comme contrepartie au gain en sensibilité apporté par la miniaturisation ;
- la nécessité d’implanter l’antenne pour visualiser les structures profondes, conférant un aspect invasif à l’IRM ;
- des dimensions minimales de l’ordre du centimètre pour les antennes conventionnelles, imposées par l’utilisation de composants discrets ;
- une variation non contrôlée des caractéristiques électromagnétiques f_0 et Q au sein des tissus ou d’un milieu électriquement similaire.

I. C. Description des antennes miniatures choisies

Les solutions adoptées pour chacune des limitations décrites ci-dessus sont résumées dans le Tableau I-4. Ces solutions ont certes déjà été mises en œuvre séparément par les auteurs cités précédemment, aussi l’originalité de notre travail repose-t-elle sur leur combinaison inédite.

Limitation	Solution(s)
Champ de vue réduit	Antenne placée à forte proximité de la zone d’intérêt = implantée pour les structures profondes du cerveau du rat
Aspect invasif de l’implantation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dispositif sans fil = antenne auto-résonante couplée à une boucle externe ▪ Antenne sur support souple = film polymère (FEP Téflon® ou PDMS) ▪ Revêtement biocompatible (PDMS)
Limite de miniaturisation	Design monolithique basé sur les lignes de transmission (RMLT)
Modification des caractéristiques f_0 et Q en charge	Revêtement diélectrique épais (PDMS)

Tableau I-4 : solutions proposées en adéquation avec les limitations des antennes miniatures.

L’antenne sera implantée entre les lobes du cerveau du rat afin de permettre la visualisation des structures profondes de cet organe pour le diagnostic dans les modèles pathologiques développés en neurosciences. Afin de réduire l’aspect invasif de l’implantation, nous nous affranchissons des connexions filaires grâce à un dispositif de couplage inductif entre une

antenne auto-résonante et une boucle externe. Cette antenne est de dimensions millimétriques (diamètre) et submillimétriques (pistes) et donne accès à un champ de vue couvrant l’ensemble du cerveau. La réalisation de telles dimensions est rendue possible grâce à un design monolithique. Celui du RMLT est retenu afin de disposer d’une large gamme de fréquence et de bénéficier de l’expertise disponible en interne pour ce design. La structure est fabriquée sur un support souple, plus précisément un film polymère limitant les dommages tissulaires lors de l’insertion chirurgicale. Dans un second temps, l’implant peut s’adapter à la forme des tissus environnants et la congestion occasionnée par sa présence est minimisée. Enfin, les aspects de biocompatibilité sont assurés par un matériau de revêtement adéquat. Ce dernier fournit également une solution à la dégradation des performances de l’antenne en milieu conducteur.

Nous allons maintenant détailler le principe de fonctionnement du RMLT et le choix des matériaux polymères utilisés.

I.C.1. Design monolithique du RMLT

I.C.1.1. Principe de fonctionnement

Le design monolithique du RMLT est basé sur le principe des lignes de transmission à fentes [SER 97]. La structure du résonateur est composée de deux enroulements conducteurs parallèles, disposés de part et d’autre d’un substrat diélectrique (Figure I-24). L’ensemble constitue une capacité d’accord distribuée de manière continue au sein de chaque ligne de transmission, d’où l’appellation de structure à éléments distribués [GON 88]. Les enroulements concentrent le flux magnétique en leur centre et présentent une inductance équivalente. Des fentes sont placées sur chaque enroulement, de manière diamétralement opposée, afin de générer un déséquilibre dans les lignes de transmission. Chaque fente crée une annulation locale du courant et fait apparaître une tension à ses bornes. Elle impose alors un courant minimum dans l’autre enroulement conducteur. Ces deux courants sont de même valeur absolue mais de signe opposé, ce qui entraîne une expulsion du flux magnétique concentré au centre de l’antenne vers l’extérieur. Le RMLT est ainsi capable de générer un champ magnétique RF de forte intensité et de capter un champ magnétique de faible intensité. De plus, le plan de masse de ce type de résonateurs est virtuel, ce qui permet de diminuer de manière importante les problèmes de courants de Foucault à l’origine des pertes induites dans l’antenne par l’échantillon (cf. I.A.4.2.).

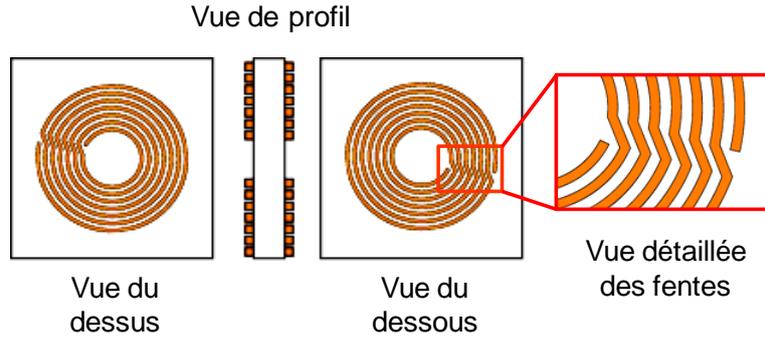


Figure I-24 : Résonateur Multi-tours à Lignes de Transmission.

I.C.1.2. Condition de résonance

La condition de résonance du RMLT (éq. I-19), reliant la pulsation de résonance ω_0 , l’impédance caractéristique Z_0 de la ligne de transmission et l’inductance équivalente L , est obtenue par le calcul du courant de mode commun, en combinant les relations courant-tension classiques aux bornes du résonateur et les lois de propagation du courant dans les lignes de transmission [SER 97] :

$$\frac{L\omega_0}{4Z_0} \tan\left(\frac{\omega_0\sqrt{\epsilon_r}l}{4c}\right) = 1 \quad \text{éq. I-19}$$

où ϵ_r est la permittivité relative du diélectrique, l la longueur de la ligne de conducteur et c la célérité de la lumière dans le vide.

L’inductance équivalente doit prendre en compte non seulement l’inductance propre de chaque spire mais également les contributions mutuelles des spires voisines. Elle dépend donc du nombre de spires N et de leur espacement s . L’impédance caractéristique Z_0 , quant à elle, dépend de la géométrie du conducteur (largeur w) et des caractéristiques du substrat diélectrique (permittivité ϵ_r , épaisseur h). Il existe plusieurs formules empiriques développées par Wheeler pour l’évaluer [WHE 65] :

- pour des lignes de transmission à bandes larges ($w > h$)

$$Z_0 = \frac{120\pi}{\sqrt{\epsilon_r}} \left[\frac{w}{h} + 0,441 + \frac{\epsilon_r + 1}{2\pi\epsilon_r} \left(\log\left[\frac{w}{h} + 0,94\right] + 1,452 \right) + 0,082 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r^2} \right]^{-1} \quad \text{éq. I-20}$$

- pour des lignes de transmission à bandes étroites ($w < h$)

$$Z_0 = 120\pi \sqrt{\frac{2}{\epsilon_r + 1}} \left[\log\left(4\frac{w}{h}\right) + \frac{1}{8} \left(\frac{w}{h}\right)^2 - \frac{1}{2} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1} \left(0,451 + \frac{0,241}{\epsilon_r}\right) \right] \quad \text{éq. I-21}$$

Un modèle analytique basé sur ces formules a été développé pour définir les dimensions du résonateur en fonction de la fréquence de résonance recherchée [MEG 05].

I.C.2. Choix des matériaux polymères utilisés

Deux critères majeurs, de nature électrique et mécanique, ont été considérés pour le choix des matériaux polymères utilisés comme substrats.

Tout d’abord, l’énergie du champ électrique étant principalement concentrée à l’intérieur du diélectrique, il est essentiel que celui-ci présente de faibles pertes pour éviter l’apparition de capacités parasites. Cette propriété est caractérisée par une grandeur appelée tangente de perte ($\tan \delta$) ou facteur de dissipation, inversement proportionnelle au facteur de qualité à vide du résonateur (éq. I-22). Sa valeur doit donc être la plus faible possible pour maximiser Q et se placer dans le cas où les pertes induites par l’échantillon sont prédominantes devant celles intervenant au sein du matériau diélectrique.

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \qquad \text{éq. I-22}$$

Le second critère est la flexibilité, permettant à l’antenne d’occasionner le moins possible de dommages et de se conformer au milieu d’implantation. Elle requiert également une bonne adhérence des pistes métalliques à la surface du polymère.

De plus, le substrat doit être compatible avec le procédé de fabrication mis en œuvre, en termes de résistance chimique et de température. Il est souhaitable qu’il soit également biocompatible.

Le Tableau I-5 présente les propriétés diélectriques de plusieurs matériaux polymères souples qui ont été utilisés dans la littérature comme substrats pour des antennes miniatures. Notons qu’il ne s’agit pas là d’une liste exhaustive. Parmi ces polymères, les deux qui ont été choisis comme substrats pour la fabrication de RMLT dans cette étude sont le fluoro éthylène propylène (FEP) Téflon® et le PDMS (Figure I-25). Le choix du FEP Téflon® est motivé principalement par sa très faible tangente de perte qui permet d’obtenir des facteurs de qualité élevés [ZHA 01][ERO 03]. Bien que le PDMS présente des performances diélectriques moins bonnes à haute fréquence, nous l’avons retenu en raison de sa très grande flexibilité. Ces deux matériaux possèdent une bonne résistance chimique aux solvants classiquement utilisés (acétone, éthanol, isopropanol), aux acides minéraux et bases diluées. Leur température maximale d’utilisation est de 200°C. Ils sont également reconnus biocompatibles. Une présentation plus détaillée de ces deux polymères est disponible dans l’Annexe A. Notons que les films utilisés possèdent une épaisseur de 125 μm pour le FEP Téflon® et de 150 μm pour le PDMS.

Polymère	ϵ_r	$\tan \delta$
FEP Téflon®	2,1	9.10^{-4} à 300 MHz [LUN 07]
Epoxy SU-8	3,2	$3.3.10^{-2}$ à 1 GHz
Polyimide Kapton®	3,4-3,5	1.10^{-2} à 100 MHz [DUP 06]
Parylène C	2,8	8.10^{-2} à 1 MHz [KAH 09]
PDMS	2,7	$1,5.10^{-2}$ à 500 MHz [FAR 08]
PEEK®	3,2	5.10^{-3} à 100 MHz

Tableau I-5 : caractéristiques diélectriques des substrats polymères utilisés pour la réalisation d’antennes miniatures dans la littérature.

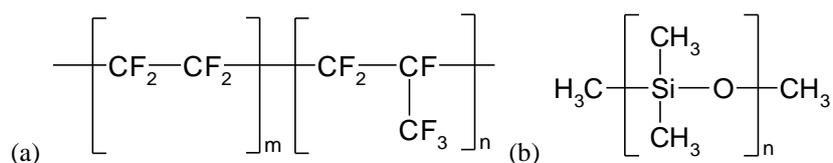


Figure I-25 : formules chimiques (a) du FEP Téflon® et (b) du PDMS.

Outre leur flexibilité, les films polymères sont des substrats à bas coût. Cependant, l’adhérence des couches minces à leur surface est assez critique. C’est notamment le cas du FEP Téflon® et du PDMS qui possèdent une faible énergie de surface. Leurs angles de contact à l’eau sont respectivement de 108° et 110° , attestant de la forte hydrophobicité de ces surfaces. De ce fait, la réalisation de motifs métalliques adhérents à leur surface est problématique. Les solutions mises en œuvre seront présentées dans les deux chapitres suivants.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [AHM 09] M. M. Ahmad, R. R. A. Syms, I. R. Young, B. Mathew, W. Casperz, S. D. Taylor-Robinson, C. A. Wadsworth, W. M. W. Gedroyc, “Catheter-based flexible microcoil RF detectors for internal magnetic resonance imaging”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, n°7, **2009**, 074011 (10 pp). doi:10.1088/0960-1317/19/7/074011
- [ALB 94] M. S. Albert, G. D. Cates, B. Driehuys, W. Happer, B. Saam, C. S. Springer (Jr.), A. Wishnia, “Biological magnetic resonance imaging using laser-polarized ^{129}Xe ”, *Nature*, vol. 370, **1994**, pp. 199-201. doi:10.1038/370199a0
- [ARD 96] L. L. Ardner, M. D. Shattuck, R. D. Black, “Signal-to-Noise Ratio comparison between surface coils and implanted coils”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 35, n°5, **1996**, pp. 727-733. doi:10.1002/mrm.1910350514
- [BAD 10] V. Badilita, K. Kratt, N. Baxan, M. Mohmmadzadeh, T. Burger, H. Weber, D. v. Elverfeldt, J. Hennig, J. G. Korvink, U. Wallrabe, “On-chip three dimensional microcoils for MRI at the microscale”, *Lab Chip*, vol. 10, n°11, **2010**, pp. 1387-1390. doi:10.1039/c000840k
- [BAX 08] N. Baxan, H. Rabeson, G. Pasquet, J.-F. Châteaux, A. Briguet, P. Morin, D. Graveron-Demilly, L. Fakri-Bouchet, “Limit of detection of cerebral metabolites by localized NMR spectroscopy using microcoils”, *C. R. Chimie*, vol. 11, n°4-5, **2008**, pp. 448-456. doi:10.1016/j.crci.2007.07.002
- [BEN 02] H. Benveniste, S. Blackband, “MR microscopy and high resolution small animal MRI: applications in neuroscience research”, *Prog. Neurobiol.*, vol. 67, n°5, **2002**, pp. 393-420. doi:10.1016/S0301-0082(02)00020-5
- [BER 01] L. Berry, L. Renaud, P. Kleimann, P. Morin, M. Armenean, H. Saint-Jalmes, “Development of implantable detection microcoils for minimally invasive NMR spectroscopy”, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, vol. 93, n°3, **2001**, pp. 214-218. doi:10.1016/S0924-4247(01)00661-6
- [BER 11] A. Bernhardt, M. W. Wilson, F. Settecase, L. Evans, V. Malba, A. J. Martin, M. Saeed, T. P. L. Roberts, R. L. Arenson, S. W. Hetts, “Steerable catheter microcoils for interventional MRI: reducing resistive heating”, *Acad. Radiol.*, vol. 18, n°3, **2011**, pp. 270-276. doi:10.1016/j.acra.2010.09.010
- [BIL 01] M. Bilgen, I. Elshafiey, P. A. Narayana, “In vivo magnetic resonance microscopy of rat spinal cord at 7 T using implantable RF coils”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 46, n°6, **2001**, pp. 1250-1253. doi:10.1002/mrm.1325
- [BIL 04] M. Bilgen, “Simple, low-cost multipurpose RF coil for MR microscopy at 9.4 T”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 52, n°4, **2004**, pp. 937-940. doi:10.1002/mrm.20228
- [BIL 07] M. Bilgen, “Magnetic resonance microscopy of spinal cord injury in mouse using a miniaturized implantable RF coil”, *J. Neurosci. Methods*, vol. 159, n°1, **2007**, pp. 93-97. doi:10.1016/j.jneumeth.2006.06.024
- [BLA 95] R. D. Black, T. A. Early, G. A. Johnson, “Performance of a high-temperature superconducting resonator for high-field imaging”, *J. Magn. Reson. A*, vol. 113, n°1, **1995**, pp. 74-80. doi:10.1006/jmra.1995.1058
- [CHE 89] C. N. Chen, D. I. Hoult, “Biomedical magnetic resonance technology”, *Medical science series*. **1989**, Taylor & Francis Group, Bristol; New York: A.Hilger. ISBN:0852741189 978-0852741184
- [CIO 02] L. Ciobanu, D. A. Seeber, C. H. Pennington, “3D MR microscopy with resolution of $3.7\ \mu\text{m}$ by $3.3\ \mu\text{m}$ by $3.3\ \mu\text{m}$ ”, vol. 158, n°1-2, **2002**, pp. 178-182. doi:10.1016/S1090-7807(02)-00071-X

- [COU 02]** A.-L. Coutrot, E. Dufour-Gergam, J.-M. Quemper, E. Martincic, J.-P. Gilles, J.-P. Grandchamp, M. Matlosz, A. Sanchez, L. Darrasse, J.-C. Ginefri, “Copper micromolding process for NMR microinductors realization”, *Sens. Actu. A-Phys.*, vol. 99, n°1-2, **2002**, pp. 49-54. doi:10.1016/S0924-4247(01)00897-4
- [COU 03]** Thèse de doctorat d’Anne-Lise Coutrot “Elaboration de microcomposants électromagnétiques par voie électrochimique”, présentée en novembre **2003** à l’Université Paris 6 Pierre et Marie Curie.
- [DAM 71]** R. Damadian, “Tumor detection by Nuclear Magnetic Resonance”, *Science*, vol. 171, n°3976, **1971**, pp. 1151-1153. doi:10.1126/science.171.3976.1151
- [DAR 03]** L. Darrasse, J.-C. Ginefri, “Perspectives with cryogenic RF probes in biomedical MRI”, *Biochimie*, vol. 85, n°9, **2003**, pp. 915-937. doi:10.1016/j.biochi.2003.09.016
- [DAW 96]** P. Dawson, “Contrast agents in magnetic resonance imaging”, *Eur. J. Radiol.*, vol. 23, n°3, **1996**, pp. 201-204. doi:10.1016/S0720-048X(96)01087-X
- [DEC 00]** J. Dechow, A. Forchel, T. Lanz, A. Haase, “Fabrication of NMR-microsensors for nanoliter sample volumes”, *Microelec. Eng.*, vol. 53, n°1-4, **2000**, pp. 517-519. doi:10.1016/S0167-9317(00)00368-3
- [DEC 85]** M. Decorps, P. Blondet, H. Reutenauer, J.-P. Albrand, C. Remy, “An inductively coupled, series-tuned, NMR probe”, *J. Magn. Reson.*, vol. 65, n°1, **1985**, pp. 100-109. doi:10.1016/0022-23648590378-6
- [DEG 08]** R. A. de Graaf, “In vivo NMR spectroscopy: Principles and techniques – 2nd edition”, éd. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, **2008**, ISBN:978-0-470-02670-0
- [DEM 09]** V. Demas, A. Bernhardt, V. Malba, K. L. Adams, L. Evans, C. Harvey, R. S. Maxwell, J. L. Herberg, “Electronic characterization of lithographically patterned microcoils for high sensitivity NMR detection”, *J. Magn. Reson.*, vol. 200, n°1, **2009**, pp. 56-63. doi:10.1016/j.jmr.2009.06.003
- [DIF 08]** M. W. Di Francesco, J. M. Rasmussen, W. Yuan, R. Pratt, S. Dunn, B. J. Dardzinski, S. K. Holland, “Comparison of SNR and CNR for in vivo mouse brain imaging at 3 and 7 T using well matched scanner configurations”, *Med. Phys.*, vol. 35, n°9, **2008**, pp. 3972-3978. doi:10.1118/1.2968092
- [DOH 05]** T. Dohi, K. Matsamoto, I. Shimoyama, “The flexible micro resonator for the magnetic resonance catheter”, *13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, Seoul, Korea, 5-9 June **2005**, vol. 2, pp. 2143-2146. doi:10.1109/SENSOR.2005.1497528
- [DOH 07]** T. Dohi, K. Kuwana, K. Matsamoto, I. Shimoyama, “A standing micro coil for high resolution MRI”, *14th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, Lyon, France, June 10-14 **2007**, pp. 1313-1315. doi:10.1109/SENSOR.2007.4300380
- [DRI 08]** B. Driehuys, J. Nouis, A. Badea, E. Bucholz, K. Ghaghada, A. Petiet, L. W. Hedlund, “Small animal imaging with Magnetic Resonance Microscopy”, *ILAR Journal*, vol. 49, n°1, **2008**, pp. 35-53. PMID:18172332
- [DUP 06]** Fiche de données fournisseur “DuPont™ Kapton® HN general-purpose polyimide film 125 µm”. http://www2.dupont.com/Kapton/en_US/assets/downloads/pdf/HN_datasheet.pdf
- [DUR 02]** E. Durand, G. Guillot, L. Darrasse, G. Tastevin, P.-J. Nacher, A. Vignaud, D. Vattolo, J. Bittoun, “CPMG measurements and ultrafast imaging in human lungs with hyperpolarized helium-3 at low field (0.1 T)”, *Magn. Reson. Med.*, vol. 47, n°1, **2002**, pp. 75-81. doi:10.1002/mrm.10047
- [EBE 96]** M. Ebert, T. Grossmann, W. Heil, E. W. Otten, R. Surkau, M. Thelen, M. Leduc, P. Bachert, M. V. Knopp, L. R. Schad, “Nuclear magnetic resonance imaging with hyperpolarised helium-3”, *Lancet*, vol. 347, n°9011, **1996**, pp. 1297-1299. doi:10.1016/S0140-6736(96)90940-X

- [EDE 86] W. A. Edelstein, G. H. Glover, C. J. Hardy, R. W. Redington, "The intrinsic signal-to-noise ratio in NMR imaging," *Magnet. Reson. Med.*, vol. 3, n°4, **1986**, pp. 604-618. doi:10.1002/mrm.1910030413
- [EHR 07] K. Ehrmann, N. Saillen, F. Vincent, M. Stettler, M. Jordan, F. M. Wurm, P.-A. Besse, R. Popovic, "Microfabricated solenoids and Helmholtz coils for NMR spectroscopy of mammalian cells", *Lab Chip*, vol. 7, n°3, **2007**, pp. 373-380. doi:10.1039/B614044K
- [ELL 05] D. Ellersiek, S. Harms, F. Casanova, B. Blümich, W. Mokwa, U. Schnakenberg, "Flexible RF microcoils with integrated capacitor for NMR applications", *16th European Workshop on Micromechanics*, Göteborg, Sweden, 4-6 September **2005**, pp. 256-259. ISBN:91-631-7553-3
- [ELL 10] D. Ellersiek, H. Fassbender, P. Bruners, J. G. Pfeiffer, T. Penzkofer, A. H. Mahnken, T. Schmitz-Rode, W. Mokwa, U. Schnakenberg, "A monolithically fabricated flexible resonant circuit for catheter tracking in magnetic resonance imaging", *Sensor. Actuat. B-Chem.*, vol. 144, n°2, **2010**, pp. 432-436. doi:10.1016/j.snb.2009.03.026
- [ERO 03] S. Eroglu, B. Gimi, B. Roman, G. Friedman, R. L. Magin, "NMR spiral surface microcoils: design, fabrication and imaging", *Concept Magnetic Res.*, vol. 17B, n°1, **2003**, pp. 1-10. doi:10.1002/cmr.b.10068
- [FAK 08] L. Fakri-Bouchet, N. Baxan, A. Kadjo, R. Cespuglio, C. Rousset, J-F. Châteaux, P. Morin, D. Graveron-Demilly, A. Briguet, "Microantennes RMN implantables : perspectives d'étude in vivo", *14ème Colloque National de la Recherche en IUT*, Lyon-Villeurbanne, France, 29 -30 mai **2008**.
- [FAR 08] N. J. Farcich, J. Salonen, P. M. Asbeck, "Single-length method used to determine the dielectric constant of polydimethylsiloxane", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 56, n°12, **2008**, pp. 2963-2971. doi:10.1109/TMTT.2008.2007182
- [GAD 79] D. G. Gadian, F. N. Robinson, "Radiofrequency losses in NMR experiments on electrically conducting samples", *J. Magn. Reson.*, vol. 34, n°2, **1979**, pp. 449-455. doi:10.1016/0022-23647990023-4
- [GER 09] C. F. Geraldès, S. Laurent, "Classification and basic properties of contrast agents for magnetic resonance imaging", *Contrast Media Mol. Imaging*, vol. 4, n°1, **2009**, pp. 1-23. doi:10.1002/cmml.265
- [GIM 11] B. Gimi, S. C. Grant, R. L. Magin, "Self-resonant, implantable, radio frequency circuits for in vivo magnetic resonance (MR) imaging & spectroscopy", *52nd Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference*, Asilomar, California, USA, April 10-15, **2011**.
- [GLO 02] P. Glover, Sir P. Mansfield, "Limits to magnetic resonance microscopy", *Rep. Prog. Phys.*, vol. 65, n°10, **2002**, pp. 1489-1511. doi:10.1088/0034-4885/65/10/203
- [GOL 05] A. G. Goloshevsky, J. H. Walton, M. V. Shutov, J. S. de Ropp, S. D. Collins, M. J. Mc Carthy, "Development of low field nuclear magnetic resonance microcoils", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, n°2, **2005**, 021401 (5 pp). doi:10.1063/1.1848659
- [GON 88] P. Gonord, S. Kan, A. Leroy-Willig, "Parallel-plate split-conductor surface coil: Analysis and design", *Magnet. Reson. Med.*, vol. 6, **1988**, n°3, pp. 353-358. doi:10.1002/mrm.1910060313
- [GUI 11] Thèse de doctorat de Jean-Clément Guisiano, "Développement d'un micro-dispositif pour le contrôle de la fréquence de résonance d'une antenne miniature à haute sensibilité pour l'IRM", présentée en septembre **2011** à l'Université Paris Sud.
- [HAL 88] A. S. Hall, B. Barnard, P. McArthur, D. J. Gilderdale, I. R. Young, G. M. Bydder, "Investigation of a whole-body receiver coil operating at liquid nitrogen temperatures", *Magn. Reson. Med.*, vol. 7, n°2, **1988**, pp. 230-235. doi:10.1002/mrm.1910070211
- [HAR 10] E. Harel, "Lab-on-a-chip detection by magnetic resonance methods", *Prog. Nucl. Magn. Res. Sp.*, vol. 57, n°3, **2010**, pp. 293-305. doi:10.1016/j.pnmrs.2010.05.002

- [HEN 01] R. M. Henkelman, G. J. Stanisz, S. J. Graham, "Magnetization transfer in MRI: a review", *NMR Biomed.*, vol. 14, n°2, **2001**, pp.57-64. doi:10.1002/nbm.683
- [HIL 04] C. M. Hillenbrand, D. R. Elgort, E. Y. Wong, A. Reykowski, F. K. Wacker, J. S. Lewin, J. L. Duerk, "Active device tracking and high-resolution intravascular MRI using a novel catheter-based opposed-solenoid phased array coil", *Magnet. Reson. Med.*, vol. 51, n°4, **2004**, pp. 668-675. doi:10.1002/mrm.20050
- [HOU 76] D. I. Hoult, R. E. Richards, "The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment", *J. Magn. Reson.*, vol. 24, n°1, **1976**, pp. 71-85. doi:10.1016/0022-2364(76)90233-X
- [HOU 79] D. I. Hoult, P. C. Lauterbur, "The sensitivity of the zeugmatographic experiment involving human samples", *J. Magn. Reson.*, vol. 34, n°2, **1979**, pp. 425-433. doi:10.1016/0022-23647990019-2
- [JOH 28] J. B. Johnson, "Thermal agitation of electricity in conductors", *Phys. Rev.*, vol. 32, n°1, **1928**, pp. 97-109. doi:10.1103/PhysRev.32.97
- [KAH 09] A. Kahouli, A. Sylvestre, L. Ortega, F. Jomni, B. Yangui, M. Maillard, B. Berge, J.-C. Robert, J. Legrand, "Structural and dielectric study of parylene C thin films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n°15, **2009**, 152901 (3 pp). doi:10.1063/1.3114404
- [KEN 08] A. P. M. Kentgens, J. Bart, P. J. M. van Bentum, A. Brinkmann, E. R. H. van Eck, J. G. E. Gardeniers, J. W. G. Janssen, P. Knijn, S. Vasa, M. H. W. Verkuijlen, "High-resolution liquid- and solid-state nuclear magnetic resonance of nanoliter sample volumes using microcoil detectors", *J. Chem. Phys.*, vol. 128, n°5, **2008**, 052202 (17 pp). doi:10.1063/1.2833560
- [KOT 02] G. Kotzar, M. Freas, P. Abeb, A. Fleischman, S. Roy, C. Zorman, J. M. Moran, J. Melzak, "Evaluation of MEMS materials of construction for implantable medical devices", *Biomaterials*, vol. 23, n°13, **2002**, pp. 2737-2750. doi:10.1016/S0142-9612(02)00007-8
- [KRA 08] K. Kratt, J. G. Korvink, U. Wallrabe, "Micro-coil manufacturing", *11th International Conference on New Actuators*, Bremen, Germany, 9-11 June **2008**, pp. 311-317.
- [KRA 10] K. Kratt, V. Badilita, T. Burger, J. G. Korvink, U. Wallrabe, "A fully MEMS-compatible process for 3D high aspect ratio micro coils obtained with an automatic wire bonder", *J. Micromech. Microeng.*, vol. 20, n°1, **2010**, 015021 (11 pp). doi:10.1088/0960-1317/20/1/015021
- [KUM 06] A. Kumar, P. A. Bottomley, "Optimizing the intrinsic Signal-to-Noise Ratio of MRI strip detectors", *Magn Reson Med.*, vol. 56, n°1, **2006**, pp. 157-166. doi:10.1002/mrm.20915
- [LI 09] X. Li, W. Zhao, M. Wang, T. Song, W. Yang, "Design and fabrication of a NMR-spectroscopy microcoil for nano-liter sample", *Chinese J. Electron.*, vol. 18, n°1, **2009**, pp. 183-186.
- [LJU 83] S. Ljunggren, "A simple graphical representation of fourier-based imaging", *J. Magn. Reson.*, vol. 54, n°2, **1983**, pp. 338-343. doi:10.1016/0022-23648390060-4
- [LUN 07] G. Lunardi, M. Bassi, P. Colaianna, J. Hrivnak, "Physical properties of perfluorinated polymers used in telecommunication copper cables", *Proceedings of the 56th International Wire & Cable Symposium*, Lake Buena Vista, Florida, USA, 11-14 November **2007**, pp. 316-320.
- [MA 03] Q. Y. Ma, K. C. Chan, D. F. Kacher, E. Gao, M. S. Chow, K. K. Wong, H. Xu, E. S. Yang, G. S. Young, J. R. Miller, F. A. Jolesz, "Superconducting RF coils for clinical MR imaging at low field", *Acad. Radiol.*, vol. 10, n°9, **2003**, pp. 978-987. doi:10.1016/S1076-6332(03)00110-7
- [MAR 92] P. J. Martin, D. B. Plewes, R. M. Henkelman, "MR imaging of blood vessels with an intravascular coil", *J. Mag. Res. Imag.*, vol. 2, n°4, **1992**, pp. 421-429. doi:10.1002/jmri.1880020411
- [MAS 00] P. A. Mason, W. D. Hurt, T. J. Walters, J. A. D'Andrea, P. Gajsek, K. L. Ryan, D. A. Nelson, K. I. Smith, J. M. Zirix, "Effects of frequency, permittivity, and voxel size on predicted specific absorption rate values in biological tissue during electromagnetic-field exposure", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 48, n°11, **2000**, pp. 2050-2058. doi:10.1109/22.884194

- [MAS 02]** C. Massin, G. Boero, F. Vincent, J. Abenheim, P.-A. Besse, R. S. Popovic, “High-Q factor RF planar microcoils for micro-scale NMR spectroscopy”, *Sensor. Actuat. A-Phys*, vol. 97, **2002**, pp. 280-288. doi:10.1016/S0924-4247(01)00847-0
- [MEG 05]** S. Megherbi, J.-C. Ginefri, L. Darrasse, G. Raynaud, J.-F. Pône, “Behavioral Vhdl-Ams model and experimental validation of a Nuclear Magnetic Resonance sensor”, *Microsyst. Technol.* vol. 1-2, n°1, **2005**, pp. 38-43. doi:10.1007/s00542-005-0068-9
- [MIL 99]** J. R. Miller, S. E. Hurlston, Q. Y. Ma, D. W. Face, D. J. Kountz, J. R. MacFall, L. W. Hedlund, G. A. Johnson, “Performance of a high-temperature superconducting probe for in vivo microscopy at 2.0 T”, *Magn. Reson. Med.*, vol. 41, n°1, **1999**, pp. 72-79. doi:10.1002/(SICI)1522-2594(199901)41:1<72::AID-MRM11>3.0.CO;2-A
- [MOH 11]** M. Mohmmadzadeh, N. Baxan, V. Badilita, K. Kratt, H. Weber, J. G. Korvin, U. Wallrabe, J. Hennig, D. von Elverfeldt, “Characterization of a 3D MEMS fabricated micro-solenoid at 9.4 T”, *J. Magn. Reson.*, vol. 208, n°1, **2011**, pp. 20-26. doi:10.1016/j.jmr.2010.09.021
- [NEU 09]** T. Neuberger, A. Webb, “Radiofrequency coils for Magnetic Resonance Microscopy”, *NMR Biomed.*, vol. 22, n°9, **2009**, pp. 975-981. doi:10.1002/nbm.1246
- [NYQ 28]** H. Nyquist, “Thermal agitation of electric charge in conductors”, *Phys. Rev.*, vol. 32, n°1, **1928**, pp. 110-113. doi:10.1103/PhysRev.32.110
- [OCA 98]** O. Ocali, E. Atalar, “Ultimate intrinsic signal to noise ratio in MRI”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 39, n° 3, **1998**, pp. 462-473. doi:10.1002/mrm.1910390317
- [ODO 98]** F. Odoj, E. Rommel, M. v. Kienlin, A. Haase, “A superconducting probehead applicable for nuclear magnetic resonance microscopy at 7 T”, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 69, n°7, **1998**, pp. 2708-2712. doi:10.1063/1.1149003
- [PEC 95]** T. L. Peck, R. L. Magin, P. C. Lauterbur, “Design and analysis of microcoils for NMR spectroscopy”, *J. Magn. Reson.*, vol. 108B, n°2, **1995**, pp. 114-124. doi:10.1006/jmrb.1995.1112
- [POI 03]** M. Poirier-Quinot, J.-C. Ginefri, L. Darrasse, A.-L. Coutrot, E. Dufour-Gergam, E. Martincic, J.-P. Grandchamp, “Conception de résonateurs a ligne de transmission dédiés a la microscopie IRM localisée in vivo a 1.5 T”, *10ème Congrès du Groupe de Recherche sur les Applications du Magnétisme en Médecine (GRAMM)*, Angers, France, 5-7 février **2003**.
- [POW 59]** R. L. Powell, H. M. Roder, W. J. Hall, “Low-temperature transport properties of copper and its dilute alloys: pure copper, annealed and cold-drawn”, *Phys Rev.*, vol. 115, n°2, **1959**, pp. 314-323. doi:10.1103/PhysRev.115.314
- [PRI 86]** J. W. Prichard, R. G. Schulman, “NMR spectroscopy of brain metabolism in vivo”, *Annu. Rev. Neurosci.*, vol. 9, **1986**, pp. 61-85. doi:10.1146/annurev.ne.09.030186.000425
- [QUI 05]** H. H. Quick, M. O. Zenge, H. Kuehl, G. Kaiser, S. Aker, S. Massing, S. Bosk, M. E. Ladd, “Interventional magnetic resonance angiography with no strings attached: wireless active catheter visualization”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 53, n°2, **2005**, pp. 446-455. doi:10.1002/mrm.20347
- [REN 02]** L. Renaud, M. Armenean, L. Berry, P. Kleimann, P. Morin, M. Pitaval, J. O’Brien, M. Brunet, H. Saint-Jalmes, “Implantable planar RF microcoils for NMR microspectroscopy”, *Sensor Actuat. A-Phys*, vol. 99, n°3, **2002**, pp. 244-248. doi:10.1016/S0924-4247(01)00914-1
- [ROG 97]** J. A. Rogers, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, D. L. Olson, J. D. Sweedler, “Using microcontact printing to fabricate microcoils on capillaries for high resolution proton nuclear magnetic resonance on nanoliter volumes”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n°18, **1997**, pp. 2464-2466. doi:10.1063/1.118857
- [SCH 86]** M. D. Schnall, C. Barlow, V. Harihara Subramanian, J. S. Leigh Jr., “Wireless implanted magnetic resonance probes for in vivo NMR”, *J. Magn. Reson.*, vol. 68, n°1, **1986**, pp. 161-167. doi:10.1016/0022-2364(86)90326-4

- [SER 97] S. Serfaty, N. Haziza, L. Darrasse, S. Kan, “Multi-turn split-conductor transmission-line resonators”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 38, n°4, **1997**, pp. 687-689. doi:10.1002/mrm.1910380424
- [SHE 02] F. G. Shellock, “Magnetic resonance safety update 2002: implants and devices”, *J. Magn. Reson. Im.*, vol. 16, n°5, **2002**, pp. 485-496. doi:10.1002/jmri.10196
- [SIL 01] X. Silver, W. X. Ni, E. V. Mercer, B. L. Beck, E. L. Bossart, B. Inglis, T. H. Mareci, “In vivo 1H magnetic resonance imaging and spectroscopy of the rat spinal cord using an inductively-coupled chronically implanted RF coil”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 46, n°6, **2001**, pp. 1216-1222. doi:10.1002/mrm.1319
- [SIL 06] L. O. Sillerud, A. F. McDowell, N. L. Adolphi, R. E. Serda, D. P. Adams, M. J. Vasile, T. M. Alam, “1H NMR detection of superparamagnetic nanoparticles at 1 T using a microcoil and novel tuning circuit”, *J. Magn. Reson.*, vol. 181, n°2, **2006**, pp. 181-190. doi:10.1016/j.jmr.2006.04.005
- [STO 97] J. E. Stocker, T. L. Peck, A. G. Webb, M. Feng, R. L. Magin, “Nanoliter volume, high-resolution NMR microspectroscopy using a 60-/spl mu/m planar microcoil”, *IEEE T. Bio-Med. Eng.*, vol. 44, n°11, **1997**, pp. 1122-1127. doi:10.1109/10.641340
- [STR 08] D. S. Strick, R. L. Nunnally, J. C. Smith, W. G. Clark, D. J. Mills, M. S. Cohen, J. W. Judy, “Towards a microcoil for intracranial and intraductal MR microscopy”, *Proc. IEEE Eng. Med. Bio. Soc.*, **2008**, 20-25 August, Vancouver, Canada, pp. 2047-2050. doi:10.1109/IEMBS.2008.4649594
- [SUB 98] R. Subramarian, M. M. Lam, A. G. Webb, “RF microcoils design for practical NMR of mass-limited samples”, *J. Magn. Reson.*, vol. 133, n°1, **1998**, pp. 227-231. doi:10.1006/jmre.1998.1450
- [SUI 98] B. H. Suits, A. N. Garroway, J. B. Miller, “Surface and gradiometer coils near a conducting body: the lift-off effect”, *J. Magn. Reson.*, vol. 135, n°2, **1998**, pp. 373-379. doi:10.1006/jmre.1998.1608
- [SYM 05] R. R. A. Syms, M. M. Ahmad, I. R. Young, Y. Li, J. Hand, D. J. Gilderdale, “MEMS Helmholtz coils for magnetic resonance imaging”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 15, n°7, **2005**, S1-S9. doi:10.1088/0960-1317/15/7/001
- [SYM 06] R. R. A. Syms, M. M. Ahmad, I. R. Young, D. J. Gilderdale, D. J. Collins, “Microengineered needle micro-coils for magnetic resonance spectroscopy”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 16, n°12, **2006**, pp. 2755-2764. doi:10.1088/0960-1317/16/12/032
- [SYM 10] R. R. A. Syms, I. R. Young, M. M. Ahmad, M. Rea, C. A. Wadsworth, S. D. Taylor-Robinson, “Thin-film detector system for internal magnetic resonance imaging”, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, vol. 163, n°1, **2010**, pp. 15-24. doi:10.1016/j.sna.2010.05.017
- [TAK 07] H. Takahashi, T. Dohi, K. Matsumoto, I. Shimoyama, “A micro planar coil for local high resolution magnetic resonance imaging”, *IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, Kobe, Japan, January 21-25 **2007**, pp. 549-552. doi:10.1109/MEMSYS.2007.4433156
- [UEL 06] T. Uelzen, S. Fandrey, J. Müller, “Mechanical and electrical properties of electroplated copper for MR-imaging coils”, *Microsyst. Technol.*, vol. 12, n°4, **2006**, pp. 343-351. doi:10.1007/s00542-005-0069-8
- [UTZ 09] M. Utz, R. Monazami, “Nuclear magnetic resonance in microfluidic environments using inductively coupled radiofrequency resonators”, *J. Magn. Reson.*, vol. 198, n°1, **2009**, pp. 132-136. doi:10.1016/j.jmr.2009.01.028
- [VOL 10] N. A. Volland, T. H. Mareci, I. Constantinidis, N. E. Simpson, “Development of an inductively coupled MR coil system for imaging and spectroscopic analysis of an implantable bioartificial construct at 11.1T”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 63, n°4, **2010**, pp. 998-1006. doi:10.1002/mrm.22268

- [VOS 03] G. Voskerician, M. S. Shive, R. S. Shawgo, H. von Recum, J. M. Anderson, M. J. Cima, R. Langer, “Biocompatibility and biofouling of MEMS drug delivery devices”, *Biomaterials*, vol. 24, n°11, **2003**, pp. 1959-1967. doi:10.1016/S0142-9612(02)00565-3
- [WAN 07] Z. Wang, J. C. Lin, W. Mao, W. Liu, M. B. Smith, C. M. Collins, “SAR and temperature: simulations and comparison to regulatory limits for MRI”, *J. Mag. Res. Imag.*, vol. 26, n°2, **2007**, pp. 437-441. doi:10.1002/jmri.20977
- [WEB 97] A. G. Webb, “Radiofrequency microcoils in magnetic resonance”, *Prog. Nucl. Magn. Res. Sp.*, vol. 31, n°1, **1997**, pp. 1-42. doi:10.1016/S0079-6565(97)00004-6
- [WEI 03] H. J. Weinmann, W. Ebert, B. Misselwitz, H. Schmitt-Willich, “Tissue-specific MR contrast agents”, *Eur. J. Radiol.*, vol. 46, n°1, **2003**, pp. 33-44. doi:10.1016/S0720-048X(02)00332-7
- [WEI 04] H. Weinsink, D. C. Hermes, A. van den Berg, “High signal to noise ratio in low field NMR on chip, simulations and experimental results”, *17th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, Maastricht, Netherlands, January 25-29 **2004**, pp. 407-410. doi:10.1109/MEMS.2004.1290608
- [WHE 65] H. A. Wheeler, “Transmission-line properties of parallel strips separated by a dielectric sheet”, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 13, n°2, **1965**, pp. 172-185. doi:10.1109/TMTT.1965.1125962
- [WIR 93] E. D. Wirth, T. H. Mareci, B. L. Beck, J. R. Fitzsimmons, P. J. Reier, “A comparison of an inductively coupled implanted coil with optimized surface coils for in vivo NMR imaging of the spinal cord”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 30, n°5, **1993**, pp. 626-633. doi:10.1002/mrm.1910300514
- [WIT 93] R. S. Withers, G.C. Liang, B. F. Cole, M. Johansson, “Thin-film HTS probe coils for magnetic-resonance imaging”, *IEEE T. App. Supercon.*, vol. 3, n°1, **1993**, pp. 2450-2453. doi:10.1109/77.233951
- [WOY 05] Thèse de doctorat de Marion Woytasik, “Etude des procédés de fabrication de microdispositifs électromagnétiques sur supports souples pour l'imagerie médicale (IRM) et le contrôle non destructif des matériaux”, présentée en décembre **2005** à l'Université Paris 6 Pierre et Marie Curie.
- [WOY 06] M. Woytasik, J.-P. Grandchamp, E. Dufour-Gerfam, J.-P. Gilles, S. Megherbi, E. Martincic, H. Mathias, P. Crozat, “Two-dimensional microcoil fabrication process for three-axis magnetic sensors on flexible substrates”, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, vol. 132, n°1, **2006**, pp. 2-7. doi:10.1016/j.sna.2006.06.062
- [WOY 07] M. Woytasik, J.-C. Ginefri, J.-S. Raynaud, M. Poirier-Quinot, E. Dufour-Gergam, J.-P. Grandchamp, P. Robert, J.-P. Gilles, E. Martincic, O. Girard, L. Darrasse, “Characterization of flexible RF microcoils dedicated to local MRI”, *Microsyst. Technol.*, vol. 13, n°11-12, **2007**, pp. 1575-1580. doi:10.1007/s00542-006-0277-x
- [YEU 02] C. J. Yeung, R. C. Susil, E. Atalar, “RF Safety of wires in interventional MRI: using a safety index”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 47, n°, **2002**, pp. 187-193. doi:10.1002/mrm.10037
- [YUN 07] A. C. Yung, P. Kolowski, “Signal-to-noise ratio comparison of phased-array vs. implantable coil for rat spinal cord MRI”, *Magnet. Reson. Imaging*, vol. 25, n°8, **2007**, pp. 1215-1221. doi:10.1016/j.mri.2007.01.006
- [ZHA 01] X. Zhang, K. Ugurbil, W. Chen, “Microstrip RF surface coil design for extremely high-field MRI and spectroscopy”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 46, n°3, **2001**, pp. 443-450. doi:10.1002/mrm.1212
- [ZHA 05] X. Zhang, A. G. Webb, “Magnetic resonance microimaging and numerical simulations of velocity fields inside enlarged flow cells used for coupled NMR microseparations”, *Anal. Chem.*, vol. 77, n°5, **2005**, pp. 1338-1344. doi:10.1021/ac048532b

[ZHA 10] X. Zhang, J. E. Schneider, S. Portnoy, S. Bhattacharya, R. M. Henkelman, “Comparative SNR for high-throughput mouse embryo MR microscopy”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 63, n°6, **2010**, pp. 1703-1707. doi:10.1002/mrm.22352

Chapitre II – Réalisation de micro-antennes sur FEP Téflon® par micromoulage et traitement plasma

Grâce au choix d'un design monolithique, les dimensions des antennes miniatures implantables pour l'IRM *in vivo* du petit animal peuvent être réduites en dessous du centimètre. Cela implique l'utilisation des technologies de microfabrication collective en salle blanche. Le procédé classiquement employé dans l'équipe est le micromoulage du cuivre. Il peut être mis en œuvre tant sur des substrats rigides que sur des substrats flexibles

Les substrats polymères en particulier offrent de nombreux avantages pour la fabrication collective de micro-antennes : flexibilité, biocompatibilité, propriétés diélectriques... Ils présentent cependant l'inconvénient d'une faible adhérence des métaux à leur surface, notamment dans le cas des polymères fluorés comme le Téflon®, qui sont particulièrement hydrophobes [BRE 06]. Parmi les divers traitements permettant d'améliorer l'adhérence polymère/métal, les plasmas froids sont les plus simples à mettre en œuvre, les plus économiques et les plus fiables [SAC 94].

Dans ce chapitre, nous aborderons dans un premier temps le dimensionnement des antennes et rappellerons les différentes étapes du procédé de micromoulage. Nous présenterons ensuite la mise en œuvre de traitements plasmas froids en vue d'améliorer l'adhérence de couches minces métalliques à la surface du FEP Téflon®. Les surfaces traitées seront caractérisées en termes de mouillabilité, d'adhérence, de rugosité et de composition chimique. La qualité des antennes ainsi fabriquées sera évaluée par leur caractérisation électromagnétique. Enfin, une étude plus approfondie sera menée afin de déterminer l'influence des conditions de stockage des films traités (temps de vieillissement et milieu de conditionnement) sur la mouillabilité et l'adhérence polymère/métal à leur surface, et d'établir une corrélation entre ces propriétés.

II. A. Dimensionnement des antennes

Un modèle analytique basé sur les formules de Wheeler (éq. I-20 et éq. I-21) a été développé pour définir les dimensions de l'antenne en fonction de la fréquence de résonance recherchée [MEG 05]. Les paramètres géométriques (Figure II-1) correspondant à plusieurs

gammes de fréquence, pour un film de FEP Téflon® ($\epsilon_r = 2,15$) d'épaisseur $h = 125 \mu\text{m}$, sont présentés dans le Tableau II-1.

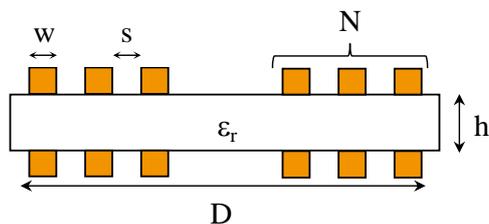


Figure II-1 : paramètres géométriques du RMLT et caractéristiques du substrat diélectrique.

D (mm)	N	w (μm)	s (μm)	f_0 (MHz)
5,4 à 6,0	6	88	40	315 à 364
5,0 à 5,6	7	118	110	353 à 428
4,0 à 4,2	5	80 à 106	36 à 48	633 à 656
3,8 à 4,0	7	66 à 74	60 à 66	528 à 539
3,5	5	80 à 106	36 à 48	808 à 842
3,0	7	66 à 74	60 à 66	807 à 842
3,0	5	88 à 146	40 à 66	1023 à 1210
3,0	5	96 à 104	90 à 94	1209 à 1236

géométrie A
 géométrie B

Tableau II-1 : paramètres géométriques des RMLT définis pour un film de FEP Téflon® de $125 \mu\text{m}$.

Deux géométries sont étudiées : l'une avec des pistes rapprochées ($w \sim 2s$) que nous appellerons géométrie A, et l'autre avec des pistes espacées ($w \sim s$) que nous appellerons géométrie B. Les gammes de fréquence choisies correspondent à des champs magnétiques intenses, à partir de 7 T. Le choix d'une large gamme de fréquence permet d'anticiper, d'une part, la diminution de f_0 provoquée par le recouvrement de l'antenne avec un matériau de packaging diélectrique ($\epsilon_r > 1$), et d'autre part, celle induite par le couplage capacitif avec les tissus. Le balayage de la gamme en fréquence s'effectue par une légère variation des paramètres D et/ou w et s. En outre, les différents diamètres donnent accès à des champs de vue qui leur sont proportionnels pour convenir ainsi à plusieurs applications. Par exemple, les antennes de 5 à 6 mm permettent de visualiser l'ensemble du cerveau tandis que celles de 3 à 4 mm ont un champ de vue plus limité et donc plus approprié à l'étude de zones spécifiques telles que le bulbe olfactif.

II. B. Procédé de réalisation : le micromoulage du cuivre

Le procédé classiquement utilisé pour la réalisation de microbobines planaires est le micromoulage [WAT 96][BAS 02]. Il est constitué de deux étapes principales : l'élaboration d'un moule en résine photosensible épaisse par lithographie UV et la croissance électrolytique de métaux dans ce moule. Cette dernière nécessite une étape préalable de métallisation afin de rendre conductrice la surface du substrat. Il est alors nécessaire de graver la sous-couche conductrice entre les pistes à l'issue de la croissance électrolytique afin d'éviter le court-circuit de la microbobine. Ces étapes sont schématisées sur la Figure II-2. Pour la fabrication de RMLT, les deux faces sont réalisées l'une après l'autre de part et d'autre du substrat diélectrique, avec un alignement en face arrière des motifs des pistes lors de la lithographie de la seconde face. La gravure de la sous-couche est effectuée simultanément pour les deux faces au terme du procédé.

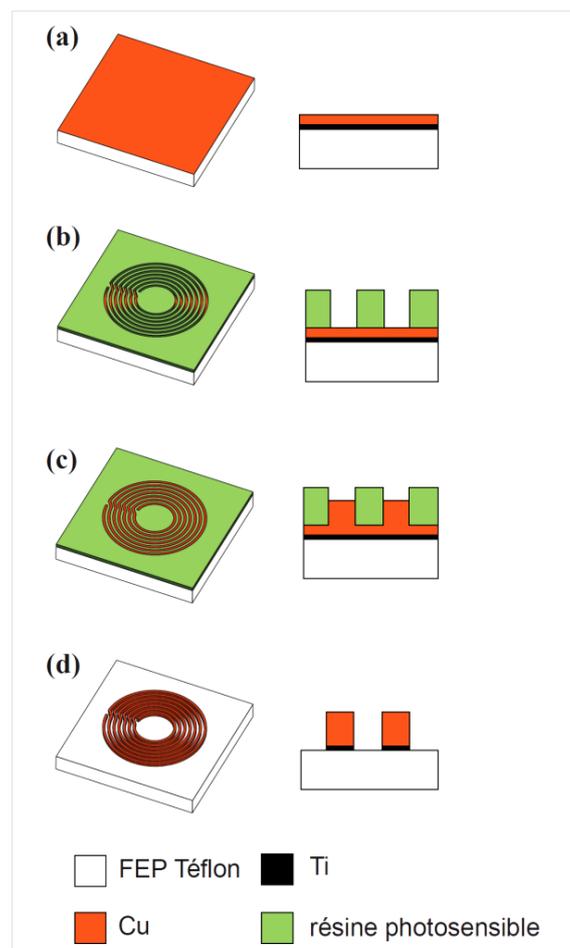


Figure II-2 : étapes du procédé de micromoulage.

La mise en œuvre de ces étapes technologiques au sein de la salle blanche de la Centrale de Technologie Universitaire (CTU) MINERVE située à l'Institut d'Electronique Fondamentale

a été largement étudiée par Anne-Lise Coutrot lors de ses travaux de doctorat [COU 02][COU 03] et adaptée aux supports souples (films de Kapton® et de PEEK®) par Marion Woytasik [WOY 06].

II.B.1. Dépôt de la sous-couche conductrice

II.B.1.1. Bicouche Ti/Cu

Nous avons choisi de déposer une bicouche titane/cuivre pour rendre la surface du film de FEP Téflon® conductrice en vue de la croissance électrolytique. Le choix du cuivre est motivé naturellement par sa faible résistivité et il est préféré à l'or en raison de son coût moins élevé. Des études rapportées dans la littérature distinguent deux groupes de métaux en fonction de leur réactivité avec le polymère fluorocarboné sur lequel elles sont déposées [CHA 90][SHI 94][PER 02]. Les métaux réactifs, c'est-à-dire susceptibles de former des liaisons avec le polymère et donc d'y être plus adhérents, comprennent le titane et le chrome. Les métaux dits inertes sont les métaux nobles tels que l'or, le cuivre et l'argent. Ainsi, la sous-couche de titane a pour rôle de renforcer l'adhérence du cuivre sur le FEP Téflon®. Le choix du titane est motivé par sa biocompatibilité reconnue et il est préféré au chrome notamment en raison de la nature magnétique de ce dernier, peu appropriée à l'application en IRM.

II.B.1.2. Pulvérisation cathodique

La technique utilisée pour le dépôt de la bicouche titane/cuivre est la pulvérisation cathodique. Elle se base sur un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par des espèces énergétiques. Une différence de potentiel est appliquée entre une source solide du matériau à déposer (la cible, constituant la cathode) et les parois du réacteur (ou un plateau polarisé sur lequel est posé le substrat, constituant l'anode) au sein d'une atmosphère raréfiée d'argon (Figure II-3). Ceci conduit à la création d'un plasma froid hors équilibre thermodynamique, composé d'électrons, d'ions Ar^+ , de photons et de neutres dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les ions Ar^+ sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent ainsi de l'énergie cinétique qu'ils libèrent lors de leur collision avec la surface de la cible. Cette collision peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, avec une énergie cinétique moyenne pouvant atteindre plusieurs eV. Les atomes ainsi arrachés sont projetés vers le substrat et se condensent à la surface de celui-ci, formant une couche mince. La collision entre les ions Ar^+ et la cible peut également être à l'origine d'autres phénomènes tels que

l'implantation de l'ion incident, sa réflexion après neutralisation par transfert de charge ou l'émission d'électrons. Ces derniers permettent d'entretenir la décharge en transférant une partie de leur énergie aux atomes d'argon qui peuvent s'ioniser. Les ions rétrodiffusés, très énergétiques, peuvent aussi générer de nombreux sites de nucléations. Les films ainsi formés sont généralement très adhérents et très compacts [POP 98], d'où le choix de cette technique pour le substrat FEP Téflon®.

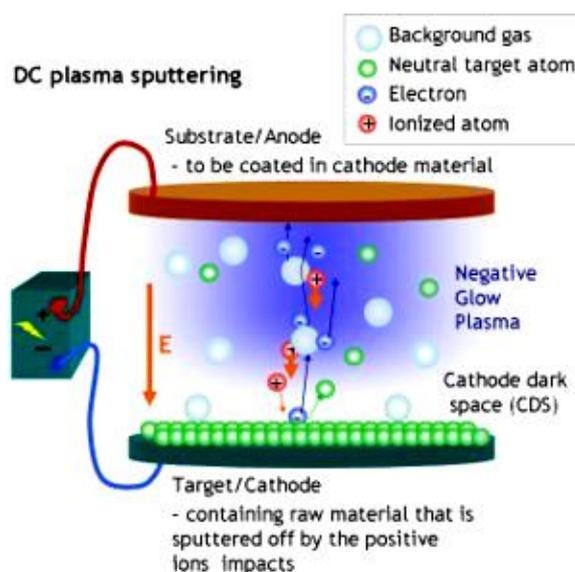


Figure II-3 : principe de la pulvérisation cathodique.

L'équipement utilisé est doté d'un dispositif appelé Magnétron. Il s'agit un système d'aimants permanents de polarité magnétique différente, souvent ajouté sous la cible afin de créer des lignes de champ se refermant au sein de la phase gazeuse. Il permet de piéger les électrons et donc d'augmenter la probabilité qu'ils rencontrent des atomes d'argon et les ionisent. Il en résulte une vitesse de dépôt plus élevée, en contrepartie d'une usure inhomogène de la cible.

Les paramètres de dépôt indiqués dans le Tableau II-2 sont ceux utilisés au laboratoire. Les épaisseurs résultantes de titane et de cuivre sont respectivement d'environ 10 et 100 nm. Notons que, dans un premier temps, un cache est positionné sur la cible alors que le plasma est actif. Cela permet de procéder à un décapage préalable de la cible métallique en vue d'augmenter la pureté du dépôt.

Métal	Temps de décapage de la cible (s)	Temps de dépôt (s)	Intensité (mA)	Pression (μbar)	Épaisseur (nm)
Ti	600	200	200	8,0	10
Cu	200	225	400	8,0	100

Tableau II-2 : paramètres de dépôt de la bicouche titane/cuivre par pulvérisation cathodique.

II.B.2. Structuration du moule par lithographie UV

La réalisation d'un moule par lithographie comprend trois étapes : l'enduction, l'insolation et le développement (Figure II-4). Nous allons détailler chacune d'entre elles.

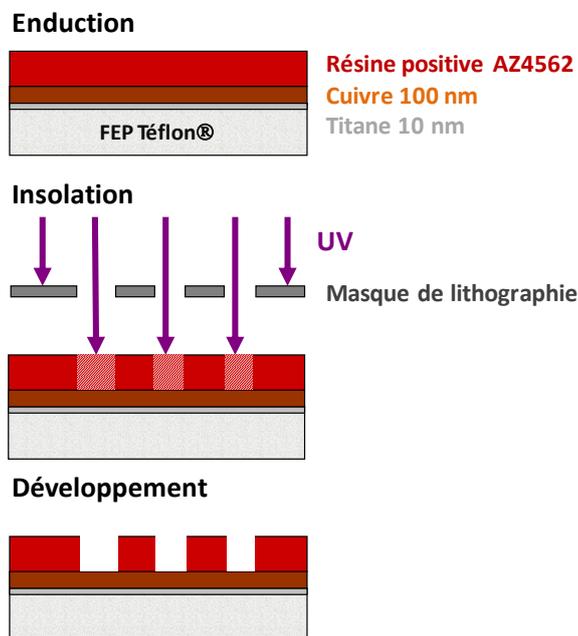


Figure II-4 : étapes de réalisation du moule par lithographie.

II.B.2.1. Enduction

Afin d'obtenir une surface plane pour les étapes suivantes du procédé, le film métallisé est collé avec de la résine photosensible sur une plaque en verre (marouflage). Une attention particulière est portée à la manipulation afin de limiter au maximum la présence de bulles d'air. On procède ensuite à l'enduction de la surface métallisée avec une résine photosensible. En vue de la croissance électrolytique d'une épaisseur importante de cuivre (10 μm), nous avons choisi une résine positive épaisse, c'est-à-dire de forte viscosité, appelée AZ4562. Les mêmes paramètres sont utilisés pour le collage du film sur le support en verre et pour la réalisation du moule : une vitesse de rotation de 2000 tours/min et une accélération de 6000 tours/min/s pendant 5 s. Un recuit permet d'évaporer le solvant contenu dans la résine et de la durcir. Il est préférable de laisser un temps de pause de quelques minutes entre l'enduction et le recuit afin de dissiper les contraintes résiduelles au sein de l'échantillon et d'assurer la bonne tenue du film sur le support en verre. S'agissant d'une résine épaisse, la montée en température s'effectue lentement pour permettre la diffusion des gaz produits et limiter la formation de bulles d'azote pendant l'insolation. Une rampe de 20 à 90°C en 20 min est

d'abord appliquée, suivie d'un palier à 90°C pendant 45 min. L'épaisseur obtenue après recuit est d'environ 20 µm.

II.B.2.2. Insolation

La seconde étape de la lithographie est l'insolation UV au travers d'un masque de lithographie comportant les motifs désirés. L'échantillon doit alors être en contact étroit ou à très forte proximité du masque pour éviter les effets de diffraction qui nuiraient à la qualité des motifs reproduits : forme, dimensions... C'est pourquoi la surépaisseur de résine présente sur les bords de l'échantillon est préalablement ôtée. L'insolation modifie la structure chimique de la résine. L'AZ4562 est une résine de type Novolac®, composée d'une matrice phénolique et d'un composé photo-actif, la diazoquinone [THO 94]. Sous l'effet du rayonnement UV, cette dernière subit un réarrangement de Wolff et se transforme en cétène. L'hydrolyse de cette fonction produit un acide carboxylique, soluble en milieu basique aqueux. La présence d'eau est donc nécessaire à la réaction. Ainsi, après le recuit qui provoque une déshydratation, un temps de réhydratation d'au moins 3 h doit être respecté. En outre, la dose d'insolation doit être optimisée selon la nature de la résine, l'épaisseur du moule, la résolution visée, etc. afin de permettre une modification de la résine sur toute son épaisseur et d'obtenir des flancs verticaux. La dose optimale pour l'insolation d'un moule en résine AZ4562 de 20 µm est 325 mJ/cm².

Lors de la lithographie de la seconde face, un alignement face arrière est réalisé par rapport aux motifs de la première face grâce à des motifs dédiés à cet usage (croix d'alignement). Cela est permis par la transparence du support en verre sur lequel est fixé le substrat.

II.B.2.3. Développement

La troisième et dernière étape de la lithographie est le développement. Il permet de révéler les motifs par immersion dans une solution spécifique, comme en photographie. Nous utilisons un bain dilué de développeur AZ400K qui est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH, à température ambiante. Les ions hydroxyde vont arracher le proton de l'acide carboxylique, générant un ion carboxylate qui va se dissoudre dans la solution aqueuse. L'appellation résine positive signifie que ce sont les zones insolées qui sont éliminées lors du développement. Une bonne maîtrise du temps de développement, associé à la dose d'insolation, est essentielle pour conserver des flancs verticaux. Le temps de développement correspondant à la dose d'insolation optimale indiquée en II.B.2.2. est d'environ 3 min 30 s pour une solution de développeur diluée d'un facteur 1 : 4 (v : v). Le

bain est soumis à une légère agitation afin de permettre le renouvellement des espèces réactives à la surface du moule. De plus, afin d'éviter la saturation de la solution, celle-ci est renouvelée au bout de 2 min. Pour stopper efficacement la réaction chimique, l'échantillon est plongé dans un bain d'eau déionisée avant séchage sous flux d'azote. La qualité du développement est vérifiée au microscope optique.

II.B.3. Croissance électrolytique du cuivre

La croissance électrolytique se base sur le principe de l'électrolyse pour le dépôt de couches métalliques d'épaisseur micrométrique sur des surfaces conductrices. L'électrolyse consiste à provoquer une réaction chimique endo-énergétique en lui apportant l'énergie d'activation nécessaire, sous forme électrique. Le dispositif expérimental se compose généralement de deux électrodes : l'anode (positive) et la cathode (négative), plongées dans une solution ionique appelée électrolyte et reliées à une source externe de courant. Une troisième électrode dite de référence, au calomel saturé dans notre cas, permet de mesurer les potentiels de manière plus précise.

La réaction activée est la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique (éq. I-4). Elle a lieu au niveau de la sous-couche conductrice, au sein du moule. L'échantillon, ou électrode de travail, constitue la cathode. Afin de maintenir constante la concentration en ions cuivre (II) dans l'électrolyte, une plaque en cuivre massif est plongée dans le bain. Cette contre-électrode est le siège de réactions d'oxydation et constitue l'anode (éq. II-2).

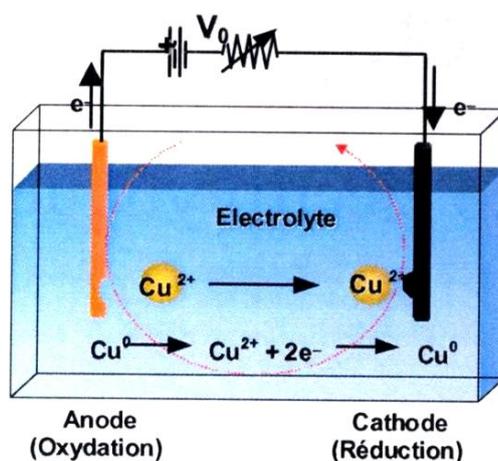


Figure II-5 : principe du dépôt électrolytique de cuivre.

Nous utilisons un électrolyte commercial composé de sulfate de cuivre CuSO_4 et d'acide sulfurique H_2SO_4 . Les cations métalliques se trouvent sous forme hydratés dans cette solution aqueuse. Leur déshydratation intervient sous l'action du champ électrique élevé à proximité de la cathode lorsqu'ils pénètrent dans la double couche d'Helmholtz. Ils s'adsorbent ensuite à la surface de la sous-couche conductrice (on parle alors d'adatom) puis sont incorporés au réseau cristallin. Un additif de type brillanteur ou nivellant, à base de méthanol et d'acide sulfurique, est ajouté au bain afin de favoriser l'obtention de dépôts de faible rugosité.

Les dépôts sont effectués en mode galvanostatique : une densité de courant j est imposée à l'électrode de travail, le potentiel de l'électrode étant libre d'évoluer. D'après les études précédentes réalisées au laboratoire, le meilleur compromis entre l'homogénéité et la rugosité du dépôt correspond à une valeur de j égale à -30 mA/cm^2 . Dans ces conditions, un temps de dépôt de 20 min conduit à une épaisseur de cuivre de 10 à 12 μm . Cette valeur permet d'éviter l'augmentation de la résistance propre de l'antenne par effet de peau (cf. I.A.4.1.).

Notons qu'il convient de prendre quelques précautions avant de réaliser la croissance électrolytique du cuivre. Toutes les zones, à l'exception des motifs et d'une prise de contact sur l'échantillon, doivent être isolées électriquement c'est-à-dire recouvertes de résine. En outre, le moule est soumis à un traitement plasma d'oxygène (Tableau II-3) afin d'augmenter sa mouillabilité et d'assurer une bonne pénétration de la solution à l'intérieur du moule de dimensions micrométriques.

Fréquence du plasma (kHz)	Pression O_2 (mbar)	Temps de traitement (s)	Puissance (W)
40	0,6	12	50

Tableau II-3 : paramètres du traitement plasma pour améliorer la mouillabilité du moule avant dépôt électrolytique.

II.B.4. Gravure de la sous-couche conductrice

II.B.4.1. Gravure humide de la sous-couche de cuivre

Après retrait du moule en résine dans un bain d'acétone (suivi d'un rinçage à l'éthanol et d'un séchage sous flux d'azote), la sous-couche conductrice est gravée entre les pistes afin de les isoler électriquement les unes des autres. Nous avons choisi d'effectuer la gravure en voie humide car il s'agit d'une méthode rapide et facile à mettre en œuvre : le substrat est plongé dans un bain spécifique pendant le temps nécessaire à la gravure. Le bain utilisé est une solution commerciale appelée « Chrome etch n°1 » (MicroChem©), composée à 10,9% de nitrate d'ammonium cérique ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$) et à 4,5% d'acide perchlorique HClO_4 [MIC 09]. Il s'agit d'une gravure chimique isotrope. Or, le cuivre déposé par croissance

électrolytique est moins dense que celui déposé par pulvérisation (respectivement 8,2 et 8,8 g/cm³ [COU 03]) et possède de ce fait une vitesse de gravure plus élevée. Dans le cas des RMLT fabriqués, les dimensions sont suffisamment grandes (largeur et espacement des pistes de 36 à 118 µm, épaisseur 10 µm) pour que leur variation soit négligeable lors de la gravure de la sous-couche. L'échantillon est maintenu verticalement et avec une légère agitation afin de favoriser la gravure simultanée sur les deux faces. L'isolation des pistes indiquant la fin de la gravure est déterminée visuellement puis contrôlée au microscope optique. Le temps nécessaire pour atteindre une gravure totale est de l'ordre de la minute. La sous-couche de cuivre de la première face, ayant été protégée avec de la résine photosensible lors de la croissance électrolytique de la seconde face, présente des traces d'oxydation à sa surface. Ces zones nécessitent parfois un temps de gravure plus long de quelques secondes.

II.B.4.2. Gravure humide de la sous-couche de titane

A l'issue de la gravure de la sous-couche de cuivre, le film de FEP Téflon® présente une légère coloration grisâtre due à la présence de la sous-couche de titane. Après gravure de la sous-couche de titane par immersion dans une solution tampon d'acide fluorhydrique tamponnée et de fluorure d'ammonium (HF,NH₄F) pendant trois minutes, il retrouve sa transparence initiale.

II.B.5. Antennes réalisées sur FEP Téflon® non traité

Lorsqu'aucun traitement n'est appliqué à la surface du film de FEP Téflon® préalablement à sa métallisation, l'adhérence est suffisante pour réaliser les étapes du micromoulage jusqu'à la gravure. C'est lors de cette étape finale qu'elle devient critique. En effet, on observe alors la délamination des pistes (Figure II-6), et ce même lorsque le rinçage et le séchage sont menés avec précaution.

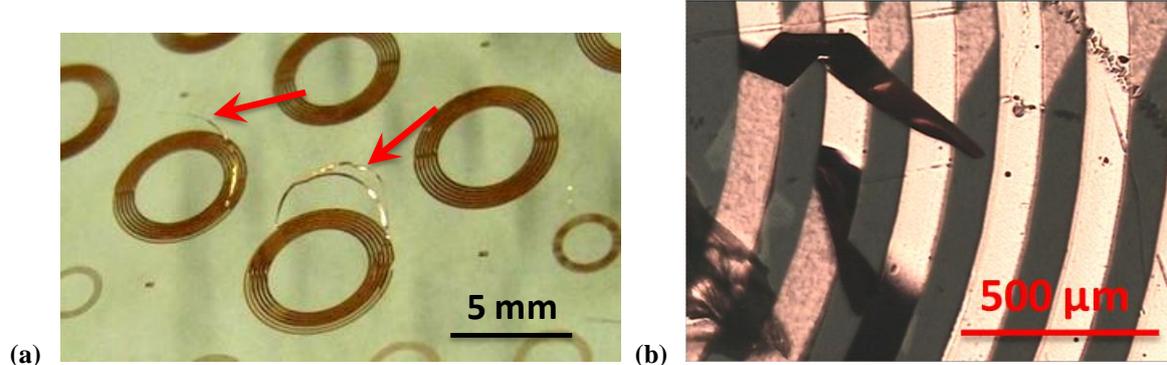


Figure II-6 : délamination des pistes de cuivre réalisées sur FEP Téflon® sans prétraitement
(a) photographie et (b) détail au microscope optique.

Ainsi, il est nécessaire d'améliorer l'adhérence de la sous-couche conductrice à la surface du FEP Téflon® afin de garantir la fiabilité mécanique des dispositifs fabriqués et permettre leur manipulation.

II. C. Amélioration de l'adhérence des couches minces métalliques à la surface du FEP Téflon® par traitements plasmas

II.C.1. Techniques d'amélioration de l'adhérence sur les polymères fluorocarbonés

Diverses techniques ont été rapportées dans la littérature en vue d'améliorer l'adhérence de couches minces métalliques, ou polymères, à la surface de différentes variétés de Téflon® [SIP 89][SAC 94][KIM 00]. L'objectif est de modifier l'extrême surface afin d'y introduire des groupements chimiques susceptibles de réagir avec le matériau déposé. Cela nécessite une énergie suffisante pour rompre les liaisons C-F au sein du polymère. De telles modifications peuvent être obtenues par une attaque chimique en phase liquide, utilisant généralement des dérivés alcalins tels que le naphthalène de sodium ou le magnésium en présence d'ammoniaque [RYE 92][HUA 93][BOI 99][LIN 00]. Cependant, cela implique la mise en œuvre de solutions agressives et dangereuses qui peuvent altérer les propriétés du polymère et induire des contaminations particulièrement indésirables pour la fabrication de dispositifs implantables.

Les autres techniques reposent sur l'utilisation de procédés en voie sèche. Elles comprennent l'irradiation par faisceau d'ions [WAN 95][KOH 98] [PER 02][LEE 04], ou par laser [JIA 94][LAT 95][KIM 03], par rayons X [SHI 94][PER 02] ou UV [CHE 03][DAS 06], le greffage par copolymérisation [WU 99][OKU 10] ainsi que les plasmas froids. Ces derniers permettent la mise en œuvre d'une grande variété de gaz pour moduler la chimie de surface sur de grandes surfaces.

Rappelons qu'un plasma est créé par l'excitation d'une molécule ou d'un atome de gaz par un électron libre accéléré par une différence de potentiel croissante entre deux électrodes placées dans un réacteur en phase gazeuse à une pression donnée. La surface du polymère est alors modifiée par les différentes espèces réactives présentes au sein du plasma : ions excités à différents états (électroniques, vibrationnels ou rotationnels), espèces métastables et espèces radicalaires. De plus, la surface peut être également modifiée par le rayonnement UV émis par

la décharge électroluminescente. Les plasmas froids de gaz non polymérisables peuvent exercer les actions suivantes sur le polymère traité [SAC 94] :

- un nettoyage de la surface (retrait des contaminants organiques) ;
- une ablation des espèces peu liées présentes en surface, conduisant à une augmentation de la rugosité et donc de la surface de contact ;
- une réticulation conduisant à une amélioration des propriétés mécaniques dans le cas des gaz nobles comme l'hélium ou l'argon (procédé CASING ou « Cross Linking via Activated Species of Inert Gas » [SCH 67]) ;
- et enfin, une modification de la composition chimique non seulement par les espèces présentes dans le plasma mais également par des réactions subséquentes lors de l'exposition à l'atmosphère.

De nombreux gaz et mélanges de gaz ont été testés sur différents polymères fluorés dont les structures chimiques sont détaillées dans l'Annexe A. Une liste non exhaustive de ces traitements est donnée dans le Tableau II-4.

Auteurs, année [Référence]	Gaz et mélanges utilisés	Polymère traité
Vance, 1971 [VAN 71]	Air, Ar, CO ₂ , N ₂ , O ₂ , SF ₆	FEP
Haag <i>et al.</i> , 1988 [HAA 88]	Ar/ O ₂ , CF ₄ /O ₂	PTFE
Egitto <i>et al.</i> , 1990 [EGI 90]	He	PTFE
Youxian <i>et al.</i> , 1991 [YOU 91]	Air, Ar, H ₂ O, O ₂	PTFE
Chatelier <i>et al.</i> , 1995 [CHA 95]	Air, NH ₃	FEP
Shi <i>et al.</i> , 1995 [SHI 95]	H ₂ , He, N ₂ , O ₂ N ₂ /H ₂ , O ₂ /H ₂ , He + N ₂ /H ₂	PFA
Badey <i>et al.</i> , 1996 [BAD 96]	H ₂ , NH ₃	PTFE
Chen <i>et al.</i> , 1997 [CHE 97]	Ar, CH ₄ , H ₂ , He, NH ₃ , O ₂	PTFE
Tatoulian <i>et al.</i> , 2000 [TAT 00]	NH ₃ , N ₂ , N ₂ /H ₂	PVDF
Park <i>et al.</i> , 2001 [PAR 01]	Ar, H ₂ , N ₂ , O ₂	FEP
Tanaka <i>et al.</i> , 2000 [TAN 01]	He, Ar/He, He/N ₂ , He/O ₂	FEP, PFA, PVF
Chen <i>et al.</i> , 2002 [CHE 02]	H ₂ , He, O ₂ , He/O ₂	PTFE
Inagaki <i>et al.</i> , 2002 [INA 02]	Ar, H ₂ , He, O ₂	PFA
König <i>et al.</i> , 2002 [KON 02]	CO ₂ , H ₂ O, H ₂ /H ₂ O	PTFE
Xu <i>et al.</i> , 2002 [XU 02]	H ₂ O/Ar	PTFE
Inagaki, 2003 [INA 03]	Air, Ar, H ₂ , O ₂	ETFE
Sarra-Bournet <i>et al.</i> , 2006 [SAR 06]	N ₂ /H ₂ , NH ₃ /N ₂	PTFE, PVDF

Tableau II-4 : revue de la littérature des gaz utilisés pour le traitement plasma de polymères fluorés en vue d'améliorer l'adhérence à leur surface.

Parmi tous ces gaz, le mélange N₂/H₂ s’est révélé particulièrement efficace pour augmenter la mouillabilité des films polymères [SHI 95][TAT 00][SAR 06]. Les traitements dans cette atmosphère combinent une défluoration de la surface et un greffage de fonction amines -NH₂, hydrophiles. Ils conduisent ainsi à une amélioration de l’adhérence des métaux à la surface du polymère et peuvent également être utilisés pour le greffage ultérieur de molécules en vue d’améliorer la biocompatibilité. Nous avons retenu le traitement plasma en atmosphère N₂/H₂ pour améliorer l’adhérence de la bicouche métallique sur le FEP Téflon®.

II.C.2. Réacteur plasma basse pression pour le traitement des films de FEP Téflon®

Les traitements plasmas froids hors équilibre thermodynamique sont mis en œuvre dans un réacteur basse pression en configuration d’électrodes asymétrique (Figure II-7), développé au Laboratoire du Génie des procédés plasmas et traitements de surface (LGPPTS) de Chimie ParisTech [TAT 00]. Il se constitue d’une contre-électrode cylindrique rotative (1) et d’une électrode creuse haute tension (2), espacées de 8 mm. Le cylindre, de longueur 22 cm et de diamètre 7 cm, fait office de support pour les échantillons et est relié à la masse. Il est recouvert d’un film de polyéthylène lors du traitement afin d’éviter la formation d’arcs électriques. Le système de pompage comprend une pompe turbo-moléculaire (3) et une pompe mécanique (4). Dans notre cas, la pression résiduelle est de 3.10⁻² mbar. Après introduction des gaz (5) et ajustement de la pression de travail via une pompe chimique, l’application d’une décharge permet de générer le plasma entre les deux électrodes (6). La largeur du faisceau plasma est estimée à 5 mm soit 1/44 de la circonférence du support cylindrique. Ainsi, le temps t_{exp} nécessaire pour mener l’expérience est 44 fois supérieur au temps t_{réel} pendant lequel l’échantillon est réellement traité (éq. II-3).

$$t_{\text{exp}} = 44 t_{\text{réel}} \quad \text{éq. II-3}$$

Les paramètres du traitement plasma N₂/H₂ mis en œuvre – pression, temps de traitement, puissance – sont indiqués dans le Tableau II-5. Les proportions en volume des gaz sont de 1 : 3, afin de recréer l’atmosphère issue de la décomposition de l’ammoniac.

Atmosphère %v/%v	Fréquence du plasma (kHz)	Pression (mbar)	Temps de traitement t _{réel} (s)	Durée de l’expérience t _{exp} (s)	Puissance (W)
N ₂ /H ₂ 25/75	70	0,600	5	220	2

Tableau II-5 : paramètres du traitement plasma N₂/H₂ mis en œuvre sur FEP Téflon®.

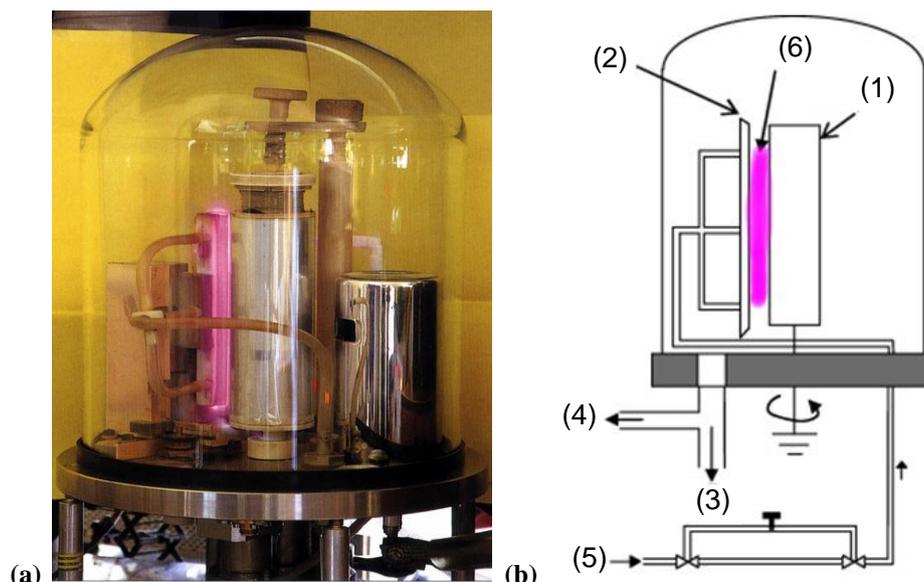


Figure II-7 : (a) photographie et (b) schéma du réacteur plasma à basse pression utilisé.

Dans un premier temps, nous avons évalué l'efficacité de ces traitements plasmas en caractérisant la mouillabilité des films traités et la force d'arrachement de couches minces métalliques déposées à leur surface, grâce à un système de pull-test. Nous avons ensuite procédé à l'analyse de la topographie et de la composition chimique afin d'expliquer les phénomènes observés.

II.C.3. Caractérisation physico-chimique des surface traitées par plasma

Les principes des techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique des surfaces de FEP Téflon® traitées par plasma, à l'exception du système de pull-test, sont rappelés dans l'Annexe B.

II.C.3.1. Mesure de la mouillabilité de la surface

Nous avons étudié l'évolution de l'angle de contact à l'eau sur FEP Téflon® en fonction du temps de traitement plasma N_2/H_2 appliqué (Figure II-9). L'angle de contact mesuré à la surface d'un film de FEP Téflon® non traité est de $108 \pm 2^\circ$ (Figure II-8(a)). Après traitement dans une atmosphère N_2/H_2 pendant 5 s, l'angle de contact à la surface d'un film de FEP Téflon® est de $64 \pm 2^\circ$ (Figure II-8(b)). La forte augmentation de la mouillabilité témoigne de l'efficacité du traitement employé. La sous-couche conductrice que nous allons déposer en vue de la croissance électrolytique devrait être plus adhérente sur la surface du polymère ainsi traitée et donc conduire à des antennes mécaniquement fiables à l'issue du procédé de micromoulage.

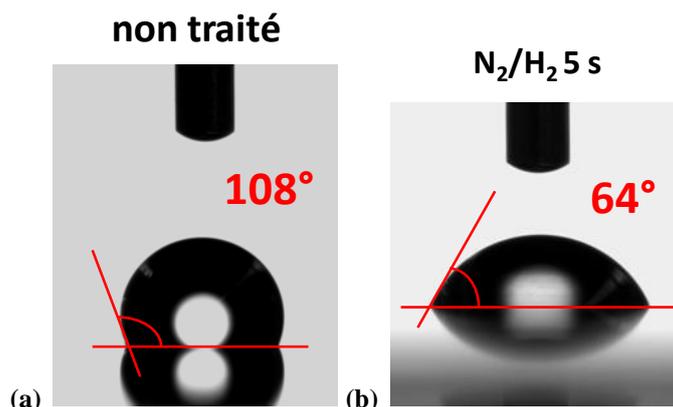


Figure II-8 : angle de contact à l'eau à la surface de films de FEP Téflon® (a) non traité et (b) traité par plasma N₂/H₂ pendant 5 s.

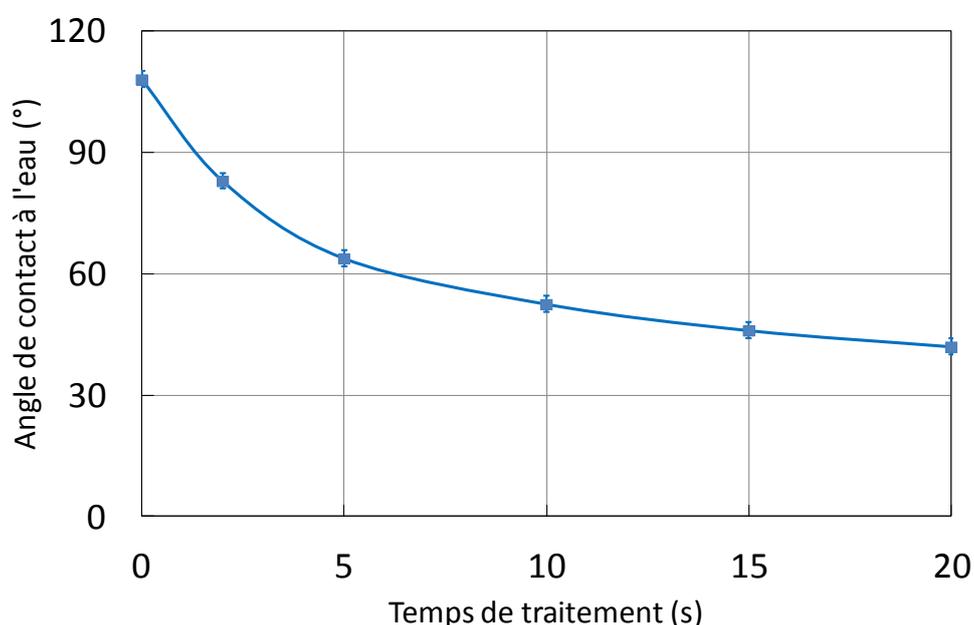


Figure II-9 : évolution de l'angle de contact à l'eau et de la force d'arrachement à l'interface métal/FEP Téflon® en fonction du temps de traitement N₂/H₂.

La mise en œuvre des mêmes paramètres pour un traitement dans une atmosphère d'hydrogène seul conduit à une diminution de l'angle de contact jusqu'à une valeur de $89 \pm 2^\circ$, attribuée à la défluoruration de la surface du polymère. Ce résultat met en évidence le rôle essentiel de l'azote dans l'efficacité du traitement N₂/H₂ qui permet un greffage de fonctions amines via la présence des espèces excitées NH[•] et N₂⁺ [TAT 00][SAR 09].

Plus le temps de traitement est long, plus l'angle de contact diminue – jusqu'à $42 \pm 2^\circ$ pour une durée de 20 s – et donc plus la mouillabilité de la surface augmente. Ce phénomène s'atténue aux temps de traitement les plus longs en raison de la compétition entre les réactions de greffage et d'ablation. Notons toutefois qu'un temps de traitement très long, bien qu'il conduise à une surface hydrophile, n'est pas forcément approprié à une bonne adhérence car il

peut être à l'origine d'une dégradation de la surface du polymère [TAT 96]. C'est pourquoi des mesures d'adhérence ont été réalisées en complément des mesures d'angles de contact.

II.C.3.2. Mesures d'adhérence métal/FEP Téflon®

Un système de test en traction ou « pull-test », similaire à ceux rapportés par Neubauer *et al.* et Jeon *et al.*, a été utilisé pour mesurer l'adhérence des couches métalliques à la surface du FEP Téflon® [NEU 03][JEO 08]. Le principe de base de ce test consiste à appliquer une contrainte normale à l'échantillon pour séparer la couche métallique du substrat. Pour cela, le film polymère a d'abord été collé en face arrière sur un support en laiton. Une tige métallique avec un plot de diamètre 4 mm à chaque extrémité a ensuite été collée de manière perpendiculaire et centrée sur la surface à caractériser. Notons qu'il est essentiel que la tige soit parfaitement perpendiculaire à la surface de l'échantillon afin d'appliquer la contrainte uniquement en traction [VAL 05]. Un support a donc été développé à cet effet. Il convient de procéder au collage avec précaution afin d'éviter toute contamination de l'interface, notamment par le solvant présent dans la colle [MIT 76]. Afin d'assurer un durcissement reproductible de la colle époxy, les échantillons ont placés été dans une étuve à 60°C pendant 1 h puis laissés refroidir jusqu'à température ambiante. Le montage expérimental est présenté Figure II-10. Après la préparation décrite ci-dessus, l'échantillon a été fixé mécaniquement dans le système de pull-test et la force de traction est appliquée progressivement par pompage sur la membrane. La tension détectée par le capteur de force est amplifiée et mesurée avec un multimètre numérique. Grâce à l'étalonnage du système pour chaque gamme d'amplification, il est possible de déduire la force d'arrachement du métal à partir de la variation maximale de la tension (ΔV_{\max}) mesurée au point de rupture. Un exemple de courbe caractéristique est présenté Figure II-11.

Les premiers essais et la calibration ont été réalisés par Anne Rubin au cours de son post doctorat.

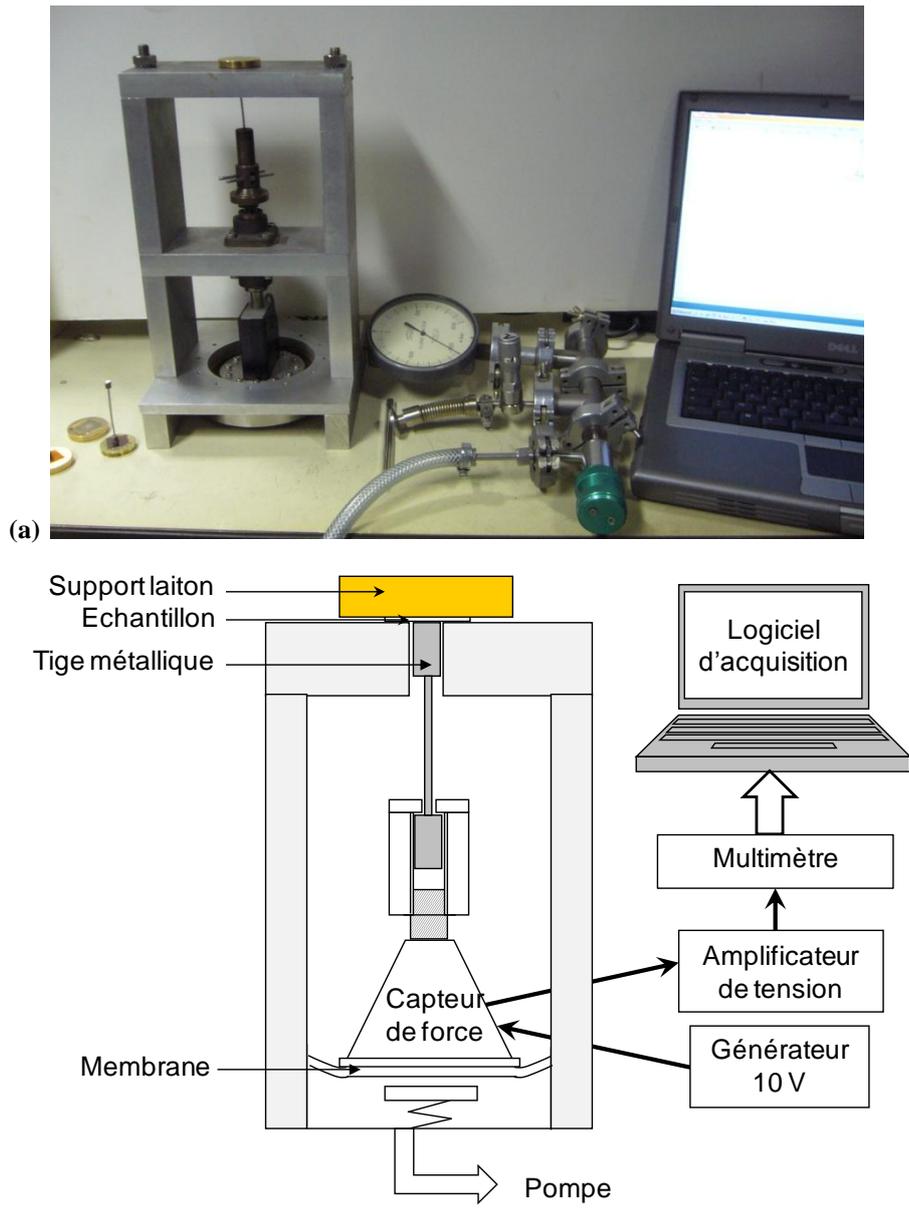


Figure II-10 : (a) photographie et (b) schéma système de pull-test utilisé pour les mesures d'adhérence.

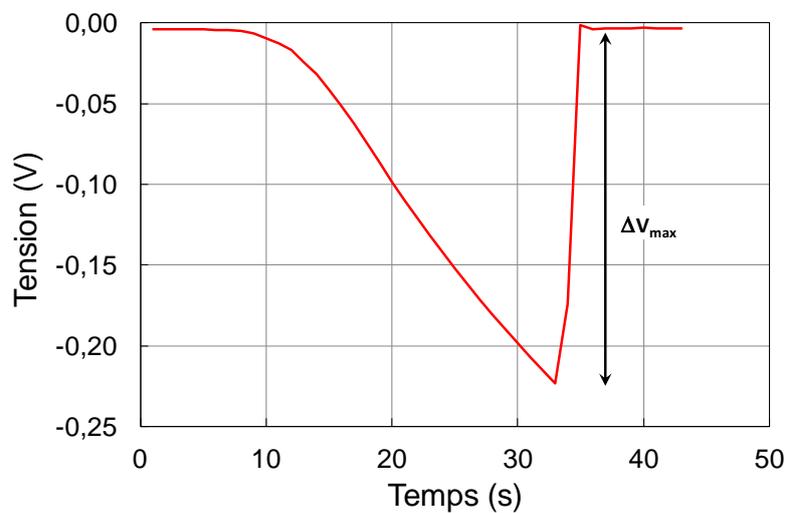


Figure II-11 : courbe d'acquisition obtenue à l'aide du système de pull-test.

Des films de FEP Téflon® de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ont été soumis à différents temps de traitement plasma N_2/H_2 puis métallisés après 3 h de conditionnement sous vide. Une étude de l'influence du temps de vieillissement et du milieu de conditionnement sur la mouillabilité et l'adhérence des films sera présentée en II. E. L'adhérence de la couche métallique à la surface des films, en fonction du temps de traitement, a ensuite été caractérisée grâce au système de pull-test. Les forces sont calculées par unité de surface avec $S = 12,56 \text{ mm}^2$. Afin de permettre une meilleure confrontation avec les valeurs d'angle de contact correspondantes, elles sont toutes deux représentées sur la Figure II-12.

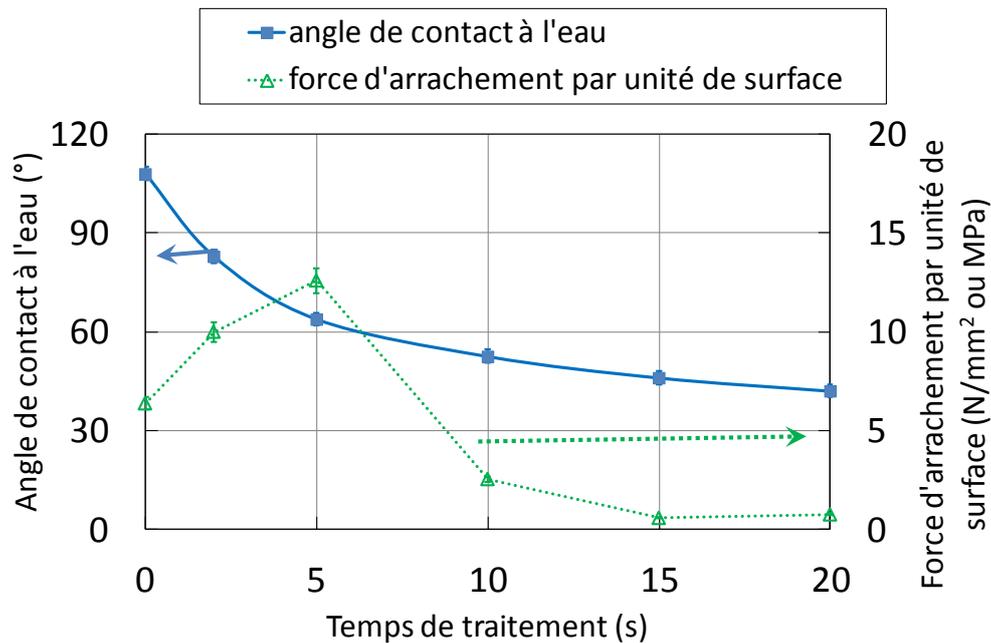


Figure II-12 : évolution de la force d'arrachement à l'interface métal/FEP Téflon® en fonction du temps de traitement N_2/H_2 , comparée à l'évolution de l'angle de contact à l'eau.

Les temps de traitement les plus courts (jusqu'à 5 s) permettent d'améliorer l'adhérence de la couche métallique à la surface du FEP Téflon®, jusqu'à un facteur 2 par rapport à un film non traité. Cette observation est cohérente avec l'amélioration de la mouillabilité et dans ces conditions, la théorie du mouillage semble être vérifiée. Ensuite, après 5 s de traitement, on observe une forte diminution de l'adhérence qui devient plus faible que pour un film non traité. Ces résultats mettent en évidence un processus de dégradation à l'extrême surface, lié à un surtraitement qui conduit à une fragmentation importante des chaînes du polymère et à la formation de courtes chaînes. Pour la mise en œuvre du procédé de fabrication des micro-antennes sur FEP Téflon®, nous avons choisi une durée de traitement N_2/H_2 de 5 s, conduisant à la force d'arrachement la plus élevée ($12,6 \text{ N/mm}^2$) et à une surface hydrophile (angle de contact de $64 \pm 2^\circ$), stable du point de vue de ses propriétés mécaniques.

II.C.3.3. Mesure de la rugosité de surface par AFM

Dans ces conditions, la topographie et la rugosité de surface des échantillons ont ensuite été caractérisées par Microscopie à Force Atomique (AFM) sur des zones de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. La rugosité RMS est un paramètre statistique de description de la surface qui représente les variations des hauteurs de la surface autour de la moyenne des hauteurs. Ainsi, l'analyse d'une petite surface permet d'estimer la valeur de ce paramètre. La topographie et la valeur de la RMS d'un film traité sont comparées à celles d'un film non traité Figure II-13.

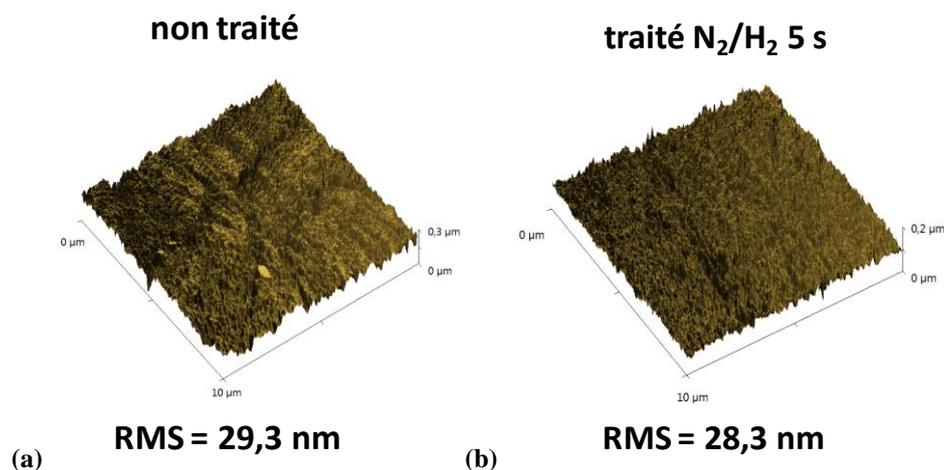


Figure II-13 : topographie et rugosité de surface de films de FEP Téflon® (a) non traité et (b) traité par plasma N_2/H_2 pendant 5 s.

Tout d'abord, on constate que l'échantillon de FEP Téflon® non traité possède une rugosité RMS microscopique assez faible, d'environ 30 nm. La surface présente des stries régulières, probablement dues au procédé de fabrication du film (laminage). Les mesures réalisées sur différentes zones de deux échantillons témoins ont démontré une bonne reproductibilité.

Le film soumis au traitement plasma N_2/H_2 présente une rugosité RMS quasi identique à celle du film non traité et leurs topographies de surface sont similaires. Ce résultat s'est avéré reproductible d'une série d'échantillons traités à une autre. Ainsi, le traitement plasma N_2/H_2 n'induit de modifications physiques de la surface du FEP Téflon®. L'amélioration de l'adhérence ne peut donc pas s'expliquer par un meilleur ancrage mécanique sur une surface plus rugueuse. D'autres facteurs explicatifs comme la composition chimique doivent être considérés.

II.C.3.4. Analyse de la composition chimique par XPS

Nous avons analysé par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) la composition chimique à l'extrême surface de films de FEP Téflon® de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ traités par plasma N_2/H_2 pendant

5 s. Afin d'établir une corrélation entre les propriétés de mouillabilité, d'adhérence de la surface et la composition chimique, nous avons également mis en œuvre deux autres temps de traitement N_2/H_2 : 2 et 10 s. Enfin, un film non traité a été également analysé à titre de référence. Les mesures XPS ont été réalisées au Laboratoire de Biomatériaux et Bioingénierie (LBB) de l'Université Laval à Québec, sous la direction de Diego Mantovani. Cela implique un délai de plusieurs jours voire semaines entre le traitement et l'analyse. Il s'agit d'une technique d'analyse permettant d'analyser la composition atomique à la surface de l'échantillon jusqu'à une profondeur de 10 nm, bien supérieure à l'échelle à laquelle se réorganisent les chaînes superficielles.

La Figure II-14 compare le spectre de survol d'un film de FEP Téflon® traité par plasma N_2/H_2 pendant 5 s à celui d'un film non traité. Leur composition élémentaire est indiquée dans le Tableau II-6. Le film non traité ne comporte que des pics caractéristiques du carbone et du fluor, C1s et F1s respectivement vers 285 et 686 eV. Le ratio F/C vaut 1,62, ce qui est relativement proche du ratio théorique de 2 pour le FEP Téflon® (Figure I-25(a)). En outre, la très faible teneur du film en oxygène confirme sa pureté.

Pour un traitement plasma N_2/H_2 pendant 5 s, on observe une forte diminution de la teneur en fluor, avec un ratio F/C divisé par un facteur 3, mettant en évidence le processus de défluoration lié aux espèces hydrogénées du plasma. De plus, on observe une augmentation de la teneur en carbone et l'apparition de pics caractéristiques de l'oxygène et de l'azote, respectivement vers 532 et 398 eV. L'incorporation d'azote dans la surface du polymère correspond au greffage des fonctions amines lors du traitement tandis que l'incorporation d'oxygène peut s'expliquer par la présence d'air résiduel au sein du réacteur et par des réactions de post-oxydation survenant lors de la remise à l'air de l'échantillon. La défluoration combinée à la création de fonctions oxygénées et azotées conduit à une diminution importante de l'angle de contact. Ces effets sont d'autant plus prononcés que le traitement est long, comme l'indique la composition élémentaire des échantillons traités pendant 2 et 10 s (Tableau II-6). Toutefois, les différences observées entre 2 et 5 s sont plus importantes que celles observées entre 5 et 10 s, ce qui semble indiquer que les modifications majeures de la composition chimique de la surface ont lieu dans les premières secondes. Au-delà de 5 s, seules de faibles modifications chimiques apparaissent et on peut supposer que le traitement a d'autres effets sur la surface, potentiellement à l'origine de la dégradation de l'adhérence mise en évidence par les mesures de pull-test. Enfin, des traces de silicium ont été détectées pour les échantillons traités 5 et 10 s. Elles proviennent probablement d'une contamination de l'environnement salle blanche où ce matériau est très présent.

Traitement plasma	Temps de traitement (s)	Composition atomique (%)					Ratio F/C	Angle de contact à l'eau
		C	F	O	N	Si		
aucun	-	38,2	61,7	0,1	0,0	0,0	1,62	107,9 ± 2°
N ₂ /H ₂ : 25/75	2	44,8	50,9	2,6	1,7	0,0	1,14	82,9 ± 2°
	5	50,6	27,7	8,9	6,0	0,8	0,55	63,8 ± 2°
	10	58,6	21,3	10,5	8,2	0,8	0,37	52,5 ± 2°

Tableau II-6 : composition atomique de l'extrême surface et angle de contact à l'eau des films de FEP Téflon® soumis à différents temps de traitement.

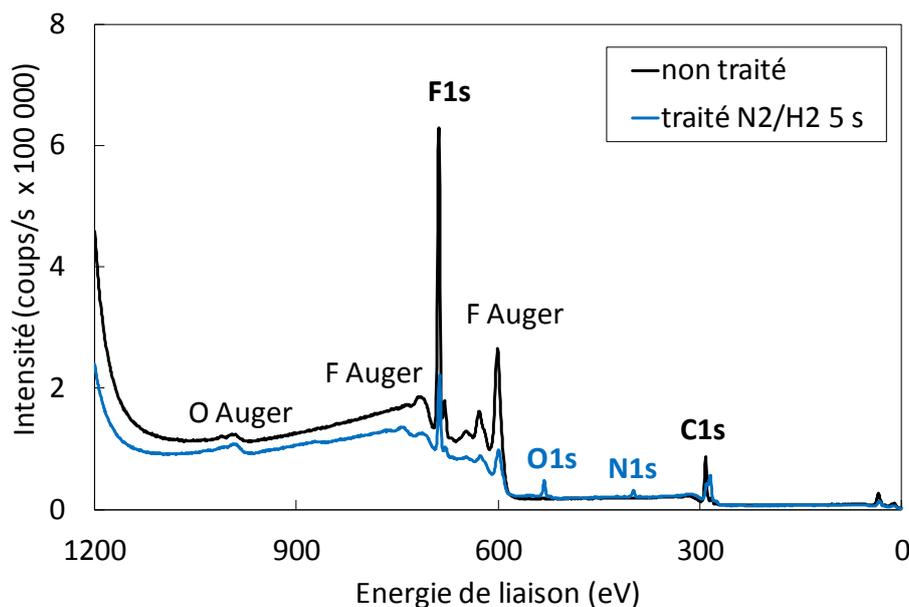


Figure II-14 : spectres de survol XPS de films de FEP Téflon® non traité et traité par plasma N₂/H₂ 5 s.

On remarque sur la Figure II-14 que le pic du carbone est plus large et décalé vers les basses énergies pour le film traité par rapport à celui du film non traité. Des spectres haute résolution de la gamme d'énergie 285-300 eV sont présentés Figure II-15. Nous décrivons ici de manière succincte la méthode d'analyse employée. Lors de la mesure XPS, des électrons sont éjectés du matériau isolant, entraînant l'apparition d'un potentiel positif. Cet effet de charge ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. Au niveau du spectre, il se traduit par un décalage en énergie d'une même quantité, de tous les pics. Une correction doit donc être appliquée sur les spectres bruts. Pour cela, nous avons identifié le pic observé pour le film de FEP Téflon® non traité. D'après le fournisseur, le copolymère est composé à 85% de tétrafluoroéthylène et à 15% d'hexafluoropropylène. Ainsi, le maximum du pic correspond à l'énergie de liaison C-F dans un groupement CF₂ et est fixé comme référence à sa valeur théorique de 292,0 eV. La déconvolution des pics est ensuite réalisée grâce au logiciel XPS PEAK41, en fixant les écarts en énergie entre les différentes liaisons par rapport au pic de référence. Rappelons qu'il est impossible de distinguer par XPS les liaisons C-H des

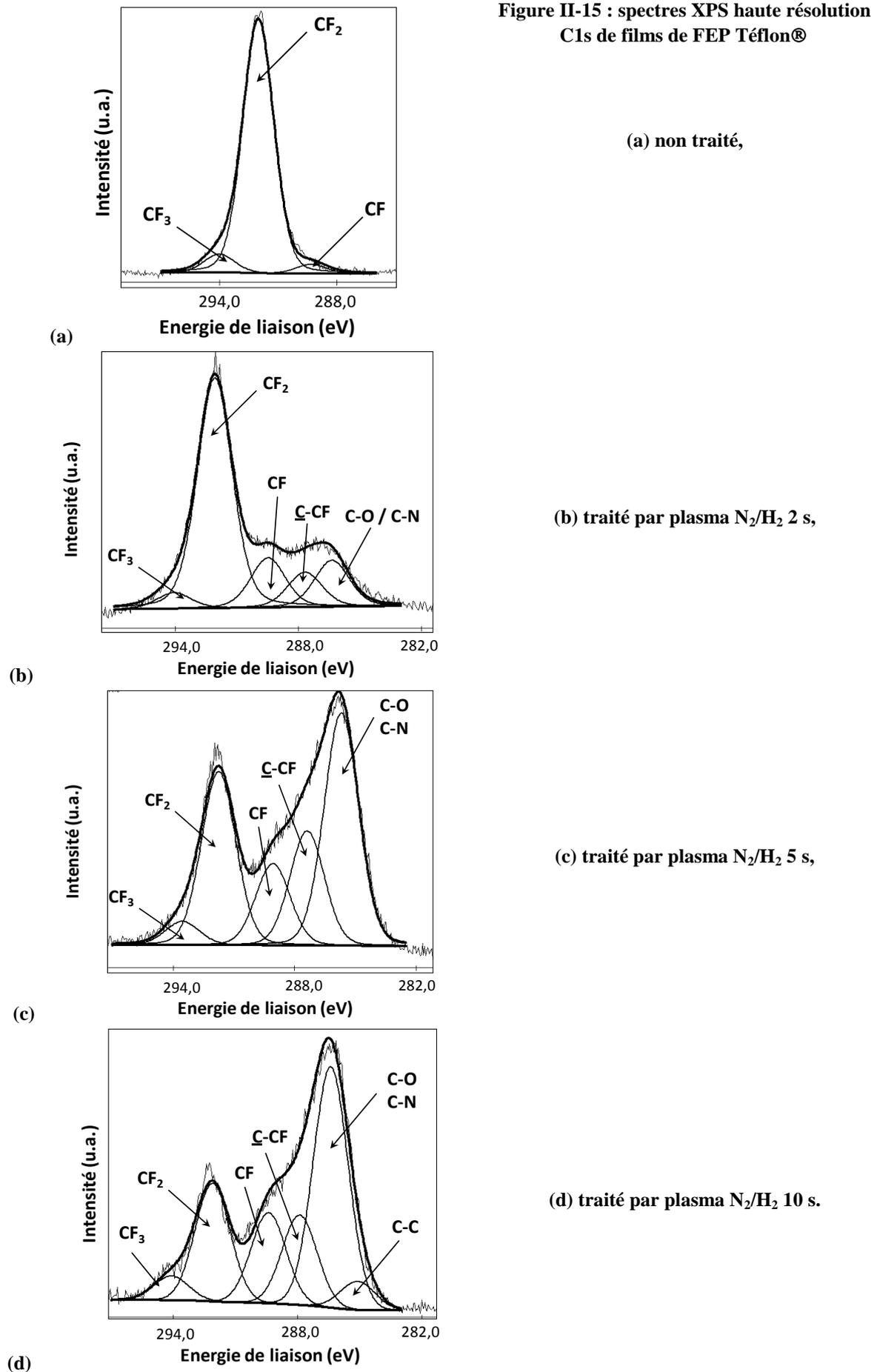
liaisons C-C. Aussi, pour l'analyse, nous avons fait l'approximation que les carbones possèdent tous le même état d'hybridation sp^3 (simples liaisons). Une même largeur de pic à mi-hauteur (Full Width at Half-Maximum ou FWHM), comprise entre 1,8 et 2,1 eV, est imposée afin de réaliser une étude quantitative. Le pourcentage de chaque composante chimique est calculé en effectuant le rapport entre l'aire du pic correspondant à la liaison considérée et la somme des aires de tous les pics. Les résultats ainsi obtenus sont synthétisés dans le Tableau II-7.

Traitement plasma	Temps de traitement (s)	% CF ₃ 294,0 eV	% CF ₂ 292,0 eV	% CF 289,3 eV	% C-CF 287,3 eV	% C-O/C-N 286,3 eV	% C-C 285,0 eV
aucun	-	7	90	3	0	0	0
N ₂ /H ₂ : 75/25	2	5	61	13	9	12	0
	5	4	28	13	18	37	0
	10	4	20	15	15	41	5

Tableau II-7 : espèces chimiques présentes à l'extrême surface des films de FEP Téflon® traités N₂/H₂ d'après l'analyse des spectres haute résolution C1s.

Les pourcentages des différents types de liaisons déterminés par XPS pour le film de FEP Téflon® non traité sont cohérents avec la composition théorique de ce copolymère non traité soit 90% de groupements CF₂, 5% de groupements CF₃ et 5% de groupements CF.

Pour les films traités par plasma N₂/H₂, on observe une légère diminution des groupements CF₃ et une forte diminution des groupements CF₂ au profit des CF et des C-CF, correspondant au phénomène de défluoration. On remarque également l'apparition de liaisons C-N et/ou C-O résultant du greffage des fonctions amines et d'une oxydation de la surface intervenant probablement après le traitement. Comme nous l'avons observé sur les spectres de survol, ces variations sont d'autant plus importantes que le temps de traitement est long. D'autres phénomènes apparaissent ensuite, comme la réticulation générant des liaisons C-C.



II.C.3.5. Conclusion sur les effets du traitement plasma N₂/H₂ sur le FEP Téflon®

Le traitement plasma N₂/H₂ s'est avéré très efficace pour améliorer la mouillabilité ainsi que l'adhérence polymère/métal pour des temps de traitement de 5 s maximum (Tableau II-8). Des caractérisations de la surface par AFM et XPS nous ont permis de conclure que l'amélioration constatée est uniquement due aux modifications de la composition chimique induites par les espèces réactives au sein du plasma (défluoration, greffage de fonctions amines) et par l'exposition atmosphérique après le traitement (oxydation). Pour des temps de traitement supérieurs à 5 s, bien que la mouillabilité continue d'augmenter, une dégradation de l'adhérence polymère/métal est observée. Nous avons attribué ce phénomène à une dégradation physique de la surface due à un surtraitement. Des caractérisations supplémentaires seraient souhaitables afin de vérifier cette hypothèse : analyse de la topographie et de la rugosité de surface par AFM, mesures d'angle de contact après lavage de la surface traitée avec de l'éthanol afin de solubiliser les éventuels fragments.

Propriétés de surface du FEP Téflon® (Technique de caractérisation)	Traitement plasma N ₂ /H ₂ : 25/75, 5 s
Mouillabilité (mesure d'angle de contact)	Forte amélioration Angle de contact 108 ± 2° → 64 ± 2°
Adhérence polymère/métal (pull-test)	Amélioration d'un facteur 2 de la force d'arrachement par unité de surface 6,37 → 12,58 N/mm ² ou MPa
Rugosité (AFM)	Pas d'effet significatif RMS 29,3 → 28,3 nm
Composition chimique (XPS)	Forte diminution du ratio F/C → défluoration Incorporation d'azote et d'oxygène → greffage de fonctions amines, oxydation

Tableau II-8 : effets d'un traitement plasma N₂/H₂ d'une durée de 5 s sur les propriétés physico-chimiques de la surface du FEP Téflon®.

II.C.4. Antennes réalisées sur FEP Téflon® traité par plasma

La mise en œuvre d'un prétraitement par plasma froid N₂/H₂ pendant 5 s nous a permis de réaliser des antennes présentant une bonne adhérence même après la gravure de la sous-couche conductrice, sur substrat de FEP Téflon®. La Figure II-16(a) présente un lot d'antennes de géométries A et B de 5 à 6 mm de diamètre. Le détail des pistes au microscope optique (Figure II-16(b)) ne montre pas de décollement, contrairement à la Figure II-6 où le

film n'avait pas été traité. On peut également noter le bon alignement entre les pistes de cuivre de la face supérieure et celles de la face inférieure, visible par transparence au travers du polymère. Enfin, les pistes possèdent une faible rugosité, obtenue grâce à une densité de courant optimale et l'ajout d'un additif lors de la croissance électrolytique.

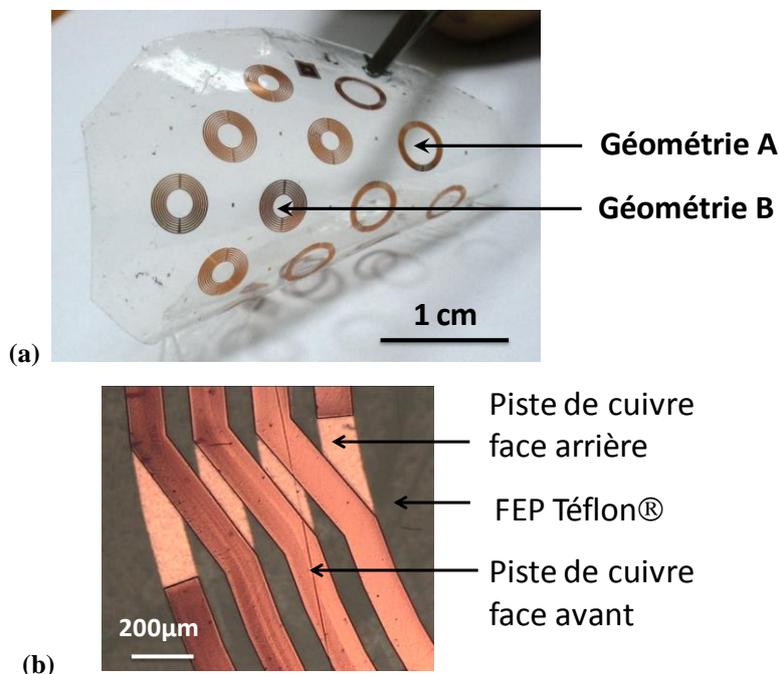


Figure II-16 : antennes réalisées sur substrat de FEP Téflon® traité par plasma
(a) photographie et (b) détail des pistes au microscope optique.

La qualité des dispositifs fabriqués doit être validée par leur caractérisation électromagnétique.

II. D. Caractérisation électromagnétique des antennes réalisées sur FEP Téflon®

Les antennes fabriquées sur FEP Téflon® grâce au procédé décrit ci-dessus sont caractérisées grâce à la méthode simple boucle décrite dans l'Annexe C. Les fréquences expérimentales sont comparées aux fréquences attendues pour lesquelles les antennes ont été dimensionnées sur la Figure II-17.

Un bon accord est constaté entre les fréquences mesurées expérimentalement et celles prévues lors du dimensionnement. Cela est rendu possible par un alignement précis des pistes conductrices de part et d'autre du substrat. La déviation au modèle de f_0 dans les différentes gammes est de 3 à 4%, selon les géométries.

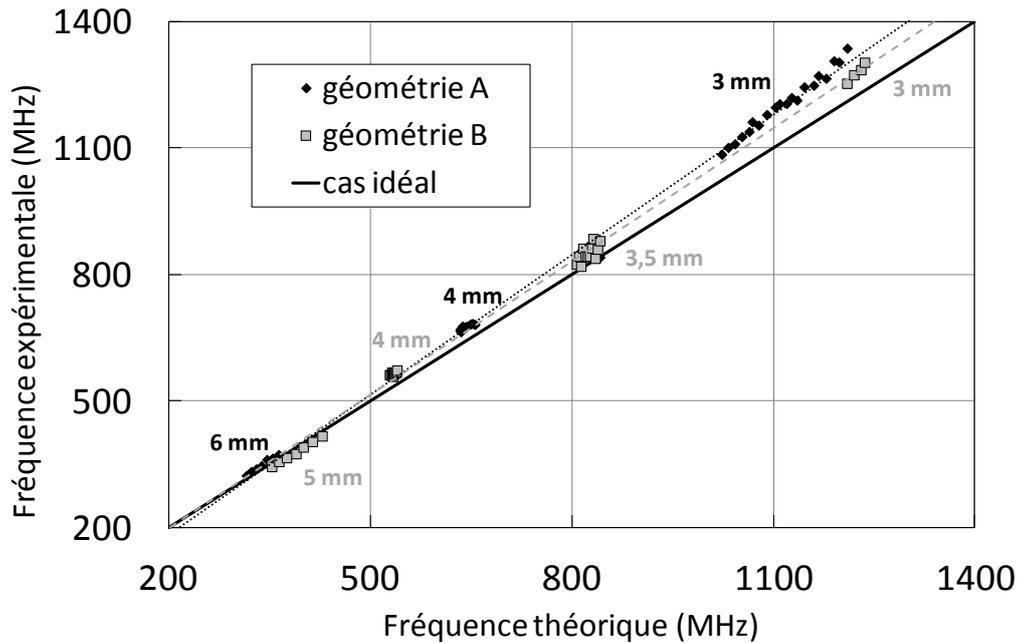


Figure II-17 : comparaison entre les fréquences expérimentales et les fréquences théoriques des antennes sur FEP Téflon®.

Les facteurs de qualité mesurés à vide varient de 100 à 120 quelle que soit la fréquence, et sont similaires pour les deux géométries. Ces valeurs élevées sont obtenues grâce à la faible tangente de perte du substrat FEP Téflon®. Un gain d'environ un facteur 2 est réalisé par rapport à des antennes de mêmes dimensions réalisées sur un film de Kapton® au sein duquel les pertes diélectriques sont plus élevées. Il nous est difficile de prédire le facteur de qualité attendu. Dans le cas d'antennes classiques, les variations de Q sont linéaires avec celles de L . Dans notre cas, les capacités sont distribuées et les variations sont loin d'être simples.

II. E. Etude de l'influence des conditions de stockage sur le vieillissement des surfaces traitées

Les traitements plasmas des films de FEP Téflon® sont mis en œuvre au LGPPTS de Chimie ParisTech tandis que leur métallisation est réalisée dans un bâti de pulvérisation cathodique situé à la CTU MINERVE. Cela implique une durée incompressible de vieillissement des modifications de surface d'environ 3 h. Cette contrainte logistique nous a poussé à étudier l'évolution des surfaces, en termes de mouillabilité et d'adhérence, pour différentes conditions de stockage des échantillons : dans l'air, dans l'eau déionisée et sous vide (< 1 mbar). A titre comparatif, l'étude est également menée en parallèle sur le Kapton®. Le traitement le plus classiquement utilisé pour promouvoir l'adhérence de couches minces

métalliques à la surface du Kapton® est un plasma d’oxygène [EGI 93]. Les paramètres du traitement que nous utilisons couramment au laboratoire sont précisés dans le Tableau II-9.

Fréquence du plasma (kHz)	Pression O ₂ (mbar)	Temps de traitement (s)	Puissance (W)
40	0,6	90	120

Tableau II-9 : paramètres pour le prétraitement du Kapton® avant métallisation.

II.E.1. Influence sur la mouillabilité de surface

II.E.1.1. Cas du Kapton®

L’angle de contact à l’eau à la surface d’un film de Kapton® non traité est de $72 \pm 2^\circ$, ce qui correspond à une surface relativement hydrophile (Figure II-18(a)). L’angle de contact mesuré immédiatement après que le film soit soumis au traitement plasma d’oxygène est de $10 \pm 2^\circ$ (Figure II-18(b)). Une telle surface hydrophile est favorable à une bonne adhérence de la couche mince métallique qui y sera déposée.

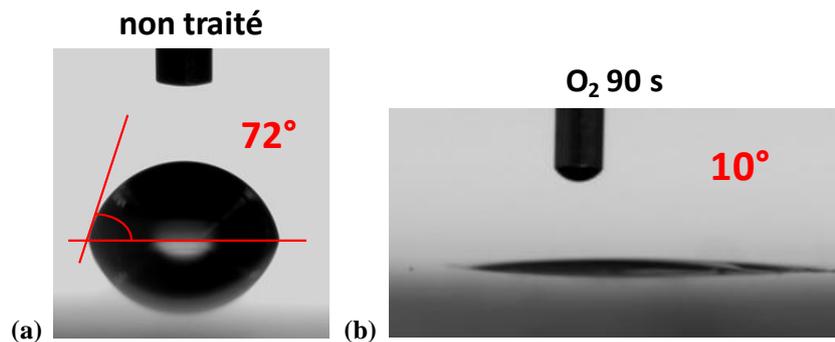


Figure II-18 : angle de contact à l’eau à la surface du Kapton® (a) non traité et (b) traité par plasma O₂.

Nous avons étudié l’évolution de la mouillabilité de la surface en fonction du milieu de stockage du film de Kapton® traité sur une durée de 7 à 8 jours (Figure II-19), l’échantillon étant maintenu dans différentes atmosphères : à l’air, dans l’eau dé-ionisée et sous vide (pression d’1 mbar).

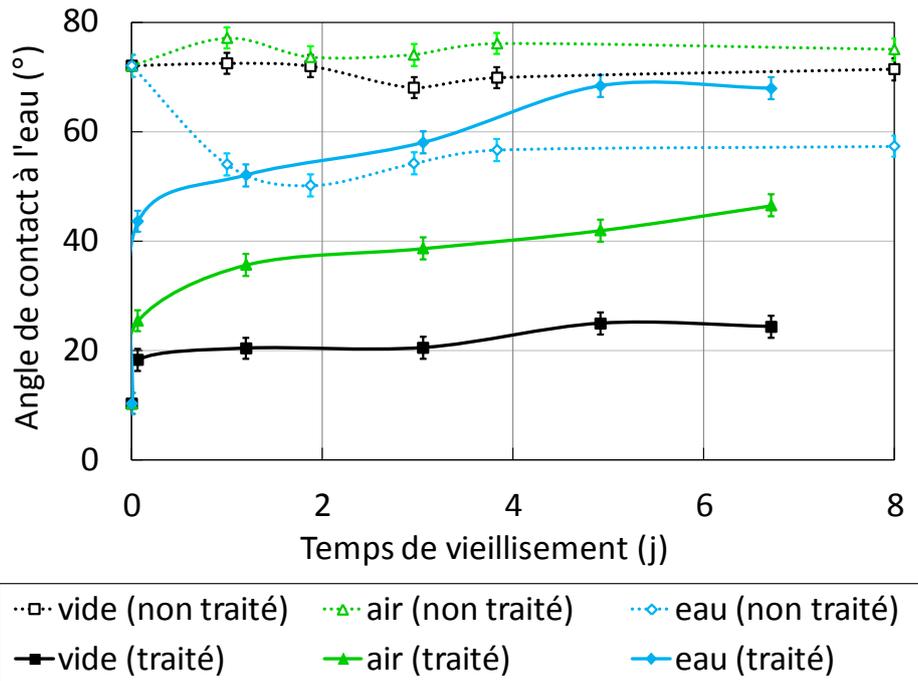


Figure II-19 : évolution de l'angle de contact à l'eau de films de Kapton® traités 90 s et non traités, stockés dans différents milieux.

Sans traitement, après une semaine de stockage à l'air, seul le film de Kapton® non traité stocké dans l'eau dé-ionisée présente une variation significative : l'angle de contact décroît jusqu'à $50 \pm 2^\circ$ après environ 2 jours puis se stabilise à $57 \pm 2^\circ$ à partir de 4 jours. Ceci pourrait être dû à l'absorption d'eau par le polymère qui est de 2,80% de sa masse pour une durée de 24 h à 23°C , d'après les données du fournisseur (test standard ASTM D570) [DUP 06a]. Lors de la mesure de l'angle de contact, les molécules de la goutte d'eau interagissent avec d'autres molécules d'eau présentes à la surface du polyimide les ayant absorbées lors du stockage. Il en résulte une plus grande mouillabilité par rapport à celle d'un film n'ayant pas absorbé d'eau.

Après le traitement par plasma O_2 , l'angle de contact à la surface du polymère est de $10 \pm 2^\circ$. De manière générale, pour les trois conditions de stockage, on peut distinguer trois phases d'évolution de l'angle de contact : une augmentation très rapide dans les deux premières heures suivant le traitement puis une augmentation plus lente jusqu'à 5 jours et enfin une stabilisation. Pour les échantillons traités stockés dans l'air et sous vide, les valeurs d'angle de contact restent inférieures à celles des films non traités, même après une semaine. C'est le conditionnement sous vide qui conduit aux valeurs d'angle de contact les plus basses : $18 \pm 2^\circ$ après 2 h et $24 \pm 2^\circ$ après une semaine, tandis que les valeurs sont plus élevées pour le conditionnement dans l'air : $25 \pm 2^\circ$ après 2 h et $43 \pm 2^\circ$ après une semaine. Afin d'expliquer cette différence, il convient de rappeler quelques-uns des mécanismes

expliquant le vieillissement des surfaces modifiées par plasma [MOR 91][XIE 92][CHA 95][BOD 07] (Figure II-20) :

- la réorganisation des chaînes superficielles à petite échelle, basée sur le principe de la minimisation de l'énergie ;
- la diffusion d'espèces fragmentées instables et/ou d'additifs de faible poids moléculaire depuis les couches profondes du polymère vers la surface ;
- l'adsorption de contaminants atmosphériques (CO₂, H₂O...).

Les deux premiers mécanismes interviennent quelle que soit la pression de l'environnement de stockage tandis que le dernier est fortement limité dans le cas d'une atmosphère raréfiée.

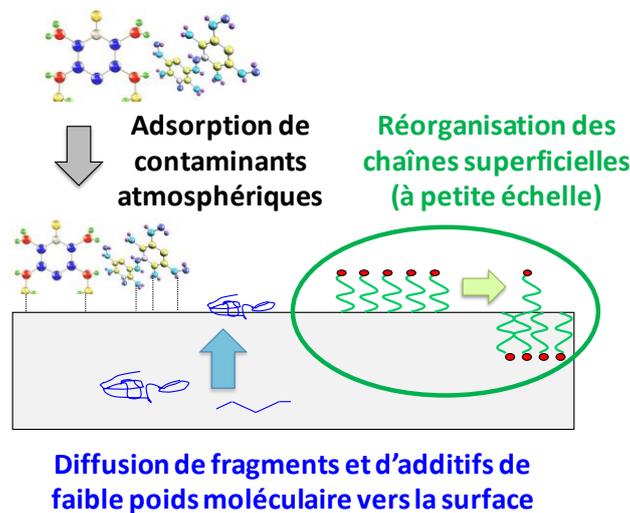


Figure II-20 : mécanismes de vieillissement des modifications de surface induites par plasma.

Dans le cas particulier du conditionnement dans l'eau d'un film de Kapton® traité, on observe une forte augmentation de l'angle de contact jusqu'à retrouver une valeur similaire à celle mesurée sur le film non traité. Cela indiquerait l'élimination de courtes chaînes oxydées résultant d'une dégradation de la surface par un surtraitement. Néanmoins, compte tenu de l'absorption d'eau par le polymère, mise en évidence sur les échantillons non traités, on ne peut réellement conclure sur l'évolution de l'angle de contact liée uniquement aux modifications de surface.

Des mesures d'adhérence seront présentées dans la suite du chapitre, ainsi que leur corrélation avec les mesures de mouillabilité.

II.E.1.2. Cas du FEP Téflon®

Les valeurs des angles de contact à la surface d'un film de FEP Téflon non traité et immédiatement après le traitement plasma N₂/H₂ sont respectivement de 108 ± 2° et 64 ± 2°

(Figure II-7). Comme pour le Kapton®, nous avons étudié l'évolution de la mouillabilité de la surface en fonction du milieu de stockage des films de FEP Téflon® traité sur une durée de 4 à 5 jours (Figure II-21).

Les films de FEP Téflon® non traités ne présentent aucune évolution significative de leur angle de contact, qu'ils soient conditionnés dans l'air ou dans l'eau. Dans l'air, cela est rendu possible notamment par la surface très hydrophobe du polymère, moins propice à l'adsorption de contaminants que celle plus hydrophile du Kapton®. Dans l'eau, au contraire du Kapton®, le FEP Téflon® n'absorbe pas le liquide environnant. En effet, d'après les données du fournisseur, son absorption d'eau est inférieure à 0,01% de sa masse en 24 h à 23°C (test standard ASTM D570) contre 2,80% pour le Kapton® [DUP 06b].

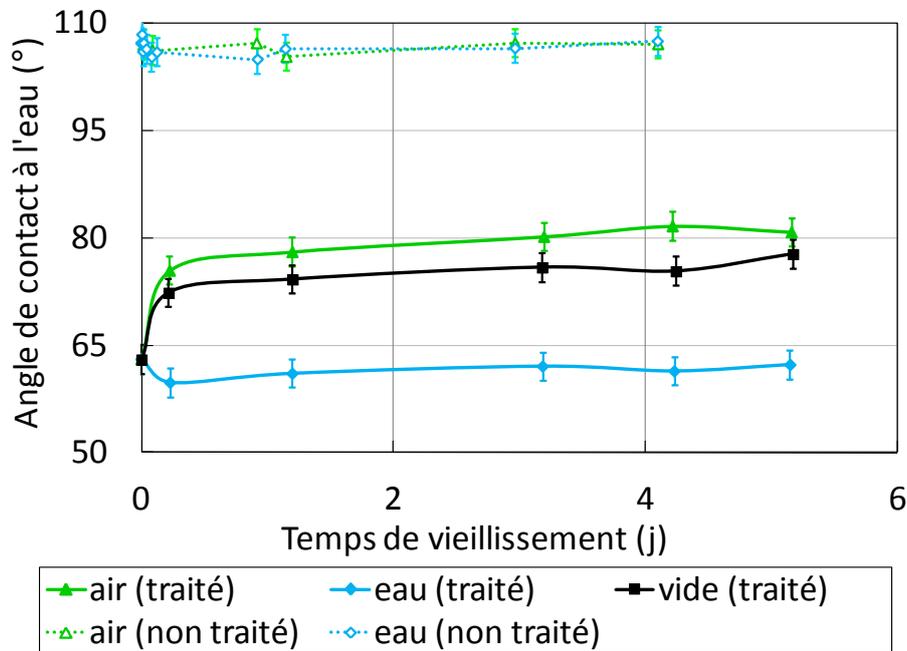


Figure II-21 : évolution de l'angle de contact à l'eau de films de FEP Téflon® traités et non traités, stockés dans différents milieux.

De manière générale, comme les films de Kapton® traités par plasma O₂, les films de FEP Téflon® traités par plasma N₂/H₂ présentent trois phases de variation de l'angle de contact : une évolution rapide dans les 3 à 5 heures qui suivent le traitement, puis une évolution lente jusqu'à 3 jours et enfin une stabilisation. Notons que quel que soit le conditionnement, les valeurs d'angle de contact restent toujours inférieures à celles du film non traité, pour une durée de vieillissement maximale de 5 jours.

Les films traités puis stockés dans l'air ou sous vide présentent tous deux une augmentation similaire de leur angle de contact à l'eau, résultant des mécanismes décrits en II.E.1.1. (Figure II-20). La valeur atteinte au terme de 4 jours de vieillissement est toutefois

légèrement plus élevée pour le stockage dans l'air ($82 \pm 2^\circ$ contre $75 \pm 2^\circ$ sous vide) en raison de l'adsorption de contaminants atmosphériques. L'échantillon traité conditionné dans l'eau montre au contraire une diminution de l'angle de contact. Ainsi, à la fin de la période de stockage, lorsque la surface est stabilisée, la valeur est la même qu'immédiatement après le traitement. Nous attribuons la conservation des propriétés de mouillabilité de la surface traitée aux interactions électrostatiques entre les fonctions amines greffées et les moléculaires polaires d'eau, ayant ainsi limité la réorganisation des chaînes superficielles à petite échelle (Figure II-22).

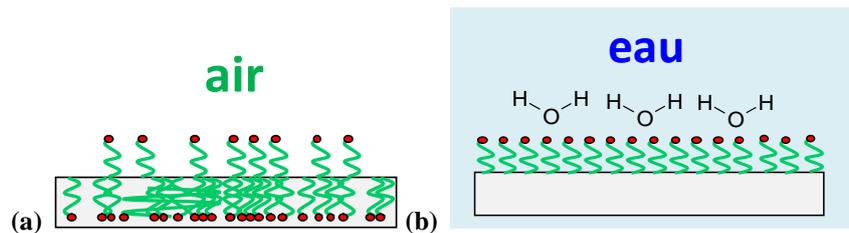


Figure II-22 : orientation des fonctions polaires greffées à la surface lors du vieillissement (a) dans l'air et (b) dans l'eau.

Des études similaires ont été rapportées dans la littérature pour différents polymères : polyamide [CAN 04], polystyrène [LI 05], PDMS et autres silicones [EVE 96][CHE 07], PEEK® [MUN 88], Téflon® PTFE et FEP [XIE 92][CHA 95][KON 02]... Citons en particulier les travaux de König *et al.* concernant des films de PTFE traités par plasma CO₂ puis stockés dans l'air et/ou dans l'eau (Figure II-23) [KON 02]. Dans leur étude, l'échantillon stocké à l'air évolue de manière plus rapide la première semaine puis recouvre progressivement son hydrophobicité, jusqu'à retrouver la valeur initiale de l'angle de contact, soit $106 \pm 2^\circ$ après un mois. En revanche, l'échantillon conservé dans l'eau montre une diminution de l'angle de contact, rapide la première semaine, puis se stabilisant à $77 \pm 2^\circ$. En alternant le stockage dans les deux milieux, les auteurs ont démontré la réversibilité du phénomène. Cela est cohérent avec les effets d'orientation des chaînes de surface, terminées par des fonctions polaires, dans l'air et dans l'eau.

Bien que l'influence de la température de stockage ne soit pas étudiée ici, l'influence de ce paramètre peut être rappelée. Une étude menée par Chen *et al.* sur des films de PDMS traités par un plasma d'air puis conditionnés également dans l'air à différentes températures, a montré que le recouvrement de l'hydrophobicité des surfaces est plus rapide aux températures plus élevées [CHE 07]. En effet, celles-ci sont plus favorables à la réorganisation des chaînes désignée par le terme « relaxation » par les auteurs.

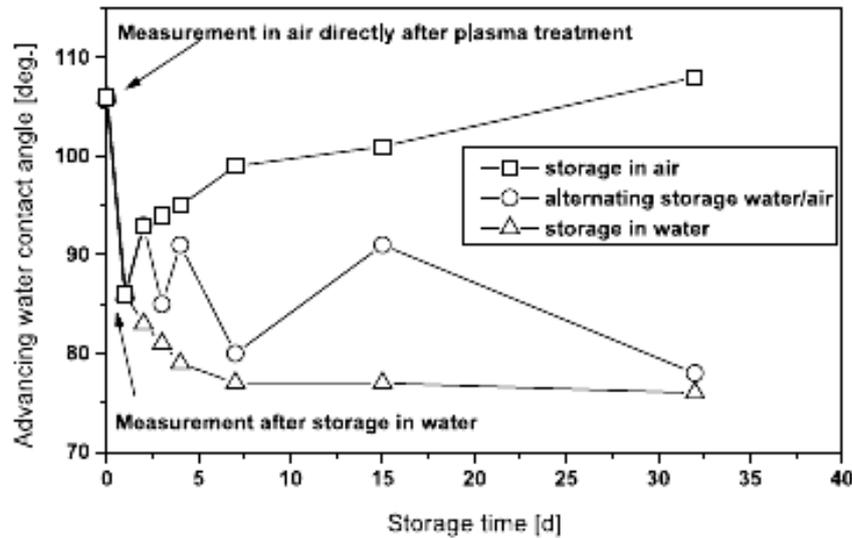


Figure II-23 : évolution de l'angle de contact à l'eau de films de PTFE traités par plasma CO₂ stockés dans l'air et/ou l'eau [KON 02].

II.E.1.3. Comparaison entre les deux polymères

De manière générale, les valeurs d'angle de contact à l'eau des films traités sont inférieures à celles des films non traités (à l'exception du Kapton® conditionné dans l'eau), confirmant ainsi l'amélioration de la mouillabilité permise par les traitements plasmas. Malgré l'efficacité du traitement, la mouillabilité des films de FEP Téflon® traités reste proche de celle des films de Kapton® non traités.

Pour les deux polymères, l'évolution de l'angle de contact est rapide dans les premières heures suivant le traitement, puis celui-ci se stabilise après une lente évolution sur plusieurs jours (respectivement 3 et 5 jours pour le FEP Téflon® et le Kapton®). Les stockages dans l'air et sous vide conduisent à une augmentation de l'angle de contact, sans toutefois atteindre les valeurs des films non traités même après plusieurs jours. L'augmentation est légèrement plus élevée dans le cas de l'air en raison de l'adsorption de contaminants atmosphériques.

Une réelle différence apparaît entre les deux polymères lors de leur stockage dans l'eau. L'absorption d'eau par le Kapton® conduit à une diminution de l'angle de contact pour un film non traité, tandis qu'aucun changement n'est observé pour le FEP Téflon® qui n'absorbe pas l'eau. Le conditionnement des films traités dans l'eau jusqu'à 5 jours résulte en un recouvrement de l'angle de contact avant traitement pour le Kapton® et une bonne conservation des propriétés de mouillabilité pour le FEP Téflon®.

II.E.2. Influence sur l'adhérence polymère/métal

Après un temps donné de stockage dans les différents environnements, des films de Kapton® et de FEP Téflon® sont métallisés par pulvérisation cathodique dans les conditions décrites dans le Tableau II-2. Des mesures de la force d'arrachement à l'interface polymère/métal sont ensuite réalisées grâce au système de pull-test en vue d'établir une corrélation avec la mouillabilité des films.

II.E.2.1. Cas du Kapton®

Les résultats obtenus dans le cas du Kapton® sont donnés Figure II-24. Tout d'abord, on constate que quel que soit le conditionnement, la force d'arrachement est toujours supérieure à la valeur obtenue pour le film non traité (conditionné dans l'air), même après 5 jours de vieillissement. Le gain peut aller jusqu'à un facteur 2,5 lorsque la métallisation est effectuée immédiatement après le traitement, c'est-à-dire pour un conditionnement vide/air/vide. Après une journée de conditionnement, des différences apparaissent en fonction du milieu de stockage. La valeur de force d'arrachement la plus faible résulte du stockage à l'air tandis que la plus élevée résulte du stockage sous vide, en accord avec les valeurs d'angle de contact. Après 5 jours de conditionnement, les forces d'arrachement deviennent équivalentes pour les différents milieux et restent deux fois supérieures à celle mesurée pour le film non traité. Rappelons que dans le cas du film traité stocké dans l'eau, ce résultat est obtenu en dépit d'une mouillabilité similaire à celle d'une surface non traitée. Toutefois, ne pouvant conclure quant à une éventuelle absorption d'eau par le polymère lorsqu'il est conditionné dans ce milieu, nous l'excluons par principe de précaution.

En conclusion, le temps de vieillissement semble avoir une faible influence sur l'adhérence à la surface des films de Kapton® traités et le milieu de conditionnement à préconiser est le vide.

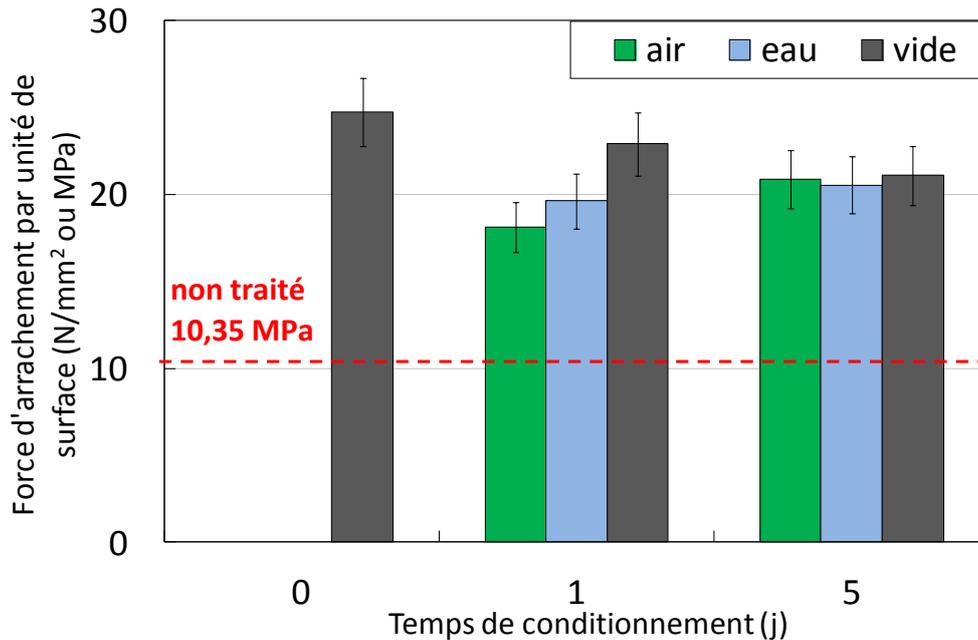


Figure II-24 : forces d'arrachement à l'interface métal/Kapton® pour différents temps de vieillissement sous vide, dans l'air et l'eau.

Pour les échantillons métallisés immédiatement après le traitement, une rupture cohésive du Kapton® a été observée (Figure II-25). D'après les données du fournisseur, la résistance à la traction maximale que peut subir le film de Kapton® avant de se rompre est de 231 MPa [DUP 06a] soit 9 fois plus élevée que la contrainte pour laquelle la rupture cohésive a été observée. Il est possible que le solvant présent dans la colle ait diffusé dans le Kapton® mais cela ne suffit pas à expliquer une telle différence. Nous attribuons cette dernière plutôt à la présence de microfissures au sein du polymère qui abaisse la valeur de contrainte conduisant à une rupture cohésive. De plus, rappelons que la donnée spécifiée par le fournisseur est la valeur maximale de résistance et donc qu'une rupture cohésive peut également se produire pour des contraintes inférieures.

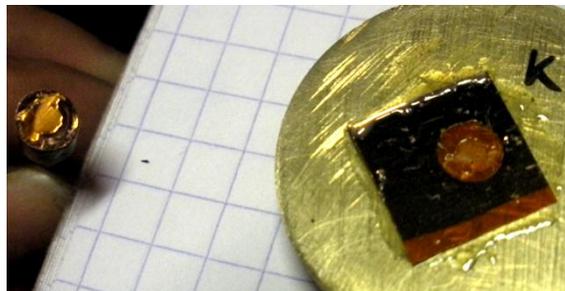


Figure II-25 : rupture cohésive du Kapton® lors du pull-test d'un film métallisé immédiatement après traitement.

II.E.2.2. Cas du FEP Téflon®

Les forces d'arrachement par unité de surface, mesurées pour les films de FEP Téflon® traités puis conditionnés et métallisés, sont présentées Figure II-26.

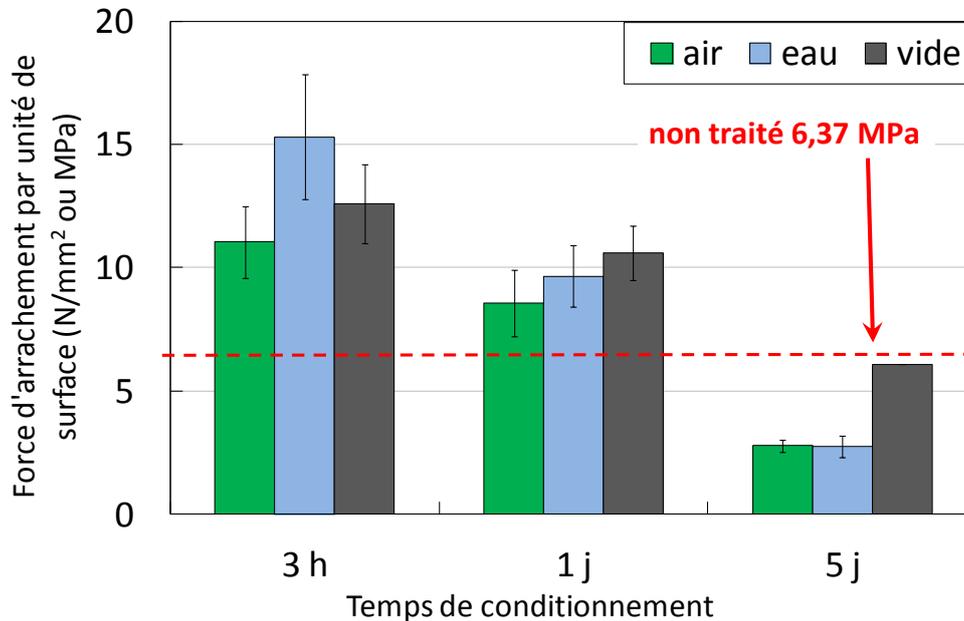


Figure II-26 : forces d'arrachement à l'interface métal/FEP Téflon® pour différents temps de vieillissement sous vide, dans l'air et l'eau.

Lorsque le délai maximal entre le traitement et la métallisation est d'une journée, l'adhérence de la couche métallique sur les films traités reste supérieure à celle mesurée pour le film non traité, quel que soit le conditionnement. Le gain le plus élevé est d'un facteur 2,3 pour un film traité conditionné 3 h dans l'eau puis métallisé. En revanche, après un vieillissement de 5 jours dans l'air ou dans l'eau, elle devient inférieure de moitié à celle du film non traité. Pour un stockage sous vide, on retrouve la valeur initiale avant traitement. Ainsi, dans le cas du FEP Téflon®, le temps de vieillissement a une influence prépondérante sur l'amélioration de l'adhérence permise par le traitement plasma et il convient de minimiser le délai avant l'étape de métallisation. Idéalement, celle-ci doit être effectuée dans la même journée. Le choix du milieu de conditionnement le plus approprié doit être fait pour un temps de vieillissement donné. Lorsque la métallisation est effectuée après un délai court, soit quelques heures, c'est le conditionnement dans l'eau qui fournit la valeur de force d'arrachement la plus élevée, en accord avec les mesures d'angle de contact. Pour un temps de vieillissement plus long (1 à 5 jours), le stockage sous vide conduit à des valeurs de force d'arrachement plus élevées. Enfin dans tous les cas, le stockage à l'air conduit aux adhérences les plus faibles. Afin d'anticiper d'éventuels imprévus empêchant la métallisation du

polymère la même journée que le traitement et ainsi de disposer d'une plus grande flexibilité du procédé, nous avons choisi de conditionner les échantillons sous vide.

Pour les différents échantillons de FEP Téflon®, l'arrachement de la couche métallique s'est toujours produit au niveau de l'interface polymère/métal et contrairement au Kapton®, aucune rupture cohésive au sein du polymère n'a été observée. Cela est cohérent avec la valeur de la résistance maximale à la traction mentionnée par le fournisseur soit 21 MPa [DUP 06b].

II.E.2.3. Comparaison entre les deux polymères

L'adhérence de la bicouche Ti/Cu est meilleure à la surface du Kapton® qu'à la surface du FEP Téflon®, que les polymères soient tous deux traités ou non. Lorsque le FEP Téflon® est traité par plasma, son adhérence devient comparable à celle du Kapton® non traité.

Pour les deux polymères, les traitements plasmas mis en œuvre permettent d'améliorer efficacement l'adhérence polymère/métal. Le gain en adhérence est comparable : les forces d'arrachement mesurées sont de 2,3 à 2,5 fois supérieures pour les films traités par rapport à celles mesurées pour les films non traités. Il reste supérieur ou égal à 2 jusqu'à 5 jours de vieillissement pour le Kapton® mais décroît rapidement avec le temps pour le FEP Téflon®, jusqu'à devenir une diminution de moitié pour le stockage à l'air et à l'eau.

Les conditions de stockage optimales (temps de vieillissement et milieu de conditionnement) pour les deux polymères sont résumées dans le Tableau II-10. Dans le cas du Kapton®, le temps de vieillissement a une faible influence sur l'adhérence polymère/métal tandis que dans le cas du FEP Téflon®, il est critique et la métallisation doit être effectuée dans les plus brefs délais. Le milieu de conditionnement optimal est le vide, excepté pour une métallisation du FEP Téflon® dans un délai inférieur à une journée où l'eau conduit à une force d'arrachement plus élevée.

Polymère	Conditions de stockage optimales	
	Temps de vieillissement	Milieu de conditionnement
Kapton® traité par plasma O ₂	0 à 5 jours	Vide
FEP Téflon® traité par plasma N ₂ /H ₂	Le plus court possible (quelques heures)	Eau (délai < 1 jour) Vide (délai ≥ 1 jour)

Tableau II-10 : conditions optimales de stockage des films polymères traités par plasma, d'après les mesures d'adhérence.

II.E.3. Corrélation entre la mouillabilité et l'adhérence des films

La Figure II-27 montre l'évolution de la force d'arrachement à l'interface polymère/métal mesurée par pull-test en fonction de l'angle de contact à l'eau pour les différents films polymères caractérisés au cours de l'étude. La nature du polymère, son traitement plasma ou non et le temps de vieillissement des modifications de surface ainsi que le milieu de conditionnement sont indiqués respectivement par le remplissage, la forme et la couleur du symbole (Tableau II-11).

De manière générale, une bonne corrélation est observée entre la mouillabilité de surface et l'adhérence de la bicouche Ti/Cu sur les films polymères. Cela met en évidence la théorie du mouillage selon laquelle les surfaces hydrophiles présentent une meilleure adhérence que les surfaces hydrophobes. Notons que le film de Kapton® non traité, le film de FEP Téflon® traité puis conditionné à l'air 3 h avant métallisation et celui conditionné sous vide une journée avant métallisation présentent des angles de contact similaires d'environ $73 \pm 2^\circ$ et conduisent à une force d'arrachement également similaire d'environ 10 N/mm^2 .

On remarque que, pour les deux polymères, lorsque le temps de vieillissement augmente, les points s'écartent de la tendance moyenne. Du fait de l'évolution des modifications de surface, au-delà des propriétés de mouillabilité, d'autres facteurs doivent être pris en compte pour expliquer les phénomènes d'adhérence à l'interface polymère/métal. Citons par exemple la théorie de la liaison chimique qui s'appliquerait ici au titane réactif vis-à-vis du polymère fluorocarboné [CHA 90].

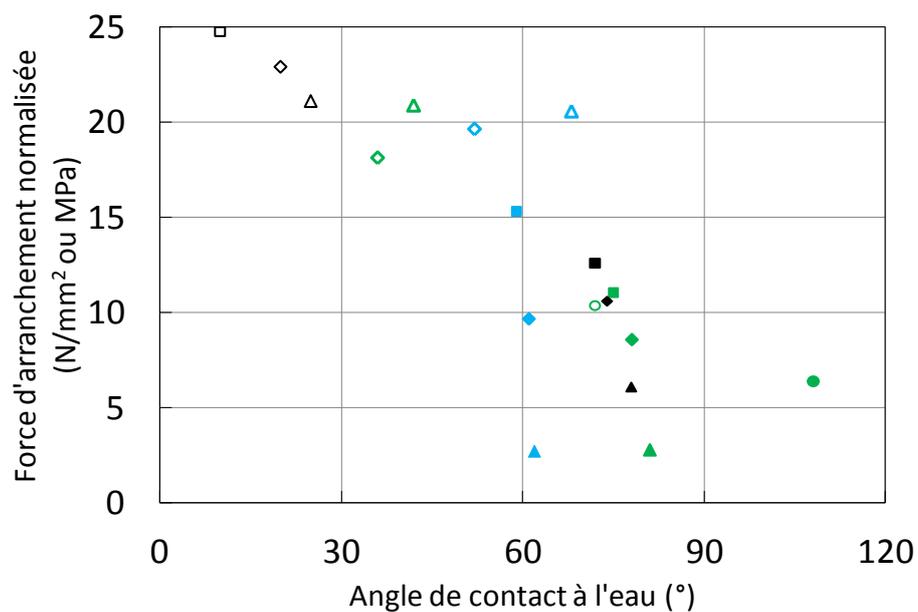


Figure II-27 : corrélation entre la mouillabilité et l'adhérence à la surface des films de Kapton® et de FEP Téflon®.

Remplissage du symbole	Nature du polymère
Plein	FEP Téflon®
Creux	Kapton®
Forme du symbole	Traitement et temps de vieillissement
Rond	Non traité
Carré	Traité et métallisé immédiatement (si Kapton®) ou après 3 h (si FEP Téflon®)
Losange	Traité et métallisé après 1 jour
Triangle	Traité et métallisé après 5 jours
Couleur du symbole	Milieu de conditionnement
Noir	Vide
Bleu	Eau
Vert	Air

Tableau II-11 : légende de la Figure II-27.

II. F. Conclusion

Des antennes de quelques mm de diamètre ont été dimensionnées pour atteindre des fréquences de plusieurs centaines de MHz en vue de l'IRM à haut champ. Leur réalisation technologique par la mise en œuvre du procédé de micromoulage du cuivre sur substrat de FEP Téflon® ne conduit à des dispositifs mécaniquement fiables que lorsque l'adhérence du métal à la surface du polymère est améliorée par un traitement plasma N₂/H₂ spécifique. Cela est rendu possible par la combinaison de deux types de modifications chimiques : un greffage de fonctions amines et une défluoration de la surface, la rendant hydrophile. Ces phénomènes ont lieu principalement dans les premières secondes du traitement. La durée optimale est de 5 s ; au-delà, la surface se dégrade et l'adhérence polymère/métal est au contraire plus faible que sur celle d'un film non traité. En outre, il est essentiel de réduire le plus possible le délai entre le traitement et la métallisation et de conditionner les échantillons sous vide, où l'évolution des modifications de surface est plus lente. A l'exception des temps de traitement et de vieillissement les plus longs, nous avons pu constater une bonne corrélation entre la mouillabilité et l'adhérence, en adéquation avec la théorie du mouillage.

Leur caractérisation électromagnétique a démontré un bon accord avec les fréquences visées lors du dimensionnement (écart au modèle $\leq 4\%$) et des facteurs de qualité élevés (de l'ordre de 120), obtenus grâce aux faibles pertes diélectriques au sein du substrat.

Outre le FEP Téflon®, nous nous sommes également intéressés à la réalisation d'antennes sur substrat de PDMS, que nous aborderons dans le Chapitre III.

Références bibliographiques du Chapitre II

- [BAD 96]** J. P. Badey, E. Espuche, D. Sage, B. Chabert, “A comparative study of the effects of ammonia and hydrogen plasma downstream treatment on the surface modification of polytetrafluoroethylene”, *Polymer*, vol. 37, n°8, **1996**, pp. 1377-1386. doi:10.1016/0032-3861(96)81135-9
- [BAS 02]** P. Basset, A. Kaiser, D. Collard, L. Buchaillet, “Process and realization of a three-dimensional gold electroplated antenna on a flexible epoxy film for wireless micromotion system”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, n° 4, **2002**, pp. 1465-1470. doi:10.1116/1.1494066
- [BOD 07]** D. Bodas, C. Khan-Malek, “Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment - An SEM investigation”, *Sensor Actuat. B-Chem*, vol. 123, n°1, **2007**, pp. 368-373. doi:10.1016/j.snb.2006.08.037
- [BOI 99]** V. Boittiaux, F. Boucetta, C. Combellas, F. Kanoufi, A. Thiébault, M. Delamar, P. Bertrand, “Surface modification of halogenated polymers: 3. Influence of additives such as alkali cations or nucleophiles on the magnesium reductive treatment of polytetrafluoroethylene”, *Polymer*, vol. 40, n°8, **1999**, pp. 2011-2026. doi:10.1016/S0032-3861(98)00419-4
- [BRE 06]** D. M. Brewis, R. H. Dahm, “Adhesion to fluoropolymers”, *éd. Rapra Technology Limited*, **2006**, Shrewsbury, UK, vol. 16, pp. 17-23.
- [CAN 04]** C. Canal, R. Molina, E. Bertran, P. Erra, “Wettability, ageing and recovery process of plasma-treated polyamide 6”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, vol. 18, n°9, **2004**, pp. 1077-1089. doi:10.1163/1568561041257487
- [CHA 90]** C.-A. Chang, Y.-K. Kim, A. G. Schrott, “Adhesion studies of metals on fluorocarbon films”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 8, n°4, **1990**, pp. 3304-3309. doi:10.1116/1.576583
- [CHA 95]** R. C. Chatelier, X. Xie, T. R. Gengenbach, H. J. Griesser, “Effects of plasma modification conditions on surface restructuring”, *Langmuir*, vol. 11, n°7, **1995**, pp. 2585-2591. doi:10.1021/la00007a043
- [CHE 97]** J. R. Chen, T. Wakida, “Studies on the surface free energy and surface structure of PTFE film treated with low temperature plasma”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 63, n°13, **1997**, pp. 1733-1739. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970328)63:13<1733::AID-APP4>3.0.CO;2-H
- [CHE 02]** Q. Chen, “PTFE electret negative charge stability after RF plasma treatment”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 35, n°22, **2002**, pp. 2939-2944. doi:10.1088/0022-3727/35/22/308
- [CHE 03]** J. X. Chen, D. Tracy, S. Zheng, L. Xiaolu, S. Brown, W. Van Der Veer, A. Entenberg, V. Vukanovic, G. A. Takacs, F. D. Egitto, L. J. Matienzo, F. Emmi, “Photoetching and modification of poly(tetrafluoroethylene-cohexafluoropropylene) polymer surfaces with vacuum UV radiation”, *Polym. Degrad. Stabil.*, vol. 79, n°3, **2003**, pp. 399-404. doi:10.1016/S0141-3910(02)00339-7
- [CHE 07]** I. J. Chen, E. Lindner, “The stability of radio-frequency plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces”, *Langmuir*, vol. 23, n°6, **2007**, pp. 3118-3122. doi:10.1021/la0627720
- [COU 02]** A.-L. Coutrot, E. Dufour-Gergam, J.-M. Quemper, E. Martincic, J.-P. Gilles, J.-P. Grandchamp, M. Matlosz, A. Sanchez, L. Darrasse, J.-C. Ginefri, “Copper micromolding process for NMR microinductors realization”, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, vol. 99, n°1, **2002**, pp. 49-54. doi:10.1016/S0924-4247(01)00897-4
- [COU 03]** Thèse de doctorat d’Anne-Lise Coutrot “Elaboration de microcomposants électromagnétiques par voie électrochimique”, présentée en novembre **2003** à l’Université Paris 6 Pierre et Marie Curie.

- [DAS 06]** W. Da Silva, A. Entenberg, B. Kahn, T. Debies, G. A. Takacs, “Surface modification of Teflon® PFA with vacuum UV photo-oxidation”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, vol. 20, n°5, **2006**, pp. 437-455. doi:10.1163/156856106777144318
- [DUP 06a]** Fiche de données fournisseur “DuPont™ Kapton® HN general-purpose polyimide film 125 µm”. http://www2.dupont.com/Kapton/en_US/assets/downloads/pdf/HN_datasheet.pdf
- [DUP 06b]** Fiche de données fournisseur “DuPont™ FEP fluorocarbon film, type A general-purpose 125 µm”. http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/assets/downloads/h55008_FEP_Film_Properties_Bulletin.pdf
- [EGI 90]** F. G. Egitto, L. D. Matienzo, “Modification of polytetrafluoroethylene and polyethylene surfaces downstream from helium microwave plasmas”, *Polym. Degrad. Stabil.*, vol. 30, n°3, **1989**, pp. 293-308. doi: 10.1016/0141-3910(90)90083-J
- [EGI 93]** F. G. Egitto, L. D. Matienzo, “Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement”, *IBM J. Res. Develop.*, vol. 38, n°4, **1994**, pp. 423-439. doi:10.1147/rd.384.0423
- [EVE 96]** E. P. Everaert, H. C. Van Der Mei, H. J. Busscher, “Hydrophobic recovery of repeatedly plasma-treated silicone rubber. Part 2. A comparison of the hydrophobic recovery in air, water, or liquid nitrogen”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, vol. 10, n° 4, **1996**, pp. 351-359. doi:10.1163/156856196X00751
- [HAA 88]** C. Haag, H. Suhr, “Improved adhesion of Cu on pre-etched polytetrafluoroethylene by PECVD deposited thin metallic layers”, *Appl. Phys. A*, vol. 47, **1988**, pp. 199-203. doi:10.1007/BF00618885
- [HUA 93]** C.-Y. Huang, W.-Y. Chiang, “Chemical surface treatment of poly(tetrafluoroethylene) powder”, *Angew. Makromol. Chemie*, vol. 209, n°1, **1993**, pp. 9-23. doi:10.1002/apmc.1993.052090102
- [INA 02]** N. Inagaki, K. Narushima, T. Yamamoto, “Surface modification of tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA) by plasmas for copper metallization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 85, n°5, **2002**, pp. 1087-1097. doi:10.1002/app.10577
- [INA 03]** N. Inagaki, “Surface modification of ethylene-co-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) by plasma”, *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 208, **2003**, pp. 277-280. doi: 10.1016/S0168-583X(03)00622-0
- [JEO 08]** B. J. Jeon, S. Lee, J. K. Lee, “Adhesion characteristics of copper thin films deposited on PET substrate by electron cyclotron resonance-metal organic chemical vapor deposition” *Surf. Coat. Tech.*, vol. 202, n°9, **2008**, pp. 1839-1846. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.015
- [JIA 94]** W. Jiang, M. G. Norton, J. T. Dickinson, “Surface modification of polytetrafluoroethylene and the deposition of copper”, *MRS Proceedings*, vol. 304, **1993**, pp. 97-102. doi:10.1557/PROC-304-97
- [KIM 00]** S. R. Kim, “Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) film by chemical etching, plasma, and ion beam treatments”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, n°9, **2000**, pp. 1913-1920. doi:10.1002/1097-4628(20000829)77:9<1913::AID-APP7>3.0.CO;2-#
- [KIM 03]** D.-Y. Kim, K.-C. Lee, C. Lee, “Surface modification of silicon and PTFE by laser surface treatment: improvement of wettability”, *Proceedings of the SPIE 4th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, edited by I. Miyamoto, A. Ostendorf, K. Sugioka, H. Helvajian, vol. 5063, **2003**, pp. 66-70. doi:10.1117/12.541064
- [KOH 98]** S. K. Koh, J. W. Seok, S. C. Choi, W. K. Choi, H. J. Jung, “Enhancing adhesion between metals or epoxy and polytetrafluoroethylene by ion assisted reaction”, *J. Mater. Res.*, vol. 13, n°5, **1998**, pp. 1363-1367. doi:10.1557/JMR.1998.0193
- [KON 02]** U. König, M. Nitschke, M. Pilz, F. Simon, C. Arnhold, C. Werner, “Stability and ageing of plasma treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 25, n°4, **2002**, pp. 313-324. doi:10.1016/S0927-7765(01)00333-2

- [LAT 95] S. Lätsch, H. Hiraoka, J. Bargon, “Metal deposition on laser modified Teflon surfaces”, *MRS Proceedings*, vol. 385, **1995**, pp. 239-244. doi:10.1557/PROC-385-239
- [LEE 04] S. W. Lee, J. W. Hong, M. Y. Wye, J. H. Kim, H. J. Kang, Y. S. Lee, “Surface modification and adhesion improvement of PTFE film by ion beam irradiation”, *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 219-220, **2004**, pp. 963-967. doi:10.1016/j.nimb.2004.01.197
- [LI 05] J. Li, K. Oh, H. Yu, “Surface rearrangements of oxygen plasma treated polystyrene : surface dynamics and humidity effects”, *Chinese J. Polym. Sci.*, vol. 23, n°2, **2005**, pp. 187-196. doi:10.1142/S0256767905000266
- [LIN 00] C. W. Lin, W. C. Hsu & B. J. Hwang, “ Investigation of wet chemical-treated poly(tetrafluoroethylene) surface and its metallization with SIMS, XPS and atomic force microscopy”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, vol. 14, n°1, **2000**, pp. 1-14. doi:10.1163/156856100742078
- [MEG 05] S. Megherbi, J.-C. Ginefri, L. Darrasse, G. Raynaud, J.-F. Pône, “Behavioral Vhdl-Ams model and experimental validation of a Nuclear Magnetic Resonance sensor”, *Microsyst. Technol.* vol. 1-2, n°1, **2005**, pp. 38-43. doi:10.1007/s00542-005-0068-9
- [MIC 09] Fiche de données fournie par la société *MicroChemicals*.
http://www.microchemicals.eu/technical_information/chromium_etching.pdf
- [MIT 76] K. L. Mittal, “Adhesion measurement of thin films”, *Electrocomp. Sci. Tech.*, vol. 3, n°1, **1976**, pp. 21-42. doi:10.1155/APEC.3.21
- [MOR 91] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, “Dynamics of plasma treated polymer surfaces: mechanisms and effects”, *Proc. 1st international conf. Polymer solid interfaces*, Namur, Belgium, 2-6 september **1991**, edited by J.-J. Pireaux, P. Bertrand, J.-L. Brédas, Institute of Physics Publishing, pp. 407-428. ISBN:9780750301923
- [MUN 88] H. S. Munro, D. I. McBriar, “Influence of post treatment storage on the surface chemistry of plasma oxidized polymers”, *J. Coating Technol.*, vol. 60, n°766, **1988**, pp. 41-46, Federation of Societies for Coatings Technology, Blue Bell, PA, USA.
- [NEU 03] E. Neubauer, G. Korb, C. Eisenmenger-Sittner, H. Bangert, S. Chotikaprakahn, D. Dietzel, A. M. Mansanares, B. K. Bein, “The influence of mechanical adhesion of copper coatings on carbon surfaces on the interfacial thermal contact resistance”, *Thin Solid Films*, vol. 433, n°1-2, **2003**, pp. 160-165. doi:10.1016/S0040-6090(03)00318-3
- [OKU 10] M. Okubo, M. Tahara, Y. Abratani, T. Kuroki, T. Hibino, “Preparation of PTFE film with adhesive surface treated by atmospheric-pressure nonthermal plasma graft polymerization”, *IEEE T Ind. App.*, vol. 46, n°5, **2010**, pp. 1715-1721. doi:10.1109/TIA.2010.2057492
- [PAR 01] Y. W. Park, S. Tasaka, N. Inagaki, “ Surface modification of tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene (FEP) copolymer by remote H₂, N₂, O₂, and Ar plasmas”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, n°6, **2002**, pp. 1258-1267 doi:10.1002/app.2293
- [PER 02] C. C. Perry, J. Torres, S. R. Carlo, D. H. Fairbrother, “Reactivity of Cu with poly(tetrafluoroethylene) and poly(vinyl chloride): Effect of pre- and post- metallization modification on the metal/polymer interface”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 20, n°5, **2002**, pp. 1690-1698. doi:10.1116/1.1497989
- [POP 98] D. Popovici, J.-E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuszkina, A. Alptekin, L. Martinu, M. Meunier, E. Sacher, “The deposition of copper onto Teflon AF1600 : an XPS comparison of vapor deposition and sputtering”, *Metallized Plastics 5 & 6: Fundamental and Applied Aspects*, éd. K. L. Mittal, VSP, Utrecht, Netherlands, **1998**, pp. 237-253. ISBN:90-6764-290-8
- [RYE 92] D. D. Rye, J. A. Knapp, K. M. Chi, M. J. Hampden Smith, T. T. Kodas, “Formation of copper patterns on poly(tetrafluoroethylene) via radiation controlled chemical etching and chemical vapor deposition”, *J. Appl. Phys.*, vol. 72, n°12, **1992**, pp. 5941-5947. doi:10.1063/1.351902
- [SAC 94] E. Sacher, “Fluoropolymer metallization for microelectronic applications”, *Prog. Surf. Sci.*, vol. 47, n°3, **1994**, pp. 273-300. doi:10.1016/0079-6816(94)90020-5

- [SAR 06] C. Sarra-Bournet, S. Turgeon, D. Mantovani, G. Laroche, “A study of atmospheric pressure plasma discharges for surface functionalization of PTFE used in biomedical applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, n°16, **2006**, pp. 3461-3469. doi:10.1088/0022-3727/39/16/S03
- [SAR 09] C. Sarra-Bournet, G. Ayotte, S. Turgeon, F. Massines, G. Laroche, “Effects of chemical composition and the addition of H₂ in a N₂ atmospheric pressure dielectric barrier discharge on polymer surface functionalization”, *Langmuir*, vol. 25, **2009**, pp. 9432-9440. doi:10.1021/la900652y
- [SCH 67] H. Schonhorn, R. H. Hansen, “Surface treatment of polymers for adhesive bonding”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 11, n°8, **1967**, pp. 1461-1474. doi:10.1002/app.1967.070110809
- [SHI 94] M.-K. Shi, B. Lamontagne, A. Selmani, L. Martinu, “X-ray photoelectron spectroscopy study of x-ray irradiated metal/fluopolymer interfaces”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, n°1, **1994**, pp. 44-50. doi:10.1116/1.578902
- [SHI 95] M.-K. Shi, L. Martinu, E. Sacher, A. Selmani, M. R. Wertheimer, A. Yelon, “Angle-resolved XPS study of plasma-treated teflon PFA surfaces”, *Surf. Interface Anal.*, vol. 23, n°2, **1995**, pp. 99-104. doi:10.1002/sia.740230209
- [SIP 89] L. M. Siperko, R. R. Thomas, “Chemical and physical modification of fluoropolymer surfaces for adhesion enhancement: a review”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, vol. 3, n°1, **1989**, pp. 157-173. doi:10.1163/156856189X00137
- [TAN 01] K. Tanaka, T. Inomata, M. Kogoma, “Improvement in adhesive strength of fluorinated polymer films by atmospheric pressure glow plasma”, *Thin Solid Films*, vol. 386, n°2, **2001**, pp. 217-221. doi:10.1016/S0040-6090(00)01653-9
- [TAT 96] M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, J. Amouroux, “Préparation des surfaces plastiques par plasma”, *Manuel de peintures et vernis* éd. A. Revillon & P.C. Lacaze, nouvelle éd., Hermann, vol. 1, **2005**, chap. 15, pp. 431-457. ISBN: 978-2705665661
- [TAT 00] M. Tatoulian, F. Cavalli, G. Lorang, J. Amouroux, F. Arefi-Khonsari, “Copper metallization of plasma-treated fluorinated polymers. Study of the interface and adhesion measurements”, *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, CRC Press, vol. 2, **2000**, pp. 183-197. ISBN:9789067643276
- [THO 94] L. F. Thomson, C. Grant-Wilson, M. J. Bowden, “Introduction to microlithography”, *ACS Professional Reference Book*, 2nd éd., **1994**, Washington DC, USA, ISBN:0-8412-2848-5
- [VAL 05] O. Vallin, K. Jonsson, U. Lindberg, “Adhesion quantification methods for wafer bonding”, *Mat. Sci. Eng. R*, vol. 50, n°4-5, **2005**, pp. 109-165. doi:10.1016/j.mser.2005.07.002
- [VAN 71] D. W. Vance, “Surface charging of insulators by ion irradiation”, *J. Appl. Phys.*, vol. 42, n°13, **1971**, pp. 5430-5443. doi:10.1063/1.1659961
- [WAN 95] L. Wang, N. Angert, C. Trautmann, J. Vetter, “Effect of ion irradiation and heat treatment on adhesion in the Cu/Teflon system”, *J. Adhesion Sci. Tech.*, vol. 9, n°12, **1995**, pp. 1523-1529. doi:10.1163/156856195X00176
- [WAT 96] Y. Watanabe, M. Edo, H. Nakazawa, E. Yonezawa, “A new fabrication process of a planar coil using photosensitive polyimide and electroplating”, *Sensor Actuat. A-Phys.*, vol. 54, n°1-3, **1996**, pp. 733-738. doi:10.1016/S0924-4247(97)80048-9
- [WOY 06] M. Woytasik, J.-C. Ginefri, J.-S. Raynaud, M. Poirier-Quinot, E. Dufour-Gergam, J.-P. Grandchamp, P. Robert, J.-P. Gilles, E. Martincic, O. Girard, L. Darrasse, “Characterization of flexible RF microcoils dedicated to local MRI”, *Microsyst. Technol.*, vol. 13, n°11-12, **2007**, pp. 1575-1580. doi:10.1007/s00542-006-0277-x
- [WU 99] S. Wu, E. T. Kang, K. G. Neoh, H. S. Han, K. L. Tan, “Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films by graft copolymerization for adhesion improvement with evaporated copper”, *Macromolecules*, vol. 32, n°1, **1999**, pp. 186-193. doi:10.1021/ma9803133

[XIE 92] X. Xie, T. R. Gengenbach, H. J. Griesser, “Changes in wettability with time of plasma-modified perfluorinated polymers”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, vol. 6, n°2, **1992**, pp. 1411-1431. doi:10.1163/156856192X00719

[XU 02] H. Xu, Z. Hu, S. Wu, Y. Chen, “Surface modification of polytetrafluoroethylene by microwave plasma treatment of H₂O/Ar mixture at low pressure”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 80, n°1, **2003**, pp. 278-282. doi:10.1016/S0254-0584(02)00490-X

[YOU 91] D. Youxian, “Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) by gas plasma treatment”, *Polymer*, vol. 32, n°6, **1991**, pp. 1126-1130. doi:10.1016/0032-3861(91)90602-F

Chapitre III – Réalisation de micro-antennes ultra-flexibles sur PDMS par transfert de motifs

Bien que de très bons résultats aient été obtenus en utilisant le FEP Téflon® comme substrat, nous nous sommes également intéressés au PDMS comme matériau support. Le PDMS présente un grand intérêt pour la fabrication de dispositifs implantables et médicaux, du fait de sa biocompatibilité reconnue et de sa grande flexibilité mécanique. C'est pourquoi nous avons utilisé ce polymère comme substrat pour la réalisation de micro-antennes souples, en plus de leur enrobage. La réalisation des étapes technologiques du procédé de micromoulage du cuivre sur PDMS, notamment le dépôt de la sous-couche conductrice, pose néanmoins de nombreux problèmes en raison de sa faible énergie de surface et de son coefficient d'expansion thermique élevé. Les couches déposées sont généralement peu adhérentes et craquelées malgré des traitements plasmas adaptés.

Dans ce chapitre, après un état de l'art des techniques existantes pour réaliser des motifs conducteurs sur PDMS, nous présenterons le développement d'un procédé original de transfert de motifs métalliques sur ce substrat, ainsi que l'optimisation de ses étapes clés. Nous décrirons ensuite la réalisation de micro-antennes par ce procédé. Enfin, leur bon fonctionnement et leur flexibilité seront validés par des caractérisations électromagnétiques *ex situ*.

III. A. Technologies de métallisation sur PDMS

Une synthèse des différentes techniques présentées dans cette section ainsi que leurs avantages et inconvénients est disponible dans le Tableau III-1 page 102.

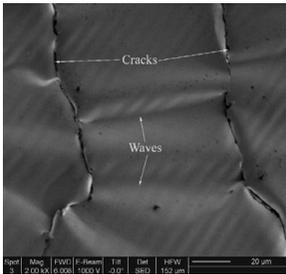
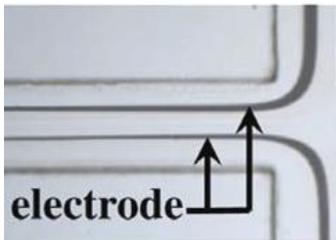
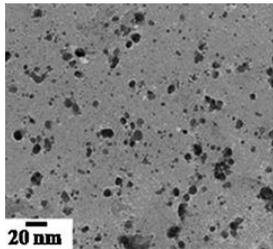
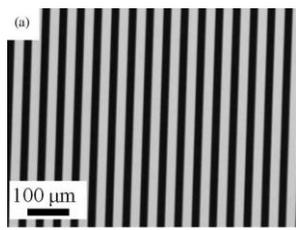
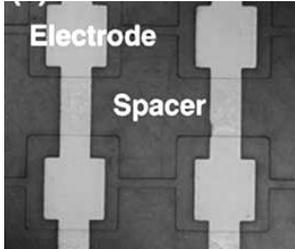
Technique	Métallisation directe	Solidification d'une solution métallique	Elaboration de composites	Impression par microcontact	Transfert de motifs
Variantes	Pulvérisation cathodique, évaporation <u>structuration</u> shadow masking, lift-off <u>prétraitement</u> plasma O ₂ <u>couches intermédiaires</u> CYTOP®, parylène C	Injection dans le microcanal <u>solidification</u> réduction chimique, évaporation du solvant (Ag), refroidissement sous la température de fusion (Ga)	Mélange PDMS + particules conductrices <u>métaux</u> Ni, Cu, Ag, Au, Pt, <u>autres</u> C, CNT, PPy	Encrage d'un tampon structuré en PDMS puis report des motifs <u>encres</u> SAMs, POMA, encre conductrice à base d'Ag	Réalisation des motifs sur un substrat support et libération sur PDMS <u>couches sacrificielles</u> résines, métaux (Al, Mo, TiW), hydrosolubles : KCl, agarose <u>couches de faible adhérence</u> SAMs, Au/Ti/Au
Exemple de réalisation					
Paragraphe, page	III.A.1. page 103	III.A.2. page 105	III.A.3. page 108	III.A.4. page 109	III.A.5. page 110
Avantages	+ simple à mettre en œuvre	+ fabrication à l'intérieur du canal	+ propriétés de moulage + pas de difficultés de métallisation	+ conformation aux surface courbes	+ pas de difficultés de métallisation
Inconvénients	- couches craquelées, dont la conductivité est facilement rompue, - films continus ondulés	- dédié à la microfluidique - contamination par les produits chimiques	- conductivité inférieure à celle des métaux - études spécifiques requises - coût (CNT)	- contamination par les produits chimiques - faibles épaisseurs de conducteur	- augmentation du coût (couches sacrificielles) - contamination par les produits chimiques

Tableau III-1 : avantages et inconvénients des différentes techniques présentées dans la littérature pour la réalisation de motifs conducteurs sur PDMS

III.A.1. Métallisation directe

Les techniques de dépôt mettant en jeu des particules de haute énergie comme la pulvérisation cathodique sur PDMS produisent des couches minces métalliques craquelées (Figure III-1(a)) dont la conduction est facilement rompue par l'application d'une faible contrainte mécanique [ALM 06][NIU 06]. De telles couches ne sont pas appropriées à la réalisation des étapes suivantes du micromoulage, notamment la prise de contact pour le dépôt électrolytique via une pince croco. La mise en œuvre de techniques de métallisation mettant en jeu des particules de plus basse énergie telles que l'évaporation donne des résultats similaires [CHO 12]. Nous l'avons vérifié en effectuant un dépôt de 10 nm de titane et de 100 nm d'or par évaporation sur un wafer de verre de 2 pouces recouvert de 300 μm de PDMS. La Figure III-1(b) présente une image de la surface obtenue.

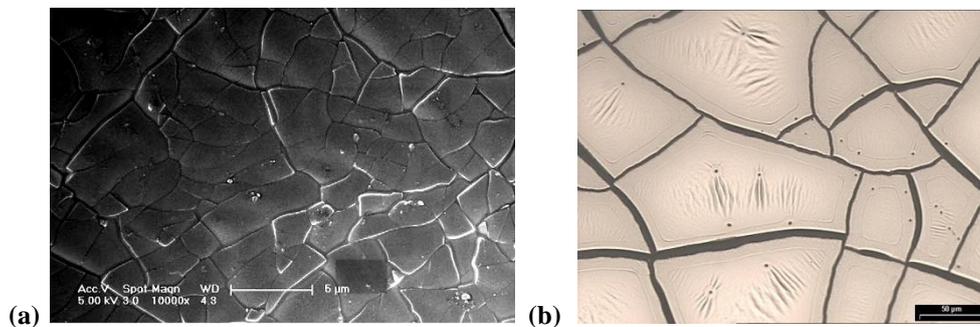


Figure III-1 : couches minces de (a) TiO_2 déposée par pulvérisation cathodique [NIU 06] et (b) Ti/Au déposée par évaporation sur PDMS.

Différentes voies ont été suivies dans la littérature en vue d'éviter ou du moins réduire ces craquelures. L'une d'elles consiste à déposer une couche mince d'un matériau dont la métallisation est plus aisée, à la surface du PDMS. Elle a entre autres été employée par Tiercelin *et al.* qui ont choisi le perfluoropolymère CYTOP® (épaisseur de 2 μm) [TIE 06] et par Chou *et al.* qui ont choisi le parylène C, un polymère biocompatible (épaisseur de 900 nm) [CHO 12].

Il est également possible de limiter la surface métallisée en définissant les motifs pendant le dépôt, par masquage. Lorsque le masque est réalisé indépendamment du substrat, il s'agit de la technique de « shadow masking ». Lacour *et al.* et Choi *et al.* ont utilisé des masques en polyimide à cet effet [LAC 06][CHO 06]. Plus récemment, Harris *et al.* ont mis en œuvre des feuillets structurés en acier [HAR 11]. Ces auteurs ont cependant observé l'apparition de microfissures (Figure III-2(a)). Tiercelin *et al.* ont rapporté le dépôt de couches successives de cuivre d'une épaisseur totale de 1,3 μm par évaporation au travers d'un masque en silicium, entrecoupé de pauses pour éviter un échauffement trop important du PDMS [TIE 06]. Notons

que cette technique est mise en œuvre en plus d'une couche intermédiaire permettant de réduire les plissures du métal lors de la rétractation du PDMS. Néanmoins, la méthode est longue (environ 4 h) et relativement coûteuse.

L'autre technique de masquage dite de « lift-off » utilise un masque en résine photosensible réalisé à la surface du substrat. Le critère de choix pour la résine, avancé par Guo *et al.*, est son coefficient d'expansion thermique (CTE) [GUO 10]. Il doit être le plus proche possible de celui du PDMS afin de ne pas générer de fissures lors du recuit de la résine. Or, le PDMS possède un CTE très élevé comparé aux autres matériaux (Tableau III-2). Cette différence pourrait également expliquer l'apparition des craquelures dans la couche métallique si la surface du substrat est échauffée lors du dépôt. Le choix des auteurs s'est porté sur la SU-8, possédant le CTE le plus élevé parmi les résines photosensibles. Néanmoins, cela n'a pas empêché la création de craquelures dans la couche métallique, même si celles-ci sont limitées (Figure III-2(b)) [PAT 09][GUO 10].

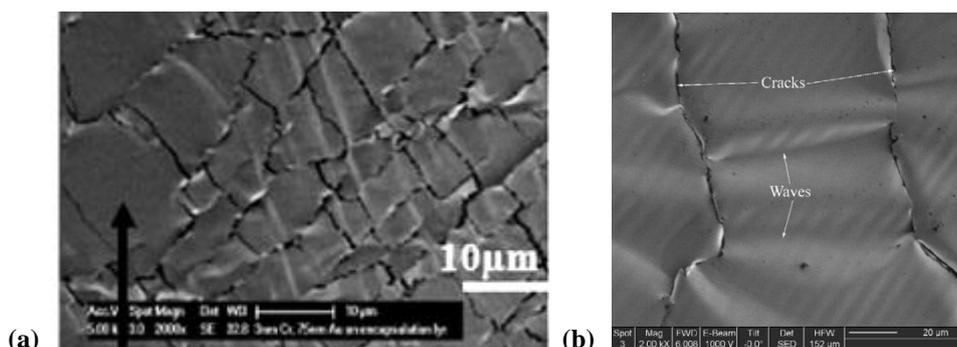


Figure III-2 : couches minces d'or déposées par évaporation sur PDMS avec (a) shadow-masking [HAR 11] et (b) lift-off [PAT 09].

Matériau	CTE (ppm/°C)
PDMS	310
FEP Téflon®	94
SU-8	52
Kapton®	20
Cuivre	17
Or	14
Titane	8,6
AZ4562	5,5
Verre borosilicaté BK7	3,3
Silicium	3

Tableau III-2 : coefficient d'expansion thermique du PDMS comparé à ceux d'autres matériaux.

Baek *et al.* ont exposé le PDMS à un plasma d'oxygène avant la métallisation [BAE 08]. Ce prétraitement est connu pour augmenter la mouillabilité de la surface et améliorer l'adhérence des couches minces. Une amélioration de l'adhérence a été effectivement

constatée mais la couche reste toujours craquelée. Ce phénomène a été étudié par Lacour *et al.* afin d'identifier les mécanismes d'élasticité dans les films métalliques [LAC 06]. Les auteurs ont alors pu obtenir une couche continue mais la méthode est assez fastidieuse car elle consiste à appliquer plusieurs cycles de contraintes mécaniques (étirement du film puis relaxation) durant le dépôt. Chaque cycle induit des craquelures qui sont ensuite comblées au fur et à mesure de la croissance. Un exemple de motifs réalisés par cette méthode par Lacour *et al.* est présenté Figure III-3 [ADR 10]. Les films métallisés présentent une contrainte résiduelle relativement importante et sont ondulés, ce qui est approprié aux applications d'électronique flexible (Figure III-4). Béfahy *et al.* ont obtenu un résultat similaire en induisant la contrainte par un plasma d'oxygène, bénéficiant ainsi de l'activation de surface [BEF 08]. De tels films contraints et ondulés ne sont pas appropriés à toutes les applications.

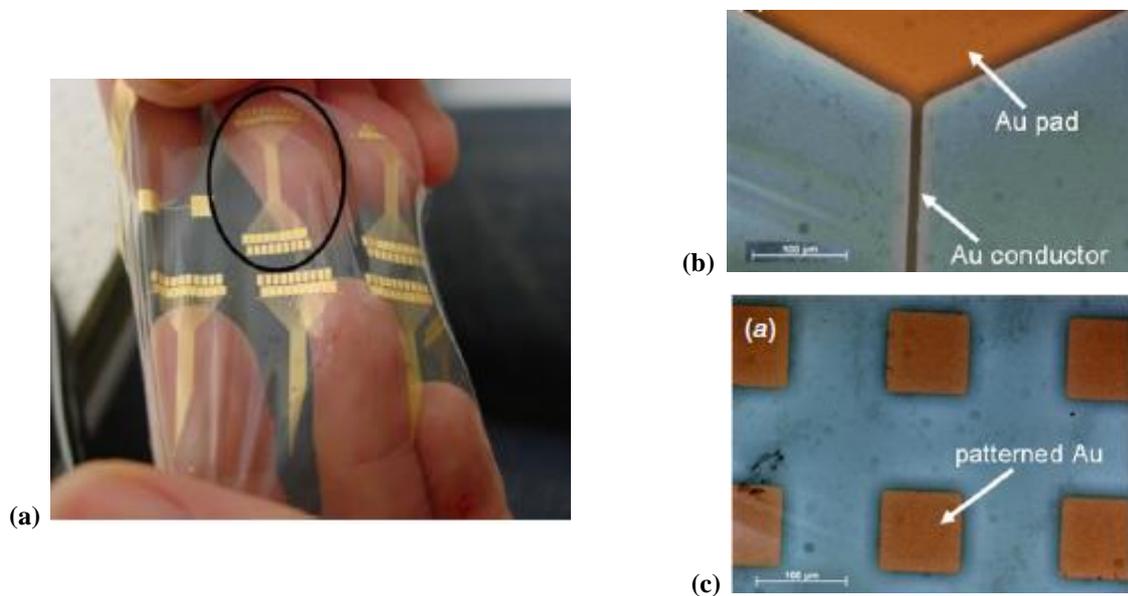


Figure III-3 : motifs d'or déposés par évaporation sur un film de PDMS contraint [ADR 10].

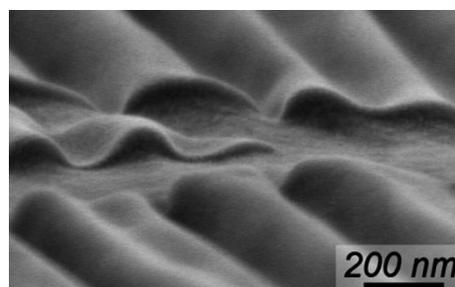


Figure III-4 : film de PDMS ondulé recouvert d'une couche d'or continue, obtenue par métallisation sous contrainte [BEF 08].

III.A.2. Solidification d'une solution métallique dans un microcanal

Une méthode originale présentée pour la réalisation de motifs métalliques au sein de microcanaux PDMS dans les dispositifs microfluidiques consiste à injecter une « solution métallique » puis à la solidifier à l'intérieur du canal. Elle a été mise en œuvre par Wu *et al.* avec de la peinture d'argent dont le solvant a ensuite été évaporé [WU 09]. Paek *et al.* ont utilisé deux solutions, l'une contenant des ions Ag^+ et l'autre un agent réducteur, pour obtenir des électrodes par réduction chimique [PAE 10]. La position du dépôt a été contrôlée grâce à un écoulement laminaire de fluides de différentes densités, organisés en plusieurs phases.

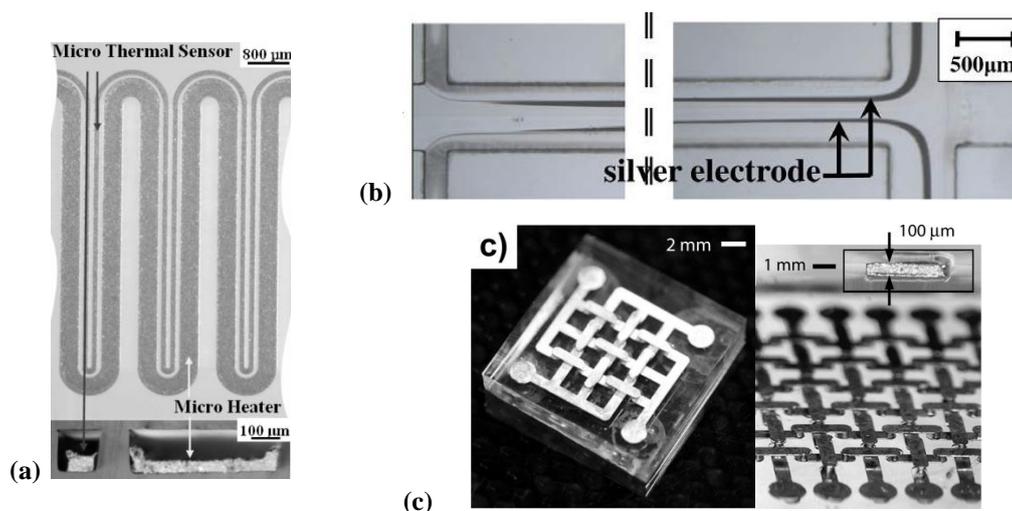


Figure III-5 : dépôts métalliques à l'intérieur de microcanaux PDMS par solidification d'une solution métallique, (a) [WU 09] (b) [PAE 10] et (c) [SIE 07].

Cette méthode permet, de plus, de réaliser des structures tridimensionnelles. Un microsolenóide pour la détection RMN a été réalisée par Lam *et al.* par injection de métal à l'état liquide dans un microcanal hélicoïdal [LAM 09]. Le métal choisi est le gallium, possédant un point de fusion proche de la température ambiante (29,8°C). Il est ensuite solidifié par refroidissement. Toutefois, cela impose la contrainte de maintenir le dispositif à une température inférieure à 30°C. Siegel *et al.* ont refroidi un liquide métallique, destiné à la soudure, au sein d'un microcanal en PDMS pour réaliser des microstructures métalliques tridimensionnelles [SIE 07]. Le PDMS est ensuite dissous par du fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAF). Afin de permettre une bonne pénétration du liquide dans les microcanaux, les auteurs ont formé une couche auto-assemblée (Self Assembled Monolayer ou SAM) à leur surface.

Rappelons que les SAMs possèdent une capacité intéressante à moduler les propriétés physico-chimiques de la surface d'un matériau. Les molécules permettant la réalisation de ces couches sont constituées de trois parties : un groupement de tête, une chaîne principale et une

terminaison. Selon la nature du groupement de tête et de la terminaison, elles réagissent spécifiquement avec certains matériaux et forment spontanément des couches moléculaires organisées à leur surface. Ce phénomène est appelé auto-assemblage. On distingue deux grandes familles de SAMs : l'une à base de thiols et l'autre à base de silanes. Les molécules possédant des fonctions thiols se fixent sur certains métaux (Au, Ag, Cu, Pd) grâce à l'affinité de leurs groupements sulfurés S–H avec ces métaux (liaisons semi covalentes) et confèrent au matériau une forte énergie de surface, le rendant hydrophile. En revanche, les molécules de type silanes se fixent sur le silicium ou ses dérivés pour créer une couche de faible énergie de surface.

Pour la formation d'une SAM hydrophile à la surface des microcanaux, ils sont préalablement soumis à un plasma d'oxygène puis traités avec du 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPT). L'exposition du PDMS au plasma génère des fonctions silanols Si–OH qui réagissent avec les groupements de tête méthoxys du MPT en libérant du méthanol (Figure III-6). La présence des fonctions thiols S–H ainsi greffées rend la surface hydrophile. De plus, celles-ci sont susceptibles de réagir avec les métaux. L'utilisation des SAMs et notamment du MPT se retrouve également dans d'autres méthodes de fabrication de motifs métalliques sur PDMS tels que l'impression par microcontact et le transfert de motifs que nous détaillerons par la suite (cf. III.A.4 et III.A.5.2.).

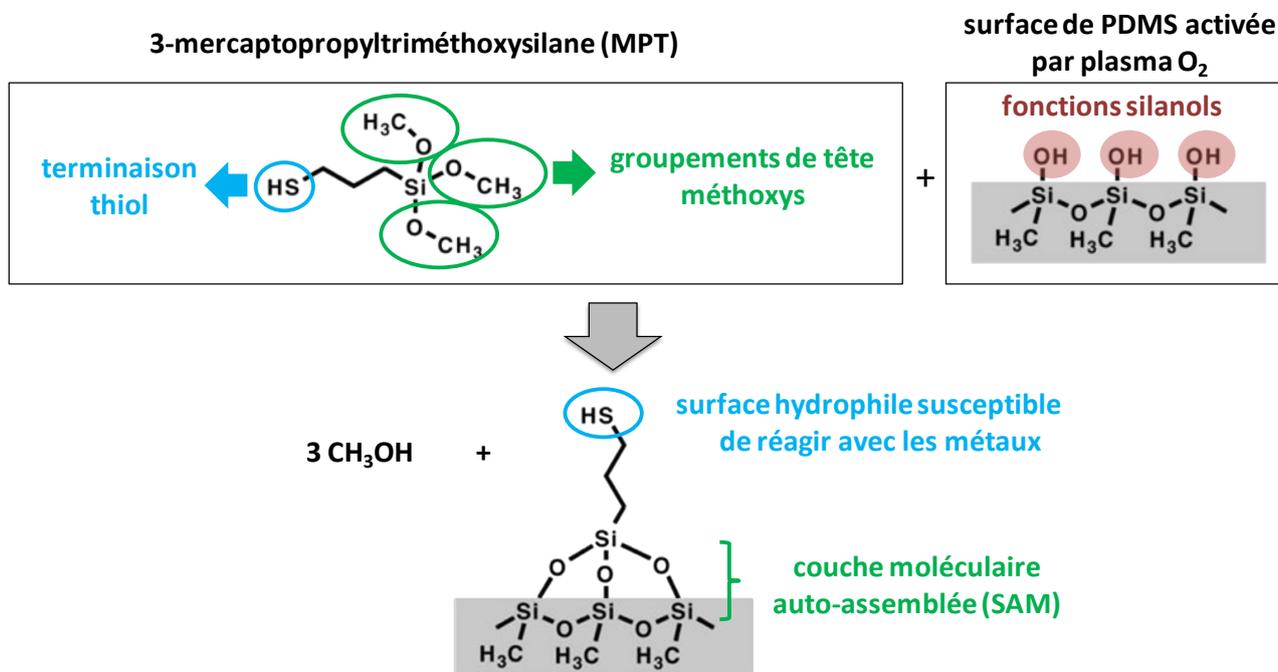


Figure III-6 : traitement du PDMS avec le MPT pour créer une SAM hydrophile.

Le principal inconvénient de l'approche décrite ci-dessus est qu'elle se limite aux dispositifs microfluidiques. De plus, elle implique la mise en contact du PDMS avec des

produits chimiques dangereux tels que des agents réducteurs et des solvants. Le PDMS étant un matériau assez poreux et perméable, cela présente un risque de contamination non acceptable pour la fabrication de dispositifs implantables [MCC 09].

III.A.3. Elaboration de composites conducteurs

Afin de bénéficier des excellentes propriétés de moulage du PDMS pour la réalisation de motifs et de s'affranchir des difficultés liées à la métallisation, certains auteurs ont élaboré des composites en mélangeant un matériau conducteur au PDMS. La nature et la forme des matériaux conducteurs utilisés sont variées. Il peut s'agir de poudres ou de nanoparticules métalliques : nickel [LI 10], cuivre [CHU 09], argent [CON 08][NIU 07][DEM 11]. Goyal *et al.* ont décrit la synthèse *in situ* de nanoparticules d'argent, d'or et de platine pour la fabrication de films de PDMS multifonctionnels (Figure III-7(a)) [GOY 09]. Cong *et al.* ont ajouté un composé photo-actif à leur composite PDMS/Ag afin de le structurer par lithographie. Les auteurs ont ainsi élaboré deux types de résine : l'une positive avec la benzophénone comme photo-inhibiteur et l'autre négative avec la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone comme photo-initiateur. Les motifs obtenus avec ces résines sont respectivement de résolution minimale 60 et 10 μm .

Outre les métaux, le carbone est aussi mélangé au PDMS sous forme de poudre [NIU 07][CON 08][DEM 11] ou de nanotubes (CNT) comme cela est représenté (Figure III-1(b)) [LIU 09a][XU 10]. Enfin, la synthèse de composites PDMS/polypyrrole ou PPy (un autre polymère, conducteur) a été rapportée par Cakmak *et al.* [CAK 04].

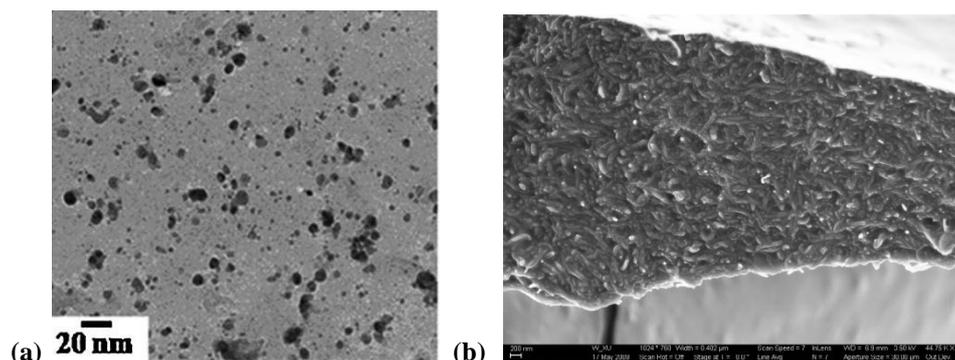


Figure III-7 : composites élaborés à partir de PDMS et (a) de nanoparticules métalliques synthétisées *in situ* [GOY 09], et (b) de nanotubes de carbones [XU 10].

L'élaboration de ce type de composites est néanmoins complexe et chacun d'entre eux nécessite des études spécifiques. De plus, leur conductivité reste faible comparée à celle des couches minces métalliques. Dans le cas des CNT, on peut également souligner leur coût extrêmement élevé.

III.A.4. Impression par microcontact

L'impression par microcontact (μ CP) est une technique de lithographie douce utilisant un tampon en élastomère, le plus fréquemment en PDMS, structuré par moulage. Celui-ci est trempé dans une encre organique puis appliqué sur la surface où l'on veut reporter les motifs [SCH 03]. Un exemple de ce procédé utilisant un composite CNT/PDMS est présenté Figure III-8 [LIU 09a].

Schmid *et al.* ont étudié l'effet de différents prétraitements sur la métallisation du PDMS pour la préparation de tampons recouverts d'or destinés au μ CP [SCH 03]. Leur objectif était d'obtenir une couche continue, de faible rugosité, dont l'adhérence sur le PDMS est suffisamment faible pour permettre son transfert vers différents supports. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque le PDMS est oxydé par plasma puis traité avec un silane afin de créer une SAM de faible adhérence.

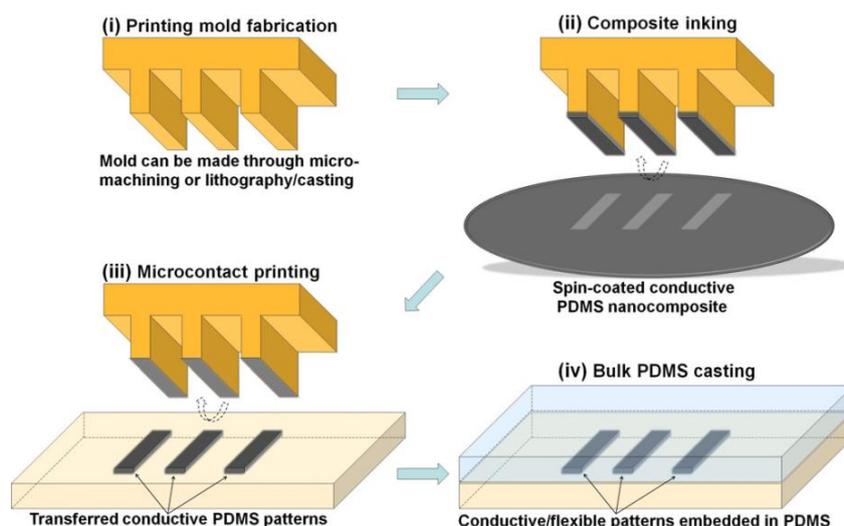


Figure III-8 : procédé d'impression par microcontact utilisant un composite CNT/PDMS comme encre [LIU 09a].

Miller *et al.* ont aussi utilisé le μ CP et les SAMs pour réaliser des pistes de cuivre épaisses de 100 nm sur un substrat de PDMS [MIL 08]. La première étape de leur procédé consiste à activer la surface par plasma d'oxygène avant de procéder à sa silanisation avec de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Les motifs sont ensuite définis par masquage de certaines zones avec l'encre organique, le poly(anhydride octadécenyl-alt-maléique) ou POMA. Grâce à ce masquage, le dépôt chimique du cuivre en solution (copper electroless deposition) a lieu sélectivement sur les zones non protégées par l'encre.

Plus récemment, Kwak *et al.* ont démontré l'intérêt des tampons élastomériques pour le μ CP sur les surfaces courbes, ceux-ci pouvant s'y conformer [KWA 10]. Ils ont notamment

réalisé des lignes conductrices sur un cylindre en aluminium enrobé de SU-8 en y appliquant de manière conforme un tampon en PDMS encre avec une solution à base d'argent [KWA 10]. Des images par microscopie optique et à balayage électronique du tampon encre sont présentées Figure III-9.

Comme pour la solidification d'une solution métallique dans un microcanal, le procédé de μ CP implique un contact entre le PDMS et les produits chimiques que sont les encres et les silanes pour la formation des SAMs. De plus, il ne permet pas de réaliser une épaisseur de piste importante, nécessaire pour éviter l'effet de peau dans le conducteur et minimiser la résistance propre de l'antenne.

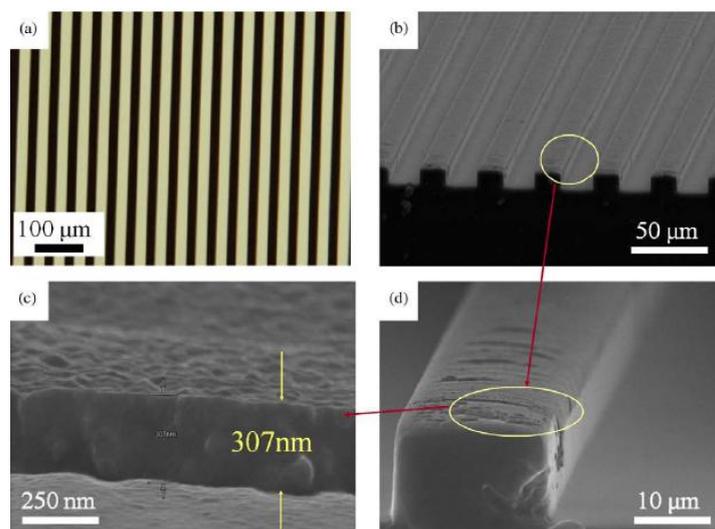


Figure III-9 : tampon en PDMS recouvert d'encre conductrice à base d'argent [KWA 10].

III.A.5. Transfert de motifs

Un procédé de transfert de motifs consiste à transférer des films de matériaux structurés à partir d'un substrat dit donneur sur lequel ils ont été préalablement élaborés, vers un substrat cible dit récepteur. Il existe différents types de transfert : direct, indirect, multiple, etc. Ceux que nous abordons dans cette section sont directs, c'est-à-dire que le procédé de transfert comprend une étape d'assemblage où les substrats donneur et récepteur sont mis en contact, suivie d'une étape de séparation. Différentes méthodes d'assemblage sont reportées dans la littérature : soudure directe, soudure eutectique, thermocompression, utilisation de couches polymères adhésives, etc. Le principe même du transfert implique qu'à l'issue de l'étape de séparation, les motifs soient libérés du substrat donneur vers le substrat récepteur. Pour cela, le substrat donneur est recouvert d'une couche dite de libération, préalablement à la fabrication des motifs. Nous aborderons deux types de couche de libération : les couches sacrificielles et les couches de faible adhérence. Dans le premier cas, la séparation est

effectuée par gravure ou la dégradation de la couche de libération d'où l'appellation « couche sacrificielle ». L'adhérence des motifs à la surface de cette couche peut alors être forte car celle-ci est destinée à être éliminée. Dans le second cas, la méthode est fondée sur une adhérence plus faible des motifs à la surface du substrat donneur (grâce à la couche de faible adhérence) qu'à celle du substrat récepteur. Cette différence d'énergie interfaciale va permettre la libération des motifs lors de la séparation mécanique des deux substrats.

Nous allons maintenant présenter les différentes couches sacrificielles et de faible adhérence utilisées pour le transfert de motifs sur PDMS dans la littérature.

III.A.5.1. Couches sacrificielles

Les principaux types de couches sacrificielles rapportées dans la littérature sont les résines photosensibles et les métaux. Notons que dans tous ces procédés, le PDMS, que l'on peut considérer ici comme le substrat récepteur, est directement déposé sur le substrat donneur et les motifs.

Lee *et al.* ont utilisé la résine photosensible LOR (Microchem®) d'une épaisseur de 10 μm pour la fabrication d'un capteur tactile en PDMS [LEE 06]. Leur dispositif étant constitué de deux niveaux d'électrodes, ceux-ci sont fabriqués séparément puis assemblés (Figure III-10). Kim *et al.* ont choisi la résine polyméthylméthacrylate (PMMA) pour le transfert de composants CMOS encapsulés dans du polyimide [KIM 08]. Des images des dispositifs réalisés sont présentées Figure III-11 et Figure III-12. Sacham-Diamond *et al.* ont employé une couche sacrificielle en résine photosensible pour le dépôt d'une sous-couche conductrice d'or ou de cuivre sur leur substrat donneur en silicium, en vue de la croissance électrolytique de PPy [SAC 09].

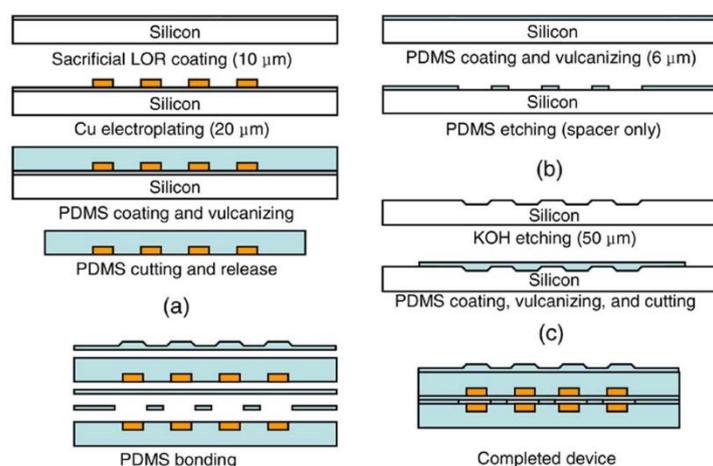


Figure III-10 : procédé de fabrication d'un capteur tactile en PDMS, utilisant une couche sacrificielle de résine photosensible LOR [LEE 06].

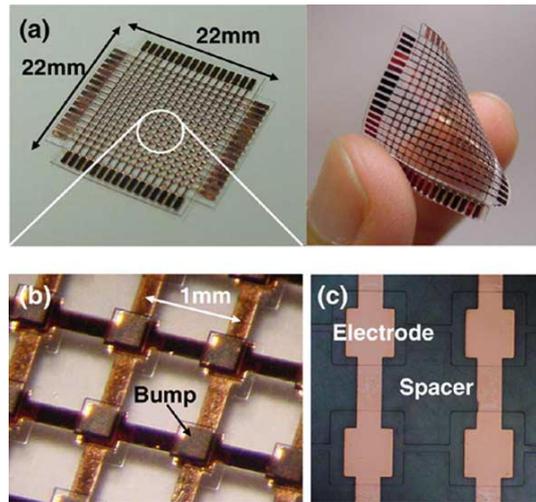


Figure III-11 : capteur tactile en PDMS réalisé par Lee *et al.* par transfert de motifs avec une couche sacrificielle de résine photosensible LOR [LEE 06].

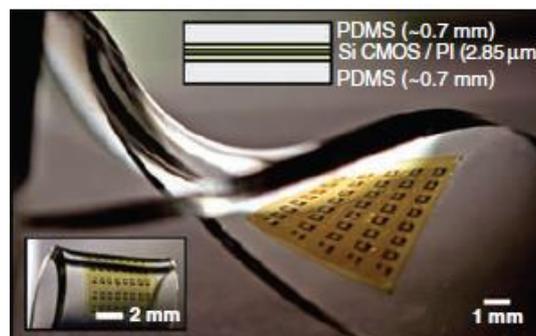


Figure III-12 : composants CMOS transférés sur PDMS grâce à une couche sacrificielle de PMMA [KIM 08].

Tiercelin *et al.* ont utilisé une couche sacrificielle d'aluminium de 100 nm pour la réalisation d'antennes ultra-flexibles sur PDMS (Figure III-14(a)) [TIE 06]. La gravure de cette couche est assurée par une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH). Dans le cadre de ses travaux de doctorat au sein de l'équipe « Microtechnologie et Instrumentation pour la Caractérisation Thermique et Electromagnétique » (MITEC) de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), Sami Hage-Ali a mis en œuvre ce procédé avec de nouvelles couches sacrificielles métalliques : le molybdène et un alliage titane/tungstène [HAG 11]. Celles-ci peuvent être dissoutes par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , plus communément appelé eau oxygénée. En outre, une bicouche Ti/SiO₂ est déposée sur les motifs en or avant leur recouvrement par le PDMS afin d'améliorer d'adhérence de celui-ci.

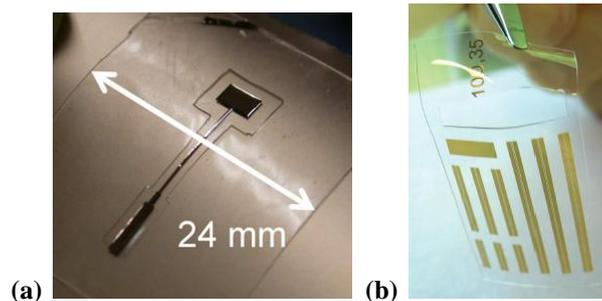


Figure III-13 : antennes ultra-flexibles sur PDMS réalisées grâce à une couche sacrificielle métallique (a) d'aluminium [TIE 06] et (b) d'alliage titane/tungstène [HAG 11].

Gray *et al.* ont combiné les deux types de couches sacrificielles pour la réalisation de pistes en forme de méandres, destinées à la connectique en électronique flexible [GRA 04]. Ils ont plus précisément utilisé la résine photosensible Shipley® S1813 et l'argent, gravés respectivement par des solvants (toluène, acétone et éthanol) et par l'acide nitrique. Or, comme nous l'avons précisé auparavant, la mise en contact du PDMS avec les solutions chimiques très réactives utilisées pour la gravure des couches sacrificielles présente un risque de contamination de ce matériau biocompatible. De nouvelles couches, solubles dans l'eau, ont donc été élaborées. McClain *et al.* ont porté leur choix sur des polymères de type polysaccharide (agarose et dextrane) pour la réalisation de connectiques flexibles (Figure III-14) [MCC 09]. Des travaux extrêmement récents présentés par Verplancke *et al.* mentionnent le chlorure de potassium [VER 12]. Le dépôt de couches minces de KCl jusqu'à 400 nm d'épaisseur a été réalisé par évaporation thermique. Entre autre, une couche intermédiaire de polyimide de 5,5 μm est structurée de part et d'autre des pistes métalliques.

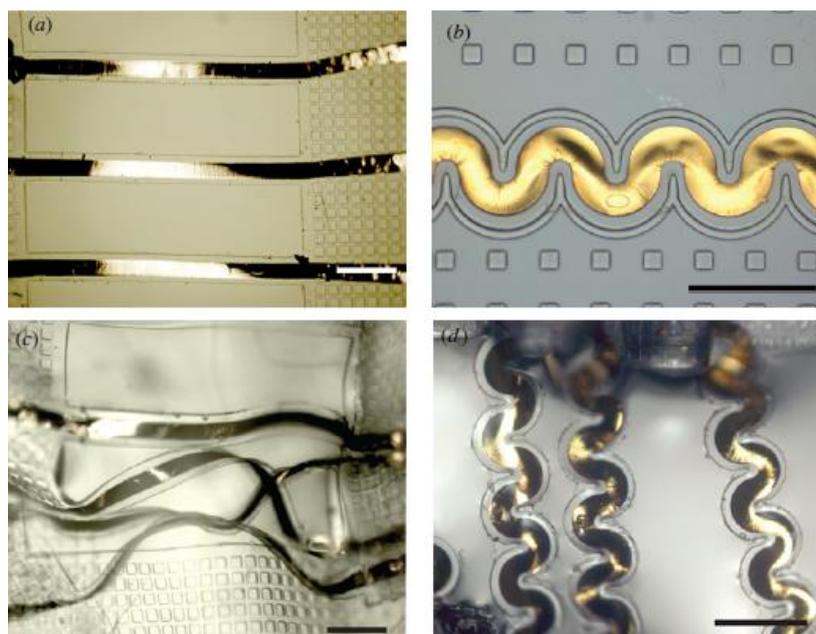


Figure III-14 : pistes métalliques en forme de méandres, réalisées sur PDMS, pour les connectiques en électronique flexible (barre d'échelle 400 μm) [MCC 09].

La mise en œuvre de couches sacrificielles augmente néanmoins le nombre d'étapes et la quantité de matière consommée par le procédé, résultant en un coût de fabrication plus élevé.

III.A.5.2. Couches de faible adhérence

Il est également possible d'utiliser des couches de faible adhérence pour la libération des motifs. Un compromis s'impose alors quant à l'adhérence des motifs. Celle-ci doit être suffisamment faible pour permettre leur transfert au terme du procédé mais tout de même assez élevée pour éviter une libération prématurée lors des étapes de fabrication.

L'utilisation des SAMs pour moduler les propriétés physico-chimiques de la surface d'un matériau s'est révélée très intéressante non seulement pour le transfert d'encres dans le cas de l'impression par microcontact mais aussi pour les procédés de transfert de motifs. Rappelons que les molécules comportant des fonctions thiols renforcent l'adhérence des couches métalliques tandis que les molécules de type silanes créent une couche de faible adhérence. Ces propriétés antagonistes ont été mises à profit par Kim *et al.* et Lee *et al.* pour le transfert de motifs sur PDMS [KIM 05a][LEE 05]. Dans les travaux de Kim *et al.*, le substrat donneur a été traité avec des molécules de type alkylsilanes afin d'être rendu hydrophobe en vue de la libération des motifs en or tandis que ces derniers ont été traités avec des molécules de type alcanethiols pour renforcer leur adhérence sur le substrat récepteur en PDMS [KIM 05a]. Lee *et al.*, quant à eux, ont utilisé une SAM de tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl-1-trichlorosilane (TFOS) comme couche de faible adhérence et une autre de MPT comme couche de forte adhérence (Figure III-15) [LEE 05]. Ainsi, dans les deux cas, l'adhérence, améliorée à l'interface métal/PDMS et réduite à l'interface métal/substrat donneur, a permis le transfert des motifs avec succès.

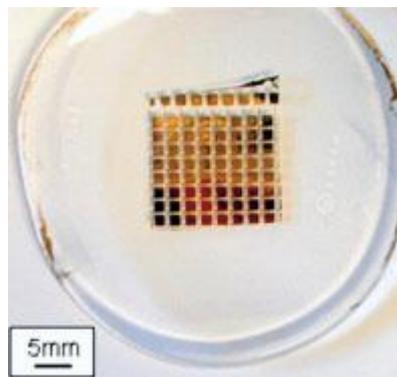


Figure III-15 : motifs transférés sur PDMS avec deux types de SAMs [LEE 05].

D'autres couches de faible adhérence peuvent être employées. Lim *et al.* ont choisi d'utiliser une superposition de couches métalliques Au/Ti/Au sur un substrat donneur en silicium [LIM 06]. Ce choix est basé sur la relativement faible adhérence de la couche d'or à la surface du silicium, communément renforcée par le dépôt d'une sous-couche d'accroche en titane. Après la fabrication des motifs en or sur la couche de faible adhérence, ceux-ci sont traités avec du MPT dont la structure chimique permet à la fois de créer une SAM à la surface de l'or et de renforcer l'adhérence du PDMS (substrat récepteur) sur les motifs grâce à son groupement de tête (Figure III-6).

Le transfert de motifs est une technique de fort intérêt pour la réalisation de motifs conducteurs (métalliques) sur PDMS, notamment en vue de la fabrication d'implants. En effet, le dépôt de ce polymère en dernier lieu pourrait éviter sa contamination par les produits chimiques employés lors du procédé de réalisation des motifs. Les procédés mettant en jeu des couches sacrificielles en résine photosensible ou métalliques ainsi que les SAMs ne permettent cependant pas de bénéficier de cet avantage. Aussi, le développement de nouvelles méthodes comme l'emploi de couches sacrificielles hydrosolubles et de couches de faible adhérence autres que les SAMs, déposées par voie sèche, est souhaitable pour cette application.

III. B. Développement d'un procédé de transfert de motifs sur PDMS

Le transfert de motifs est l'une des thématiques de recherche développées depuis quatre ans au sein du département Micro Nano Bio & Microsystèmes de l'IEF. Les premiers travaux ont été réalisés par Sébastien Brault au cours de ses travaux de doctorat pour l'encapsulation (packaging) de microsystèmes [BRA 10a]. Une couche à adhérence contrôlée de nature fluorocarbonée a été spécialement développée pour cette application. Les motifs ont ensuite été réalisés par micromoulage du nickel sur le substrat donneur (silicium) recouvert de la dite couche. L'assemblage avec le substrat récepteur a été réalisé par soudure adhésive à 250°C avec un polymère photosensible, le benzocyclobutène ou BCB. Enfin, la séparation mécanique conduit à la libération des motifs. Le procédé décrit a été mis en œuvre pour le transfert de différentes structures en nickel sur silicium (Figure III-16(a-c)) : capot, jauge Pirani, lentille de Fresnel, etc. [SCH 11]. Les épaisseurs des motifs transférés varient de 6 μm à 800 nm et les rendements obtenus sont supérieurs à 90%. L'empilement de couches transférées successivement, avec une grande précision (2 à 5 μm), et la faisabilité du transfert sur d'autres substrats récepteurs tels que le verre et le Kapton® (film polymère souple d'épaisseur 125 μm) ont également été démontrés (Figure III-16(d-f)). De plus, le substrat donneur s'est avéré réutilisable jusqu'à quatre fois sans diminution critique du rendement de transfert.

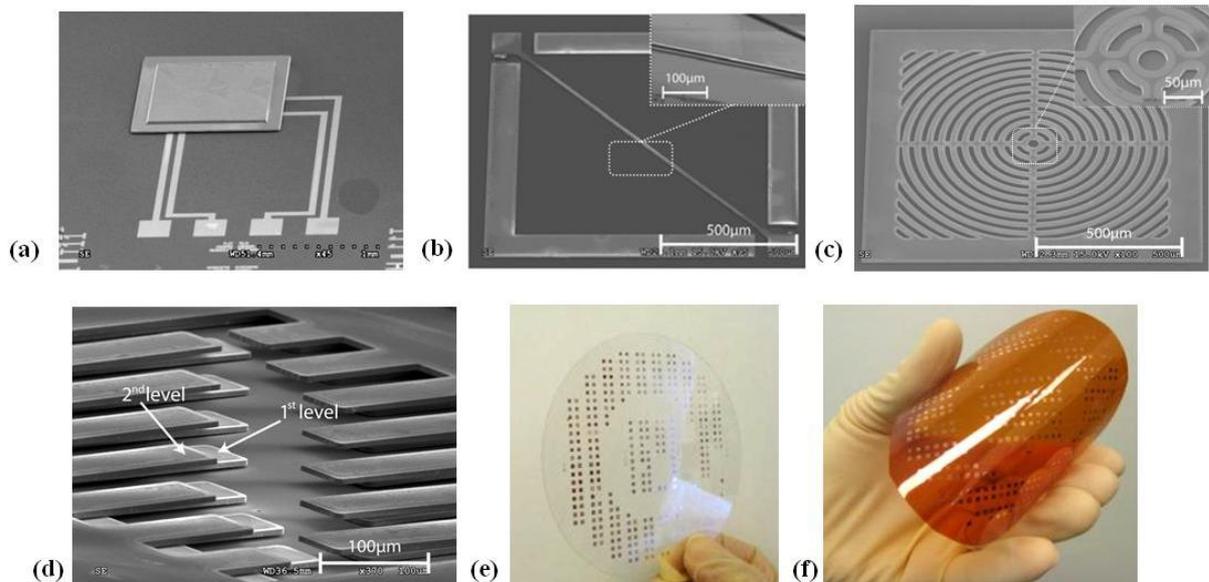


Figure III-16 : exemples de structures transférées à l'IEF (a) capot [BRA 10a], (b) jauge Pirani, (c) lentille de Fresnel et (d) empilement de micropoutres en nickel sur silicium ; motifs carrés en nickel (e) sur verre et (f) sur Kapton® [SCH 11].

L'application du procédé de transfert décrit ci-dessus au PDMS nécessite quelques modifications pour être utilisable avec le PDMS. Rappelons également que le procédé est modifié en vue de la réalisation de RMLT, qui sont des structures double face. Les étapes du procédé envisagé sont schématisées Figure III-17. Le dépôt de la couche à adhérence contrôlée et la fabrication des motifs par micromoulage (ici du cuivre) sur un substrat donneur en silicium ou en verre ne présentent pas de difficultés particulières. Le substrat récepteur en PDMS est ensuite directement réalisé sur les motifs grâce au dépôt d'une couche d'épaisseur contrôlée. Jusqu'à cette étape, chacune des deux faces est élaborée séparément. L'étape suivante comprend à la fois l'alignement des motifs mis en regard et l'assemblage des deux faces par collage à l'interface PDMS/PDMS. Enfin, la dernière étape reste la séparation mécanique des substrats, mais par pelage avec une libération simultanée des motifs des deux faces [COU 12].

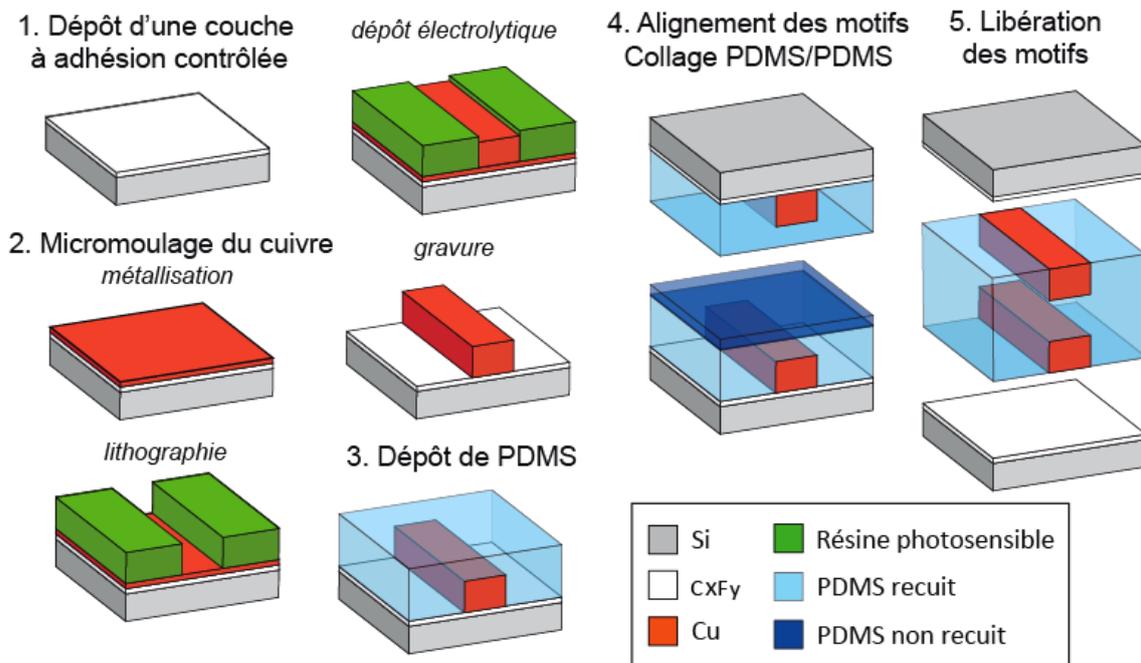


Figure III-17 : étapes du procédé de transfert de motifs sur PDMS.

Il convient de préciser que les mêmes masques de lithographie (et donc les mêmes dimensions de motifs) ont été utilisés pour les antennes sur PDMS que celles sur FEP Téflon®, l'objectif principal étant ici le développement technologique du procédé de transfert.

Nous allons maintenant en détailler les différentes étapes.

III.B.1. Couche fluorocarbonée à adhérence contrôlée

La préparation du substrat donneur consiste à le recouvrir d'une couche à adhérence contrôlée afin de permettre la libération des motifs vers le substrat récepteur à l'issue du procédé de transfert, tout en assurant une tenue mécanique suffisante pour éviter une libération prématurée. La couche fluorocarbonée C_xF_y ainsi que ses différentes applications (encapsulation de microsystèmes et fabrication de microstructures par transfert) font l'objet de plusieurs brevets nationaux et internationaux, déposés conjointement par KFM Technology et notre équipe [BRA 10b][BRA 11].

III.B.1.1. Paramètres de dépôt

Le dépôt de la couche C_xF_y s'effectue par polymérisation plasma à la surface du substrat donneur. De manière pratique, il est mis en œuvre dans un bâti destiné à la gravure ionique réactive profonde (Deep Reactive Ion Etching ou DRIE) car la méthode de dépôt est dérivée du procédé Bosch [LAE 99] où seules les étapes de passivation sont conservées. Ce bâti est doté d'une torche à plasma (Inductively Coupled Plasma ou ICP). Le gaz précurseur utilisé est l'octafluorocyclobutane C_4F_8 . Les paramètres utilisés pour le dépôt de la couche C_xF_y sont donnés dans le Tableau III-3. Notons l'importance de certaines conditions expérimentales telles que la fréquence du plasma, la puissance appliquée, la pression et la position de l'échantillon (ici horizontale), qui vont déterminer les coefficients stœchiométriques respectifs des éléments carbone et fluor, x et y , et donc le rapport F/C et le taux de réticulation [SAC 94]. Des précisions supplémentaires sont disponibles dans la référence [SCH 12].

Débit C_4F_8 (sccm)	Pression (mTorr)	Fréquence du plasma (MHz)	Puissance (W)	T (°C)
200	16	13,56	1500	25

Tableau III-3 : paramètres de dépôt de la couche fluorocarbonée C_xF_y .

III.B.1.2. Caractérisation physico-chimique

Les résultats des caractérisations physico-chimiques de la couche fluorocarbonée, présentés dans la référence [SCH 11], sont résumés dans le Tableau III-4.

Technique de caractérisation	Information fournie	Résultat
Ellipsométrie	Épaisseur	110 nm
Mesure de l'angle de contact à l'eau	Surface hydrophobe	112°
ATR-FTIR	Présence de groupements CF_n ($n = 1 \text{ à } 3$)	Bande de vibration C-F entre 1000 et 1300 cm^{-1}
XPS	Rapport F/C Réticulation	1,76 oui

Tableau III-4 : informations fournies par la caractérisation physico-chimique de la couche C_xF_y .

L'épaisseur du film déposé dans les conditions mentionnées ci-dessus est de 110 nm et la surface présente un angle de contact à l'eau de 112°, proche de celui du Téflon. Ce caractère hydrophobe est tout à fait approprié à la libération de motifs. La composition chimique de la couche a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en mode de réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared ou ATR-FTIR) pour se limiter à la surface de l'échantillon, et par spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy ou XPS). Le spectre infrarouge a mis en évidence la présence de groupements CF_n ($n = 1 \text{ à } 3$). La composition élémentaire déterminée par XPS révèle un rapport F/C de 1,76, proche de celui du Téflon mais avec une réticulation plus importante que ce polymère linéaire (présence de liaisons \underline{C} -F et \underline{C} -CF en plus des groupements CF_2 et CF_3).

III.B.1.3. Post-traitements thermique et par plasma froid

L'adhérence à la surface de la couche C_xF_y , dite « simili-Téflon », peut être modulée par différents post traitements afin d'assurer une bonne tenue mécanique des motifs durant les étapes du procédé de fabrication, jusqu'à l'étape finale de libération. Deux types de post traitement ont été étudiés : thermique et plasma froid [SCH 11].

L'étude a révélé que le traitement thermique du film fluorocarboné provoque une réduction importante de son épaisseur et une légère diminution de l'angle de contact à l'eau pour des températures d'au moins 100°C. La diminution de l'épaisseur a été attribuée à la désorption d'espèces fluorées grâce à des analyses de la phase gazeuse par spectrométrie de masse. L'analyse de la composition chimique de surface par XPS a révélé des modifications mineures (faible défluoration et incorporation d'oxygène) cohérentes avec la conservation des propriétés hydrophobes du film, même pour une température de traitement de 250°C.

Le traitement par plasma froid dans une atmosphère N_2/H_2 augmente fortement la mouillabilité de surface du film. L'analyse de la composition chimique de surface par XPS a

expliqué ce résultat par une défluoration s'accompagnant du greffage de fonctions azotées et oxygénées. Seules les couches atomiques superficielles sont modifiées, l'épaisseur ne subit donc pas de variation significative. Cependant, les modifications de surface induites par le traitement plasma subissent un vieillissement rapide lorsqu'elles sont exposées à l'air (réorganisation des chaînes superficielles à petite échelle) et il est nécessaire de procéder rapidement à la métallisation. Ces résultats rejoignent ceux obtenus avec le même type de traitement sur des films de FEP Téflon® (cf. II. E.).

Nous avons choisi un post traitement thermique pour notre procédé de transfert de motifs afin de stabiliser la couche C_xF_y tout en conservant une surface hydrophobe. Celui-ci consiste en une montée en température progressive de 20 à 250°C en 20 min, suivie d'un palier de 20 min à 250°C. Notons qu'il s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de la couche C_xF_y de 110 à 30 nm, et de l'angle de contact à l'eau de 112 à 107°.

III.B.2. Fabrication des motifs par micromoulage du cuivre

Les motifs sont fabriqués par le procédé de micromoulage de cuivre décrit en II. B. sur un substrat donneur recouvert de la couche C_xF_y . Les substrats donneurs sont des wafers de silicium, ou de verre en vue d'un alignement par transparence, de diamètres 4 pouces pour être compatible avec l'ensemble des équipements.

La surface du substrat donneur est d'abord rendue conductrice par le dépôt d'une bicouche Ti/Cu (10/100 nm) par pulvérisation cathodique. La sous-couche de titane est conservée ici dans le but de garantir une adhérence suffisante des motifs lors des étapes suivantes du micromoulage. La solution du post traitement thermique associé à cette sous-couche de titane a effectivement permis d'éviter le décollement prématuré des motifs. Elle a été préférée à la modulation de l'adhérence par plasma froid N_2/H_2 pour des raisons technologiques et logistiques. En effet, l'étude des effets du traitement plasma sur la couche C_xF_y et le développement du procédé de transfert sur PDMS se sont déroulés en parallèle. De plus, la mise en œuvre peut être réalisée en totalité à la CTU MINERVE tandis que le plasma nécessite un transport au LGPPTS et un délai court entre le traitement et la métallisation (cf. II. E.).

L'élaboration du moule par lithographie UV est identique à celle présentée en II.B.2. Une attention particulière a été portée à la manipulation lors de l'étape de développement : l'échantillon est toujours positionné horizontalement afin d'éviter l'apparition de craquelures de la sous-couche conductrice et le décollement subséquent des motifs lors du rinçage et du séchage.

La croissance électrolytique du cuivre au sein de ce moule ne comporte aucune particularité par rapport à sa description dans le chapitre précédent.

L'étape de gravure de la sous-couche est réalisée avant le dépôt du PDMS sur les motifs pour plusieurs raisons. Tout d'abord, nous souhaitons éviter une contamination de ce polymère poreux par une solution chimique acide. De plus, le pelage d'une couche de cuivre pleine plaque présente un risque de dégradation mécanique plus important qu'une couche structurée et nous espérons améliorer l'adhérence du PDMS sur les motifs par un effet d'ancrage mécanique. De même que pour le développement, le rinçage et le séchage de l'échantillon sont effectués avec précaution. Pour les antennes de plus grandes dimensions (diamètre de 5 à 6 mm et largeur de piste de l'ordre de 100 μm), aucun problème de décollement n'a été rencontré au cours de la gravure. En revanche, pour les antennes de plus petites dimensions (diamètres de 3 à 4 mm et largeur de piste de l'ordre de 70 μm), nous avons observé des craquelures de la sous-couche et plusieurs décollements de motifs. Ces décollements sont probablement dus à une sous-gravure trop importante, même si une légère sous-gravure est plutôt favorable au transfert des motifs car elle permet d'amorcer la séparation mécanique entre les pistes de cuivre et le substrat donneur. Cependant, si elle est trop importante, elle entraîne de manière évidente une diminution du rendement de fabrication. D'autres tests ont montré que ce phénomène peut être évité en utilisant une autre solution commerciale plus spécifique au cuivre, appelée « Copper Etch BTP » (Transene©). Notons enfin qu'aucune gravure de la sous-couche de titane n'est réalisée.

III.B.3. Dépôt d'une couche d'épaisseur contrôlée de PDMS

Nous rappelons ici brièvement la méthode de préparation du PDMS, détaillée dans l'Annexe A. Elle consiste à mélanger dans une certaine proportion les deux composants du kit commercial Sylgard184 (Dow Corning©) : un prépolymère et un agent réticulant. Dans notre cas, le ratio massique est choisi afin d'obtenir la plus grande flexibilité possible, soit 10:1 [\[LIU 09b\]](#).

La viscosité du mélange permet son étalement par spin coating. Après étalement, la réticulation du polymère est catalysée de manière thermique en étuve. La variation des paramètres d'enduction (vitesse de rotation, éventuellement temps de rotation pour les faibles vitesses) et de recuit (température, durée) permet d'élaborer des couches d'épaisseur contrôlée. Cela nécessite une calibration préalable. Nous avons étudié en particulier les épaisseurs obtenues en fonction de la vitesse de rotation pour deux conditions de recuit : 30 min à 95°C et 1 h à 75°C. La durée de rotation est de 90 s et l'accélération est choisie égale

à la vitesse. Les épaisseurs de PDMS résultantes ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique. Les courbes de calibration obtenues sont présentées Figure III-18.

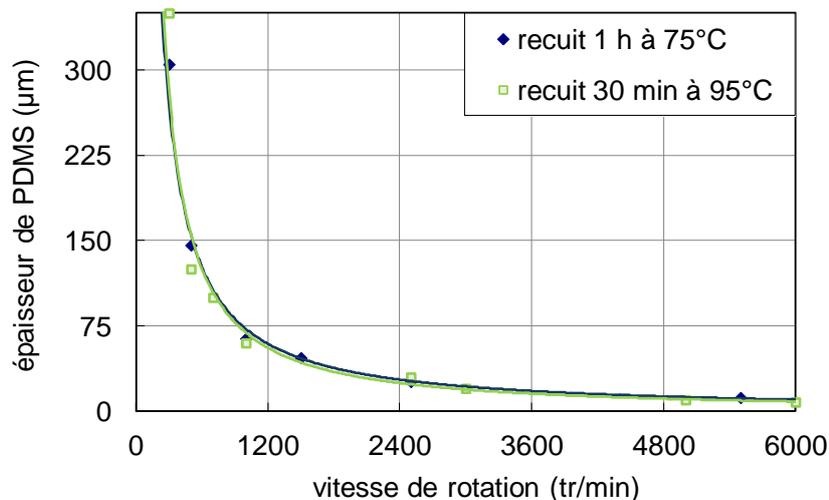


Figure III-18 : épaisseur de PDMS obtenue après recuit en fonction de la vitesse de rotation.

Comme attendu, l'épaisseur de PDMS décroît exponentiellement avec la vitesse de rotation. Une large gamme de 8 à 350 µm est accessible. Excepté aux faibles vitesses de rotation, les deux conditions de recuit conduisent à des épaisseurs équivalentes.

L'épaisseur déposée sur les motifs de chacun des substrats donneurs est de 65 µm (vitesse de rotation de 1000 tr/min). Les mêmes dimensions ayant été conservées pour les antennes sur PDMS et celles sur FEP Téflon®, nous souhaitons également conserver des épaisseurs comparables pour le film diélectrique séparant les pistes.

III.B.4. Optimisation de l'alignement des motifs et du collage PDMS/PDMS

La structure double face du RMLT implique un alignement des motifs des pistes. Dans le procédé de transfert décrit Figure III-17, l'alignement est réalisé pendant l'étape de collage PDMS/PDMS. Il a donc été nécessaire d'optimiser ces deux aspects simultanément.

III.B.4.1. Dispositif d'alignement et de collage

L'alignement est réalisé en face arrière grâce à un équipement de lithographie double face EVG 620 (Figure III-19). Le substrat donneur comportant les pistes de la face supérieure du RMLT, que nous désignerons par #1, est chargé à la place du masque tandis que le substrat donneur comportant les pistes de la face inférieure, que nous appellerons #2, est chargé à la place de l'échantillon à insoler.

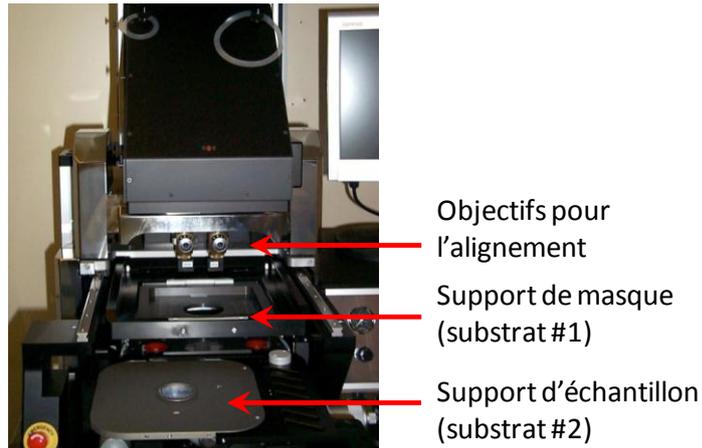


Figure III-19 : équipement de lithographie double face EVG 620.

Le substrat donneur #1 est un wafer de silicium 4". Le substrat donneur #2 peut être un wafer 4" en silicium ou en verre, pourvu que la position des motifs puisse être repérée depuis la face arrière. Dans le cas du verre, cela est réalisé par simple transparence. Dans le cas du silicium, du fait de son opacité, il est nécessaire de structurer la face arrière en y reproduisant les motifs de la face avant. Cela requiert donc un premier alignement. Dans un premier temps, la structuration a été réalisée avec la résine inversible AZ5214. Une structuration plus durable, en vue de la réutilisation du substrat donneur, consiste à graver les motifs en face arrière dans le silicium au travers d'un masque en résine photosensible. Notons que dans les deux cas, cette étape intervient en réalité avant le dépôt de la couche de PDMS constituant le substrat récepteur (étape 3 de la Figure III-17, décrite en III.B.3.), afin d'éviter son contact avec la solution de développement et le solvant pour le retrait de la résine. Dans un second temps, nous avons opté pour un substrat donneur #2 en verre, malgré le coût plus élevé de ce matériau, afin de limiter le nombre d'étapes et de bénéficier d'un contrôle visuel de l'alignement des motifs en sortie de l'équipement.

Toutes les techniques de collage décrites dans la section suivante nécessitent un recuit après la mise en contact des substrats. La température de ce recuit est celle choisie pour la polymérisation des surfaces de PDMS soit 75°C, afin d'éviter des contraintes mécaniques dues à un recuit à plus haute température. La durée de ce recuit est d'une heure. Il peut être mis en œuvre simplement dans une étuve, notamment pour les tests de collage ne nécessitant pas d'alignement, ou dans un équipement dédié à la soudure de substrat : l'EVG 501 (Figure III-20). Dans ce dernier cas, l'alignement et la mise en contact des substrats sont réalisés par l'intermédiaire d'un accessoire spécifique, le « bonding tool », pouvant s'adapter sur les deux équipements. Il possède en particulier des crampons de fixation permettant de

maintenir les substrats donneurs alignés lors du déplacement depuis l'équipement de lithographie vers celui de soudure. Après son positionnement dans la chambre de l'EVG 501, un programme automatique est lancé. Il comprend une rampe de 20 à 75°C avec une montée en température de 10°C/min, puis un palier d'1 h à 75°C suivi d'un refroidissement non commandé à la température ambiante. La durée totale de ce programme est d'environ 1 h 30. Tout au long du procédé, une force de 1500 N est appliquée sur l'ensemble de la surface grâce à un piston. Cela correspond à une pression de 185 kPa. Notons que l'application de la force doit se faire avec une verticalité très précise, auquel cas un glissement à l'interface (et de ce fait un désalignement des motifs) peut apparaître. Pour le recuit en étuve, un poids d'1 kg est positionné au-dessus de l'empilement.

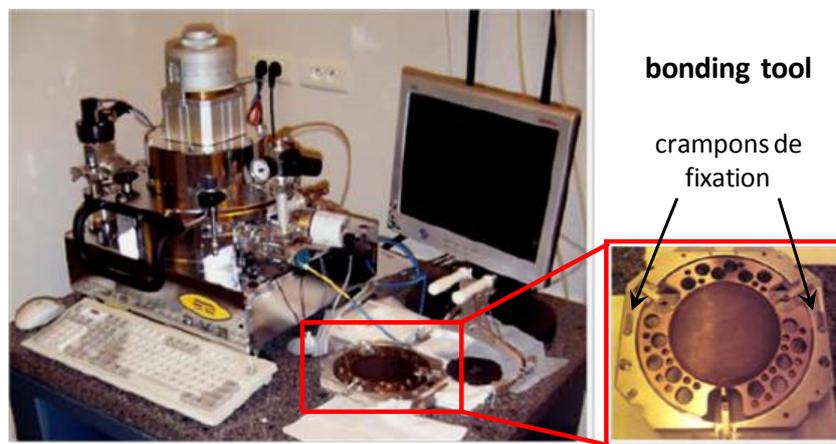


Figure III-20 : équipement de soudure de substrat EVG 501 et accessoire spécifique « bonding tool ».

III.B.4.2. Techniques de collage PDMS/PDMS dans la littérature

Le collage irréversible de deux surfaces de PDMS entre elles a été largement étudié pour le scellement de puces microfluidiques. Nous nous intéressons plus particulièrement aux méthodes conduisant à un collage irréversible, en vue d'obtenir de garantir une bonne adhérence entre les deux faces de l'antenne. On peut distinguer principalement trois voies parmi les différentes méthodes rapportées dans la littérature (Tableau III-5).

Technique de collage PDMS/PDMS	Forces d'adhérence (kPa)	Avantages	Inconvénients
Activation de surface (III.B.4.2.a. page 126)			
Plasma O ₂ [DUF 98][JO 00][BHA 05]	300 [EDD 08]	+ voie sèche + nettoyage des surfaces	- environnement salle blanche - mise sous vide - vieillissement des modifications
Décharge Corona [HAU 06][YAN 09]	290 [EDD 08]	+ voie sèche + nettoyage des surfaces + pression atmosphérique	- faible reproductibilité des conditions - vieillissement des modifications
Solution Piranha [KOH 12]	200	+ mise en œuvre simple, bas coût	- contamination chimique, gonflement
Couches adhésives (III.B.4.2.b. page 127)			
SAMs, silanes [LEE 09]	184	+ température ambiante, pas de recuit	- contamination chimique - mise en œuvre complexe
<u>Couches minces polymères</u> Dérivés xylylènes [CHE 08] Polyallylamine [MAS 12]	>2440* 100	+ voie sèche + surface du PDMS rendue hydrophile	- mise sous vide - temps de dépôt
<u>Couches épaisses</u> Agent réticulant [SAM 07] PDMS non recuit [SAT 05]	545 671 [EDD 08]	+ mise en œuvre simple (spin coating), bas coût + possible à température ambiante sans recuit	- couche liquide pouvant pénétrer à l'intérieur des canaux (microfluidique)
Propriétés de réticulation à l'interface (III.B.4.2.c. page 128)			
Recuit partiel [GO 04][EDD 06]	651 [EDD 08]	+ mise en œuvre simple, bas coût	- maîtrise du temps de recuit, reproductibilité
Variation ratio prépolymère vs. réticulant [UNG 00]	474 [EDD 08]	+ mise en œuvre simple, bas coût	- disparité dans les propriétés mécaniques à l'interface

* Les mêmes auteurs citent une valeur de 2340 kPa pour le collage par plasma O₂.

Tableau III-5 : avantages et inconvénients des différentes techniques de collage PDMS/PDMS présentées dans la littérature.

III.B.4.2.a. Activation de surface

La méthode la plus classique consiste à activer les surfaces en les exposant à un plasma d'oxygène à basse pression [DUF 98][JO 00][BHA 05] ou à une décharge Corona à pression atmosphérique [HAU 06][YAN 09]. Comme nous l'avons vu en III.A.2., l'exposition induit une oxydation superficielle du PDMS en produisant des fonctions silanols Si-OH. Lorsque les deux surfaces activées sont mises en contact, ces fonctions se condensent, avec élimination d'eau, pour former des liaisons covalentes Si-O-Si (Figure III-21). Après la mise en contact, un recuit en étuve est classiquement réalisé afin de catalyser la réaction de manière thermique.

Plus récemment, Koh *et al.* ont présenté l'oxydation de surfaces PDMS avec de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique dans des mélanges Piranha pour obtenir des fonctions silanols en vue du collage [KOH 12]. Cependant, ce traitement provoque un gonflement du polymère dû à son absorption des produits chimiques. *A contrario*, le traitement plasma présente l'avantage d'une voie sèche et inclut un nettoyage préalablement des surfaces, leur propreté étant un point critique dans la qualité du collage. Il faut toutefois tenir compte du vieillissement rapide des modifications de surface. En effet, après quelques minutes voire quelques dizaines de minutes, il n'est plus possible d'obtenir un collage irréversible.

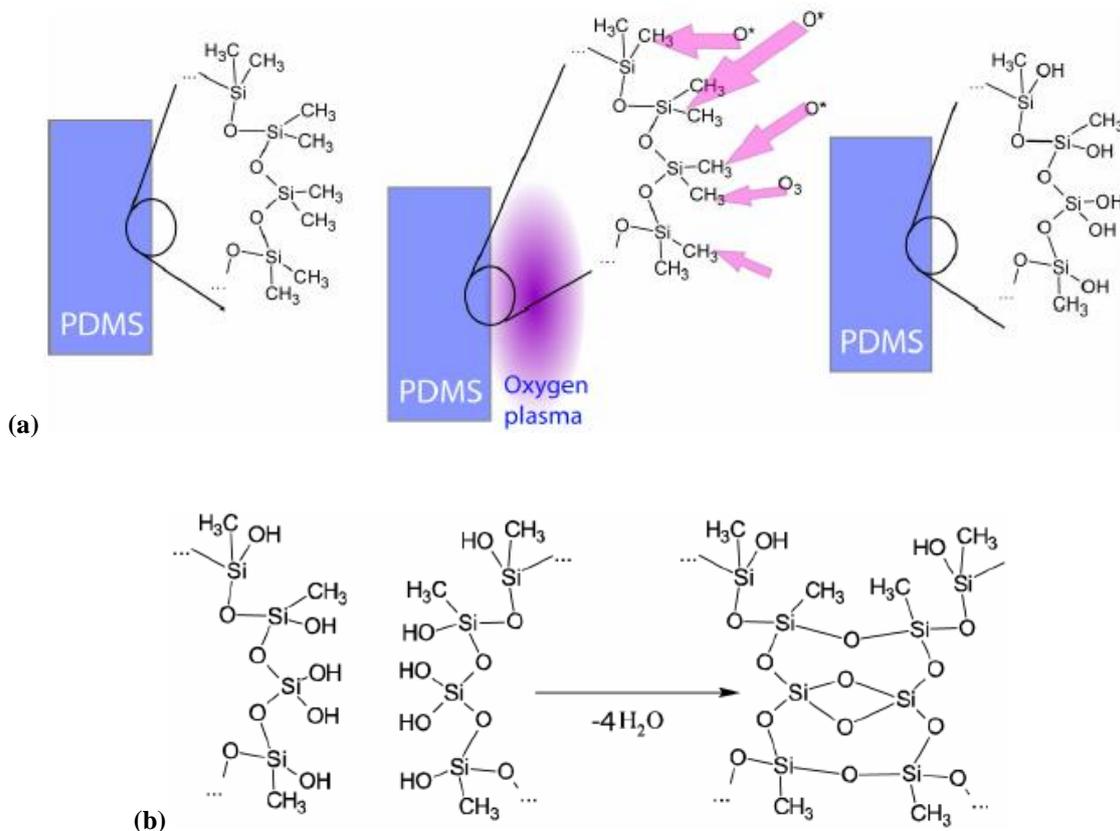


Figure III-21 : (a) oxydation d'une surface de PDMS par plasma d'oxygène, générant des fonctions silanols et (b) condensation de ces fonctions pour former des liaisons covalentes à l'interface PDMS/PDMS.

III.B.4.2.b. Couches adhésives

Une autre voie met en jeu l'utilisation de couches adhésives. Il peut s'agir d'une silanisation mise en œuvre suite à une activation de surface par plasma : les silanes réagissent alors avec les fonctions silanols. Lee *et al.* ont traité les deux surfaces à coller respectivement avec de l'APTES et du glycidoxypropyltriméthylsiloxane (GPTMS) afin d'y former des SAMs susceptibles de former des liaisons covalentes entre elles à température ambiante [LEE 09]. Elles jouent le rôle de « colle chimique ». Un principe similaire a été utilisé par Chen *et al.* [CHE 08]. Les auteurs ont effectué un dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) de couches minces polymères de type xylène. Sur l'une des deux faces, la couche polymère présente des fonctions aldéhydes tandis que sur l'autre face, elle possède des fonctions amines primaires. Le collage a lieu grâce à la condensation de ces fonctions, résultant en la formation de liaisons imines C=N (Figure III-22). Plus récemment, Massey *et al.* ont rapporté le dépôt par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) de couches minces de polyallylamine sur les surfaces de PDMS à coller, en vue du scellement de dispositifs microfluidiques [MAS 12]. Ce revêtement a de plus l'avantage de rendre les canaux hydrophiles.

D'autres couches adhésives, plus simples à déposer, ont été également rapportées. Satyanarayana *et al.* ont développé une technique appelée « stamp-and-stick » et s'inspirant de l'impression par microcontact, où l'encre est remplacée par une couche adhésive pouvant être réticulée *a posteriori*. Les auteurs ont notamment mis en œuvre des colles durcissables par exposition aux UV et le PDMS lui-même, non recuit [SAT 05]. Samel *et al.* ont choisi l'agent réticulant utilisé pour la préparation du PDMS, déposé par spin coating [SAM 07]. Ces derniers choix sont particulièrement intéressants car le dépôt des couches adhésives est simple à mettre en œuvre et n'engendre pas de contamination du PDMS.

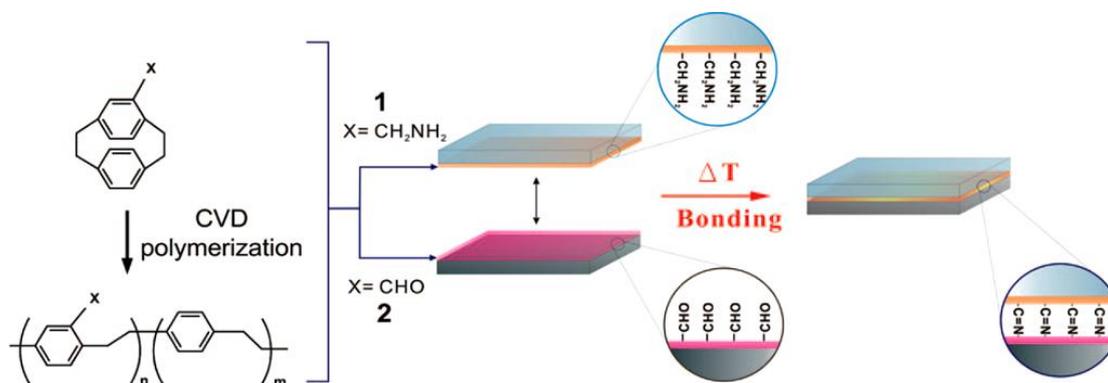


Figure III-22 : collage chimique de deux surfaces PDMS par dépôt de couches minces polymères puis condensation de leurs fonctions aldéhydes et amines secondaires [CHE 08].

III.B.4.2.c. Propriétés de réticulation à l'interface

Enfin, d'autres méthodes mettent en jeu les propriétés de réticulation du polymère. Il peut s'agir d'un recuit seulement partiel, à l'issue duquel la surface n'est plus liquide et peut être manipulée mais la réticulation restant superficielle et inachevée. Cette dernière peut ainsi se poursuivre lorsque les surfaces de PDMS partiellement recuit sont mises en contact [GO 04][EDD 06].

Une autre technique consiste à faire varier le ratio massique entre l'agent réticulant et le prépolymère d'un des échantillons PDMS à l'autre [UNG 00]. Ainsi, l'une des surfaces possède un excès d'agent réticulant n'ayant pas réagi tandis que l'autre présente encore des sites disponibles où la réticulation n'a pas eu lieu, faute d'une quantité suffisante d'agent réticulant. Lors de la mise en contact, l'agent réticulant en excès se diffuse vers l'interface et réagit avec les sites disponibles. Ces phénomènes sont catalysés par un recuit en étuve. L'inconvénient majeur de cette approche est la disparité entre les propriétés mécaniques des deux films, inappropriée pour certaines applications.

III.B.4.2.d. Comparaison entre les différentes techniques

Les avantages et les inconvénients des différentes techniques sont synthétisés dans le Tableau III-5. Bien que la plupart d'entre elles aient été largement étudiées et optimisées, il est difficile de déterminer quelle est la meilleure en termes de force d'adhérence à l'interface PDMS/PDMS. C'est pour répondre à cette problématique qu'Eddings *et al.* ont réalisé une étude systématique des forces d'adhérence obtenues avec différentes techniques de collage : recuit partiel, variation du ratio prépolymère/réticulant, couche mince adhésive de PDMS non recuit, plasma d'oxygène et décharge Corona [EDD 08]. Les résultats de cette étude sont présentés Figure III-23. Les techniques fournissant les forces d'adhérence les plus élevées (environ 650 kPa) sont le recuit partiel et l'utilisation d'une couche adhésive de PDMS non recuit, tandis que les techniques basées sur l'activation de surface conduisent à des forces d'adhérence deux fois plus faibles (environ 300 kPa).

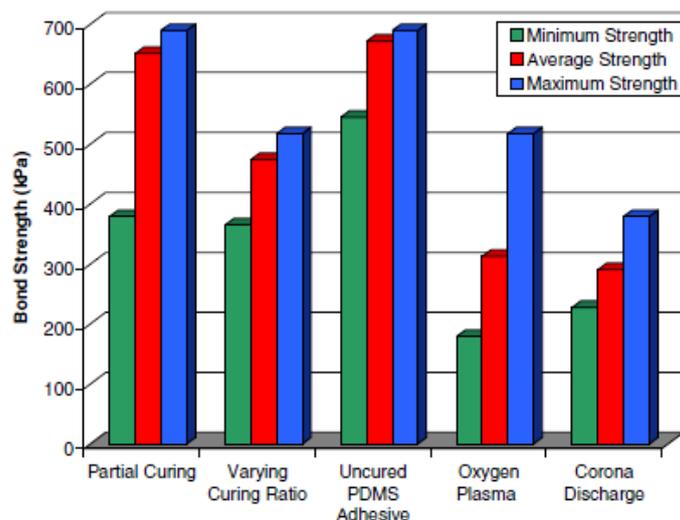


Figure III-23 : forces d'adhérence obtenues par différentes techniques de collage PDMS/PDMS [EDD 08].

III.B.4.3. Tests et choix d'une technique de collage appropriée à l'alignement

La force d'adhérence accessible n'est pas le seul critère à considérer dans notre cas. Tout d'abord, la technique de collage utilisée doit absolument permettre de réaliser l'alignement des motifs, réalisés séparément sur deux substrats donneurs, les uns par rapport aux autres. Rappelons ensuite que nous souhaitons éviter tout contact entre le PDMS et des produits chimiques dangereux. C'est pourquoi nous avons exclu en premier lieu l'activation de surface par une solution Piranha et la silanisation. En second lieu, nous nous sommes orientés vers les techniques les plus simples à mettre en œuvre : par exemple, nous avons choisi les couches minces adhésives dont le dépôt est réalisable par spin coating, préférentiellement à celles nécessitant un équipement plus complexe comme un bâti de CVD. Enfin, la méthode de variation du ratio a été écartée car la disparité des propriétés mécaniques qu'elle entraîne à l'interface n'est pas souhaitable. Nous avons donc retenu les techniques suivantes : l'activation de surface par plasma d'oxygène, le recuit partiel et l'utilisation d'une couche mince adhésive d'agent réticulant ou de PDMS non recuit. L'objectif des tests présentés ci-dessous est double : vérifier l'efficacité de la technique de collage et déterminer la faisabilité ou non d'effectuer l'alignement simultanément.

III.B.4.3.a. Activation de surface par plasma O₂

La première technique que nous avons testée pour le collage PDMS/PDMS est l'activation de surface par plasma d'oxygène. Les paramètres utilisés (Tableau III-6) sont ceux optimisés au laboratoire pour le collage irréversible de puces microfluidiques. Les surfaces de PDMS

sont mises en contact immédiatement après leur sortie du bâti plasma, puis l'ensemble est soumis au recuit en étuve (1 h à 75°C sous un poids d'1 kg).

Pression O ₂ (mbar)	Temps de traitement (s)	Puissance (W)	Fréquence du plasma (kHz)
0,4	60	160	40

Tableau III-6 : paramètres du traitement plasma O₂ utilisé pour l'activation de surface en vue du collage irréversible PDMS/PDMS.

Nous avons réalisé un test préliminaire en collant par cette méthode deux surfaces de PDMS sans motifs. Celui-ci a conduit à une bonne adhérence entre les deux substrats lorsque les surfaces sont mises en contact immédiatement après leur activation. Lorsque le délai entre l'activation et la mise en contact est de 10 min ou plus, correspondant au temps nécessaire à l'alignement, nous avons observé une dégradation de la qualité du collage. Jo *et al.* ont déterminé qu'une diminution importante de la force d'adhérence (d'un facteur 2) avait lieu si les surfaces ne sont mises en contact qu'au bout de 20 min [JO 00]. Nous avons donc étudié l'évolution des modifications de surface au travers de mesures d'angle de contact à l'eau (Figure III-24). L'angle de contact du PDMS non traité est de 112°, caractéristique de sa surface hydrophobe. Dans la minute qui suit le traitement, l'angle de contact est réduit à 40° grâce à l'oxydation de la surface présentant désormais des fonctions hydrophiles. L'angle de contact reste compris entre 30 et 40° jusqu'à un temps de vieillissement de 10 min puis il augmente, atteignant une valeur de 72° après 30 min. Les modifications induites par la décharge plasma subissent un vieillissement rapide et la surface retrouve progressivement son hydrophobicité, notamment du fait de la réorganisation des chaînes superficielles à petite échelle et de la diffusion de fragments de faible poids moléculaire depuis l'intérieur du polymère vers la surface (cf. II.E.1.1. et Figure II-20). Ces résultats sont cohérents avec les observations faites lors des tests de collage. Ainsi, le collage PDMS/PDMS par plasma O₂ semble une solution peu optimale ici, compte tenu des contraintes temporelles imposées par l'alignement simultané.

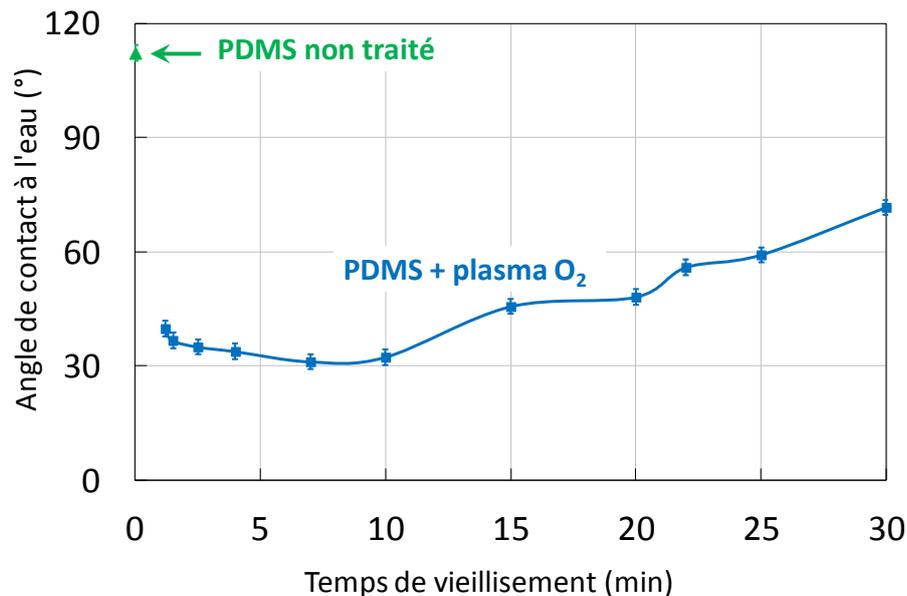


Figure III-24 : évolution de l'angle de contact à l'eau sur la surface de PDMS activée, en fonction du temps de vieillissement.

En outre, des tests d'alignement ont montré que lorsque les surfaces activées sont positionnées en étroite proximité, il n'est pas possible de les déplacer l'une par rapport à l'autre, probablement en raison des interactions électrostatiques entre les fonctions polaires. Nous avons tenté de contourner cette difficulté en utilisant un liquide lubrifiant. Une telle approche a été rapportée par Jo *et al.* puis Kim *et al.* qui ont utilisé du méthanol pour l'alignement et le collage automatiques de réservoirs et de microcanaux [JO 00][KIM 05b]. Notre choix s'est porté sur l'éthanol, de toxicité moindre et utilisé pour la stérilisation des implants. De plus, ce solvant va créer des interactions électrostatiques avec les surfaces modifiées et maintenir les chaînes polaires orientées vers l'extérieur. L'utilisation d'éthanol nous a permis de mener à terme le processus d'alignement. En revanche, pour le collage subséquent, seuls les bords des échantillons ont été collés avec succès. Cela est probablement dû au fait que lors du recuit en étuve, l'éthanol présent à l'interface s'est évaporé vers l'extérieur au niveau des bords tandis qu'au centre, il a formé une bulle de grande surface. Dans le cas des dispositifs microfluidiques, les ouvertures présentes permettaient une bonne évaporation du solvant.

En conclusion, il n'est pas possible de réussir simultanément l'alignement et le collage avec l'activation de surface par plasma.

III.B.4.3.b. Recuit partiel

La seconde méthode testée est le recuit partiel des couches de PDMS. Celui-ci doit être suffisant pour que les surfaces ne soient plus liquides et puissent être manipulées sans

dommages. La durée minimale requise est de 5 min à 75°C. Après la mise en contact, le recuit de l'assemblage est poursuivi dans l'étuve pendant 1 h, avec application du poids d'1 kg. Les tests réalisés se sont avérés peu concluants : d'une part pour l'alignement, le déplacement des surfaces réticulées l'une par rapport à l'autre sans lubrifiant n'a pas été possible, et d'autre part le collage a conduit à de faibles forces d'adhérence pour lesquelles la séparation à l'interface a lieu aisément.

Nous nous sommes alors intéressés aux couches adhésives car elles permettent à la fois de lubrifier l'interface en vue de l'alignement, et d'après les travaux de Samel *et al.* et d'Eddings *et al.*, de conduire à des forces d'adhérence élevées [SAM 07][EDD 08].

III.B.4.3.c. Couche adhésive d'agent réticulant

L'une des couches adhésives testées est l'agent réticulant fourni dans le kit de préparation du PDMS. Celle-ci a été déposée par spin coating à une vitesse de 4000 tr/min pendant 30 s, comme indiqué dans la référence [SAM 07]. L'agent réticulant, de faible viscosité, agit comme lubrifiant pour le déplacement des surfaces PDMS recuites l'une par rapport à l'autre, comme précédemment décrit dans le cas de l'éthanol. Un problème similaire a été rencontré lors du collage : seuls les bords des échantillons ont été collés avec succès. Ce résultat est attribué à l'évaporation du solvant contenu dans l'agent réticulant.

III.B.4.3.d. Couche adhésive de PDMS non recuit

Une couche adhésive de PDMS non recuit a été déposée par spin coating sur l'une des surfaces à coller. La vitesse et le temps de rotation sont respectivement de 3000 tr/min et 90 s, résultant en une épaisseur de 20 μm d'après la Figure III-18. Cette couche est suffisamment visqueuse pour permettre le déplacement d'une surface par rapport à l'autre, c'est-à-dire l'alignement. Sa polymérisation est effectuée après la mise en contact. Notons ici l'intérêt de conserver les mêmes conditions de recuit que pour la couche déposée en III.B.3. afin de ne pas créer de disparité dans les propriétés mécaniques à l'interface. Cette méthode conduit à un collage efficace entre les deux surfaces. Cela est probablement rendu possible par la plus faible quantité de solvant présente dans le PDMS non recuit comparée à celle contenue dans le réticulant, moins visqueux. Nous avons donc retenu l'utilisation d'une couche adhésive de PDMS non recuit permettant d'effectuer à la fois l'alignement et le collage des deux substrats.

III.B.4.4. Optimisation de l'alignement pour le collage avec une couche de PDMS non recuit

Cependant, après avoir réalisé l'alignement avec l'EVG 620 puis le collage au sein de l'EVG 501, nous avons observé un important décalage entre les pistes d'une face à l'autre (Figure III-25). Après avoir exploré plusieurs causes possibles, nous avons finalement déterminé que ce décalage provenait d'un glissement se produisant au niveau de la couche adhésive visqueuse, ayant lieu lorsque l'empilement est déplacé d'un équipement à l'autre. Ce mouvement implique en effet une rotation verticale de 180° et les crampons de fixation ne semblent pas suffisants pour assurer un maintien mécanique des deux substrats parfait. La réduction de l'épaisseur de la couche adhésive à $10\ \mu\text{m}$ n'a pas permis de résoudre ce problème. Il a donc fallu mettre en œuvre une autre méthode de recuit.

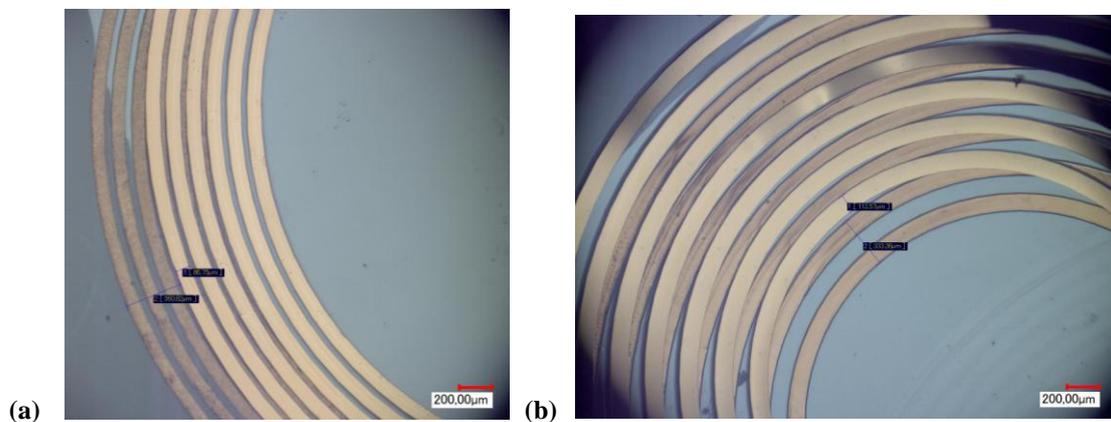


Figure III-25 : décalage des pistes dû au glissement à l'interface pendant le déplacement des substrats de l'EVG 620 vers l'EVG 501, pour des antennes de géométrie (a) A et (b) B.

Alternativement à l'équipement de soudure, nous avons procédé au recuit de la couche adhésive dans l'étuve. Pour cela, après leur mise en contact dans l'aligneur, les substrats sont sortis de l'équipement sans les ôter du support de l'échantillon (Figure III-19). Celui-ci est déplacé avec précaution vers l'étuve où le recuit est effectué. Afin de conserver un bon alignement, aucun poids n'a été placé sur l'empilement. Nous avons observé qu'un temps de recuit plus long en étuve à 75°C (jusqu'à 12 h) ne nuisait pas au bon collage. Un alignement satisfaisant a été obtenu à plusieurs reprises grâce à cette méthode (Figure III-26). Notons cependant que l'incorporation d'air lors de la mise en contact des surfaces et l'évaporation du solvant présent dans la couche de PDMS non recuit créent quelques bulles au niveau de l'interface.

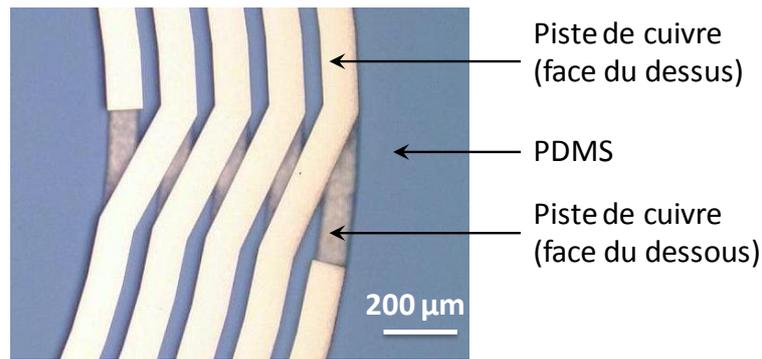


Figure III-26 : bon alignement des pistes obtenu avec une couche adhésive de PDMS recuit en étuve sans poids.

Nous avons souhaité rendre la méthode décrite ci-haut plus fiable et indépendante de l'opérateur. L'objectif est d'obtenir une polymérisation suffisante de la couche adhésive avant le déplacement des substrats alignés afin qu'aucun glissement n'ait lieu. Pour cela, nous avons mis à profit le rayonnement UV disponible sur l'équipement de lithographie. Une dose d'insolation de 1200 mJ/cm^2 , correspondant à une durée d'insolation de quelques minutes, a été appliquée sur la face arrière du substrat donneur #1. Ce test a été couronné de succès.

Nous avons tenté de déterminer la contribution de l'insolation. D'une part, l'énergie fournie a pu causer une augmentation de la température qui aurait catalysé la réticulation et d'autre part, cette dernière a pu débuter pendant le laps de temps de l'insolation. Des tests que nous avons effectués avec un décapeur thermique ont démontré qu'il était nécessaire d'appliquer un flux d'air à 200°C (débit 500 L/min) pendant 3 min à une distance de 3 cm de la surface pour atteindre une température de 75°C à l'interface PDMS/PDMS, et donc pour obtenir les mêmes conditions. Il semble peu probable que l'insolation UV génère une telle augmentation de température. En outre, appliquer un flux d'air à une température si élevée serait préjudiciable à l'équipement lui-même. L'hypothèse du temps de pause entre la mise en contact et le déplacement des échantillons a alors été explorée. Deux surfaces de PDMS ont été assemblées grâce au dépôt d'une couche adhésive de PDMS de $20 \mu\text{m}$, puis laissées en contact à température ambiante et à l'air libre pendant toute une nuit. A l'issue du temps de repos, la couche adhésive était totalement polymérisée et permettait une bonne adhérence entre les surfaces de PDMS.

Les conditions désormais retenues pour la mise en œuvre simultanée du collage et de l'alignement sont une couche adhésive de 10 ou $20 \mu\text{m}$ de PDMS, l'alignement et la mise en contact dans l'EVG 620 puis un temps d'attente d'une nuit avant de sortir les échantillons de l'équipement et de procéder à la séparation mécanique.

III.B.5. Séparation mécanique et pelage

La libération des motifs des deux faces lors de la séparation entre le PDMS et les substrats donneurs est rendue possible par la différence entre l'énergie à l'interface métal/PDMS et celle à l'interface métal/substrat donneur qui est plus faible grâce à la présence de la couche fluorocarbonée. Cette séparation est effectuée de manière mécanique. Tout d'abord, une lame de scalpel est glissée entre le substrat donneur #1 et le PDMS afin d'amorcer leur décollement (Figure III-27). Le premier substrat donneur est ainsi ôté, puis le film de PDMS présentant les motifs métalliques à sa surface est séparé du second substrat donneur par pelage (Figure III-28). Le bon transfert des motifs nécessite un pelage relativement lent mais continu.

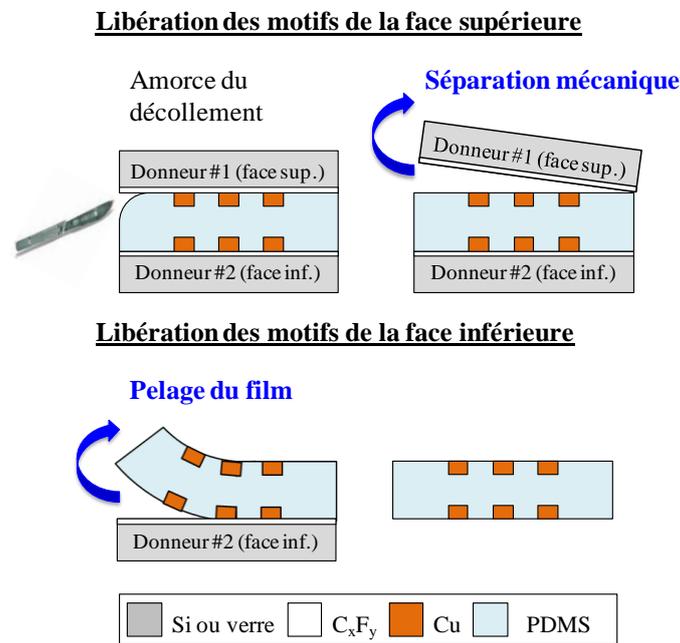


Figure III-27 : étapes détaillées de la libération des motifs des faces supérieure et inférieure.

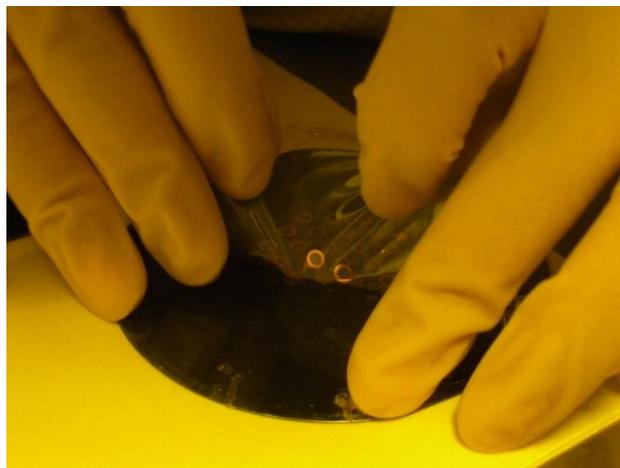


Figure III-28 : pelage du film PDMS comportant les motifs transférés.

III.B.6. Antennes réalisées sur PDMS par procédé de transfert

Deux lots d'antennes de diamètre 4 mm et 5 à 6 mm, fabriqués par le procédé de transfert développé, sont présentés Figure III-29. Ces images montrent la flexibilité du substrat PDMS.

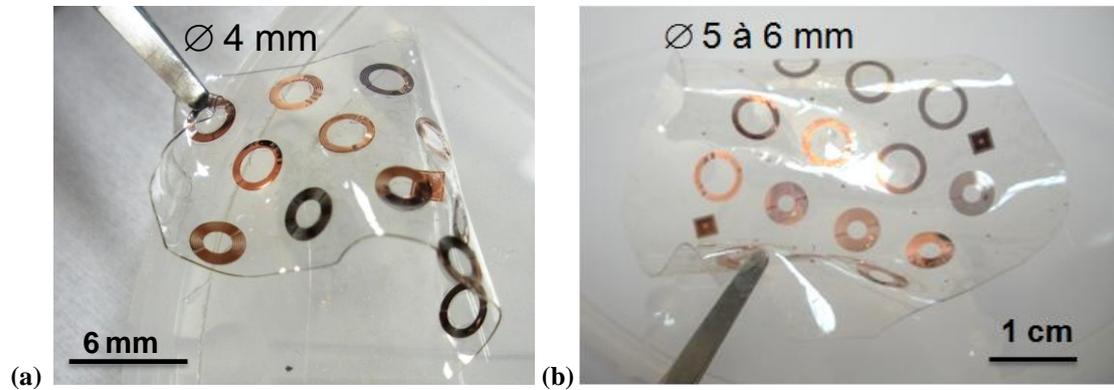


Figure III-29 : micro-antennes de diamètre (a) 4 mm et (b) 5 à 6 mm transférées sur PDMS.

D'excellents rendements de transfert (90% en moyenne) sont obtenus grâce à l'utilisation de la couche fluorocarbonée à adhérence contrôlée [BRA 10a][SCH 11]. Au-delà de la faisabilité du procédé, la qualité des dispositifs fabriqués se doit d'être validée par leur caractérisation électromagnétique.

III. C. Caractérisation électromagnétique des antennes réalisées sur PDMS

III.C.1. Caractérisation en configuration plane

Les antennes sont d'abord caractérisées par la méthode simple boucle (cf. Annexe C) telles que fabriquées, sans revêtement et en configuration plane. Rappelons que les dimensions de ces antennes sur PDMS sont les mêmes que celles des antennes sur FEP Téflon®. Or, ces matériaux possèdent des permittivités différentes, respectivement de 2,71 et 2,15. De plus, l'épaisseur du film de PDMS obtenu par transfert mesurée par profilométrie mécanique est de $150 \pm 2 \mu\text{m}$, correspondant à la somme des épaisseurs déposées ($65 \mu\text{m}$ sur chaque face plus une couche adhésive de $20 \mu\text{m}$), tandis que celle du film de FEP Téflon® n'est que de $125 \mu\text{m}$. Les fréquences théoriques ont donc été recalculées. La comparaison établie avec les fréquences expérimentales est présentée Figure III-30.

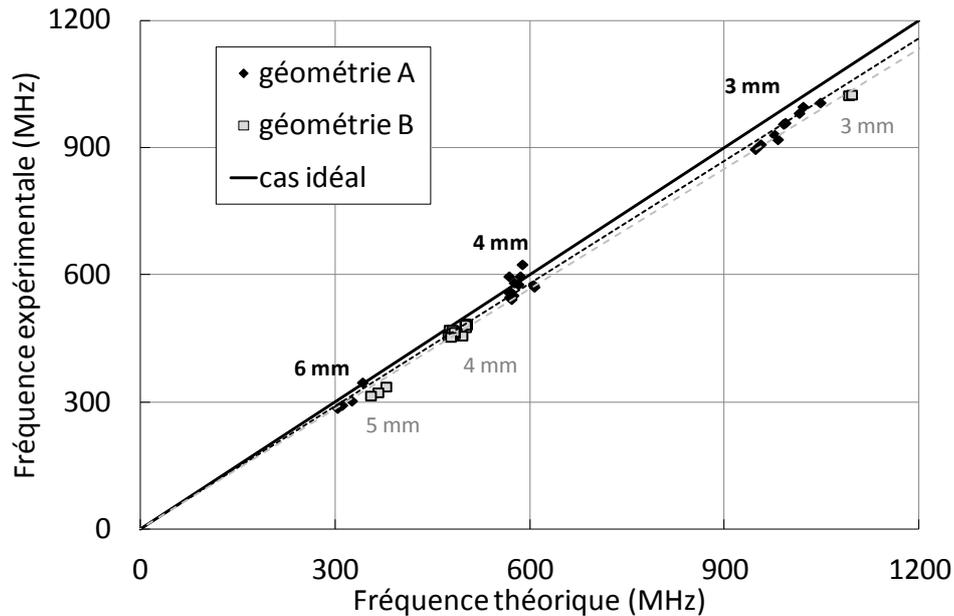


Figure III-30 : fréquences de résonance expérimentales vs. fréquences théoriques pour les antennes transférées sur PDMS.

Tout d'abord, ce résultat démontre la capacité du procédé à fournir des dispositifs fonctionnels. Un bon accord est constaté entre les fréquences mesurées expérimentalement et celles prévues par le modèle (déviations de 4% et 6% respectivement pour les géométries A et B). Cela est rendu possible par un alignement des pistes conductrices de part et d'autre du substrat précis à quelques micromètres (Figure III-26). La déviation moyenne par rapport au modèle est de 5%, comparable à celle observée pour les antennes réalisées sur FEP Téflon® (cf. II. D.).

Les facteurs de qualité mesurés varient de 55 à 70 quelle que soit la fréquence et sont similaires pour les deux géométries. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour des antennes de mêmes dimensions réalisées sur FEP Téflon®. En effet, les pertes diélectriques au sein du PDMS ($\tan \delta = 1,5 \cdot 10^{-2}$ à 500 MHz) sont plus élevées que celles au sein du Téflon® ($\tan \delta = 9 \cdot 10^{-4}$ à 300 MHz).

III.C.2. Caractérisation après dépôt d'une fine couche de PDMS

Rappelons que la mise en œuvre de l'IRM requiert une antenne accordée à une fréquence de résonance précise, d'où la nécessité de connaître et d'anticiper le décalage en fréquence induit par le revêtement avec un matériau diélectrique, ici le PDMS. Pour cela, une couche de 20 μm a été déposée par spin coating sur chaque face des antennes. Les pistes sont alors totalement enrobées de PDMS. Cela permet d'assurer leur isolation électrique et leur biocompatibilité en vue de l'implantation. De plus, la présence du revêtement renforce

l'adhérence des pistes de cuivre sur le substrat PDMS. Les caractéristiques électromagnétiques des antennes ont été nouveau mesurées après le dépôt du PDMS. Les variations de f_0 correspondantes sont données dans le Tableau III-7.

Diminution relative de f_0 (%) avec un revêtement PDMS de 20 μm	Géométrie A	Géométrie B
Gamme 300-400 MHz (\varnothing 5 à 6 mm)	3,6 \pm 0,2	2,5 \pm 0,2
Gamme 500-600 MHz (\varnothing 4 mm)	4,9 \pm 2,1	2,5 \pm 0,8
Gamme 1000-1200 MHz (\varnothing 3 mm)	2,4 \pm 0,4	3,1 \pm 0,1

Tableau III-7 : variations relatives de la fréquence avec le dépôt de 20 μm de PDMS dans les différentes gammes, en fonction de la géométrie.

Quelles que soient la géométrie et la gamme de fréquence, le dépôt d'une couche de PDMS sur les pistes entraîne une diminution de la fréquence de résonance de l'antenne. En effet, ce matériau diélectrique possède une permittivité plus élevée que celle de l'air et sa présence entre les pistes et au-dessus de celles-ci induit une augmentation de la capacité équivalente. D'après l'éq. I-13, cela correspond bien à un décalage de f_0 vers les plus basses fréquences. La variation relative induite est de 2 à 5 % selon la géométrie et la gamme. En valeur absolue, cela correspond à une variation de 8 à 37 MHz. Il s'agit d'une variation critique pour l'application IRM, qu'il faut absolument anticiper lors du dimensionnement de l'antenne.

Dans tous les cas, le facteur de qualité (mesuré à vide, c'est-à-dire dans l'air) présente une variation de quelques pourcents, que l'on peut associer à la variation de la fréquence de résonance. Cependant, contrairement à la fréquence, cette variation n'est pas problématique car nous nous positionnons dans le cas où la majorité des pertes intervenant dans l'expérience IRM sont induites par l'échantillon ($R_i T_i \gg R_a T_a$). De plus, un facteur de qualité élevé ne présente un intérêt que dans la mesure où la fréquence de résonance rend possible l'imagerie.

La diminution de f_0 est *a priori* plus importante pour la géométrie A que pour la géométrie B, excepté dans la gamme du GHz où la tendance semble s'inverser. Il ne s'agit cependant là que de résultats préliminaires qui nécessitent une étude plus approfondie. Le Chapitre IV sera consacré à l'étude de l'influence de l'épaisseur du revêtement PDMS sur les caractéristiques de l'antenne, en fonction de la géométrie de cette dernière et du milieu environnant. Outre l'effet du revêtement, il faut tenir compte des conditions de courbure dans lesquelles l'antenne ultra-flexible sera utilisée.

III.C.3. Influence du rayon de courbure sur f_0 et Q

III.C.3.1. Méthode expérimentale

Nous avons évalué les performances des antennes lorsque celles-ci subissent une déformation mécanique, notamment une courbure. Pour cela, des antennes des deux géométries et de diamètre 4 mm recouvertes d'une fine couche de PDMS sont fixées sur des cylindres de diamètres connus, puis caractérisées dans cette configuration (Figure III-31).

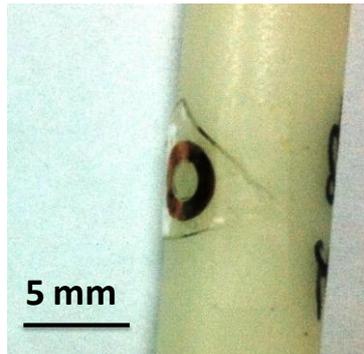


Figure III-31 : micro-antenne sur PDMS courbée par fixation sur un cylindre.

III.C.3.2. Résultats

L'évolution de f_0 et Q en fonction du rayon de courbure pour une antenne de géométrie A et une autre de géométrie B est présentée sur la Figure III-32.

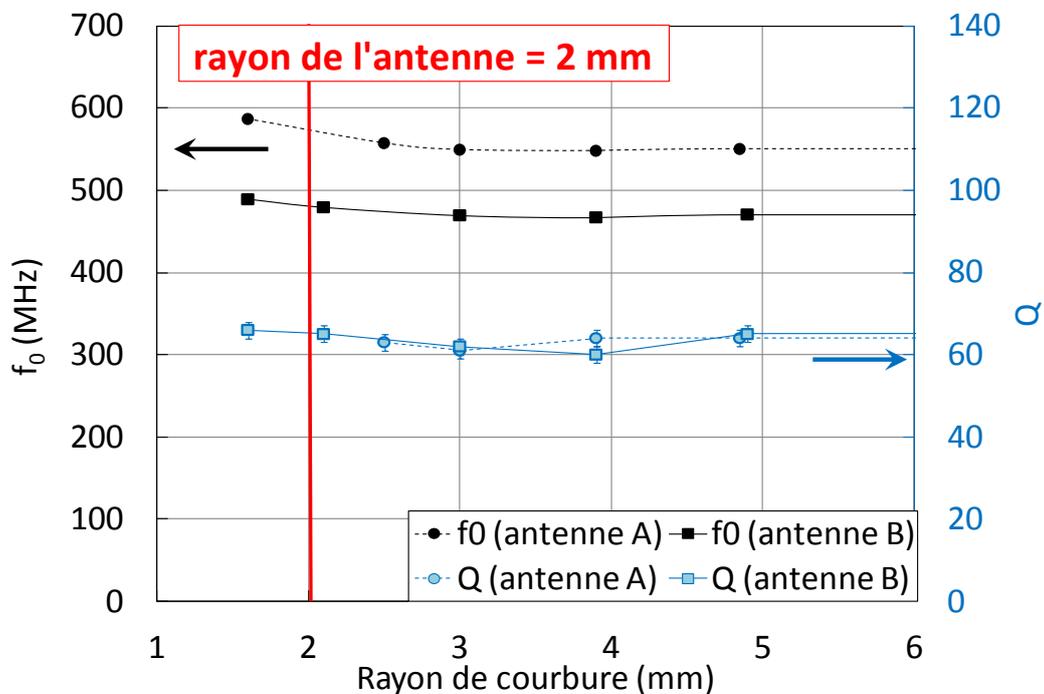


Figure III-32 : variation de f_0 et Q en fonction du rayon de courbure de l'antenne.

Exceptée la différence de fréquence, les deux géométries A et B montrent le même comportement. Jusqu'à un rayon de courbure de 3 mm, la variation de f_0 observée est d'environ 1%. La même amplitude de variation a été mesurée pour un RMLT de diamètre 15 mm, réalisé sur polyimide, lorsque celui-ci est fixé sur un support plastique possédant un rayon de courbure de 5 mm [WOY 05]. Un tel décalage en fréquence n'est pas considéré comme problématique car il peut être corrigé directement par le système IRM lors de la mise en œuvre de l'antenne. Aucune variation significative du facteur de qualité n'est observée. Notons que l'incertitude absolue de mesure est de 2 pour des facteurs de qualité de l'ordre de 60, soit beaucoup plus importante que celle de la fréquence de résonance, qui est de quelques kHz pour des valeurs de 500 à 600 MHz. Il est donc possible de bénéficier d'un meilleur couplage magnétique entre l'échantillon et l'antenne, en courbant cette dernière au plus près de la surface de l'échantillon, sans conséquences sur ses caractéristiques électromagnétiques.

Pour des rayons de courbure de 1,5 à 3 mm, la fréquence de résonance augmente jusqu'à 10%. D'après l'éq. I-13, la fréquence de résonance varie de manière inversement proportionnelle à la racine carrée de l'inductance et de la capacité. Or, Ahmad *et al.* ont constaté que l'enroulement d'une antenne monolithique (possédant des capacités intégrées) sur polyimide (Figure I-21(c)), pour son insertion dans un cathéter, altère l'inductance équivalente L et rend nécessaire l'accord et l'adaptation *a posteriori* [AHM 09]. Ellersiek *et al.* ont étudié l'influence du rayon de courbure sur la valeur de L pour des antennes similaires (Figure I-21(b)) et ont observé une diminution non linéaire lorsque le rayon de courbure diminue lui aussi [ELL 10]. Ces résultats sont cohérents avec l'augmentation de f_0 que nous observons. Par ailleurs, l'influence possible du matériau constituant le support cylindrique sur la capacité de l'antenne sera discutée dans la section suivante.

Lorsque le rayon de courbure devient extrêmement faible (inférieur au rayon de l'antenne soit 2 mm), celle-ci subit des dégradations physiques. L'observation des pistes au microscope optique nous a permis de caractériser deux types de dégradations : la rupture mécanique des pistes sous l'effet de la torsion, plus fréquente au niveau des portions de droites reliant les cercles concentriques (Figure III-33(a)), et le décollement des pistes du substrat PDMS, indiqué par une flèche rouge sur la Figure III-33(b). Néanmoins, un tel rayon de courbure reste un cas extrême, hors des conditions d'utilisation prévues pour ces antennes.

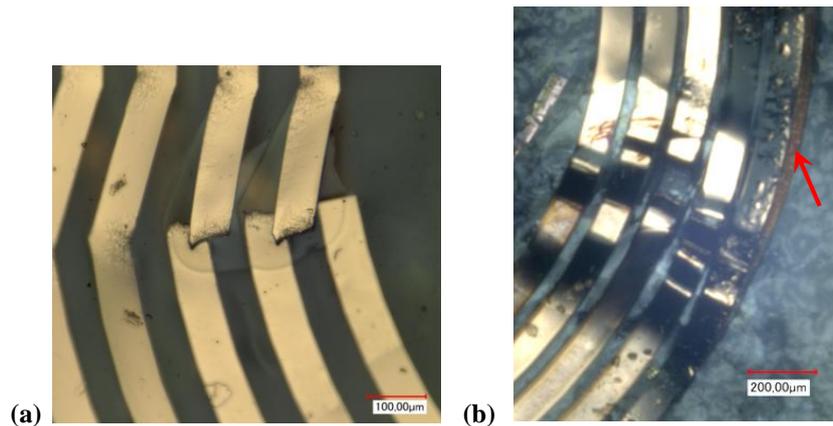


Figure III-33 : (a) rupture et (b) décollement des pistes observés lors d'une courbure extrême de la micro-antenne sur PDMS (rayon < 2 mm).

III.C.3.3. Influence du matériau constituant le support sur f_0 et Q

Les cylindres utilisés pour les caractérisations décrites dans cette section sont constitués de différents matériaux plastiques. Les matériaux plastiques possèdent généralement des permittivités relativement proches les unes des autres, de l'ordre de 2 à 3. Rappelons également que les pistes sont déjà recouvertes de PDMS ($\epsilon_r = 2,71$). La mise en contact de l'antenne avec un matériau de faible permittivité devrait *a priori* provoquer une légère augmentation de sa capacité équivalente. D'après l'éq. I-13, cela se traduirait par une diminution de la fréquence de résonance. Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus indiquent au contraire une augmentation de f_0 due à la diminution de l'inductance par la courbure. Ainsi, même si le matériau constituant le cylindre génère un effet capacitif, celui-ci est négligeable devant la variation de l'inductance. De ce fait, il semble pertinent de comparer entre elles les caractéristiques d'une antenne fixée sur des cylindres de différents matériaux plastiques.

L'étude réalisée ici met en jeu des matériaux isolants, donc de conductivité nulle, et de faible permittivité. Il serait intéressant d'évaluer les performances d'une antenne courbée lorsque celle-ci est au contact d'un matériau de forte permittivité et de forte conductivité, comme les tissus biologiques. Des gels d'agarose saline possédant de telles propriétés diélectriques peuvent être utilisés comme mimes ou « fantômes » des tissus. Néanmoins, il est très difficile de structurer ce type de gels en cylindre de dimensions millimétriques finement contrôlées.

III. D. Conclusion

Nous avons développé un procédé de transfert de motifs sur PDMS comportant uniquement des étapes de microfabrication classiques et dans lequel tout contact entre le polymère et les produits chimiques est évité. Il permet ainsi de prévenir la contamination de ce matériau poreux pour la fabrication de dispositifs flexibles implantables. Le développement technologique a notamment porté sur l'alignement des motifs simultanément au collage PDMS/PDMS, en vue de la réalisation de structures double face comme les RMLT. Nous avons déterminé que la méthode de collage la plus appropriée est le dépôt d'une couche adhésive du même polymère, non recuite. Cette dernière doit ensuite être réticulée pendant plusieurs heures à température ambiante, sans appliquer de poids, pour s'affranchir de tout glissement à l'interface PDMS/PDMS. Les rendements de transfert obtenus sont de l'ordre de 90%. Cet excellent résultat est permis par une couche fluorocarbonée, à adhérence contrôlée, permettant une adhérence suffisante des motifs jusqu'à l'étape finale de libération.

Le procédé développé a été mis en œuvre pour la réalisation de micro-antennes sur PDMS. La caractérisation électromagnétique des dispositifs fabriqués montre leur fonctionnalité et un bon accord avec les fréquences attendues. Le dépôt subséquent d'une fine couche de PDMS entraîne une diminution de la fréquence de résonance, due au revêtement diélectrique. Un rayon de courbure de 3 mm ou plus a une influence négligeable sur les caractéristiques de l'antenne ($\sim 1\%$). En deçà, il devient nécessaire d'anticiper la variation de fréquence de résonance observée (jusqu'à $+10\%$). Pour des rayons de courbure inférieurs au rayon de l'antenne elle-même, sa fiabilité mécanique n'est plus garantie. Les résultats obtenus démontrent leur grande flexibilité dans les conditions d'utilisation visées.

Au-delà des micro-antennes pour l'IRM, ce sont non seulement tous les dispositifs biomédicaux et/ou implantables mais aussi ceux d'autres domaines utilisant le PDMS tels que l'électronique flexible, qui peuvent mettre à profit le procédé de transfert de motifs développé. D'autres exemples de dispositifs et d'applications sont présentés en V. D. et 0.

Références bibliographiques du Chapitre III

- [**ADR 10**] T. Adrega, S. Lacour, “Stretchable gold conductors embedded in PDMS and patterned by photolithography: fabrication and electromechanical characterization”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 20, n°5, **2010**, 055025 (8 pp). doi:10.1088/0960-1317/20/5/055025
- [**AHM 09**] M. M. Ahmad, R. R. A. Syms, I. R. Young, B. Mathew, W. Casperz, S. D. Taylor-Robinson, C. A. Wadsworth, W. M. W. Gedroyc, “Catheter-based flexible microcoil RF detectors for internal magnetic resonance imaging”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, n°7, **2009**, 074011 (10 pp). doi:10.1088/0960-1317/19/7/074011
- [**ALM 06**] N. H. Al Mamun, P. Dutta, “Patterning of platinum microelectrodes in polymeric microfluidic chips”, *J. Microlith. Microfab. Microsyst.*, vol. 5, n°3, **2006**, 039701 (6 pp). doi:10.1117/1.2242633
- [**BAE 08**] J.-Y. Baek, J.-H. An, J.-M. Choi, K.-S. Park, S.-H. Lee, “Flexible polymeric dry electrodes for the long-term monitoring of ECG”, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, vol. 143, n°2, **2008**, pp. 423-429. doi:10.1016/j.sna.2007.11.019
- [**BEF 08**] S. Béfahy, S. Yunus, Y. Burguet, J.-S. Heine, M. Troosters, P. Bertrand, “Stretchable gold tracks on flat Polydimethylsiloxane (PDMS) rubber substrate”, *J. Adhesion*, vol. 84, n°3, **2008**, pp. 231-239. doi:10.1080/00218460801954292
- [**BHA 05**] S. Bhattacharya, A. Datta, J. M. Berg, S. Gangopadhyay, “Studies on surface wettability of poly(dimethyl)siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength”, *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 14, n°3, **2005**, pp. 590-597. doi:10.1109/JMEMS.2005.844746
- [**BRA 10a**] S. Brault, O. Garel, G. Schelcher, N. Isac, F. Parrain, A. Bosseboeuf, F. Verjus, M. Desgeorges, E. Dufour-Gergam, “MEMS packaging process by film transfer using an anti-adhesive layer”, *Microsyst. Technol.*, vol. 16, n°7, **2010**, pp. 1277-1284. doi:10.1007/s00542-010-1021-0
- [**BRA 10b**] S. Brault, E. Dufour-Gergam, “Procédé et dispositif d’encapsulation de microstructures”, brevet WO 2010/012966, déposé en février **2010**.
- [**BRA 11**] S. Brault, F. Verjus, E. Dufour-Gergam, M. Desgeorges, “Procédé et dispositif de fabrication d’une microstructure par transfert”, brevets FR2953329 A1 et WO 2011/06753, déposés en juin **2011**.
- [**CAK 04**] G. Cakmak, Z. Küçükyavuz, S. Küçükyavuz, “Flexible and conducting composites of Polypyrrole and Polydimethylsiloxane”, *J. Appl. Polymer. Sci.*, vol. 93, n°2, **2004**, pp. 736-741. doi:10.1002/app.20536
- [**CHE 08**] H.-Y. Chen, A. A. Mc Clelland, Z. Chen, J. Lahann, “Solventless adhesive bonding using reactive polymer coatings”, *Anal. Chem.*, vol. 80, n°11, **2008**, pp. 4119-4124. doi:10.1021/ac800341m
- [**CHO 06**] S.-O. Choi, S. Rajamaran, Y.-K. Yoon, X. Wu, M. G. Allen, “3-D patterned microstructures using inclined UV exposure and metal transfer micromoulding”, *Proc. of Solid State Sensors, Actuators and Microsystems Workshop*, Hilton Head, SC, USA, 4-6 June **2006**, pp. 345-351.
- [**CHO 12**] N. Chou, S. Yoo, S. Kim, “Fabrication of stretchable and flexible electrodes based on PDMS substrate”, *25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 29 January - 2 February **2012**, Paris, France, pp. 247-250. doi:10.1109/MEMSYS.2012.6170137
- [**CHU 09**] H.-S. Chuang, S. Wereley, “Design, fabrication and characterization of a conducting PDMS for microheaters and temperature sensors”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, n°4, **2009**, 045010 (7 pp). doi:10.1088/0960-1317/19/4/045010
- [**CON 08**] H. Cong, T. Pan, “Photopatternable conductive PDMS materials for microfabrication”, *Adv. Func. Mater.*, vol. 18, n°13, **2008**, pp. 1912-1921. doi:10.1002/adfm.200701437

- [COU 12]** M. Couty, S. Nazeer, C. Jelita, E. Martincic, M. Woytasik, J.-C. Ginefri, L. Darrasse, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, “Fabrication of metallic patterns on polydimethylsiloxane using transfer technology: application to MRI microcoils”, *Micro Nano Lett.*, vol. 7, n°6, **2012**, pp. 519-522. doi:10.1049/mnl.2012.0271
- [DEM 11]** A.-L. Deman, M. Brun, M. Quatresous, J.-F. Châteaux, M. Frenea-Robin, N. Haddour, V. Semet, R. Ferrigno, “Characterization of C-PDMS electrodes for electrokinetic applications in microfluidic systems”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 21, n°9, **2011**, 095013 (8 pp). doi:10.1088/0960-1317/21/9/095013
- [DUF 98]** D. C. Duffy, J. C. M. Olivier, J. A. Schueller, G. M. Whitesides, “Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)”, *Anal. Chem.*, vol. 70, n°23, **1998**, pp. 4974-4978. doi:10.1021/ac980656z
- [EDD 06]** M. A. Eddings, B. K. Gale, “A PDMS-based gas permeation pump for on-chip fluid handling in microfluidic devices”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 16, n°11, **2006**, pp. 2396-2402. doi:10.1088/0960-1317/16/11/021
- [EDD 08]** M. A. Eddings, M. A. Johnson, B. K. Gale, “Determining the optimal PDMS-PDMS bonding technique for microfluidic devices”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 18, n°6, **2008**, pp. 067001. doi:10.1088/0960-1317/18/6/067001
- [ELL 10]** D. Ellersiek, H. Fassbender, P. Bruners, J. G. Pfeiffer, T. Penzkofer, A. H. Mahnken, T. Schmitz-Rode, W. Mokwa, U. Schnakenberg, “A monolithically fabricated flexible resonant circuit for catheter tracking in magnetic resonance imaging”, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, vol. 144, n°2, **2010**, pp. 432-436. doi:10.1016/j.snb.2009.03.026
- [GO 04]** J. S. Go, S. Shoji, “A disposable, dead volume-free and leak-free in-plane PDMS microvalve”, *Sensor Actuat. A-Phys.*, vol. 114, n°2-3, **2004**, pp. 438-444. doi:10.1016/j.sna.2003.12.028
- [GOY 09]** A. Goyal, A. Kumar, P. K. Patra, S. Mahendra, S. Tabatabaei, P. J. Alvarez, G. John, P. M. Ajayan, “In situ synthesis of metal nanoparticle embedded free sanding multifunctional PDMS films”, *Macromol. Rapid. Commun.*, vol. 30, n°13, **2009**, pp. 1116-1122. doi:10.1002/marc.200900174
- [GRA 04]** D. S. Gray, J. Tien, C. S. Chen, “High-conductivity elastomeric electronics”, *Adv. Mater.*, vol. 16, n°5, **2004**, pp 393-397. doi:10.1002/adma.200306142
- [GUO 10]** L. Guo, S. P. DeWeerth, “An effective lift-off method for patterning high-density gold interconnects on an elastomeric substrate”, *Small*, vol. 6, n°24, **2010**, pp. 2847-2852. doi:10.1002/sml.201001456
- [HAG 11]** Thèse de doctorat de Sami Hage-Ali, “Antennes et dispositifs hyperfréquences millimétriques ultrasouples reconfigurables à base de Microsystèmes Magnéto-Electro-Mécaniques (MMEMS) : conception, réalisation, mesures”, soutenue le 30 septembre **2011** à l’Ecole Centrale de Lille
- [HAR 11]** J. Harris, O. Graudejus, S. Wagner, “Elastically stretchable insulation and bilevel metallization and its application in a stretchable RLC circuit”, *J. Electron. Mater.*, vol. 40, n°6, **2011**, pp. 1335-1344. doi:10.1007/s11664-011-1613-1
- [HAU 06]** K. Haubert, T. Drier, D. Beebe, “PDMS bonding by means of a portable, low-cost corona system”, *Lab Chip*, vol. 6, n°12, **2006**, pp. 1548-1549. doi:10.1039/b610567j
- [JO 00]** B.-H. Jo, L. M. Van Lerberghe, K. M. Motsegood, D. J. Beebe, “Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer”, *J. Electromech. Syst.*, vol. 9, n°1, **2000**, pp. 76-81. doi:10.1109/84.825780

- [KIM 05a] J. Kim, N. Takamaand, B. Kim, “Novel pattern transfer technique on flexible polymer structure for advanced microfluidic systems”, *13th International Conf. on Solid-State Sensors Actuators and Microsystems, Transducers*, vol. 2, 5-9 June 2005, pp. 1424-1428. doi:10.1109/SENSOR.2005.1497349
- [KIM 05b] J.Y. Kim, J.Y. Baek, K.A. Lee, S.H. Lee, “Automatic aligning and bonding system of PDMS layer for the fabrication of 3D microfluidic channels”, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, vol. 119, n°2, 2005, pp. 593-598. doi:10.1016/j.sna.2004.09.023
- [KIM 08] D.-H. Kim, J.-H. Ahn, W. M. Choi, H.-S. Kim, T.-H. Kim, J. Song, Y. Y. Huang, Z. Liu, C. Lu, J. A. Rogers, “Stretchable and foldable silicon integrated circuits”, *Science*, vol. 320, n°5875, 2008, pp. 507-511. doi:10.1126/science.1154367
- [KOH 12] K.-S. Koh, J. Chin, J. Chia, C.-L. Chiang, “Quantitative studies on PDMS-PDMS interface bonding with Piranha solution and its swelling effect”, *Micromachines*, vol. 3, n°2, 2012, pp. 427-441. doi:10.3390/mi3020427
- [KWA 10] M. K. Kwak, K. H. Shin, E. Y. Yoon, K. Y. Suh, “Fabrication of conductive metal lines by plate-to-roll pattern transfer utilizing edge dewetting and flexographic printing”, *J. Colloid. Interf. Sci.*, vol. 343, n°1, 2010, pp. 301-305. doi:10.1016/j.jcis.2009.11.003
- [LAC 06] S. P. Lacour, D. Chan, S. Wagner, T. Li, Z. Suo, “Mechanisms of reversible stretchability of thin metal films on elastometric substrates”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n°20, 2006, 204103 (3 pp). doi:10.1063/1.2201874
- [LAE 99] F. Laermer, A. Schilp, K. Funk, M. Offenberger, “Bosch deep silicon etching: improving uniformity and etch rate for advanced MEMS applications”, *12th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 17-21 January 1999, Orlando, Florida, USA, pp. 211-216. doi:10.1109/MEMSYS.1999.746812
- [LAM 09] M. H. C. Lam, M. A. Homenuke, C. A. Michal, C. L. Hansen, “Sub-nanoliter nuclear magnetic resonance coils fabricated with multilayer soft lithography”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, n°9, 2009, 095001 (6 pp). doi:10.1088/0960-1317/19/9/095001
- [LEE 05] K. J. Lee, K. A. Fossier, R. G. Nuzzo, “Fabrication of stable metallic patterns embedded in poly(dimethylsiloxane) and model applications in non-planar electronic and lab-on-a-chip device patterning”, *Adv. Func. Mater.*, vol. 15, n°4, 2005, pp. 557-566. doi:10.1002/adfm.200400189
- [LEE 06] H.-K. Lee, S.-I. Chang, E. Yoon, “A flexible polymer tactile sensor: fabrication and modular expandability for large area deployment”, *J. MEMS*, vol. 15, n°6, 2006, pp. 1681-1686. doi:10.1109/JMEMS.2006.886021
- [LEE 09] N. Y. Lee, B. H. Chung, “Novel poly(dimethylsiloxane) bonding strategy via room temperature « chemical gluing »”, *Langmuir*, vol. 25, n°6, 2009, pp. 3861-3866. doi:10.1021/la802823e
- [LI 10] H. Li, C. X. Luo, H. Ji, Q. Ouyang, Y. Chen, “Micro-pressure sensor made of conductive PDMS for microfluidic applications”, *Microelectron. Eng.*, vol. 87, n°5-8, 2010, pp. 1266-1269. doi:10.1016/j.mee.2009.11.005
- [LIM 06] K. S. Lim, W.-J. Chang, Y.-M. Koo, R. Bashir, “Reliable fabrication method of transferable micron scale metal pattern for poly(dimethylsiloxane) metallization”, *Lab Chip*, vol. 6, n°4, 2006, pp. 578-580. doi:10.1039/b514755g
- [LIU 09a] C.-X. Liu, J.-W. Choi, “Patterning conductive PDMS nanocomposite in an elastomer using microcontact printing”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, n°8, 2009, 085019 (7 pp). doi:10.1088/0960-1317/19/8/085019
- [LIU 09b] M. Liu, J. Sun, Y. Sun, C. Bock, Q. Chen, “Thickness-dependent mechanical properties of polydimethylsiloxane membranes”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, n°3, 2009, 035028 (4 pp). doi:10.1088/0960-1317/19/3/035028

- [MCC 09] M. A. McClain, M. C. LaPlaca, M. G. Allen, “Spun-cast micromolding for etchless micropatterning of electrically functional PDMS structures”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, n°10, **2009**, 107002 (6 pp). doi:10.1088/0960-1317/19/10/107002
- [MAS 12] S. Massey, A. Duboin, D. Mantovani, P. Tabeling, M. Tatoulian, “Stable modification of PDMS surface properties by plasma polymerization: innovative process of allylamine PECVD deposition and microsystems sealing”, *Surf. Coat. Tech.*, vol. 206, n°19-20, **2012**, pp. 4303-4309. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.04.047
- [MIL 08] M. S. Miller, G. J. Davidson, B. J. Sahli, C. M. Mailloux, T. B. Carmichael, “Fabrication of elastomeric wires by selective electroless metallization of Poly(dimethylsiloxane)”, *Adv. Mater.*, vol. 20, n°1, **2008**, pp. 59-64. doi:10.1002/adma.200702136
- [NIU 06] Z. Niu, G. Feng, X. Jia, W. Zhang, W. Chen, K. Y. Qian, “Synthesis studies of sputtering TiO₂ films on poly(dimethylsiloxane) for surface modification”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 272, n°3, **2006**, pp. 170-175. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.07.024
- [NIU 07] X. Niu, S. Peng, L. Liu, W. Wen, P. Sheng, “Characterizing and patterning of PDMS-based conducting composites”, *Adv. Mater.*, vol. 19, n°18, **2007**, pp. 2682-2686. doi:10.1002/adma.200602515
- [PAE 10] S. O. Paek, Y. K. Choi, D. S. Kim, “Selective microfabrication of silver electrodes inside a microchannel by multiphase laminar flow with density difference”, *Microelectron. Eng.*, vol. 87, n°5-8, **2010**, pp. 1375-1378. doi:10.1016/j.mee.2009.11.176
- [PAT 09] J. N. Patel, B. Kaminska, B. L. Gray, B. D. Gates, “A sacrificial SU-8 mask for direct metallization on PDMS”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, n°11, **2009**, pp. 115014-115023. doi:10.1088/0960-1317/19/11/1150144
- [SAC 94] E. Sacher, “Fluoropolymer metallization for microelectronic applications”, *Prog. Surf. Sci.*, vol. 47, n°3, **1994**, pp. 273-300. doi:10.1016/0079-6816(94)90020-5
- [SAC 09] Y. Sacham-Diamand, S. Krylov, T. Shmilovich, R. O. Almog, N. Fishelson, Y. Sverdlov, I. Torchinsky, G. Rosenman, A. Inberg, O. Berkh, “Metallization technologies and strategies for plastic based biochips, sensors and actuators for healthcare and medical applications”, *ECS Trans.*, vol. 23, n°1, **2009**, pp. 243-254. doi:10.1149/1.3183726
- [SAM 07] B. Samel, M. K. Chowdhury, G. Stemme, “The fabrication of microfluidic structures by means of full-wafer adhesive bonding using a poly(dimethylsiloxane) catalyst”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 17, n°8, **2007**, pp. 1710-1714. doi:10.1088/0960-1317/17/8/038
- [SAT 05] S. Satyanarayana, R. N. Karnik, A. Majumdar, “Stamp-and-stick room-temperature bonding technique for microdevices”, *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 14, n°2, **2005**, pp. 392-399. doi:10.1109/JMEMS.2004.839334
- [SCH 03] H. Schmid, H. Wolf, R. Allenspach, H. Riel, S. Karg, B. Michel, E. Delamarche, “Preparation of metallic films on elastomeric stamps and their application for contact processing and contact printing”, *Adv. Func. Mater.*, vol. 13, n°2, **2003**, pp. 145-153. doi:10.1002/adfm.200390021
- [SCH 11] G. Schelcher, S. Brault, F. Parrain, E. Lefeuvre, E. Dufour-Gergam, M. Tatoulian, D. Bouville, M. Desgeorges, F. Verjus, A. Bosseboeuf, “MEMS process by film transfer using a fluorocarbon anti-adhesive layer”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n°5, **2011**, H545-H550. doi:10.1149/1.3568823
- [SCH 12] Thèse de doctorat de Guillaume Schelcher, “Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micro/nanosystèmes”, présentée le 23 octobre **2012** à l’Université Paris Sud.
- [SIE 07] A. C. Siegel, D. A. Bruzewicz, D. B. Weibel, G. M. Whitesides, “Microsolidics: fabrication of three-dimensional metallic microstructures in poly(dimethylsiloxane)”, *Adv. Mater.*, vol. 19, n°5, **2007**, pp. 727-733. doi:10.1002/adma.200601787

- [TIE 06] N. Tiercelin, P. Coquet, R. Sauleau, V. Senez, H. Fujita, “Polydimethylsiloxane membranes for millimeter-wave planar ultra flexible antennas”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 16, n°11, **2006**, pp. 2389-2395. doi:10.1088/0960-1317/16/11/020
- [UNG 00] M. A. Unger, H.-P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, S. R. Quake, “Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography”, *Science*, vol. 288, n°5463, **2000**, pp. 113-116. doi:10.1126/science.288.5463.113
- [VER 12] R. Verplancke, F. Bossuyt, D. Cuypers, J. Vanfleteren, “Thin-film stretchable electronics technology based on meandering interconnections: fabrication and mechanical performance”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 22, n°1, **2012**, 015002 (9 pp). doi:10.1088/0960-1317/22/1/015002
- [WOY 05] Thèse de doctorat de Marion Woytasik, “Etude des procédés de fabrication de microdispositifs électromagnétiques sur supports souples pour l’imagerie médicale (IRM) et le contrôle non destructif des matériaux”, présentée en décembre **2005** à l’Université Paris 6 Pierre et Marie Curie.
- [WU 09] J. Wu, W. Cao, W. Wen, D. C. Chang, P. Sheng, “Polydimethylsiloxane microfluidic chip with integrated microheater and thermal sensor”, *Biomicrofluidics*, vol. 3, n°1, **2009**, 012005 (7 pp). doi:10.1063/1.3058587
- [XU 10] W. Xu, M. Kranz, S.-O. Kim, M. G. Allen, “Micropatternable elastic carbon nanotube/PDMS electrets”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 20, n°10, **2010**, 104003 (4 pp). doi:10.1088/0960-1317/20/10/104003
- [YAN 09] C. Yang, W. Wang, Z. Li, “Optimization of corona-triggered PDMS-PDMS bonding method”, *4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, Shenzhen, China, 5-8 January **2009**, pp. 319-322. doi:10.1109/NEMS.2009.5068586

Chapitre IV – Optimisation de l'épaisseur du revêtement PDMS d'une antenne pour l'IRM à 7 T

Le revêtement de l'antenne joue plusieurs rôles essentiels. Tout d'abord, il doit assurer sa biocompatibilité en vue de l'implantation, notamment en évitant tout contact entre le cuivre et les tissus, et permettre l'isolation électrique du conducteur. Ensuite, il peut apporter une solution à la dégradation des performances de l'antenne lorsque celle-ci se situe au sein d'un milieu de permittivité et de conductivité élevées tel que les tissus, comme cela a été décrit dans le Chapitre I. D'après les travaux rapportés dans la littérature [BIL 07][YUN 07][VOL 10], une forte épaisseur de revêtement diélectrique est requise pour limiter le couplage entre les tissus et l'antenne, à l'origine de la dégradation des performances. Nous avons choisi le PDMS comme matériau de revêtement pour sa biocompatibilité reconnue, du moins à court terme [MAT 05], ses propriétés diélectriques, sa flexibilité et sa technologie simple (possibilité de le déposer en couches épaisses sans équipement spécifique coûteux).

Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord les aspects liés à la fabrication du revêtement PDMS des antennes réalisées sur FEP Téflon® incluant la mise en œuvre d'un traitement plasma He/O₂ (en vue d'améliorer l'adhérence du PDMS sur l'antenne). Nous présenterons ensuite une étude sur l'influence de son épaisseur sur les caractéristiques électromagnétiques de l'antenne (fréquence de résonance f_0 et facteur de qualité Q), en fonction de la géométrie de cette dernière et des propriétés diélectriques du milieu environnant. Nous pourrions alors optimiser l'épaisseur du revêtement PDMS afin de conserver des caractéristiques en charge proches de celles à vide pour l'IRM *in vivo* à 7 Tesla. Nous évaluerons par ailleurs, grâce des calculs du signal détecté, la manière dont l'épaisseur du revêtement affecte la sensibilité de l'antenne. Enfin, en vue d'une implantation à plus long terme, nous étudierons l'évolution des caractéristiques électromagnétiques de l'antenne lorsque celle-ci est immergée pendant plusieurs heures dans une solution saline. Au cours de cette étude, nous estimerons l'intérêt potentiel d'une couche mince de parylène (un autre polymère biocompatible) comme barrière de diffusion.

IV. A. Technologie du revêtement PDMS

IV.A.1. Amélioration de l'adhérence PDMS/antenne par traitement plasma He/O₂

Le FEP Téflon® et le PDMS présentent tous deux une faible énergie de surface. De ce fait, il y a donc un risque de décollement du revêtement lors de l'insertion chirurgicale de l'antenne entre les lobes du cerveau. Afin d'améliorer l'adhérence du PDMS sur l'antenne, nous avons mis en œuvre un traitement plasma He/O₂ avant de procéder au revêtement. L'avantage de cette atmosphère est de combiner les effets de décapage de surface de l'oxygène, afin d'ôter la couche de passivation qui a pu éventuellement se former à la surface des pistes de cuivre, et les effets de bombardement du substrat par des atomes d'hélium métastables [MAR 97][CHE 03]. Le traitement a été réalisé au sein du réacteur plasma basse pression décrit en II.C.2. avec les paramètres indiqués dans le Tableau II-5. Ces paramètres sont similaires à ceux du traitement plasma N₂/H₂.

Atmosphère %v/%v	Fréquence du plasma (kHz)	Pression (mbar)	Temps de traitement t _{réel} (s)	Durée de l'expérience t _{exp} (s)	Puissance (W)
He/O ₂ 50/50	70	0,600	5	220	2

Tableau IV-1 : paramètres du traitement plasma He/O₂ mis en œuvre pour améliorer l'adhérence du revêtement PDMS sur l'antenne.

L'hydrophobie, la rugosité et la composition des surfaces de FEP Téflon® traitées ont été caractérisées respectivement par des mesures d'angle de contact, par AFM et par XPS.

L'angle de contact à l'eau est de $91 \pm 2^\circ$ pour un film traité par rapport à $108 \pm 2^\circ$ pour un film non traité (Figure II-8). Le traitement plasma He/O₂ conduit donc à une diminution sensible de l'angle de contact de l'eau à la surface du film de FEP Téflon®, qui reste toutefois hydrophobe.

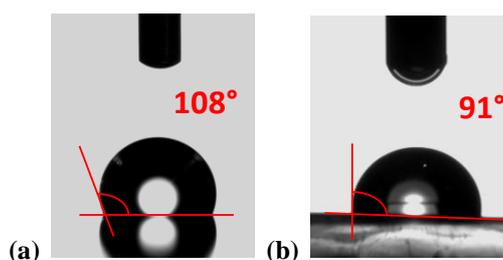


Figure IV-1 : angle de contact à l'eau à la surface de films de FEP Téflon® (a) non traité et (b) traité par plasma He/O₂ pendant 5 s.

Le film soumis au traitement He/O₂ présente une rugosité RMS de 32,7 nm, proche de celle du film non traité, et leurs topographies de surface sont similaires (Figure II-13).

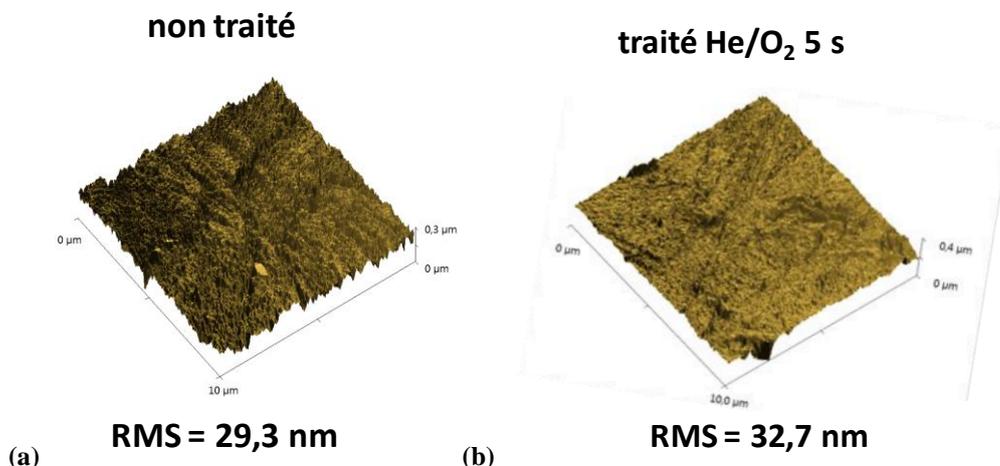


Figure IV-2 : topographie et rugosité de surface de films de FEP Téflon® (a) non traité et (b) traité par plasma He/O₂.

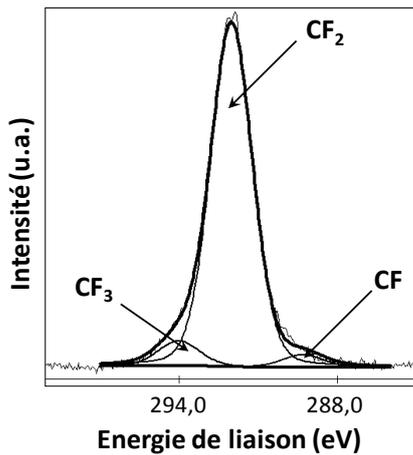
La composition élémentaire de l'extrême surface d'un film traité a été analysée par XPS (Tableau II-6) et les proportions des différentes composantes chimiques (Tableau II-7) ont été déterminées à partir des spectres C1s haute résolution (Figure II-15). La méthode utilisée est détaillée en II.C.3.4.

Traitement plasma	Composition atomique (%)				Ratio F/C	Angle de contact à l'eau
	C	F	O	N		
aucun	38,2	61,7	0,1	0,0	1,62	107,9 ± 2°
He/O ₂ : 50/50, 5 s	39,1	59,6	1,1	0,2	1,52	91,4 ± 2°

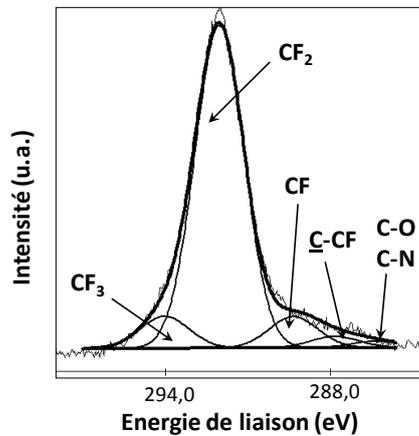
Tableau IV-2 : composition atomique de l'extrême surface et angle de contact à l'eau de films de FEP Téflon® non traité et traité par plasma He/O₂.

Traitement plasma	% CF ₃ 294,0 eV	% CF ₂ 292,0 eV	% CF 289,3 eV	% C-CF 287,3 eV	% C-O/C-N 286,3 eV	% C-C 285,0 eV
aucun	7	90	3	0	0	0
He/O ₂ : 50/50, 5 s	8	80	8	3	2	0

Tableau IV-3 : espèces présentes à l'extrême surface de films de FEP Téflon® non traité et traité par plasma He/O₂ d'après l'analyse des spectres haute résolution C1s.



(a)



(b)

Figure IV-3 : spectres XPS haute résolution C1s de films de FEP Téflon®

(a) non traité,

(b) traité par plasma He/O₂ 5 s.

Les variations de composition élémentaire se résument à une diminution de la teneur en fluor, une incorporation d'oxygène et l'apparition de traces d'azote (probablement dues à la présence d'air résiduel au sein du réacteur). L'évolution des proportions des différentes composantes chimiques met également en évidence des phénomènes de défluoruration et d'oxydation de la surface. Toutefois, la défluoruration obtenue reste faible car le rayonnement UV lointain émis à 130,5 nm par les espèces oxygénées n'est que faiblement absorbé par le FEP Téflon® et par conséquent, il ne cause pas de décomposition du polymère.

mesures quantitatives et systématiques de l'adhérence du PDMS à la surface d'antennes réalisées sur FEP Téflon et traitées par plasma He/O₂ doivent encore être réalisées. Pour cela, nous envisageons d'utiliser le système de pull-test décrit en II.C.3.2. Rappelons que cette mesure requiert que l'énergie à l'interface colle/FEP Téflon® et celle à l'interface PDMS/colle soient plus élevées que celle à l'interface FEP Téflon®/PDMS. Lors de tests préliminaires, la faible énergie de surface du PDMS ne nous a pas permis de réaliser le collage de la tige, que ce soit avec des colles de type époxy ou cyanoacrylate. Pour y remédier, il est possible de mettre en œuvre un traitement plasma d'oxygène rendant la surface du PDMS plus hydrophile. Cependant, en raison de la porosité de ce matériau, le

risque de pénétration du solvant de la colle, et donc d'altération de l'interface, est élevé. Une autre méthode consiste à effectuer le collage avec une couche adhésive de PDMS non recuit (cf. III.B.4.3.d.). Elle n'offre toutefois un intérêt que dans le cas où la contrainte maximale que peut supporter l'interface FEP Téflon®/PDMS est inférieure à la force du collage, soit quelques centaines de kPa [EDD 08]. Enfin, d'autres tests d'adhérence tels que le « scratch test » ou le « peel test » sont également envisagés.

Les effets du traitement plasma He/O₂ sur les propriétés physico-chimiques de la surface du FEP Téflon® sont résumés dans le Tableau IV-4.

Propriétés de surface du FEP Téflon® (Technique de caractérisation)	Traitement plasma He/O ₂ : 50/50, 5 s
Mouillabilité (mesure d'angle de contact)	Faible amélioration Angle de contact $108 \pm 2^\circ \rightarrow 91 \pm 2^\circ$
Adhérence polymère/métal	<i>Reste à quantifier</i>
Rugosité (AFM)	Pas d'effet significatif RMS 29,3 \rightarrow 32,7 nm
Composition chimique (XPS)	Faible diminution du ratio F/C \rightarrow faible défluoration Faible incorporation d'oxygène \rightarrow faible oxydation

Tableau IV-4 : effets du traitement plasma He/O₂ sur les propriétés physico-chimiques de la surface du FEP Téflon®.

IV.A.2. Dépôt d'une première couche de PDMS

Après la mise en œuvre du traitement plasma, les antennes ont été recouvertes d'une première couche de PDMS par spin coating. Le contrôle de l'épaisseur se fait au travers des paramètres suivants : la vitesse de rotation et éventuellement le temps de rotation aux faibles vitesses, ainsi que la durée et la température du recuit subséquent pour catalyser la réticulation du polymère. La calibration de l'épaisseur en fonction de ces paramètres est donnée dans la section III.B.3. de ce manuscrit.

Rappelons que les antennes sont constituées de pistes conductrices de part et d'autre du substrat diélectrique et donc que les deux faces doivent être recouvertes de PDMS. Des tests ont été effectués afin de déterminer s'il est préférable de réaliser d'abord le traitement plasma sur les deux faces puis le dépôt, ou de réaliser le traitement et le dépôt d'abord sur une face puis sur l'autre. Nous avons constaté de manière qualitative que l'adhérence du PDMS sur l'antenne est plus faible (décollement plus facile) dans le premier cas que dans le second. En

effet, lors du recuit de la couche de PDMS déposée sur la première face, la surface modifiée se situant de l'autre côté du film est exposée à une température de 95°C. Cela est susceptible d'accélérer le phénomène de vieillissement par catalyse thermique de la réorganisation des chaînes à petite échelle, et ainsi de diminuer l'efficacité du traitement plasma pour améliorer l'adhérence du dépôt sur la seconde face. Pour cette raison, nous avons retenu la mise en œuvre séquentielle des étapes de traitement et de dépôt sur chacune des faces.

La mise en œuvre du traitement plasma puis le dépôt d'une première couche de PDMS ont été réalisés sur l'ensemble des antennes fabriquées collectivement sur un même film. Cela se justifie par une raison d'ordre pratique. En effet, la présence de points d'attache est nécessaire à la fixation verticale de l'échantillon sur le cylindre pour le traitement dans le réacteur plasma. De plus, l'homogénéité des couches de PDMS déposées par spin coating est meilleure sur un lot complet d'antennes (surface de 5 x 5 cm²) que sur une antenne individuelle (surface de 1 x 1 cm²). A l'issue du dépôt de la première couche, le lot a été découpé en antennes individuelles. La tranche du substrat autour de chacune de ces antennes sera recouverte de PDMS lors d'un dépôt ultérieur.

Les conditions de dépôt de la première couche de PDMS sont : une vitesse de rotation de 2500 tours/min et une durée 90 s, résultant en une épaisseur de 30 µm. Cette épaisseur permet d'assurer un recouvrement total des pistes de cuivre, épaisses d'environ 10 µm, pour leur isolation électrique. Elle permet aussi d'obtenir une surface de dépôt plane pour un contact optimal avec le milieu extérieur. Le dépôt de PDMS a été caractérisé par son observation en coupe au Microscope à Balayage Electronique (MEB). Compte tenu du faible module de Young de ce matériau, il est difficile de réaliser une coupe du dispositif sans altérer physiquement le dépôt. La stratégie adoptée pour obtenir une coupe nette est de refroidir l'échantillon dans un bain d'azote liquide puis de générer sa cryofracture. Dans un premier temps, cela a été réalisé manuellement avec une lame de scalpel, conduisant à un résultat relativement satisfaisant (Figure IV-4(a)), bien que les coefficients d'expansion thermique du PDMS, du cuivre et du FEP Téflon® soient différents (Tableau III-2). Dans un second temps, un résultat plus satisfaisant a été obtenu avec un équipement de cryopréparation spécifique, couplé directement au MEB (Figure IV-4(b)).

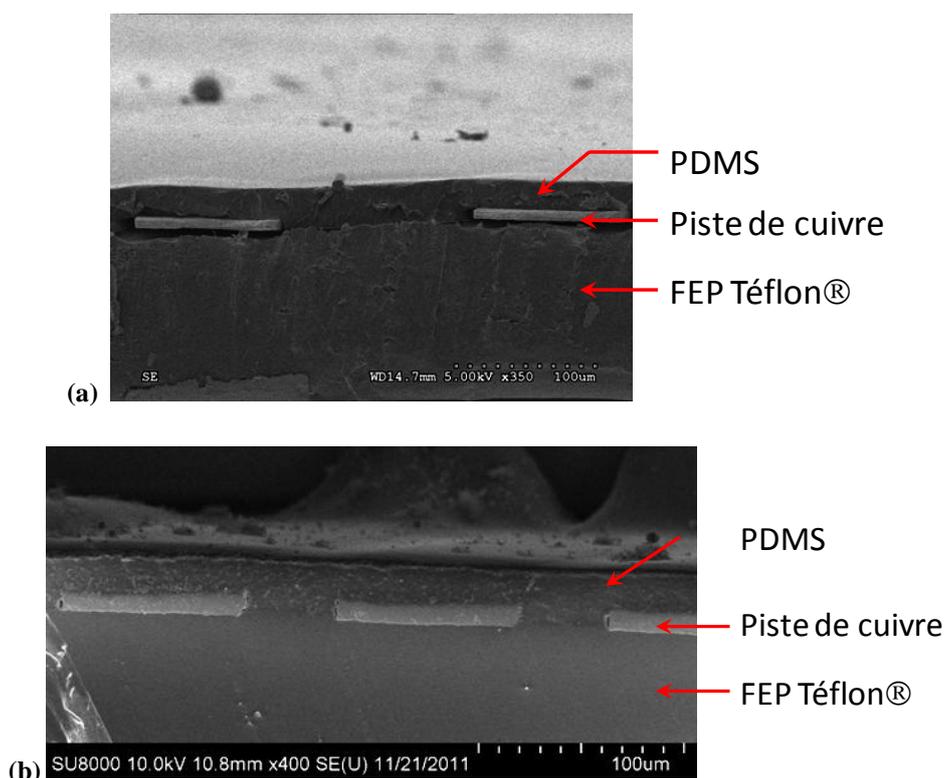


Figure IV-4 : vue en coupe au MEB du dépôt de PDMS sur des antennes de géométrie (a) B et (b) A.

Pour les deux géométries, on observe un bon remplissage de l'espace entre les pistes et une surface de dépôt plane. Cela est permis par les propriétés de moulage exceptionnelles du PDMS qui lui ont valu sa popularité dans les techniques de nanolithographie douce. De plus, les dimensions observées au MEB (largeur et espacement des pistes, épaisseur du dépôt de PDMS) correspondent à celles attendues.

IV.A.3. Augmentation progressive de l'épaisseur par collage de feuillets

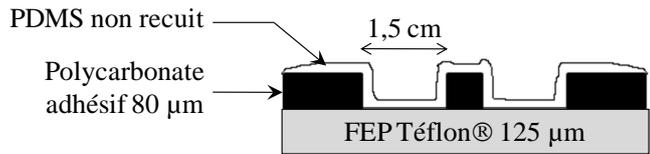
Notre objectif est d'étudier l'influence de l'épaisseur du revêtement PDMS sur les caractéristiques électromagnétiques de l'antenne. Pour cela, nous avons augmenté progressivement l'épaisseur et mesurer f_0 et Q à chaque incrément. Les caractérisations devant parfois être réalisées dans un milieu particulier tel qu'un gel d'agarose, nous avons manipulé les antennes individuellement et non plus en lot. La surface d'une antenne individuelle est trop faible ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) pour conserver une bonne homogénéité de l'épaisseur de PDMS après plusieurs dépôts successifs par spin coating. Nous avons donc choisi de préparer séparément des feuillets de PDMS, d'épaisseur contrôlée et homogène, puis de les reporter sur l'antenne, déjà recouverte d'une première couche, par collage PDMS/PDMS.

IV.A.3.1. Préparation des feuillets

Les dimensions des feuillets sont légèrement plus grandes que celles des antennes individuelles pour qu'ils puissent les recouvrir totalement. Pour leur préparation, une matrice de 2 x 2 ou 3 x 3 carrés de 1,5 x 1,5 cm² a été découpée dans un film adhésif de polycarbonate, épais de 80 µm. Ce dernier a ensuite été fixé sur un support et une couche de PDMS y a été déposée par spin coating. Différents matériaux ont été testés pour le support. Le critère de choix est un bon décollement des feuillets du support afin de permettre leur report sur l'antenne. Le silicium est écarté car le PDMS y est trop adhérent et les feuillets ne peuvent être décollés. Le décollement est possible dans le cas des feuillets réalisés sur support de verre, mais pour une épaisseur minimale de 30 µm. Le dernier matériau de support testé est le FEP Téflon®. Sa faible énergie de surface permet un excellent décollement des films. En outre, son coût est plus faible que celui des matériaux précédemment cités. Notons enfin qu'un décollement encore meilleur a été obtenu sur un support en silicium recouvert de la couche mince à adhérence contrôlée décrite en III.B.1.

Un autre aspect doit être considéré pour la préparation des feuillets : la forte épaisseur du moule en polycarbonate peut générer une surépaisseur de PDMS aux bords des feuillets. Plus la vitesse de spin coating est faible, plus cette surépaisseur est importante. Le compromis entre une faible surépaisseur aux bords et une bonne tenue mécanique des feuillets afin qu'ils puissent être manipulés, correspond à une vitesse de 3000 tours/min pendant 90 s. Le film adhésif servant de moule, enduit de PDMS, a été décollé du support avant le recuit (30 min à 95°C). A l'issue du recuit, l'épaisseur des feuillets a été mesurée par profilométrie mécanique comme étant égale à 20 µm (Figure IV-5). Enfin, le support en FEP Téflon® a été découpé afin d'obtenir chaque feuillet individuellement.

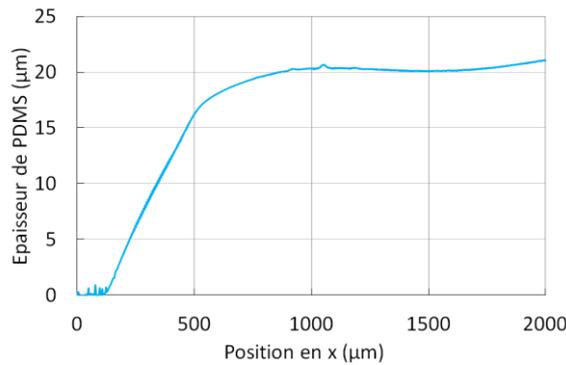
① Dépôt de PDMS par centrifugation



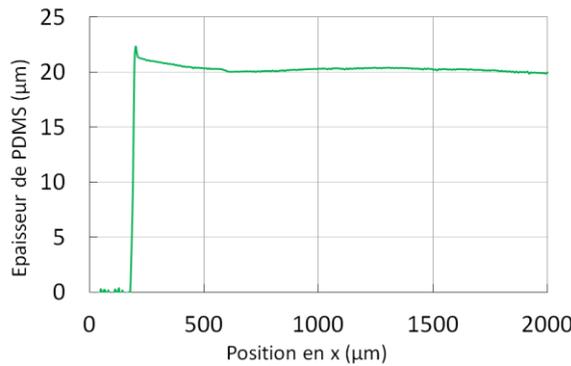
② Retrait du moule et recuit du PDMS



(a)



(b)



(c)

Figure IV-5 : (a) méthode de préparation des feuillets PDMS et mesures au profilomètre mécanique de leur épaisseur (b) au bord et (c) au centre.

IV.A.3.2. Collage des feuillets

Les feuillets ont été rapportés sur chacune des deux faces de l'antenne grâce à un collage PDMS/PDMS. Ce collage est réalisé par activation de la surface par un plasma d'oxygène, dans les conditions décrites en III.B.4.3.a. Les surfaces traitées ont été mises en contact dès la sortie du bâti plasma, le temps de vieillissement étant critique. En outre, nous avons contrôlé par des mesures d'angle de contact que le plasma n'avait pas d'effet sur le support FEP Téflon®. L'empilement FEP Téflon®/feuillelet PDMS/PDMS/antenne/PDMS/feuillelet PDMS/FEP Téflon® (Figure IV-6) a ensuite été soumis à un recuit d'1 h à 75°C dans une étuve, sous une masse d'1 kg. La séparation mécanique a été induite à un coin du feuillelet à

l'aide d'une pince. L'adhérence étant plus faible à l'interface FEP Téflon®/PDMS (sans traitement plasma He/O₂) qu'à l'interface PDMS/PDMS (avec collage par plasma O₂), la séparation a eu lieu au niveau du support et les feuillets restent collés sur l'antenne. C'est le même principe de transfert que celui utilisé pour la fabrication de motifs métalliques sur PDMS et présenté dans le chapitre précédent. Après chaque paire de feuillets collée, l'épaisseur du revêtement se trouve incremented de 20 µm. L'excédent de PDMS autour des bords de l'antenne a été découpé au scalpel, avec 1 mm de marge. Ainsi, la tranche de l'antenne est également protégée par le PDMS.

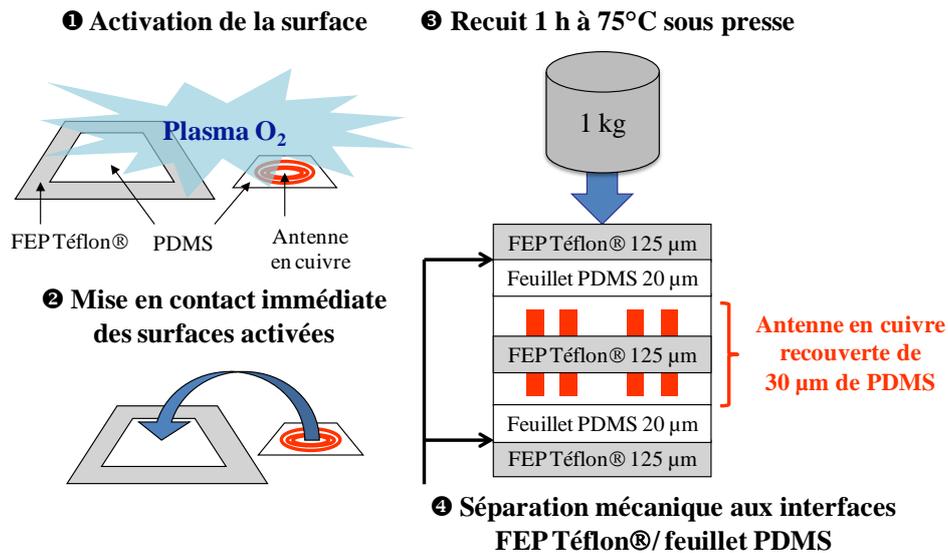


Figure IV-6 : augmentation progressive de l'épaisseur du revêtement par collage de feuillets PDMS.

IV. B. Etude de l'influence de l'épaisseur de PDMS sur les caractéristiques de l'antenne

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur du revêtement PDMS sur les caractéristiques f_0 et Q de l'antenne, plusieurs groupes de 2 à 3 antennes possédant exactement la même géométrie – diamètre D , nombre de tours N , largeur w et espacement s des pistes – ont reçu un premier dépôt de PDMS puis ont été caractérisées à vide, c'est-à-dire dans l'air (Figure IV-7). Pour évaluer l'effet de charge induit dans l'antenne par un milieu de permittivité et de conductivité élevées, ces antennes ont été caractérisées également dans un gel d'agarose salin, appelé fantôme, possédant des propriétés électriques similaires à celles des tissus cérébraux : $\epsilon_r = 80$ et $\sigma = 0,7$ S/m. L'épaisseur a ensuite été incremented par pas de 20 µm grâce au collage de feuillets PDMS. A chaque incrément, les antennes ont été caractérisées dans l'air et dans l'agarose, à l'exception d'une antenne pour chaque groupe qui n'a été caractérisée que dans

l'air. Elle constitue un échantillon témoin permettant de vérifier que le revêtement PDMS ne subit pas d'effets lorsqu'il est régulièrement placé dans l'agarose. L'étude a été menée pour des épaisseurs allant de 0 à 400 μm . Il s'agit, à notre connaissance, de la première étude systématique menée sur l'influence de l'épaisseur du revêtement sur les caractéristiques d'une antenne monolithique basée sur le principe des lignes de transmission.

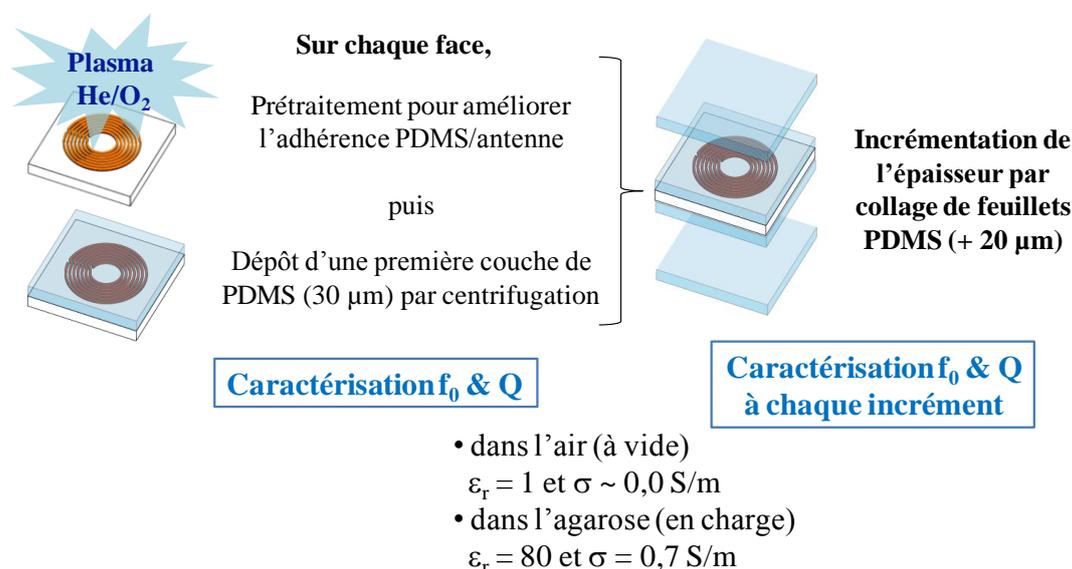


Figure IV-7 : caractérisation des antennes à différentes étapes du revêtement PDMS.

L'influence de l'épaisseur de PDMS sur f_0 et Q a été étudiée en fonction de la géométrie de l'antenne (diamètre et type de géométrie, associé au rapport w/s) et des propriétés électriques du milieu de caractérisation. Au sein d'un même groupe, une bonne reproductibilité a été observée, aussi nous ne présentons qu'une seule courbe typique pour chacun d'eux.

IV.B.1. Influence sur f_0 et Q selon la géométrie de l'antenne

IV.B.1.1. Influence de la géométrie sur f_0

L'évolution de f_0 à vide avec l'épaisseur de PDMS, pour des antennes de différents diamètres et des deux types de géométrie A et B, est présentée Figure IV-8. La variation de fréquence à vide Δf_0 , normalisée par rapport à sa valeur maximale $\Delta f_{0 \text{ max}}$, est comparée entre les deux géométries sur la Figure IV-9.

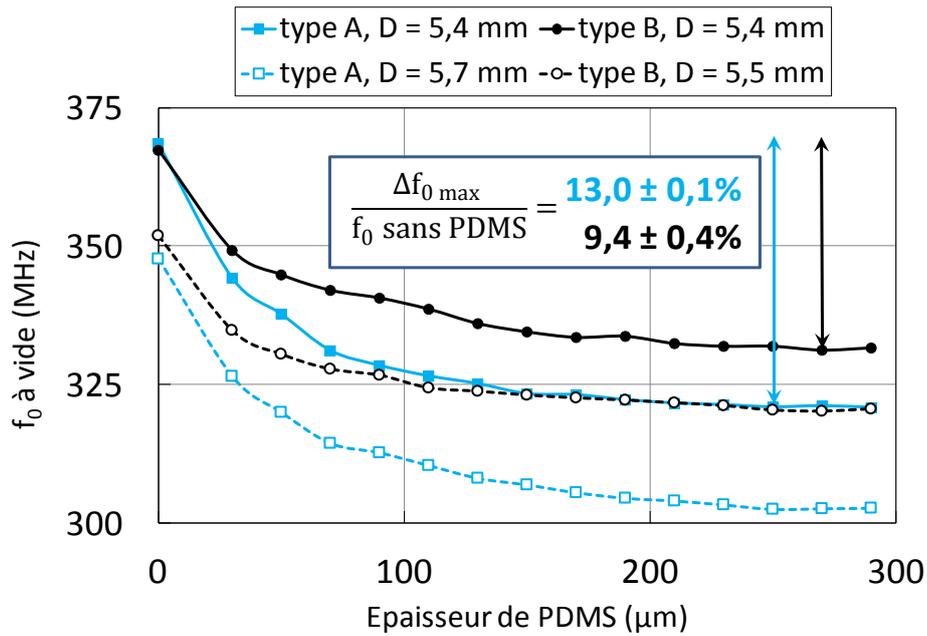


Figure IV-8 : évolution de f_0 à vide avec l'épaisseur de PDMS pour des antennes de différents diamètres de géométries A et B.

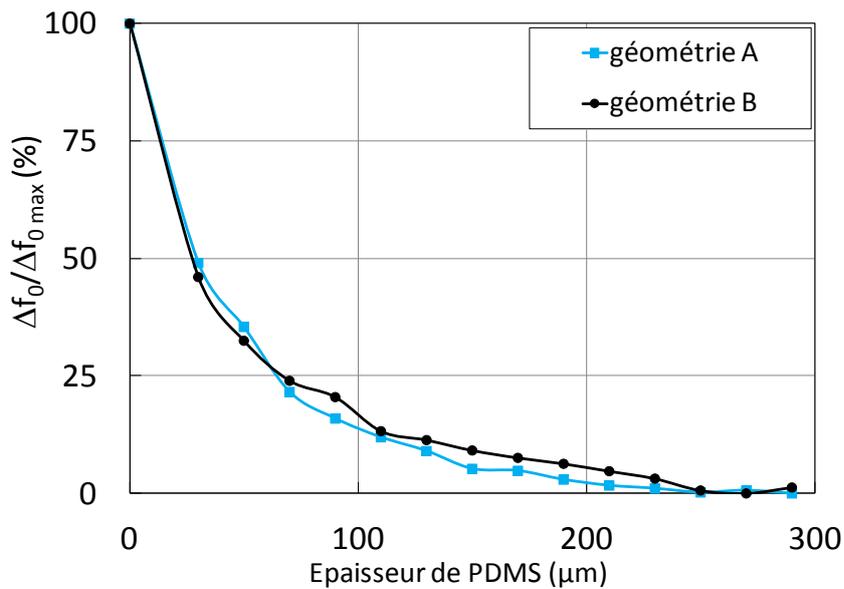


Figure IV-9 : évolution du rapport $\Delta f_0 / \Delta f_{0 \max}$ dans l'air avec l'épaisseur de PDMS pour les deux types de géométrie.

Dans tous les cas, lorsque l'épaisseur de PDMS augmente, la fréquence de résonance diminue. Comme mentionné lors du dimensionnement des antennes (cf. II. A.), cet effet était attendu en raison de la nature diélectrique du PDMS ($\epsilon_r = 2,71$). La capacité distribuée au sein du substrat reste inchangée mais la valeur de la capacité entre les pistes coplanaires C_{copl} est augmentée par la présence du revêtement, ce qui résulte en une fréquence plus basse.

La variation de f_0 induite par les premiers micromètres du revêtement est la plus importante (50% pour 30 μm) car ils sont directement en contact avec les pistes. Ensuite, elle

décroît progressivement jusqu'à devenir négligeable pour des épaisseurs de 250 μm ou plus. Nous attribuons cela au fait que le champ électrique ne se propage que très peu au-delà de cette distance au sein du PDMS et serait alors totalement confiné par le revêtement. Des simulations du champ électrique avec le logiciel CST Microwave Studio® sont actuellement en cours afin de vérifier cette hypothèse.

La variation de la fréquence Δf_0 induite par une épaisseur de PDMS donnée, normalisée par rapport à la variation maximale observée $\Delta f_{0 \text{ max}}$, est très proche d'une géométrie à l'autre (Figure IV-9). Ainsi, si l'hypothèse de confinement du champ électrique émise ci-dessus est vérifiée, cela indique qu'une épaisseur donnée de PDMS permet de confiner une même proportion de lignes de champ pour les deux géométries. Cependant, les variations absolues de f_0 pour une même épaisseur de PDMS diffèrent d'une géométrie à l'autre. La valeur maximale est de 45 ± 3 MHz pour la géométrie A et de 34 ± 2 MHz pour la géométrie B. Cela correspond à des diminutions respectives de $13,0 \pm 0,1\%$ et de $9,4 \pm 0,4\%$ par rapport à la valeur initiale de f_0 , c'est-à-dire sans PDMS (Figure IV-8). Rappelons que la différence majeure entre les deux types de géométrie est la valeur de l'espacement entre les pistes, s , qui est environ trois fois plus faible pour la géométrie A que pour la géométrie B ($s_A = 40 \mu\text{m}$ vs. $s_B = 110 \mu\text{m}$). De ce fait, le champ électrique, et donc la capacité C_{copl} , sont plus élevés pour cette géométrie. Par conséquent, la contribution de C_{copl} dans la valeur de la capacité équivalente de l'antenne est plus importante et cela provoque une variation de la fréquence supérieure à celle observée pour la géométrie B.

Volland *et al.* ont mené une étude de l'influence de l'épaisseur revêtement PDMS sur une antenne IRM conventionnelle (constituée d'une capacité discrète soudée sur un enroulement de cuivre de diamètre 12 mm) [VOL 10]. Ils ont observé une diminution maximale de f_0 plus faible (Figure IV-10) : 10 MHz, soit 2% de la fréquence initiale (470 MHz) avec une épaisseur de revêtement de 8 mm, soit 1,33 fois supérieure au rayon de l'antenne. Pour une épaisseur 8 fois inférieure, comme dans notre cas, la diminution n'est que de 5 MHz, soit 1%. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le champ électrique émis par une antenne monolithique basée sur les lignes de transmission est différent de celui émis par une antenne conventionnelle.

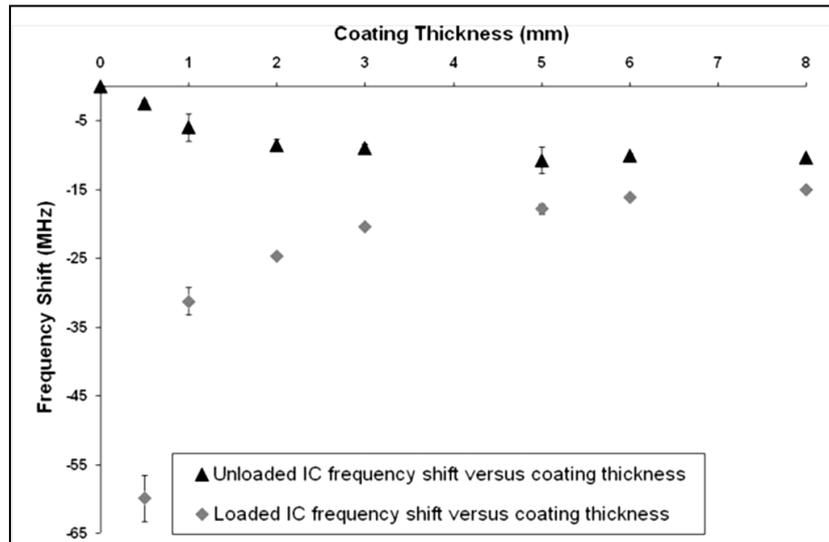


Figure IV-10 : variation de f_0 avec l'épaisseur de revêtement PDMS, à vide et en charge, pour une antenne IRM conventionnelle [VOL 10].

Pour une même géométrie A ou B, la variation du diamètre conduit à des valeurs initiales de f_0 différentes (Figure IV-9), pour un nombre de tours constant. Plus le diamètre est grand, plus l'inductance est élevée et donc plus la fréquence est basse. Excepté la valeur initiale de f_0 , l'évolution de la fréquence avec l'épaisseur de PDMS reste la même lorsque la variation du diamètre est faible (5%). En conclusion, c'est le type de géométrie qui détermine ici la variation absolue Δf_0 de la fréquence de résonance avec l'épaisseur du revêtement PDMS. Même avec la plus faible épaisseur de PDMS (30 μm), la variation observée est de 17 MHz (dans le cas d'une antenne de géométrie B). Un tel décalage de fréquence est critique pour l'expérience IRM qui, comme nous l'avons vu, nécessite une antenne précisément accordée à la fréquence de Larmor. Ainsi, il doit absolument être anticipé lors du dimensionnement. Grâce à cette étude, nous disposons d'une connaissance précise de la fréquence initiale conduisant à la valeur de fréquence recherchée (celle de Larmor) pour une épaisseur de PDMS donnée. Il faut également tenir compte de l'écart observé expérimentalement entre le modèle et la réalité (3 à 4% dans cette gamme de fréquence, cf. II. D.) dans le calcul de la fréquence initiale nécessaire.

IV.B.1.2. Influence de la géométrie sur Q

La variation absolue de Q à vide avec l'épaisseur de PDMS, pour des antennes de différents diamètres et des deux types de géométrie A et B, est présentée Figure IV-11.

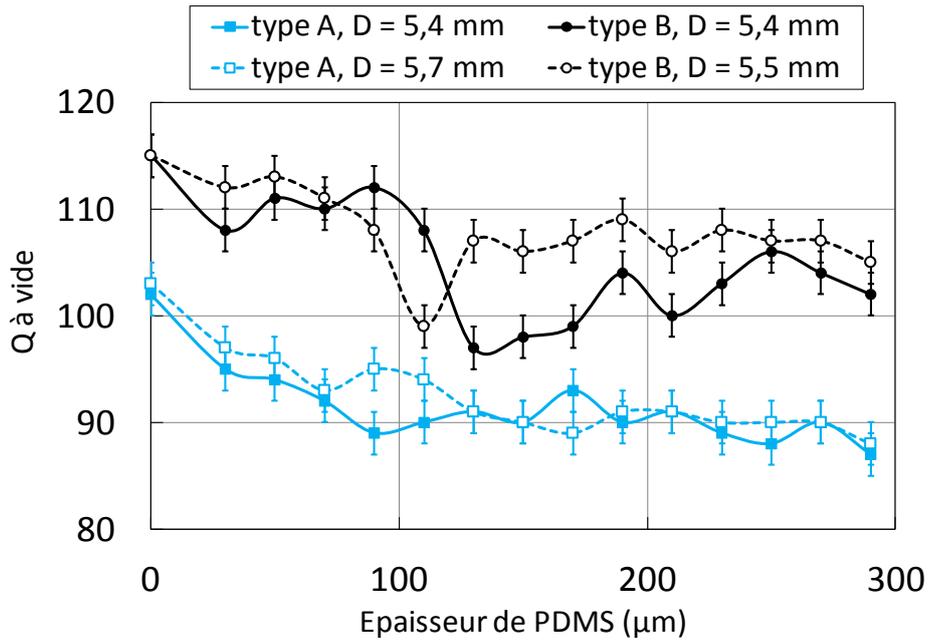


Figure IV-11 : variation de Q à vide avec l'épaisseur de PDMS pour des antennes de différents diamètres de géométries A et B .

Dans tous les cas, lorsque l'épaisseur de PDMS augmente, le facteur de qualité diminue. Cette diminution est proportionnelle à celle de la fréquence, conformément à l'éq. I-15 avec une inductance et une résistance équivalentes constantes. Une variation qualitative similaire a été observée par Volland *et al.* pour une antenne IRM conventionnelle (Figure IV-12) [VOL 10].

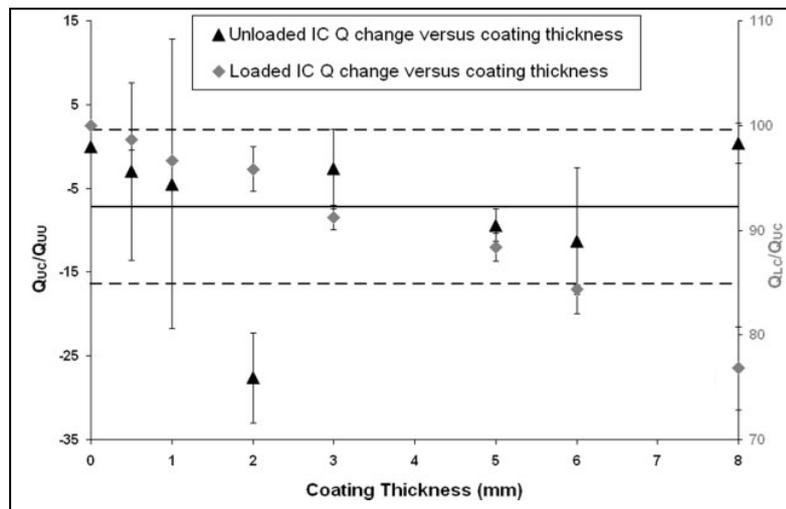


Figure IV-12 : variation de Q avec l'épaisseur de revêtement PDMS, à vide et en charge, pour une antenne IRM conventionnelle [VOL 10].

Les facteurs de qualité sont plus élevés d'environ 15% pour la géométrie B que pour la géométrie A. Cette différence provient de l'effet de proximité qui réduit la section au sein de laquelle le courant circule et augmente ainsi la résistance de l'antenne [TER 43]. Comme

nous l'avons vu, la distance entre les pistes est plus faible pour la géométrie de type A que pour celle de type B. Ainsi, l'effet de proximité est plus important pour la géométrie A.

Les valeurs de Q à vide restent excellentes même avec une épaisseur de PDMS de plusieurs centaines de micromètres. Rappelons que la valeur du facteur de qualité est ici dépendante de celle de la fréquence de résonance, et que c'est f_0 qui est critique pour l'expérience IRM. De plus, nous nous positionnons dans le cas où la majorité des pertes sont induites par l'échantillon ($R_i T_i \gg R_a T_a$) donc il faut plutôt considérer la valeur de Q en charge, ce qui fait l'objet de la seconde partie de l'étude.

IV.B.2. Influence du milieu environnant sur f_0 et Q

Nous avons comparé les caractéristiques d'une antenne à vide (dans l'air) et en charge (dans le fantôme d'agarose) en fonction de l'épaisseur de PDMS. Le même comportement caractéristique est observé pour les deux géométries, nous présentons donc ici uniquement les résultats pour la géométrie de type A (Figure IV-13).

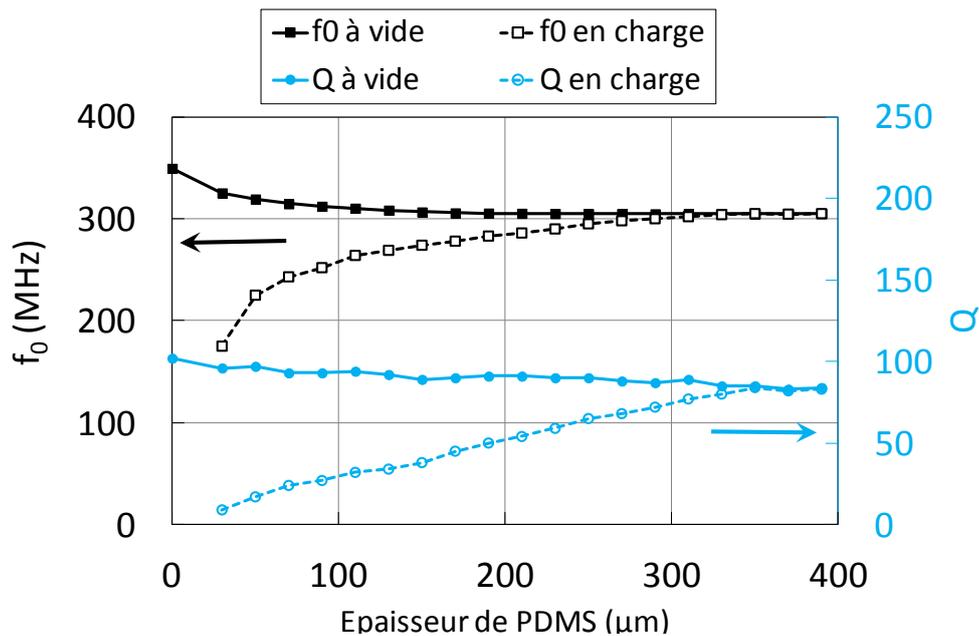


Figure IV-13 : variation de f_0 et Q à vide et en charge avec l'épaisseur de PDMS pour une antenne de géométrie A.

Avec la plus faible épaisseur de revêtement (30 µm), la valeur de f_0 en charge est quasiment deux fois inférieure à sa valeur à vide. Un tel décalage en fréquence ne permet pas la mise en œuvre de l'IRM à 7 T. Le couplage diélectrique, ou plus précisément l'effet capacitif entre les pistes de l'antenne recouvertes de PDMS et le milieu conducteur situé au-dessus du revêtement, est à l'origine de la différence de fréquence observée d'un milieu à l'autre. Avec la même épaisseur de revêtement, la valeur de Q en charge est dix fois plus

faible que celle mesurée à vide (éq. IV-1). Deux phénomènes sont à l'origine de cette différence : d'une part, le couplage diélectrique évoqué précédemment et d'autre part, les pertes induites dans l'antenne par l'échantillon conducteur (éq. I-6) qui augmentent sa résistance équivalente d'un facteur 5,74 par rapport à la résistance propre de l'antenne (éq. IV-2).

$$Q_{\text{vide}} = \frac{2\pi f_{0(\text{vide})}L}{R_a} \text{ et } Q_{\text{charge}} = \frac{2\pi f_{0(\text{charge})}L}{R_{\text{eq}}} \quad \text{éq. IV-1}$$

L et R_a sont constantes, s'agissant de la même antenne. On en déduit :

$$\frac{R_{\text{eq}}}{R_a} = \frac{Q_{\text{vide}}}{Q_{\text{charge}}} \times \frac{f_{0(\text{charge})}}{f_{0(\text{vide})}} = \frac{96}{9} \times \frac{175}{325} \approx 5,74 \quad \text{éq. IV-2}$$

Ellersiek *et al.* ont mesuré les caractéristiques R, L et C d'une antenne recouverte de 5 μm de parylène C, dans différents milieux, puis ont modélisé les courbes de réponses en fréquence correspondantes (Figure IV-14) [ELL 10]. Précisons qu'il s'agit d'une antenne simple face de diamètre 2,3 mm, possédant des capacités intégrées et réalisée sur polyimide en vue de son insertion dans un cathéter (Figure I-21(b)), ce qui se situe tout de même assez loin de nos conditions expérimentales. Les auteurs ont mis en évidence un décalage vers les basses fréquences lorsque l'antenne est plongée dans l'eau dé-ionisée par une augmentation de la capacité équivalente. Lorsque l'antenne est plongée dans une solution isotonique de NaCl, le décalage vers les basses fréquences est plus important et le facteur de qualité se trouve réduit par l'augmentation d'un facteur 2 de la résistance de l'antenne. Bien que le type d'antenne et les valeurs de f_0 et Q soient différentes, ce sont les mêmes phénomènes qui sont observés.

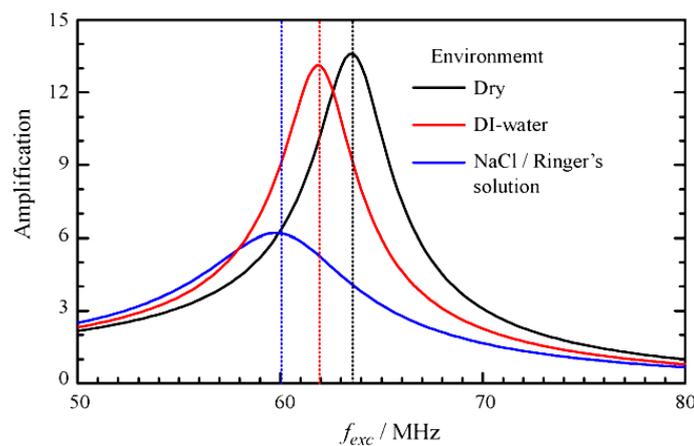


Figure IV-14 : courbes de réponse en fréquence simulées à partir des caractéristiques R, L et C mesurées dans différents milieux pour une antenne monolithique [ELL 10].

Lorsque l'épaisseur du revêtement, c'est-à-dire la distance entre les pistes et la surface de l'antenne, augmente, le couplage diélectrique est progressivement limité. Ainsi, les valeurs de

f_0 et Q en charge augmentent avec l'épaisseur de PDMS (Figure IV-13). La différence entre les deux courbes devient de plus en plus faible et à partir d'une certaine épaisseur, les caractéristiques de l'antenne sont semblables à vide et en charge. Pour une antenne de géométrie A, l'épaisseur à laquelle les valeurs de f_0 à vide et en charge deviennent quasi identiques est d'environ 300 μm , tandis que l'épaisseur à laquelle les valeurs de Q à vide et en charge sont quasi identiques est un peu plus élevée, soit 350 μm . Notons que pour la géométrie de type B, les épaisseurs requises pour obtenir des caractéristiques quasi identiques à vide et en charge sont plus élevées, soient respectivement 400 et 450 μm pour f_0 et Q . Lorsque l'antenne de géométrie A dont les caractéristiques sont présentées Figure IV-13, est recouverte de 350 μm de PDMS de part et d'autre, son facteur de qualité est d'environ 80 pour une fréquence de 300 MHz. Ces caractéristiques sont totalement adéquates à la mise en œuvre de l'IRM à 7 T.

Volland *et al.* ont également observé une convergence de la fréquence à vide et de celle en charge vers une même valeur lorsque l'épaisseur de revêtement PDMS augmente (Figure IV-10) [VOL 10]. Dans leur cas, la convergence se situe à une épaisseur supérieure au rayon de l'antenne (au-delà de 8 mm avec un rayon de 6 mm). Les auteurs ont d'ailleurs conclu qu'une telle épaisseur n'était pas réaliste pour une antenne implantable. Dans notre cas, la convergence est observée pour une épaisseur environ 8 fois plus faible que le rayon de l'antenne (350 μm avec un rayon compris entre 2,7 et 3,0 mm). Pour une épaisseur équivalente (environ 750 μm avec un rayon de 6 mm), le décalage vers les basses fréquences induit par l'effet de charge sur l'antenne IRM conventionnelle est de 45 MHz, soit 10%. En ce qui concerne le facteur de qualité, les auteurs cités ont également constaté que l'écart entre la valeur de Q à vide et celle en charge diminue lorsque l'épaisseur augmente (Figure IV-12) [VOL 10]. De manière qualitative, nos résultats sont bien cohérents avec ces observations.

En conclusion, le revêtement d'une micro-antenne de type RMLT de géométrie A avec une épaisseur de PDMS de 350 μm ou plus (ou de géométrie B avec une épaisseur de 450 μm ou plus) permet de limiter son couplage diélectrique avec le milieu extérieur et ainsi de conserver des caractéristiques f_0 et Q quasiment identiques dans l'air et dans un milieu conducteur tel que le fantôme ou les tissus. La possibilité d'optimiser le montage et les paramètres IRM *ex vivo* est ainsi faisable. Afin de limiter une éventuelle congestion occasionnée par l'antenne implantée au sein du cerveau, nous nous restreindrons aux épaisseurs minimales permettant d'atteindre ces conditions et, de ce fait, utiliserons préférentiellement des antennes de géométrie A.

IV.B.3. Vers les gammes de fréquence plus élevées

L'étude de l'influence de l'épaisseur du revêtement PDMS sur les caractéristiques de l'antenne a été menée sur la gamme de fréquence 300-400 MHz pour son optimisation en vue de la mise en œuvre de l'IRM à 7 T. Nous avons également réalisé quelques mesures pour des micro-antennes similaires mais de plus hautes fréquences de résonance, pour une utilisation ultérieure de champs statiques plus intenses (17,2 T). La diminution relative de f_0 induite par des épaisseurs de PDMS de 30 et 400 μm est comparée pour les deux géométries en fonction de la gamme en fréquence (Figure IV-15).

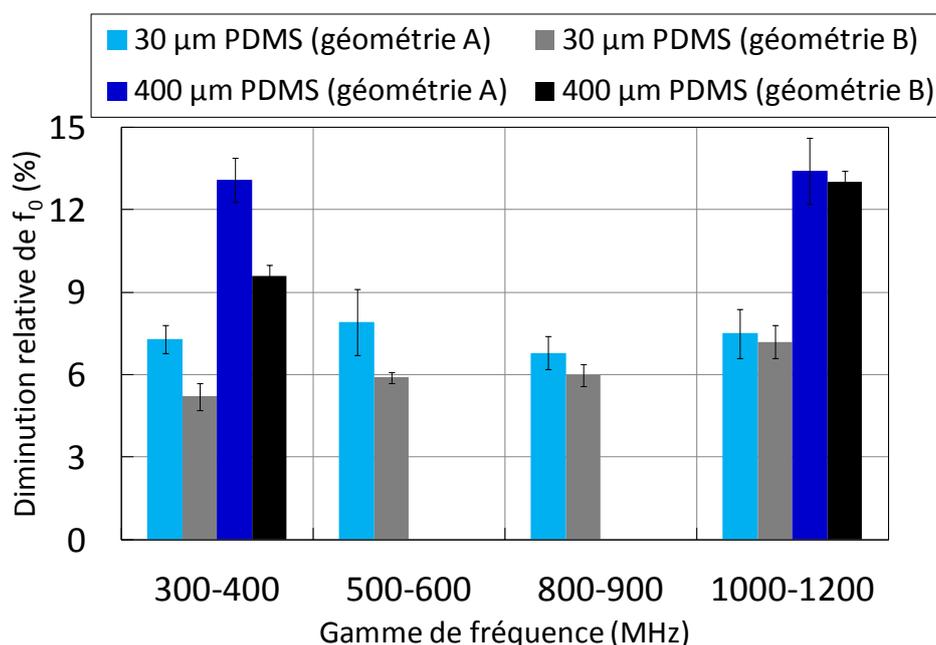


Figure IV-15 : diminution de f_0 induite par des épaisseurs de PDMS de 30 et 400 μm pour les deux géométries en fonction de la gamme de fréquence.

Pour la géométrie A, la diminution relative de f_0 induite par une épaisseur de 30 μm n'évolue pas de manière significative lorsque la fréquence augmente. Pour la géométrie B, elle augmente progressivement avec la fréquence jusqu'à devenir similaire à celle observée pour la géométrie A, dans la gamme du GHz. Nous avons constaté le même phénomène avec une épaisseur de PDMS de 400 μm . Cela peut s'expliquer par les effets capacitifs entre les pistes coplanaires, qui augmentent avec la fréquence [MAS 02].

Nous avons observé que lorsque la fréquence augmente, l'épaisseur nécessaire au confinement du champ électrique et donc à une limitation efficace du couplage diélectrique, est supérieure. Cela est illustré par la comparaison des diminutions de f_0 (par rapport à la valeur initiale sans PDMS) observées à vide et en charge avec environ 800 μm de PDMS, pour des antennes de géométrie A et B dans la gamme de fréquence 500-600 MHz

(Tableau IV-5). Même avec une telle épaisseur, un écart d'environ 8 MHz persiste entre les valeurs de f_0 dans l'air et celles dans l'agarose. Cela provient du fait que l'intensité du champ augmente avec la fréquence et l'épaisseur nécessaire à son confinement est donc plus importante. Notons que de telles épaisseurs de revêtement ne conviennent pas pour une antenne implantée. Ainsi, d'autres matériaux biocompatibles de plus forte permittivité doivent être envisagés pour réduire l'épaisseur nécessaire au confinement.

Milieu environnant	Diminution de f_0 avec 800 μm de PDMS (%) pour la gamme de fréquence 500-600 MHz	
	A vide (air)	En charge (agarose)
Géométrie A	15,1 \pm 0,7	16,6 \pm 1,7
Géométrie B	12,9 \pm 0,6	14,8 \pm 1,3

Tableau IV-5 : diminution relative de f_0 induite par 800 μm de PDMS pour des antennes des deux géométries à vide et en charge, pour la gamme de fréquence 500-600 MHz.

IV. C. Effets d'une immersion prolongée dans une solution saline sur les caractéristiques de l'antenne

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre III, le PDMS est un matériau relativement poreux dans lequel les fluides biologiques tels que le sang sont susceptibles de pénétrer lorsque l'antenne est implantée. Nous avons mené une étude sur l'influence du conditionnement de l'antenne pendant plusieurs heures dans une solution saline sur ses caractéristiques électromagnétiques. Certaines antennes ont reçu un dépôt d'épaisseur micrométrique de parylène C, ou poly(chloro-*p*-xylylène) (Figure IV-16), à la surface de leur revêtement PDMS. Nous avons déjà mentionné l'utilisation du parylène comme matériau biocompatible pour le revêtement des antennes (Tableau I-3). Il est également utilisé comme barrière de diffusion dans les canaux microfluidiques en PDMS, afin d'éviter sa contamination par des espèces biologiques [SAS 10][FLU 11][LEI 11]. Les dépôts de parylène C ont été réalisés dans un bâti CVD par procédé Gorham [GOR 66] (cf. Annexe A) au sein de l'équipe « Biomicrosystèmes » (BIOMIS) du laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie (SATIE) à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Cachan par Olivier Français et Bruno Le Pioufle. Des antennes sur FEP Téflon® possédant différentes épaisseurs de revêtement, uniquement PDMS ou PDMS et parylène, ont été conditionnées dans une solution Cooper® de NaCl à 0,9% ($\sigma = 1,95 \text{ S/m}$)

pendant 24 à 30 h, et régulièrement caractérisées. L'évolution de f_0 en fonction du temps de conditionnement est représentée Figure IV-17 tandis que les valeurs initiales de f_0 et Q et leurs variations maximales sont reportées dans le Tableau IV-6.

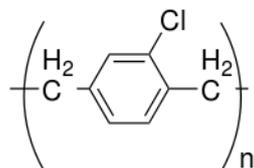


Figure IV-16 : formule chimique du parylène C.

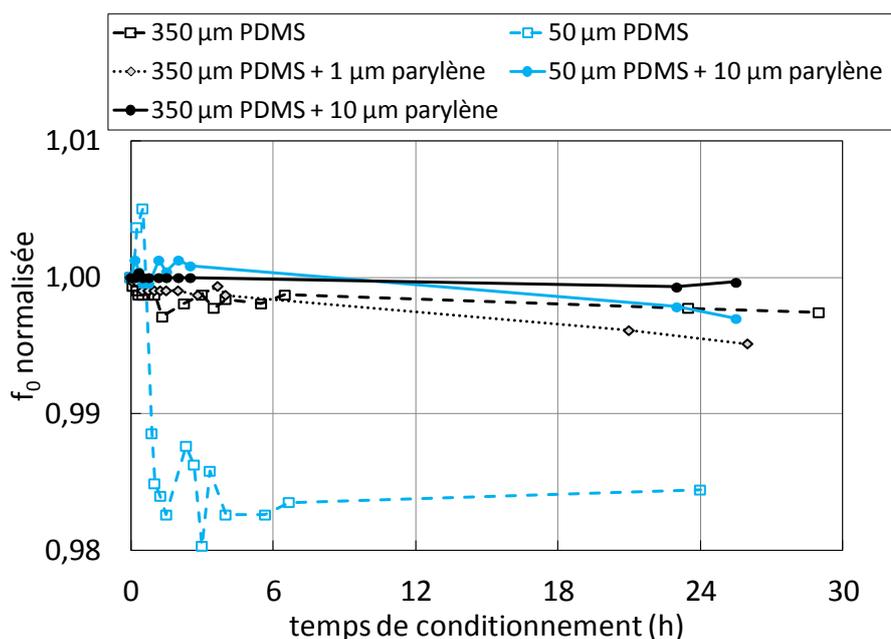


Figure IV-17 : évolution de f_0 , normalisée par rapport à sa valeur initiale, en fonction du temps de conditionnement pour des antennes possédant différents types de revêtement diélectrique.

Épaisseur de PDMS (μm)		350			50	
Épaisseur de parylène (μm)		0	1	10	0	10
Caractéristiques dans l'air	f_0 (MHz)	312,6	309,8	289,0	296,8	282,0
	Q	81	71	76	87	84
Caractéristiques à $t = 0$ dans la solution saline	f_0 (MHz)	310,9	308,5	288,1	218,3	233,4
	Q	68	62	66	15	25
Variation maximale ($t \leq 30$ h)	Δf_0 (MHz)	- 1,0	- 1,5	- 0,3	- 3,0	- 0,7
	Δf_0 (%)	- 0,3	- 0,5	- 0,1	- 2,0	- 0,3
	ΔQ	- 5	- 8	- 3	- 4	- 2
	ΔQ (%)	- 7,3	- 9,7	- 4,5	- 26,7	- 8,0

Tableau IV-6 : valeurs initiales et variations de f_0 et Q pour des antennes possédant différentes épaisseurs de revêtement, conditionnées dans la solution saline.

Tout d'abord, les variations de f_0 et Q lors de l'immersion de l'antenne dans la solution saline ($t = 0$), par rapport à leurs valeurs dans l'air, correspondent aux résultats précédemment obtenus. Un faible décalage en fréquence (de l'ordre du MHz) est observé pour les fortes épaisseurs de revêtement diélectrique. La variation du facteur de qualité (de l'ordre de la dizaine) est légèrement plus importante que dans l'étude menée en IV.B.2., probablement parce que le contact entre la surface de l'antenne et la solution est meilleur que celui avec le gel d'agarose. Les valeurs de Q restent tout de même satisfaisantes. En revanche, lorsque l'épaisseur de revêtement est faible, l'immersion de l'antenne provoque un fort décalage vers les basses fréquences (jusqu'à 80 MHz) et une forte dégradation du facteur de qualité (jusqu'à un facteur 4). Notons que le parylène C possède des propriétés diélectriques proches de celles du PDMS : $\epsilon_r = 2,65$ et $\tan \delta = 1.10^{-2}$ à 300 MHz [KAH 09]. Ainsi, le confinement du champ électrique permis par un revêtement diélectrique composé de 50 μm de PDMS et de 10 μm de parylène C est supposé équivalent à celui permis par un revêtement de 60 μm de PDMS. Notons que cela ne remet pas en cause l'utilisation du PDMS au lieu du parylène comme matériau de revêtement. En effet, le PDMS peut être facilement déposé en couches très épaisses (plusieurs centaines de micromètres) par spin coating tandis que les vitesses de dépôt du parylène par CVD sont de quelques micromètres par heures.

Pour les antennes recouvertes uniquement de PDMS, on observe une diminution de f_0 et de Q avec le temps de conditionnement. Nous attribuons cela à une pénétration de la solution saline au sein du revêtement PDMS, qui augmente sa permittivité et sa conductivité donc la capacité et la résistance équivalentes de l'antenne. Plus le revêtement est épais, plus faible est la diminution. Cela peut s'expliquer par une pénétration seulement en surface du PDMS. Ainsi, lorsque le revêtement est épais (350 μm), les pistes conductrices sont suffisamment éloignées de la surface contaminée par la solution pour que l'impact sur f_0 et Q soit faible. Le décalage en fréquence observé n'est pas problématique car il peut être corrigé directement par le système IRM lors de la mise en œuvre de l'antenne. Au contraire, lorsque l'épaisseur du revêtement est faible (50 μm), le milieu salin se trouve suffisamment à proximité pour induire une variation des caractéristiques trois fois plus importante. Ainsi, lorsque l'épaisseur de PDMS est trop faible, il n'est pas suffisant d'anticiper les variations dues au couplage diélectrique mais il faut également prendre en compte celles induites par la pénétration de liquides ioniques au sein du revêtement.

Lorsque qu'une faible épaisseur de parylène (1 μm) est déposée sur une forte épaisseur de PDMS (350 μm), aucune amélioration concernant l'évolution des caractéristiques avec le temps de conditionnement n'est observée. En revanche, lorsque l'épaisseur de parylène est

élevée (10 μm), la diminution est réduite d'un facteur 3 pour f_0 et d'un facteur 2 pour Q . Ce résultat est cohérent avec l'effet de barrière de diffusion attendu qui, d'après les travaux de Tanioka *et al.*, devient efficace à partir d'une épaisseur de 8 μm [TAN 94]. Le dépôt d'une couche de parylène comme barrière de diffusion pour prévenir la pénétration de liquides ioniques dans le revêtement PDMS présente un fort intérêt lorsque l'épaisseur de PDMS est faible (50 μm). Il permet alors de réduire la diminution de f_0 d'un facteur 6 environ et celle de Q d'un facteur 3.

Toutefois, il ne s'agit là que de résultats préliminaires qui doivent être complétés par d'autres échantillons recouverts d'épaisseurs de parylène intermédiaires (5 et 8 μm) pour les deux épaisseurs de PDMS et éventuellement d'autres épaisseurs intermédiaires de PDMS. Une étude sur une plus longue durée en vue de l'implantation à long terme, soit de quelques semaines, est en cours de réalisation.

IV. D. Influence d'une forte épaisseur de revêtement sur la détection du signal

Nous avons étudié de manière théorique l'influence de l'épaisseur du revêtement PDMS sur le RSB au niveau de l'antenne afin de vérifier si celle-ci est diminuée de manière critique lorsque l'épaisseur est de plusieurs centaines de micromètres. Ces travaux ont été réalisés par Bastien Roucariès au cours de son post-doctorat à l'IR4M. Je suis amenée ici à en faire la synthèse.

IV.D.1. Introduction au calcul du RSB effectué

Rappelons quelques fondamentaux de l'IRM pour introduire les calculs du signal détectable effectués à partir des travaux de Hoult [HOU 00a]. Lorsqu'un courant sinusoïdal $i(t) = I \sin(\omega t)$ circule dans l'antenne, un champ magnétique \vec{B}_1 est créé. Contrairement aux antennes volumiques, les antennes planaires génèrent des champs inhomogènes. Dans notre cas, seule la composante de \vec{B}_1 perpendiculaire à \vec{B}_0 permet le basculement des spins. Notons-la B_{1xy} en posant que \vec{B}_0 est orienté selon l'axe z (Figure IV-18). Durant l'excitation, elle perturbe l'aimantation pendant une durée d'impulsion τ . Quand la pulsation ω de la composante B_{1xy} est proche de celle de Larmor, le vecteur aimantation bascule d'un angle θ tel que :

$$\theta(r) = \frac{I}{2} \gamma \tau B_{1xy}(r) \quad \text{éq. IV-3}$$

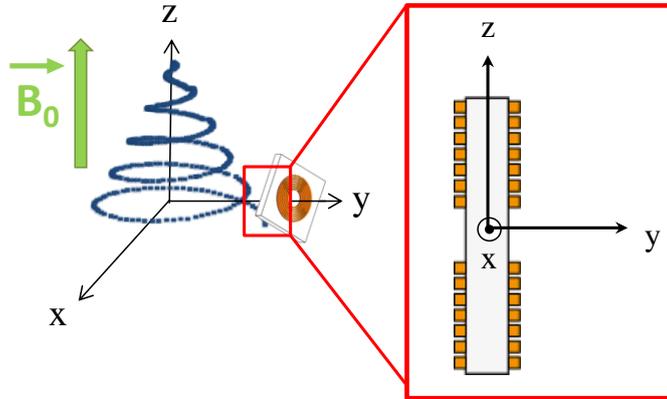


Figure IV-18 : position de l'antenne et de \vec{B}_0 dans le repère xyz.

La composante transverse de l'aimantation dans le plan xy juste après l'excitation vaut alors $M_{xy} = M_0 \sin(\theta(r))$, où M_0 représente l'aimantation à l'équilibre [PAS 09]. L'expression de la tension électromotrice $\xi(r)$ induite dans l'antenne lors de la réception du signal, pendant la phase de relaxation, est obtenue en appliquant le principe de réciprocité à l'antenne qui fonctionne en émission/réception (éq. IV-4).

$$\xi(r) = -\frac{\partial}{\partial t} (\vec{B}_{1xy}(r) \cdot \vec{M}_{xy}(r)) \quad \text{éq. IV-4}$$

Le signal S observé en IRM correspond à l'intégrale de $\xi(r)$ dans l'ensemble du volume de l'échantillon V_{ech} . A ce stade du calcul, une approximation classiquement effectuée est de considérer que le champ \vec{B}_{1xy} est homogène et donc qu'il entraîne un basculement de l'aimantation identique en tout point de l'espace r (éq. IV-5). Or, l'intégrale d'un champ symétrique sur un volume fini est nulle de par sa composante sinusoïdale. Ce résultat est en totale contradiction avec la réalité physique car il est possible de détecter un signal RMN avec une antenne planaire.

$$S = \iiint_{V_{ech}} \xi(r) dV \approx \iiint_{V_{ech}} \omega_0 B_{1xy} M_0 \sin \theta dV \quad \text{éq. IV-5}$$

Hoult a identifié les simplifications inappropriées ayant conduit à ce résultat erroné [HOU 00a]. Un moment magnétique nucléaire soumis à un mouvement de précession peut être considéré comme un ensemble de deux moments magnétiques orthogonaux, oscillant linéairement et en quadrature. Cela correspond à deux antennes, l'une positionnée selon x et l'autre selon y, dans lesquelles on fait circuler des courants en quadrature. Une approximation

classique consiste à négliger cette différence de phase. Or, à haute fréquence, lorsque la longueur d'onde devient comparable à la taille de l'échantillon, la circulation du courant dans l'échantillon se fait à la fois par des courants de conduction (associés à la conductivité σ) et par des courants de déplacement (associés à la permittivité ϵ_r). Ces courants possèdent une différence de phase de 90° et produisent leurs propres champs. Ainsi, des interférences destructives entre des signaux FID provenant de différentes régions de l'échantillon peuvent apparaître et par conséquent, le déphasage ne doit pas être négligé [HOU 00b]. L'auteur a donc repris les expressions exactes sous leur forme complexe dans un référentiel tournant. Tout d'abord, les composantes du champ B_{1x} et B_{1y} sont définies par les équations suivantes :

$$B_{1x} = C_{0x} I A \cos(\omega t + \alpha) \text{ et } B_{1y} = C_{0y} I A \cos(\omega t + \beta) \quad \text{éq. IV-6}$$

où A est l'aire de la section transverse de l'antenne, C_{0x} et C_{0y} sont des facteurs d'atténuation dépendants de la fréquence et de la position et α et β sont des variations de phase induites par les courants de conduction et de déplacement, également dépendantes de la fréquence et de la position. Pour un instant t donné, on obtient, par simple projection, leurs expressions dans le référentiel tournant positif et dans le référentiel tournant négatif (éq. IV-7) à partir desquelles on peut exprimer à nouveau le champ (éq. IV-8). On utilise pour cela un diagramme d'Argand, où les parties réelles sont associées à l'axe \tilde{x} et les parties imaginaires à l'axe \tilde{y} .

$$\begin{aligned} \tilde{B}_{1x}^{(+)} &= B_{1x} \cos \omega t + B_{1y} \sin \omega t \text{ et } \tilde{B}_{1x}^{(-)} = B_{1x} \cos \omega t - B_{1y} \sin \omega t \\ \tilde{B}_{1y}^{(+)} &= -B_{1x} \sin \omega t + B_{1y} \cos \omega t \text{ et } \tilde{B}_{1y}^{(-)} = B_{1x} \sin \omega t + B_{1y} \cos \omega t \end{aligned} \quad \text{éq. IV-7}$$

$$\tilde{B}_1^{(+)} = \tilde{B}_{1x}^{(+)} + i \tilde{B}_{1y}^{(+)} \text{ et } \tilde{B}_1^{(-)} = \tilde{B}_{1x}^{(-)} + i \tilde{B}_{1y}^{(-)} \quad \text{éq. IV-8}$$

Exprimons maintenant l'aimantation complexe dans le référentiel tournant positif (éq. IV-9). L'auteur a mis en évidence que tandis que l'aimantation a un mouvement de précession dans le sens défini comme positif dans le référentiel, c'est un champ tournant dans le sens négatif qui doit être utilisé pour le calcul du signal reçu.

$$\tilde{M}^{(+)} = M_0 \sin\left(\gamma\tau \left| \tilde{B}_1^{(+)} \right| \right) \frac{-i \tilde{B}_1^{(-)}}{\left| \tilde{B}_1^{(+)} \right|} \quad \text{éq. IV-9}$$

Il est possible de faire des simplifications lorsque les impulsions sont courtes et conduisent à de faibles angles de bascule ($\theta < 10^\circ$). Cependant, ce ne sera pas notre cas donc nous conservons l'expression dans sa forme non simplifiée. En considérant les champs par unité de courant (notés avec un accent circonflexe), on obtient l'éq. IV-10 donnant l'expression de la tension induite dans l'antenne.

$$\xi = 2\omega \tilde{M}^{(+)} \hat{B}_1^{(-)*} = \omega \tilde{M}^{(+)} (\hat{B}_{1x} - i\hat{B}_{1y}) \quad \text{éq. IV-10}$$

où $\hat{B}_1^{(-)*}$ est le complexe conjugué de $\hat{B}_1^{(-)}$.

IV.D.2. Détermination théorique du RSB

A partir des expressions développées ci-dessus, des calculs ont été mis en œuvre avec le logiciel Mathematica (Wolfram®). Ils comprennent des termes dont les expressions sont longues et compliquées. Le calcul numérique de l'intégrale en lui-même est rendu difficile par la présence de périodicités et de singularités. Notons enfin que le programme développé nécessite un temps de calcul d'une semaine.

Pour la mise en œuvre des calculs, la température est fixée à 37°C et le milieu considéré est l'eau. Le point de référence à partir duquel les angles de bascule sont définis se situe à la surface de l'antenne, au centre des enroulements, soit à une hauteur selon l'axe y égale à la moitié de l'épaisseur du substrat diélectrique (ici 62,5 μm). L'antenne considérée est de géométrie A et de rayon externe $R_{\text{ext}} = 2,85$ mm.

Dans un premier temps, le potentiel vecteur \vec{A} est calculé pour une simple boucle en normalisant par rapport à R_{ext} . Une intégrale elliptique est utilisée afin d'éviter les singularités. L'intensité du courant est fixée à 1 Ampère. En appliquant l'équation locale de conservation du flux magnétique (éq. IV-11), on calcule l'intensité maximale du champ B_1 . Elle vaut 220,5 μT.

$$\vec{B}_1 = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad \text{éq. IV-11}$$

On calcule ensuite pour différents angles de bascule θ (en radians) la contribution au signal de couches d'épaisseur infinitésimale, selon l'axe y, donnée par l'éq. IV-12. Il s'agit d'une grandeur analogue à une densité de probabilité. Sur la Figure IV-19, l'abscisse représente la position sur l'axe y de chaque couche élémentaire, normalisée par rapport à R_{ext} , et l'ordonnée sa contribution C au signal, normalisée par rapport à la valeur maximale obtenue tous angles confondus. Les tangentes verticales au premier point correspondent à la position des pistes.

$$C = \left(\iint \xi(x, y, z) dx dz \right) (y, \theta) \quad \text{éq. IV-12}$$

Excepté aux angles les plus faibles ($\pi/8$ et $\pi/4$), plus θ est élevé, plus la contribution des premières couches élémentaires (situées à $y < 0,06 R_{\text{ext}}$) au signal est faible. Pour un angle θ donné, il existe une distance à laquelle elle est maximale. Réciproquement, la valeur optimale de θ dépend de la distance entre la surface de l'antenne et l'échantillon, c'est-à-dire de

l'épaisseur du revêtement. Lorsque cette dernière est importante, il est préférable de travailler à un angle de bascule élevé.

Voyons maintenant l'évolution du signal détecté selon y lorsqu'on intègre sur les trois dimensions de l'espace.

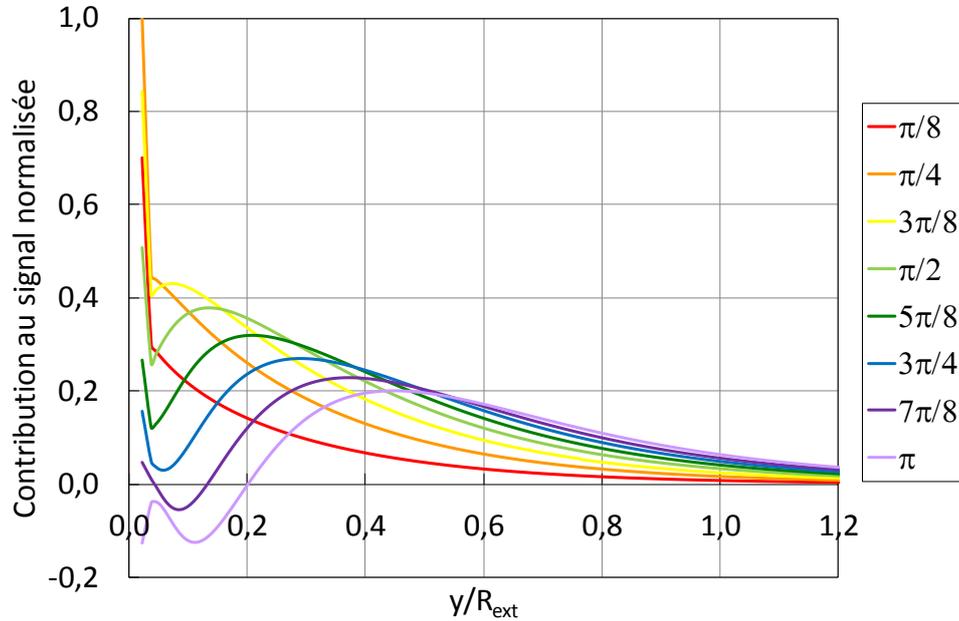


Figure IV-19 : contribution des couches élémentaires d'épaisseur infinitésimale selon leur position en y , au signal détecté par l'antenne.

La différence de potentiel ou ddp (éq. IV-13) qui, en l'absence de pertes induites par l'eau c'est-à-dire sans variations de Q , serait créée au sein de l'antenne lors de la réception du signal est présentée Figure IV-20.

$$\text{ddp} = \int_y^\infty \left(\iint_{xz} \xi(x, y, z) dx dz \right) dy \quad \text{éq. IV-13}$$

Excepté pour les angles les plus élevés ($7\pi/8$ et π), plus l'échantillon est éloigné de la surface de l'antenne, plus le signal détecté diminue. Cela est dû à la diminution de l'intensité du champ B_1 avec la distance à l'antenne. A forte proximité de sa surface ($y < 0,06 R_{\text{ext}}$), l'angle optimal est de $\pi/2$ car à cette valeur, l'aimantation transverse atteint sa valeur maximale, égale à M_0 . Au-delà de cette épaisseur, plus l'épaisseur augmente, plus la valeur optimale de θ est élevée.

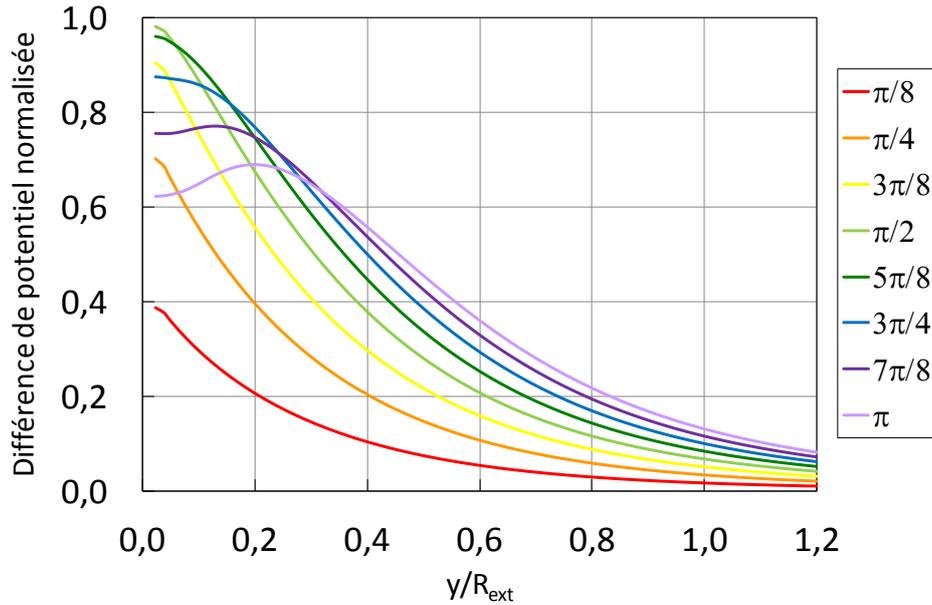


Figure IV-20 : différence de potentiel créée au sein de l'antenne lors de la réception du signal de l'eau, sans tenir compte des pertes induites.

On calcule maintenant le RSB au niveau de l'antenne en prenant la racine carrée du produit de Q et de la ddp normalisée (analogue ici au facteur de remplissage, éq. I-17). L'évolution du facteur de qualité avec l'épaisseur de revêtement PDMS, connue grâce aux mesures expérimentales présentées en IV.B.2., est représentée sur le même graphe (Figure IV-21). Elle est modélisée par une fonction tangente hyperbolique du carré de l'épaisseur de revêtement normalisée par rapport à R_{ext} (éq. IV-14). Le choix de cette fonction n'est pas empirique, bien que celui des coefficients le soit. En effet, des études du mode transverse de propagation, réalisées sur des lignes de type microruban, ont montré que le stockage de l'énergie, qui est lié aux pertes, est proportionnel au premier ordre à la tangente hyperbolique de la distance sur laquelle l'onde se propage [AUB 03].

$$Q \text{ normalisé} \simeq \tanh\left(81 \left(\frac{y}{R_{\text{ext}}}\right)^2\right) \quad \text{éq. IV-14}$$

Excepté pour les angles les plus élevés ($7\pi/8$ et π), le RSB au niveau de l'antenne est maximal lorsque l'épaisseur de revêtement vaut environ $0,15 R_{\text{ext}}$. Cela correspond à une épaisseur de revêtement PDMS d'environ $350 \mu\text{m}$ (en retranchant les $62,5 \mu\text{m}$ correspondant à la moitié de l'épaisseur du substrat). Cette épaisseur est rendue optimale par la forte valeur de Q en charge qu'elle permet d'obtenir. Au-delà de $350 \mu\text{m}$ de PDMS, le facteur de qualité n'augmente plus (expérimentalement, Figure IV-13) tandis que l'intensité du champ B_1 décroît, ce qui conduit à une diminution du RSB.

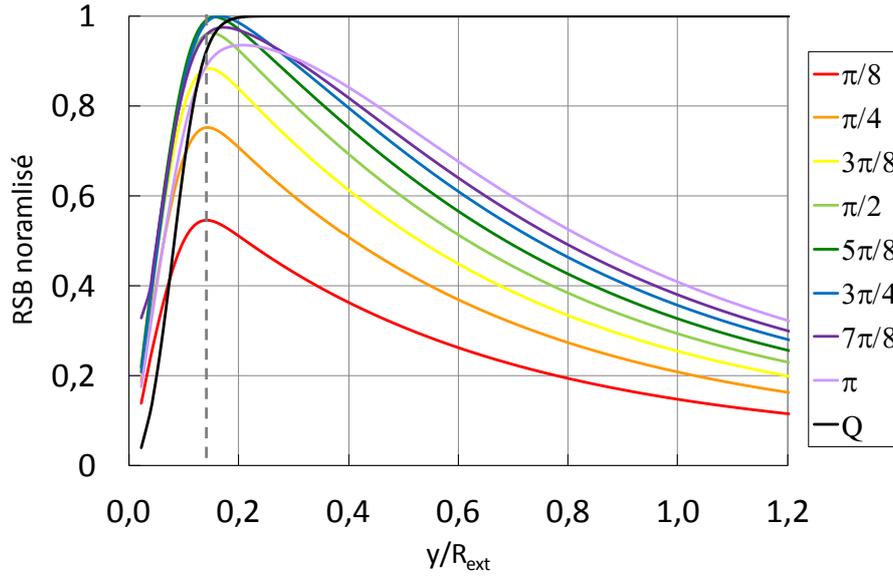


Figure IV-21 : signal (normalisé) détecté par l'antenne en prenant en compte les pertes induites.

A l'épaisseur optimale $y = 0,15 R_{ext}$ (où Q est expérimentalement le plus élevé), les valeurs optimales de l'angle de bascule pour le RSB sont $\theta = 5\pi/8$ et $3\pi/4$. Ainsi, l'angle de bascule le plus approprié n'est plus $\pi/2$ mais doit être déterminé d'après l'épaisseur du revêtement (Tableau II-8). L'utilisation des angles les plus élevés devient intéressante pour un rapport $y/R_{ext} \geq 0,31$ correspondant à des épaisseurs de PDMS de 750 μm et plus. Toutefois, ces résultats ayant été obtenus après la mise en œuvre en IRM, nous avons utilisé l'angle de bascule classique de $\pi/2$ lors de la mise en œuvre en IRM (cf. V. A.).

Épaisseur du revêtement normalisée par rapport à R_{ext}	Angle θ optimal
< 0,06	$\pi/2$
0,06 à 0,15	$5\pi/8$
0,15 à 0,24	$3\pi/4$
0,24 à 0,31	$7\pi/8$
> 0,31	π

Tableau IV-7 : valeurs optimales de l'angle de bascule en fonction de l'épaisseur du revêtement.

IV. E. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons mis en œuvre un traitement plasma He/O₂, qui combine les effets de nettoyage de l'oxygène et de bombardement des espèces métastables de l'hélium afin d'améliorer l'adhérence d'une couche de PDMS, d'épaisseur contrôlée, sur l'antenne.

Pour mener une étude systématique sur l'influence de l'épaisseur de PDMS sur les caractéristiques électromagnétiques de l'antenne, nous avons développé une méthode originale pour augmenter progressivement l'épaisseur par collage de feuillets. Au cours de l'étude, nous avons déterminé que, grâce à l'effet de confinement du champ électrique provoqué par le revêtement, une forte épaisseur de PDMS limite le couplage diélectrique entre l'antenne et un milieu de forte permittivité et de forte conductivité (fantôme d'agarose ou tissus). Cela conduit à des valeurs de f_0 et Q similaires à vide et en charge, d'où la possibilité d'optimiser au maximum le montage et les paramètres IRM *ex vivo*. La valeur de l'épaisseur nécessaire à la limitation maximale du couplage est dépendante du type de géométrie de l'antenne, donc de l'espacement entre les pistes : elle est de 350 μm pour la géométrie A et de 450 μm pour la géométrie B. La connaissance acquise au cours des travaux présentés dans ce chapitre nous permet de dimensionner l'antenne pour la fréquence initiale (sans PDMS) qui conduit à la fréquence de Larmor avec cette épaisseur de revêtement PDMS. Les calculs mis en œuvre ont démontré que la sensibilité de détection de l'antenne est optimale dans ces conditions. Pour des épaisseurs supérieures, il est préférable de choisir des angles de bascule élevés afin de maximiser la sensibilité.

Enfin, en vue d'une implantation à moyen terme (plusieurs jours), le dépôt d'une couche de parylène de 10 μm constitue une barrière de diffusion contre la pénétration de liquides ioniques tels que le sang au sein du revêtement PDMS.

Bien qu'elle soit optimale pour la sensibilité de l'antenne, une épaisseur de PDMS de 350 μm conduit à une épaisseur totale de 825 μm pour l'antenne. Cette épaisseur est relativement importante au regard de l'implantation. Il est donc souhaitable de s'orienter vers des matériaux biocompatibles de forte permittivité afin de réduire l'épaisseur nécessaire au confinement du champ, notamment en vue de l'utilisation de champs statiques plus intenses.

Références bibliographiques du Chapitre IV

- [AUB 03] H. Aubert, H. Baudrand, “L'électromagnétisme par les schémas équivalents: résumé de cours et exercices corrigés”, collection Polytech, éd. Cépaduès, **2003**. ISBN: 978-2854286182
- [BIL 07] M. Bilgen, “Magnetic resonance microscopy of spinal cord injury in mouse using a miniaturized implantable RF coil”, *J. Neurosci. Methods*, vol. 159, n°1, **2007**, pp. 93-97. doi:10.1016/j.jneumeth.2006.06.024
- [CHE 03] Q. Chen, “Investigation of corona charge stability mechanisms in polytetrafluoroethylene (PTFE) teflon films after plasma treatment”, *J. Electrostat.*, vol. 59, n°1, **2003**, pp. 3-13. doi:10.1016/S0304-3886(03)00067-6
- [EDD 08] M. A. Eddings, M. A. Johnson, B. K. Gale, “Determining the optimal PDMS-PDMS bonding technique for microfluidic devices”, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 18, n°6, **2008**, 067001 (4 pp). doi:10.1088/0960-1317/18/6/067001
- [ELL 10] D. Ellersiek, H. Fassbender, P. Bruners, J. G. Pfeiffer, T. Penzkofer, A. H. Mahnken, T. Schmitz-Rode, W. Mokwa, U. Schnakenberg, “A monolithically fabricated flexible resonant circuit for catheter tracking in magnetic resonance imaging”, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, vol. 144, n°2, **2010**, pp. 432-436. doi:10.1016/j.snb.2009.03.026
- [FLU 11] J. Flueckiger, V. Bazargan, B. Stoeber, K. C. Cheung, “Characterization of postfabricated parylene C coatings inside PDMS microdevices”, *Sensor Actuat. B-Chem*, vol. 160, n°1, **2011**, pp. 864-874. doi:10.1016/j.snb.2011.08.073
- [GOR 66] W. F. Gorham, “A new, general synthetic method for the preparation of linear poly-p-xylylene”, *J. Polym. Sci. Part A-1*, vol. 4, n°12, **1966**, pp. 3027-3039. doi:10.1002/pol.1966.150041209
- [HOU 00a] D. I. Hoult, “The sensitivity and power deposition of the high field imaging experiment”, *J. Magn. Reson. Im.*, vol. 12, n°1, **2000**, pp. 46-67. doi:10.1002/1522-2586(200007)12:1<46::AID-JMRI6>3.0.CO;2-D
- [HOU 00b] D. I. Hoult, “The principle of reciprocity in signal strength calculations – A mathematical guide”, *Concept. Magnetic Res.*, vol. 12, n°4, **2000**, pp. 173-187. doi:10.1002/1099-0534(2000)12:4<173::AID-CMR1>3.0.CO;2-Q
- [KAH 09] A. Kahouli, A. Sylvestre, L. Ortega, F. Jomni, B. Yangui, M. Maillard, B. Berge, J.-C. Robert, J. Legrand, “Structural and dielectric study of parylene C thin films”, *Appl. Phys. Lett.* vol. 94, n°15, **2009**, 152901 (3 pp). doi:10.1063/1.3114404
- [LEI 11] Y. Lei, Y. Liu, W. Wang, Z. Li, “Studies on Parylene C-caulked PDMS (pcPDMS) for low permeability required microfluidics applications”, *Lab Chip*, vol. 11, n°7, **2011**, pp. 1385-1388. doi:10.1039/C0LC00486C
- [MAS 02] C. Massin, G. Boero, F. Vincent, J. Abenheim, P.-A. Besse, R. S. Popovic, “High-Q factor RF planar microcoils for micro-scale NMR spectroscopy”, *Sensor. Actuat. A-Phys*, vol. 97, **2002**, pp. 280-288. doi:10.1016/S0924-4247(01)00847-0
- [MAR 97] M. Gheorghiu, F. Arefi, J. Amouroux, G. Placinta, G. Popa, M. Tatoulian, “Surface cross linking and functionalization of poly(ethylene terephthalate) in a helium discharge”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol 6, n°8, **1997**, pp. 8-19. doi:10.1088/0963-0252/6/1/003
- [MAT 05] A. Mata, A. J. Fleischman, S. Roy, “Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micronanosystems”, *Biomed. Microdev.*, vol. 7, n°4, **2005**, pp. 281-293. doi:10.1007/s10544-005-6070-2

[PAS 09] Thèse de doctorat de Guillaume Pasquet, “Conception, réalisation et mise en œuvre d’un microsystème pour la micro spectroscopie par résonance magnétique nucléaire”, présentée en juillet **2009** à l’Université Claude Bernard Lyon 1.

[SAS 10] H. Sasaki, H. Onoe, T. Osaki, R. Kawano, S. Takeuchi, “Parylene-coating in PDMS microfluidic channels prevents the absorption of fluorescent dyes”, *Sensor. Actuat. B-Chem*, vol. 150, n°1, **2010**, pp. 478-482. doi:10.1016/j.snb.2010.07.021

[TAN 94] A.Tanioka, N. Fukushima, K. Hasegawa, K. Miyasaka, N. Takahashi, “Permeation of gases across the poly(chloro-p-xylylene) membrane”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 54, n°2, **1994**, pp. 219-229. doi:10.1002/app.1994.070540208

[TER 43] F. E. Terman, “Radio Engineer’s Handbook” **1943**, éd. McGraw-Hill Book Company Inc., New York, USA, pp. 787-823. ISBN: 0070282080 978-0070282087

[VOL 10] N. A. Volland, T. H. Mareci, I. Constantinidis, N. E. Simpson, “Development of an inductively coupled MR coil system for imaging and spectroscopic analysis of an implantable bioartificial construct at 11.1T”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 63, n°4, **2010**, pp. 998-1006. doi:10.1002/mrm.22268

[YUN 07] A. C. Yung, P. Kolowski, “ Signal-to-noise ratio comparison of phased-array vs. implantable coil for rat spinal cord MRI”, *Magnet. Reson. Imaging*, vol. 25, n°8, **2007**, pp. 1215-1221. doi:10.1016/j.mri.2007.01.006

Chapitre V – Utilisation des micro-antennes pour l'IRM. Extension à d'autres applications

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes applications et perspectives ouvertes dans le domaine biomédical par les dispositifs et les technologies élaborés au cours de ces travaux de doctorat. Cela inclut les résultats obtenus *in vivo* pour l'IRM du petit animal à haut champ, l'application principale qui a motivé le développement des micro-antennes souples implantables. D'autres applications dans le domaine biomédical sont également développées : la spectroscopie RMN *in vivo* et la caractérisation électrique des tissus *in situ*.

Concernant la technologie développée, le procédé de transfert de motifs métalliques ne se limite pas à la réalisation d'antennes. De nombreux dispositifs peuvent être réalisés grâce à ce procédé. Deux exemples en sont présentés : des microbobines destinées à être intégrées dans un dispositif microfluidique et un microcapteur de pression capacitif.

V. A. Imagerie médicale par Résonance Magnétique

Les micro-antennes réalisées ont été mises en œuvre pour l'imagerie *in vivo* du cerveau du rat au sein de la plateforme Neurospin du CEA Saclay.

V.A.1. Dispositif expérimental

V.A.1.1. Scanner IRM 7 T

L'appareil mis à disposition sur la plateforme Neurospin du CEA Saclay est le PharmaScan®, un scanner IRM spécialement développé pour la recherche en imagerie moléculaire et pharmaceutique par Bruker BioSpin (Figure V-1). Il est doté d'un aimant permanent horizontal de 7 T piloté par une console Paravision 5.1 et muni d'un gradient à blindage actif de 720 mT/m (temps de montée 100 μ s).



Figure V-1 : scanner IRM 7 T PharmaScan®.

V.A.1.2. Boucle de couplage externe

Comme nous l'avons vu en I. C., l'antenne est couplée de manière inductive à une boucle externe pour éviter la présence de connexions filaires. Le circuit électrique équivalent est représenté Figure V-2.

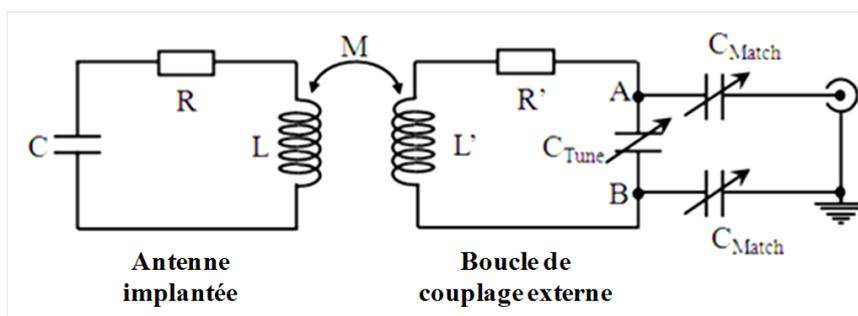


Figure V-2 : circuits électriques équivalents de la boucle externe et de l'antenne implantée, couplés au travers de l'inductance mutuelle M .

La boucle de couplage externe est positionnée au-dessus de la tête du rat, tandis que l'antenne implantée se situe de manière verticale entre les lobes du cerveau (Figure III-1). La géométrie retenue est une forme de huit, dite également papillon, constituée de deux enroulements carrés de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$, larges d'environ 1 mm et connectés en série. Elle permet de générer un champ magnétique RF parallèle au plan du coupleur et donc perpendiculaire au plan de l'antenne. Grâce à cette configuration, le couplage inductif entre les deux circuits est maximisé.

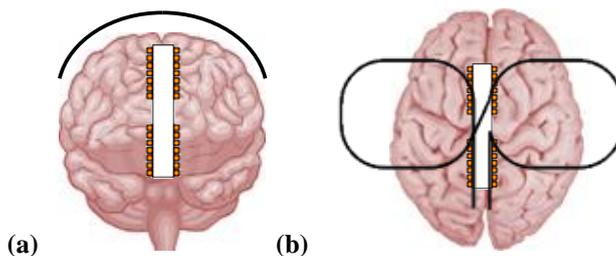


Figure V-3 : positionnement de l'antenne et de la boucle de couplage par rapport au cerveau du rat, (a) vue du dessus, (b) vue en coupe.

La boucle de couplage est réalisée via une étape de lithographie pour définir le motif sur une plaque de Téflon® recouverte d'une épaisseur de cuivre de 36 μm . Le cuivre est ensuite gravé par une solution de perchlorure de fer. Trois capacités amagnétiques, variables dans une gamme de 0,8 à 8 pF, sont ensuite rapportées. L'une, montée en série, permet l'accord de la fréquence (C_{Tune}), tandis que les deux autres, montées en parallèle, sont destinées à l'adaptation de l'impédance (C_{Match}). L'inductance L' de la boucle est calculée à partir de la fréquence de résonance à vide mesurée pour $C_{\text{Tune}} = 8$ pF (éq. I-13). Elle vaut 80 nH. Le facteur de qualité à vide est de 240. Un câble coaxial terminé par un raccord BNC est utilisé pour connecter le système aux appareils de caractérisation et au scanner IRM.

V.A.2. Tests sur fantôme

Les caractéristiques des antennes mises en œuvre pour l'IRM sur fantôme et *in vivo* ainsi que les performances obtenues sont résumées dans le Tableau V-1 page 191.

V.A.2.1. Réglages du dispositif de couplage

Dans un premier temps, les tests ont été menés sur un fantôme de gel d'agarose saline, mimant les propriétés électriques des tissus cérébraux ($\epsilon_r = 80$ et $\sigma = 0,7$ m/s). Le fantôme est contenu dans un cylindre en plastique de diamètre 4 cm sur lequel est fixé la boucle de couplage externe (Figure V-4(a)). Une fente est préalablement réalisée dans le gel avec un scalpel afin de faciliter l'insertion de l'antenne, de manière perpendiculaire à la boucle de couplage (Figure V-4(b)). La présence du contenant rigide permet d'appliquer une légère contrainte qui maintient le revêtement PDMS en contact étroit avec l'agarose. La distance entre le centre de l'antenne et la boucle de couplage est de 5 mm verticalement et 10 mm horizontalement. Nous avons établi que cette quantité de gel était suffisante pour générer un effet de charge équivalent à celui induit lorsque l'antenne est située au centre du fantôme.

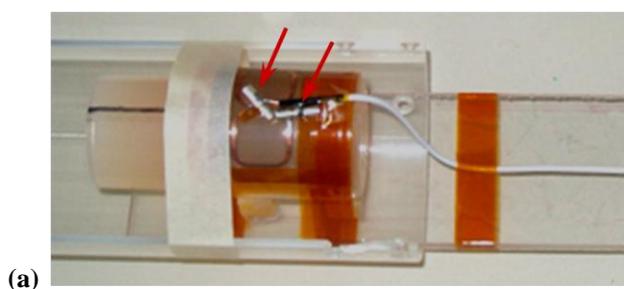


Figure V-4 : montage expérimental pour l'imagerie du fantôme,
(a) boucle de couplage externe fixée sur le contenant en plastique.
Les capacités discrètes sont indiquées par des flèches rouges.

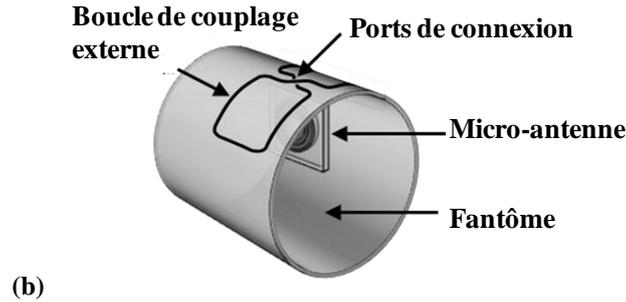


Figure V-4 : montage expérimental pour l'imagerie du fantôme, (b) positionnement de l'antenne dans le fantôme.

Les premiers tests ont été réalisés avec une antenne sur FEP Téflon® que nous appellerons « micro-antenne #1 », au cours du post doctorat d'Anne Rubin. Les résultats de ces expériences d'imagerie sur fantôme et *in vivo* sont disponibles dans la référence [GIN 12]. Nous les présentons également dans ce manuscrit et les complétons par de nouveaux résultats obtenus au cours de cette thèse.

La micro-antenne #1 est recouverte d'une épaisseur de PDMS de 65 µm (Tableau V-1). Il s'agit d'une valeur plus faible que celle optimale déterminée plus tard par l'étude présentée dans le Chapitre IV (350 µm). C'est pourquoi elle ne limite que partiellement le couplage capacitif avec le milieu conducteur et les performances de l'antenne sont dégradées lors de son insertion dans le fantôme : sa fréquence de résonance est réduite de 12% par rapport à la valeur à vide ($f_0 = 303,8$ au lieu de 345,0 MHz) et le facteur de qualité est divisé par un facteur 3 ($Q = 30$ au lieu de 93). La fréquence de résonance de la boucle de couplage est ajustée à 306,3 MHz afin d'obtenir une résonance à 300,1 MHz et une adaptation à 50 Ω (Figure V-5). Dans ces conditions, le coefficient de couplage k , correspondant à la fraction de flux magnétique émanant d'une antenne vers l'autre, est de 0,03 (éq. V-1).

$$k = \frac{M}{\sqrt{L L'}} \quad \text{éq. V-1}$$

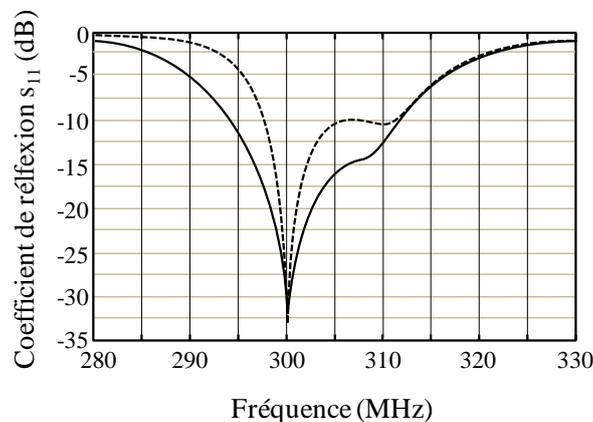


Figure V-5 : variation du coefficient de réflexion s_{11} en fonction de la fréquence pour l'IRM du fantôme (pointillés) et *in vivo* (trait plein).

Le facteur de qualité de la boucle Q' est de 120 en présence du fantôme, soit deux fois plus faible que celui à vide en raison de l'effet de charge. Cela correspond à un coefficient de couplage critique k_c de 0,016 (éq. V-2). Ce coefficient correspondrait au cas où le transfert d'énergie entre les antennes est optimal dans la bande passante et se traduit par un pic unique. Dans notre configuration, $k \approx 2 k_c$ et le système est légèrement surcouplé comme en témoigne le second pic vers 310 MHz (Figure V-5, courbe en pointillés).

$$k_c = \frac{1}{\sqrt{Q Q'}} \quad \text{éq. V-2}$$

V.A.2.2. Réalisation des images sur fantôme

Les images du fantôme ont été acquises le long de la section transversale du cylindre avec une séquence 2D Fast Low-Angle Shot (FLASH) [HAA 69] et les paramètres suivants : temps de répétition $t_R = 1$ s et temps d'écho $t_E = 5,38$ ms, soit un temps total d'acquisition de 2 min 08 s. Le champ de vue est de $32 \times 20 \times 23$ mm³ avec une matrice de 256×128 pixels et une épaisseur de coupe de 1 mm, correspondant à une résolution dans le plan de 125×156 μm^2 et un voxel de 20 nL. L'une de ces images est présentée Figure V-6. L'ovale blanc au centre correspond au plan de l'antenne implantée. Les cercles noirs visibles sur la gauche correspondent à des bulles qui se sont formées dans le gel lors de sa préparation.

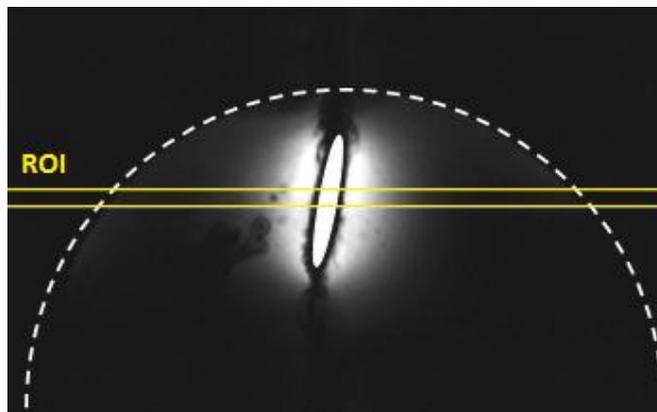


Figure V-6 : image du fantôme d'agarose acquise avec la micro-antenne #1, d'après [GIN 12].

A titre comparatif, des images du même fantôme ont été acquises avec une antenne commerciale (Figure V-7). Il s'agit d'une antenne quadrature émettrice-réceptrice Bruker® (Model No: IP T10327V3). Ses dimensions sont 660 mm en longueur et 38 mm de diamètre interne, optimisées pour le corps de la souris et l'imagerie du cerveau de rat. Contrairement à notre dispositif, elle est réglée et adaptée *a priori* pour l'effet de charge typiquement généré par le cerveau du rat et ces réglages ne peuvent être modifiés par l'utilisateur. Les paramètres t_R et t_E et l'épaisseur de coupe sont conservés identiques à ceux précédemment utilisés mais le

champ de vue est élargi à $32 \times 32 \times 23 \text{ mm}^3$ afin d'éviter l'apparition d'artefacts de repliement. La matrice est de 256×205 pixels afin d'obtenir la même résolution dans le plan qu'avec la micro-antenne #1. Le temps d'acquisition est de 3 min 26 s. Les résultats obtenus pour l'imagerie du fantôme illustrent la haute sensibilité locale de la micro-antenne implantée comparée à la sensibilité plus faible mais plus homogène de l'antenne volumique (cf. I.B.2.).

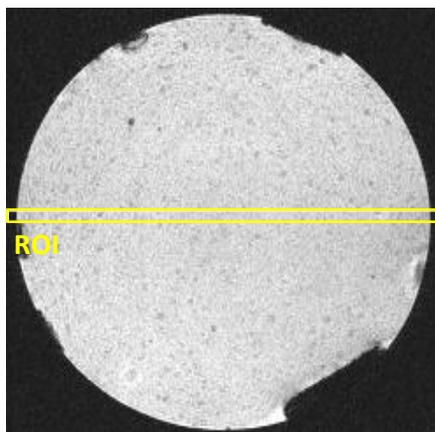


Figure V-7 : image du fantôme d'agarose acquise avec une antenne commerciale Bruker®, d'après [GIN 12].

La Figure V-9 indique l'intensité du signal mesurée dans les régions d'intérêt (Region Of Interest ou ROI) des images réalisées avec la micro-antenne #1 (pointillés) et l'antenne commerciale (trait plein). Le RSB est calculé à partir des valeurs de signal indiquées sur cette figure et du bruit moyen mesuré dans le coin supérieur gauche de chacune des images (zone totalement noire). Le RSB maximal mesuré à proximité de la micro-antenne est de 185. Les deux petits pics observés de part et d'autre correspondent au signal provenant de la boucle de couplage. Le RSB mesuré pour l'antenne commerciale est uniforme au sein du fantôme et vaut 21. En tenant compte de la différence de temps d'acquisition, contribuant à la puissance $1/2$ dans le RSB (éq. I-10), on obtient un gain local en RSB d'un facteur 9,3.

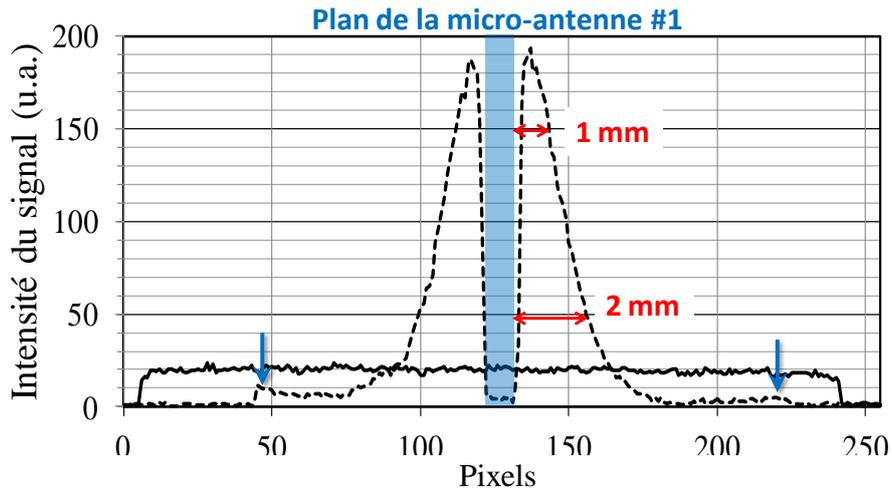


Figure V-8 : intensité du signal (en unités arbitraires) mesuré dans la ROI sur la Figure V-6 (pointillés) et sur la Figure V-7 (trait plein). Les flèches jaunes correspondent aux pics de la boucle de couplage [GIN 12].

Une seconde série d'expériences a été menée avec une antenne possédant une épaisseur de PDMS de 350 μm , désignée ici comme « micro-antenne #2 ». La forte épaisseur de revêtement diélectrique permet de conserver des caractéristiques électromagnétiques en charge très proches de celles à vide, à la différence de la micro-antenne #1 : $f_0 = 301,2$ au lieu de 304,6 MHz et $Q = 70$ au lieu de 82. Une image du fantôme acquise dans les mêmes conditions que précédemment est présentée Figure V-9. Le RSB mesuré sur cette image est de 187, soit comparable à celui de l'image acquise avec la micro-antenne #1. Nous n'avons pas pu établir d'amélioration du RSB sur fantôme grâce à l'optimisation de l'épaisseur du revêtement PDMS. Toutefois, dans les deux cas, nous obtenons une valeur satisfaisante du RSB grâce à un dispositif beaucoup plus sensible que les équipements commerciaux disponibles. Ces résultats doivent être complétés par des images *in vivo* et un plus grand nombre d'expériences.



Figure V-9 : image du fantôme d'agarose acquise avec la micro-antenne #2.

V.A.3. Imagerie in vivo du cerveau du rat

Suite aux résultats très satisfaisants obtenus sur le fantôme, nous avons procédé à l'imagerie *in vivo* du cerveau de rat.

V.A.3.1. Implantation chirurgicale de l'antenne

Toutes les expériences sur l'animal sont menées en accord avec les directives 86/09/EEC, sur la plateforme Neurospin. Un rat adulte mâle Sprague-Dawley sain (300 g) est profondément anesthésié par administration d'un mélange de kétamine/xylazine ($50/7,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, ip). Le rat anesthésié est ensuite immobilisé dans un appareil stéréotaxique. Après stérilisation, la micro-antenne est implantée chirurgicalement au niveau de la fente inter-hémisphérique du cortex cingulaire. Le scalp est suturé avant de placer l'animal, toujours sous anesthésie, à l'intérieur du berceau pour l'IRM (Figure V-10). Sa respiration et sa température sont contrôlées tout au long des expériences d'imagerie. Au terme des expériences, l'animal est euthanasié. Les expériences de microchirurgie ont été réalisées par Boucif Djemaï.

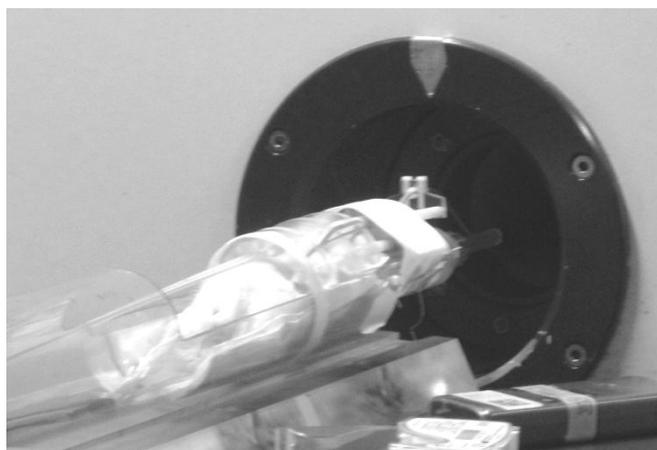


Figure V-10 : introduction du rat placé dans le berceau dans l'aimant Pharmascan®.

V.A.3.2. Réalisation des images *in vivo*

La première série d'images *in vivo* a été obtenue à partir de la micro-antenne #1. La distance entre le centre de l'antenne et la boucle de couplage est de 7 mm verticalement et 11 mm horizontalement. Sa fréquence de résonance et son facteur de qualité lorsqu'elle est implantée sont respectivement de 301,8 MHz et 25, soient légèrement plus faibles que dans le fantôme. La fréquence de la boucle de couplage est ajustée à une valeur de 303,0 MHz, correspondant à un coefficient de couplage $k = 0,02$. Son facteur de qualité Q' est de 140, légèrement plus élevé que dans le cas du fantôme. Cela est probablement dû au fait que les

tissus sont moins proches de la boucle que le gel salin. Dans ces conditions, le coefficient de couplage critique vaut $k_c = 0,017$. Le réglage effectué ici est plus proche du couplage critique que celui requis pour le fantôme. En effet, la mesure de s_{11} en fonction de la fréquence montre que le pic à la fréquence de Larmor ne possède qu'un léger épaulement vers 308 MHz.

Les images ont été acquises avec une séquence 2D FLASH et les paramètres suivants : $t_R = 1$ s et $t_E = 12,3$ ms. Le temps total d'acquisition est de 3 min 04 s. Le champ de vue est de $29 \times 14 \times 18$ mm³ et couvre l'ensemble du cerveau. La matrice est de 192×96 pixels et l'épaisseur de coupe de 1 mm, ce qui correspond à une résolution dans le plan de 150×150 μm² et un voxel de 23 nL. L'image centrale est présentée Figure V-11. L'ensemble du cerveau du rat est clairement visible. La zone noire au centre correspond au plan de la micro-antenne implantée tandis que les zones claires de part et d'autre de l'image correspondent aux enroulements de la boucle de couplage.

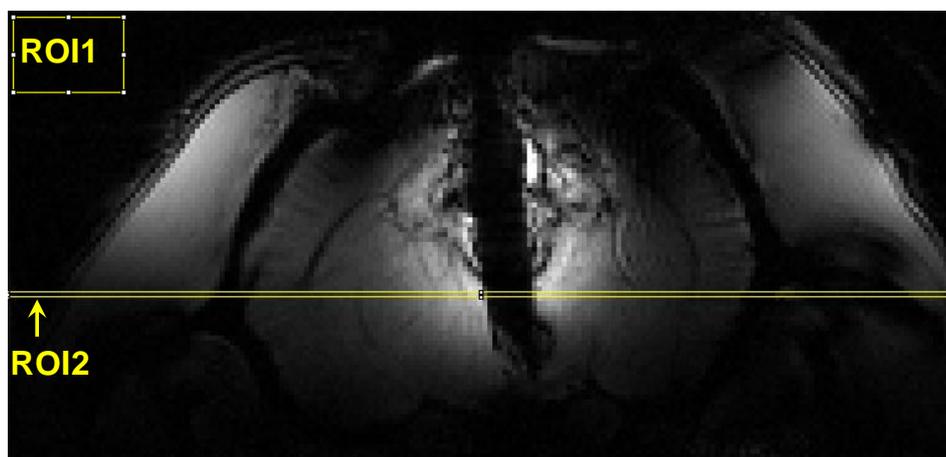


Figure V-11 : image du cerveau du rat acquise *in vivo* en 3 min à 7 T avec la micro-antenne #1 (ép. PDMS 65 μm), d'après [GIN 12].

Le bruit moyen mesuré dans un rectangle de 330×330 pixels dans le coin supérieur gauche de l'image (ROI1) est de 166. Le signal mesuré dans la ROI2 à une distance de 1,2 mm du plan de l'antenne est d'environ 20000 (Figure V-12). Le RSB correspondant est de 120. On peut noter que même à une distance deux fois plus importante, soit 2,5 mm, le signal mesuré est de 10000, résultant en un RSB de 60.

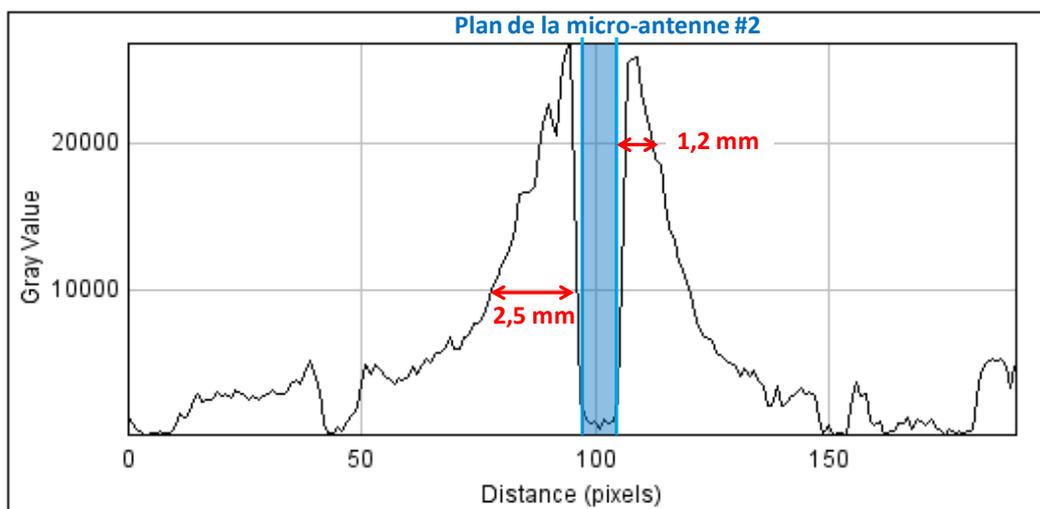


Figure V-12 : intensité (en unités arbitraires) du signal mesurée dans la ROI2 sur la Figure V-11.

On peut expliquer le RSB plus faible observé *in vivo* par rapport au fantôme par la plus forte contribution de la boucle de couplage au signal. Cela signifie que le ratio de courant circulant dans cette dernière par rapport à celui dans l'antenne implantée est plus élevé. Cette observation peut s'expliquer par une valeur de k plus faible (0,02 au lieu de 0,03) en raison d'une inductance mutuelle plus faible. Ainsi, le champ RF est moins concentré à proximité de l'antenne tandis que le signal entre celle-ci et la boucle est plus élevé.

A titre de comparaison, une image du cerveau du rat acquise *in vivo* avec l'antenne quadrature Bruker® est présentée Figure V-13. Les paramètres de la séquence, la résolution dans le plan et le temps d'acquisition sont identiques à ceux de l'image réalisées avec la micro-antenne #1. Le RSB moyen mesuré est de 22. Notre dispositif a donc permis un gain local en RSB d'un facteur 5,4 par rapport à cette antenne commerciale. Cela rend possible une meilleure visualisation de petites structures cérébrales telles que les artères.

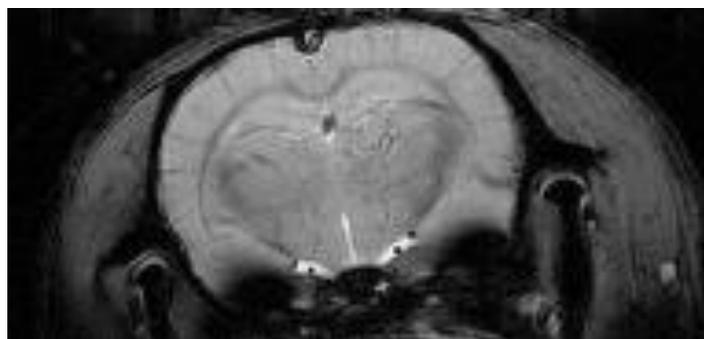


Figure V-13 : image du cerveau du rat acquise *in vivo* avec une antenne commerciale Bruker®, d'après [GIN 12].

Il s'agit, à notre connaissance, des premières images du cerveau du rat *in vivo* réalisées avec une antenne miniature souple implantée. La haute sensibilité de cette antenne permet

l'observation des structures profondes avec un excellent RSB pour un temps d'acquisition de seulement quelques minutes. De plus, en améliorant la résolution spatiale dans une ou deux directions, par exemple avec une épaisseur de coupe de 500 μm et/ou une résolution dans le plan de 150 x 75 μm^2 , il est possible d'obtenir un RSB de 30, suffisant pour l'observation de structures microscopiques.

Une seconde série d'expériences a été menée avec une antenne possédant une épaisseur de PDMS de 350 μm , désignée ici comme « micro-antenne #2 ». Cette antenne a été également testée sur le fantôme auparavant mais par souci de concision, nous ne présentons ici que les résultats d'imagerie *in vivo*. Notons tout d'abord que la forte épaisseur de revêtement diélectrique permet effectivement de conserver des caractéristiques électromagnétiques en charge très proches de celles à vide, à la différence de la micro-antenne #1 : $f_0 = 301,2$ au lieu de 304,6 MHz et $Q = 70$ au lieu de 82. Ces observations *in vivo* sont cohérentes avec les caractérisations sur fantôme réalisées *ex vivo* (cf. IV.B.2.).

L'acquisition des images a été faite avec une séquence 3D FLASH et les paramètres suivants : $t_R = 50$ ms et $t_E = 11$ ms. Le temps total d'acquisition est d'environ 40 min. Le champ de vue est de 25,6 x 19,2 x 12,8 mm^3 et couvre l'ensemble du cerveau du rat. La matrice est de 192 x 92 pixels et l'épaisseur de coupe de 200 μm , ce qui correspond à une résolution dans le plan de 100 x 100 μm^2 et un voxel de 2 nL. L'ensemble des données est composée de 64 images dont l'une est présentée Figure V-14.



Figure V-14 : image du cerveau du rat acquise *in vivo* en 40 min à 7 T avec la micro-antenne #2 (ép. PDMS 350 μm).

Le volume observable autour de l'antenne implantée est d'environ 6 mm de diamètre, correspondant au diamètre de l'antenne. Le RSB élevé mesuré à proximité de l'antenne, d'une valeur de 80 (Tableau V-1), et la haute résolution spatiale obtenue dans toutes les directions permet la visualisation de structures cérébrales très fines.

Il est possible d'estimer le rapport des sensibilités $S_{RF\#2}/S_{RF\#1}$ des micro-antennes implantées à partir des conditions expérimentales (éq. I-18).

$$S_{RF} \propto \frac{RSB}{V_0 \sqrt{t_{acq}}} \quad \text{éq. V-3}$$

Le gain estimé est alors d'un facteur 2 environ. La sensibilité de l'antenne dépend également de son facteur de qualité, à la puissance 1/2 (éq. I-18). La valeur de $S_{RF\#2}/S_{RF\#1}$ estimée en se basant sur cette dépendance est également de l'ordre de 2. Les calculs théoriques présentés en IV.D.2. prévoyaient que, jusqu'à l'épaisseur optimale de PDMS (350 μm), l'augmentation du facteur de qualité en charge, permise par la limitation du couplage, prédomine sur la diminution du facteur de remplissage. Il en résulte un gain en RSB, au travers du gain en sensibilité. Au-delà de cette épaisseur, le facteur de qualité reste constant tandis que le facteur de remplissage décroît, d'où une diminution du RSB. Cela est cohérent avec les observations décrites précédemment. Ainsi, la conservation d'un haut facteur de qualité en charge, par l'optimisation de l'épaisseur de revêtement, a permis un gain en sensibilité d'un facteur 2 par rapport à la série d'images réalisées *in vivo* avec la micro-antenne #1. Notons que cette dernière avait déjà démontré un gain en RSB d'un facteur 5,4, comparée à une antenne de volume commerciale. Il ne s'agit pas là d'une méthode de comparaison systématique et absolue, qui devrait être réalisée sur fantôme compte tenu de l'hétérogénéité des tissus, mais ces valeurs donnent cependant un aperçu du potentiel qu'offrent les micro-antennes implantables développées en termes de sensibilité pour l'IRM du petit animal à haut champ.

Auteur, année [Référence]	Ginefri <i>et al.</i> , 2012 [GIN 12]		Couty <i>et al.</i> , 2012 [COU 12a]
Type d'antenne	monolithique (RMLT)		monolithique (RMLT)
<u>Dimensions</u> (μm)	Micro-antenne #1		Micro-antenne #2
- nombre de tours N	7		6
- épaisseur de piste p	10		10
- largeur de piste w	118		88
- espacement s	110		40
- diamètre \varnothing (mm)	5,4		5,9
- longueur l (mm)	-		-
Substrat	FEP Téflon® (125 μm)		FEP Téflon® (125 μm)
Revêtement	PDMS (65 μm)		PDMS (350 μm)
B_0 (T)	7,0		7,0
f_0 à vide (MHz)	345,0		304,6
f_0 en charge (MHz)	303,6	301,8	301,2
Q à vide	93		82
Q en charge	30	25	70
Echantillon	fantôme d'agarose	cerveau du rat <i>in vivo</i>	cerveau du rat <i>in vivo</i>
<u>Performances IRM</u>			
- voxel V_0 (μm^3)	125 x 156 x 1000	150 x 150 x 1000	100 x 100 x 200
- t_{acq} (min)	2	3	40
- RSB	185	120	80
- $S_{\text{RF}} \propto \frac{\text{RSB}}{V_0 \sqrt{t_{\text{acq}}}}$ ($\mu\text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	gain x 9,3 vs. quadrature $6,71 \cdot 10^{-6}$	gain x 5,4 vs. quadrature $3,08 \cdot 10^{-6}$	$6,32 \cdot 10^{-6}$

Tableau V-1 : caractéristiques des micro-antennes implantées et performances réalisées en IRM.

V. B. Spectroscopie RMN *in vivo*

La spectrométrie RMN *in vivo* est une technique d'analyse biochimique permettant l'identification et la quantification de biomolécules relativement concentrées ($\sim 1 \text{ mmol.L}^{-1}$), ou métabolites, contenues dans un volume sélectionné dans un organe. Nous allons brièvement rappeler les principes d'acquisition des spectres RMN et de quantification des concentrations en métabolites.

La fréquence de précession d'un spin dépend non seulement de l'intensité du champ statique appliqué mais aussi de son environnement moléculaire. Du fait de la répartition des électrons au sein des liaisons inter-atomes, il y a génération d'un champ magnétique local qui s'oppose à celui du noyau. Cela peut être considéré comme un effet d'écran qui rend le champ ressenti par les protons légèrement différent de celui appliqué. Le décalage en fréquence résultant, appelé déplacement chimique, est de l'ordre de quelques parties par millions (ppm). Il n'est pas pris en compte pour l'IRM car les noyaux excités sont très majoritairement les protons de l'eau, possédant tous le même environnement chimique. En revanche, il permet la distinction et l'identification des métabolites en spectroscopie RMN. Pour chacune de ces molécules, on se réfère à un ou plusieurs groupements de protons possédant un déplacement chimique spécifique. L'observation d'un pic à ces valeurs de déplacement chimique indique la présence du métabolite correspondant. L'aire sous chaque pic est proportionnelle au nombre de protons possédant ce déplacement chimique et donc à la concentration du métabolite correspondant. En estimant cette aire, il est possible de réaliser un dosage des molécules correspondantes.

Bien qu'utilisant le même phénomène physique que l'IRM, la spectroscopie RMN localisée fournit des informations radicalement différentes et se révèle être un outil de diagnostic complémentaire. En effet, la combinaison de ces deux techniques permet la confrontation directe des données anatomiques et des données métaboliques. C'est pourquoi elle est désormais proposée par les constructeurs d'appareils IRM comme option de routine. Au-delà de l'imagerie, application pour laquelle les micro-antennes ont été développées initialement, nous avons souhaité démontrer la faisabilité d'analyses spectroscopiques *in vivo* avec ces antennes. Un spectre acquis avec la micro-antenne #2 implantée entre les lobes du cerveau est présenté Figure V-15. La largeur de bande spectrale, correspondant à la largeur à mi-hauteur ou FWHM, est de 0,052 ppm soit 15 Hz, et le RSB obtenu est de 19.

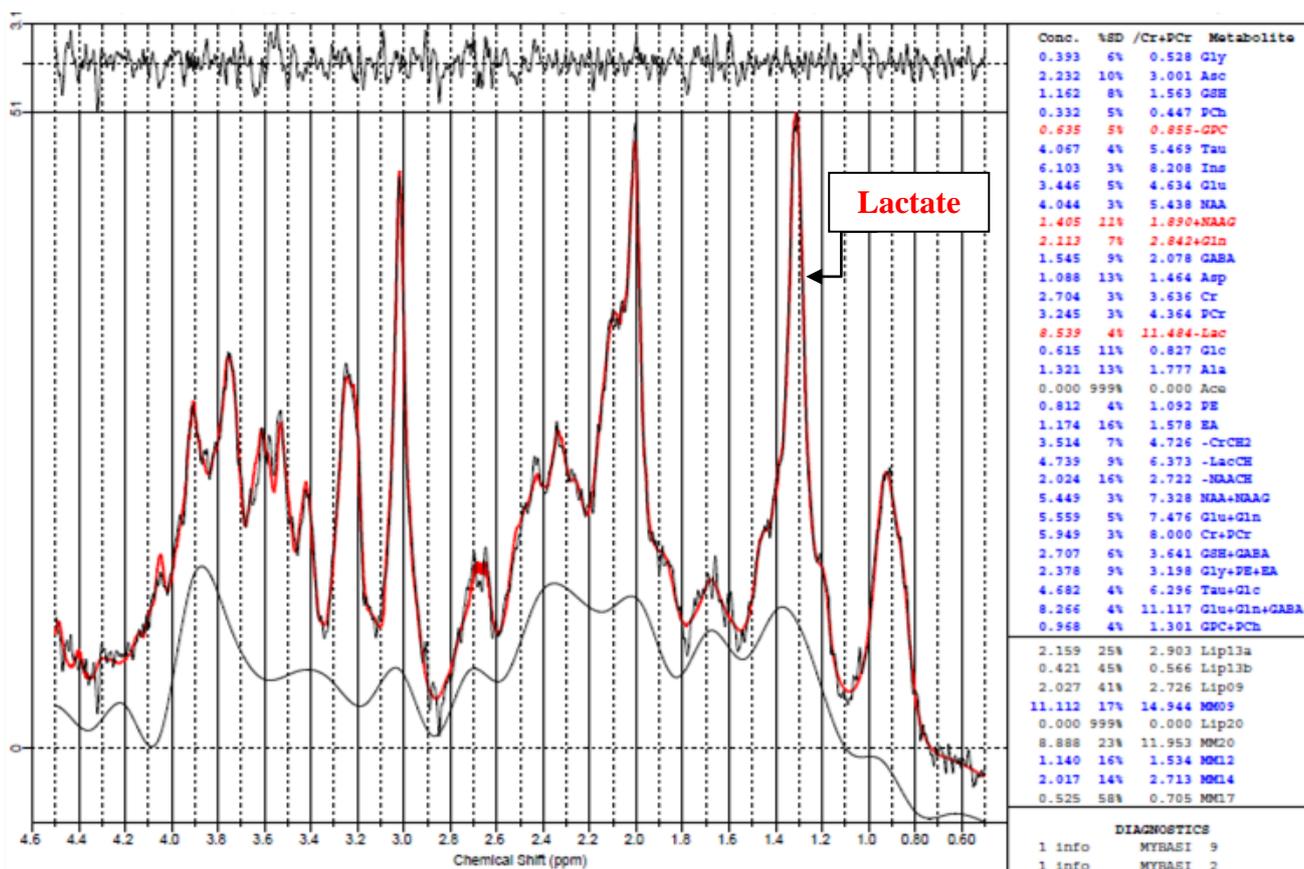


Figure V-15 : spectre RMN du cerveau du rat acquis *in vivo* à partir de la micro-antenne #2 implantée.

Dans notre cas, le spectre est analysé directement par le logiciel LCModel développé par Provencher *et al.* [PRO 93]. Cette méthode, utilisant de la connaissance *a priori*, consiste à approximer le spectre comme une combinaison linéaire des spectres individuels des métabolites. Les concentrations sont indiquées à droite, avec leurs pourcentages d'incertitude respectifs (Standard Deviation ou %SD). On constate une concentration élevée en lactate, probablement due à une inflammation des tissus survenue suite à l'implantation.

En conclusion, le spectre obtenu démontre la faisabilité d'analyses spectroscopiques *in vivo* complémentaires à l'IRM avec la même micro-antenne implantée. Il s'agit d'un résultat encourageant qui peut ouvrir la voie pour l'optimisation conjointe de l'antenne en vue des deux applications.

V. C. Détermination des propriétés diélectriques des tissus

La connaissance des propriétés diélectriques des tissus biologiques (conductivité électrique σ et permittivité diélectrique ϵ) constitue un enjeu scientifique majeur pour la santé. En effet, de nombreuses pathologies ou lésions des tissus affectent la membrane des cellules et/ou modifient leur teneur en eau et peuvent donc être détectées et suivies par la mesure des propriétés diélectriques des tissus. C'est pourquoi l'étude de ces propriétés a fait l'objet de nombreux travaux [GAB 06], en particulier dans les bandes de fréquences RF. Les sondes coaxiales classiquement mises en œuvre présentent de nombreuses limitations, dont, entre autres, une sensibilité forte à la qualité du contact avec le milieu analysé [ARA 95], une grande difficulté à calibrer la mesure de manière robuste [MIS 90], et l'impossibilité de procéder à une mesure *in vivo* [CHE 05].

Un projet récemment mis en place dans notre équipe par Pierre-Yves Joubert, en collaboration avec Stéphane Serfaty du laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie (SATIE) de l'ENS de Cachan, vise à élaborer un système non invasif pour la mesure des propriétés diélectriques des tissus biologiques. Ce système met en œuvre des résonateurs, notamment des RMLT, en tant que capteurs placés à proximité ou à l'intérieur du milieu à analyser ainsi qu'une sonde RF permettant une mesure sans fil, par couplage inductif avec le capteur (Figure V-16).

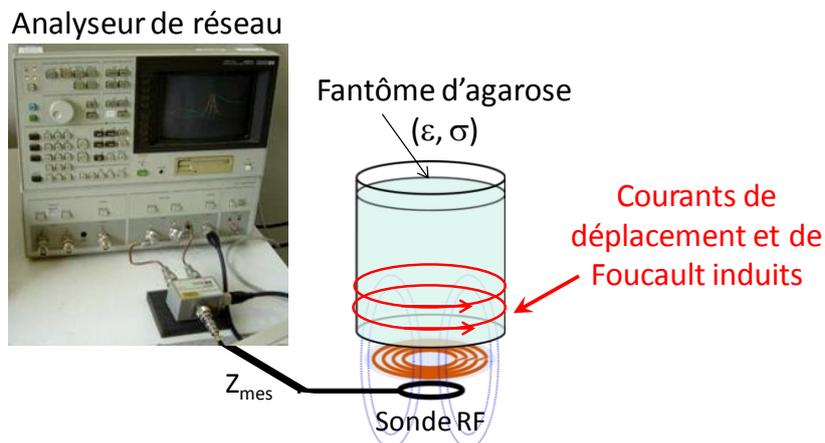


Figure V-16 : dispositif expérimental pour la détermination des propriétés diélectriques d'un milieu.

La méthode de détermination se base sur la résolution d'un problème inverse : le champ magnétique rayonné par le capteur induit la circulation de courants de Foucault et de courants de déplacements dans le milieu, qui dépendent respectivement des grandeurs ϵ et σ de celui-ci. Par réciprocité, on peut montrer que l'impédance du résonateur, utilisé en émission/réception, est modifiée par les propriétés diélectriques du milieu. Il s'agit d'une

technique simple et bas coût, se présentant comme une alternative prometteuse aux méthodes de caractérisation existantes. De plus, la double sensibilité de la méthode permet non seulement d'augmenter le potentiel de détection des pathologies, mais aussi d'en favoriser la caractérisation. En effet, les grandeurs ϵ et σ peuvent être estimées séparément, comme cela a déjà été démontré dans des cas simples [SER 06].

Le circuit équivalent lorsque le résonateur est placé à proximité ou au sein du milieu est représenté Figure V-17. L'effet de charge induit se traduit par une variation de l'impédance complexe Z_i , à laquelle on associe une résistance R_i (partie réelle) et une inductance L_i (partie imaginaire) (éq. V-4). La contribution des effets capacitifs est négligée afin de simplifier le modèle. Les grandeurs R_i et L_i sont estimées à partir de l'éq. V-5 où Z_p est l'impédance de la sonde RF, ω la fréquence de résonance du capteur et k le coefficient de couplage intervenant dans l'inductance mutuelle M . L'impédance complexe Z_i dépend également des propriétés diélectriques du milieu environnant, σ influant sur la partie réelle et ϵ sur la partie imaginaire (éq. V-6). On peut donc relier les valeurs de R_i et L_i respectivement à celles de σ et ϵ . La fréquence de travail choisie est de 500 MHz, valeur pour laquelle autant de courants de déplacement que de courants de Foucault sont générés.

$$Z_i = R_i + j\omega L_i \quad \text{éq. V-4}$$

$$Z_{\text{mes}} = Z_p + \frac{C_1 k^2 L_p (L_1 + L_i) (j\omega)^3}{1 + C_1 L_1 (j\omega)^2 + jC_1 R_1 \omega + jC_1 R_i \omega + C_1 L_i (j\omega)^2} \quad \text{éq. V-5}$$

$$Z_i \propto \int_{\text{milieu}} (\sigma + j\omega\epsilon) \left| \frac{\vec{E}}{I} \right|^2 dV \quad \text{éq. V-6}$$

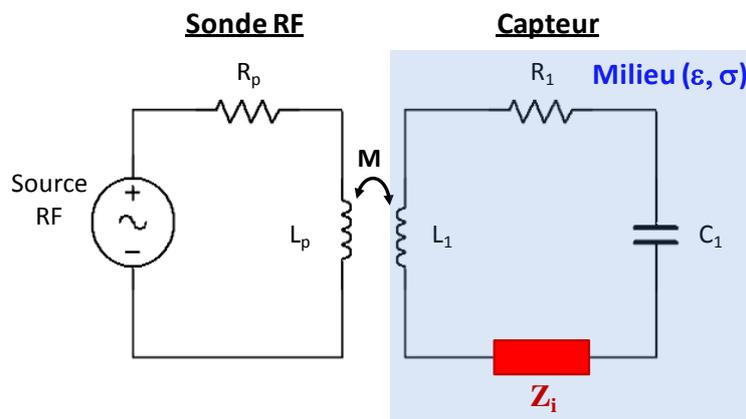


Figure V-17 : circuit électrique équivalent du couplage entre la sonde RF et le capteur.

Dans un premier temps, la mise en œuvre expérimentale est réalisée *in vitro* avec des capteurs volumiques de type bracelet et des RMLT de grandes dimensions sur des fantômes

d'agarose dont les propriétés diélectriques sont connues *a priori*. L'objectif de ces tests préliminaires est de démontrer la faisabilité de la mesure et d'établir une calibration des grandeurs R_i et L_i en fonction de ϵ et σ . La méthode sera ensuite transposée aux capteurs RMLT souples de plus faibles dimensions. Les résultats obtenus par Gayathri Masilamany au cours de son stage de Master 2 valident la mise en œuvre expérimentale avec le capteur bracelet [MAS 12]. Ils démontrent notamment une variation de l'impédance du capteur sous l'effet de charge (Figure V-18) et la dépendance attendue de R_i à la conductivité σ du gel, ainsi que son indépendance à la permittivité ϵ (Figure V-19).

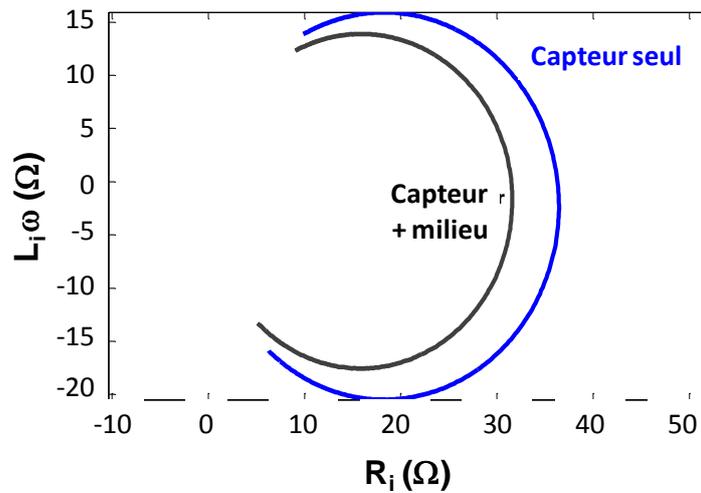


Figure V-18 : diagramme de Nyquist de l'impédance $Z_{mes}-Z_p$ du capteur bracelet seul (en bleu) et en présence du fantôme (en noir).

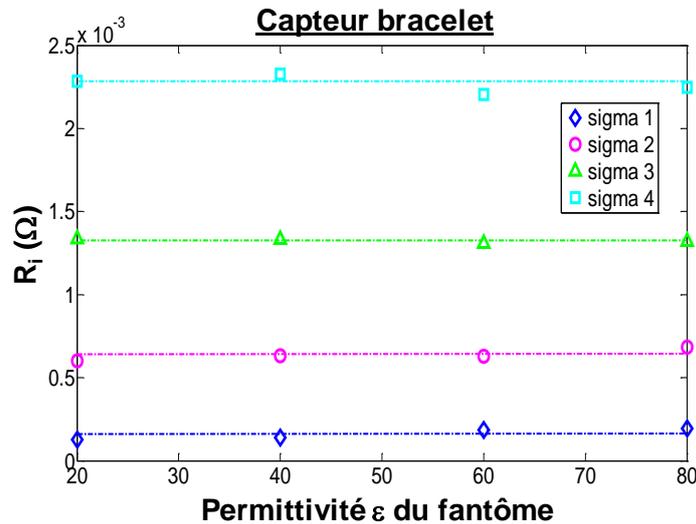


Figure V-19 : variation de R_i en fonction de la permittivité ϵ du gel d'agarose pour différentes valeurs de conductivité σ .

Les perspectives dans le cadre de la thèse qui débute cette année sur le sujet sont la transposition de la méthode aux capteurs RMLT souples de plus faibles dimensions, la caractérisation *ex vivo* et *in vivo* de pathologies cutanées ou tissulaires grâce à l'estimation

simultanée des propriétés ε et σ des milieux biologiques et enfin, à plus long terme, leur localisation par l'utilisation de réseaux de capteurs. Elle fera notamment l'objet de la thèse de Gayathri Masilamany sous la direction de Pierre-Yves Joubert, en collaboration avec SATIE, et d'un projet Digiteo.

V. D. Intégration de microbobines dans les dispositifs microfluidiques tout PDMS

Le procédé de transfert de motifs développé pour la réalisation de micro-antennes ultra-flexibles sur PDMS est particulièrement adapté à la fabrication de dispositifs implantables et destinés à des applications médicales. Il ouvre des perspectives notamment pour l'intégration de microbobines à forte proximité des canaux dans les dispositifs microfluidiques. En effet, ce sont des composants essentiels dans les μ TAS non seulement pour la détection [HAR 10] mais aussi pour d'autres applications. Certains auteurs ont rapporté en particulier leur utilisation pour le piégeage de nanoparticules magnétiques (NP) [SMI 05][RAM 08][GOO 11].

Un projet mené dans notre équipe vise à élaborer un dispositif microfluidique utilisant des NP fonctionnalisées pour la détection de marqueurs cancéreux et de la maladie d'Alzheimer par test ELISA (Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay) [AMM 12]. Les NP sont fonctionnalisés avec des anticorps pouvant se lier à la molécule cible (l'antigène). Un second type d'anticorps, également récepteur de l'antigène, comportant une enzyme est ensuite ajouté. Lorsque le second complexe anticorps-antigène se forme, l'enzyme est activée et réagit spécifiquement avec une molécule du milieu, son substrat, qu'elle transforme en produit (Figure V-20). La détection de ce produit par diverses méthodes électrochimiques, optiques, résonance de micropoutres, etc. rend compte de la présence et de la concentration d'antigène.

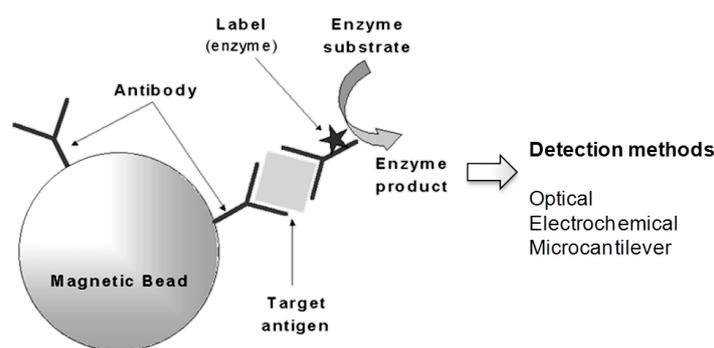


Figure V-20 : principe du test ELISA avec des nanoparticules magnétiques [CHO 01].

L'évolution du projet conduit vers l'intégration d'un réacteur complexe pour la fonctionnalisation des NP en amont du dispositif. Une thèse a débuté cette année afin d'étudier les interactions entre les NP magnétiques et le champ généré par des microbobines placées à proximité des canaux ou des réservoirs (Hong Ha Cao). L'objectif est idéalement

d'effectuer un tri sélectif des NP fonctionnalisées avec succès afin de ne retenir que celles-ci pour les étapes suivantes (Figure V-21).

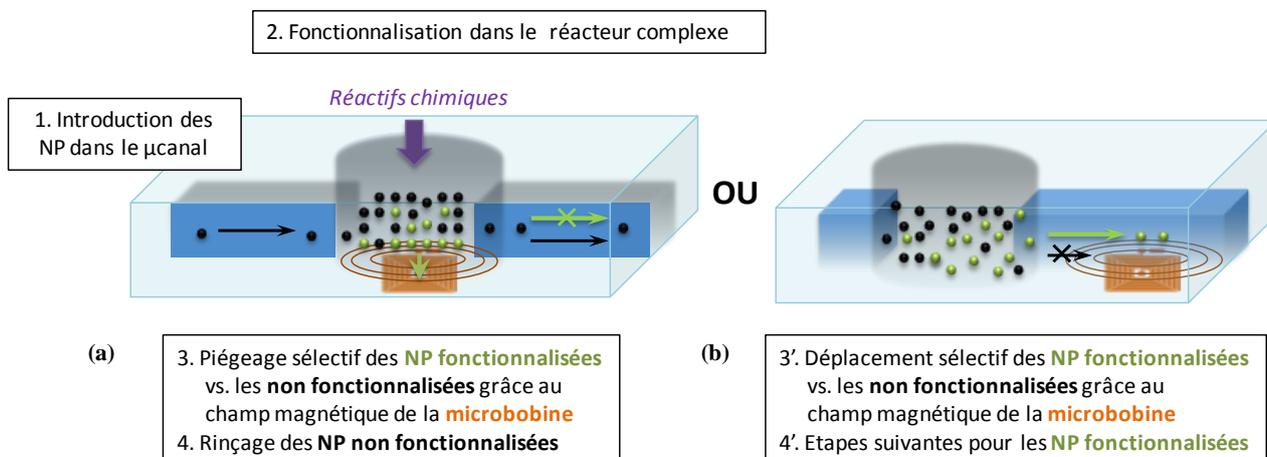


Figure V-21 : tri des NP fonctionnalisées (en vert) vs. celles non fonctionnalisées (en noir) grâce au champ magnétique d'une microbobine (a) par piégeage ou (b) par déplacement sélectif.

Afin de maximiser l'effet du champ magnétique émis par la microbobine sur les NP, il convient de minimiser la distance de matériau diélectrique séparant celle-ci du microcanal ou du réservoir. En effet, une forte épaisseur de diélectrique située au-dessus des pistes de la bobine confine le champ et réduirait *a priori* ses effets sur les NP. Pour obtenir une faible distance de séparation, il est possible de structurer les microcanaux directement au-dessus des pistes de la microbobine sur un substrat rigide tel que le verre, en utilisant la résine photosensible SU-8 [EHR 07]. Une autre méthode consiste à déposer par spin coating une fine couche de PDMS sur les pistes sur le substrat de verre. Cette technique permet d'obtenir des épaisseurs de quelques microns seulement [KOS 09]. Les microcanaux, moulés en PDMS, sont ensuite collés sur cette fine couche par activation de surface avec un plasma d'oxygène. Cependant, le coût du verre est très supérieur à celui du PDMS et les dispositifs microfluidiques tout PDMS présentent un réel avantage économique. Grâce au procédé de transfert de motifs développé, ne comportant que des étapes classiques de microfabrication, il est possible de réaliser des microbobines dans des dispositifs tout PDMS.

Nous avons effectué des tests préliminaires. Des microbobines circulaires et carrées de 40 tours, possédant des pistes larges de $5\ \mu\text{m}$ et espacées de $5\ \mu\text{m}$ ainsi que des plots de connexion ont été fabriquées sur un substrat donneur en silicium oxydé, recouvert de la couche à adhérence contrôlée C_xF_y . Seul un traitement thermique (recuit à 250°C) a été effectué et celui-ci s'est avéré suffisant pour éviter une libération prématurée des motifs avant l'étape finale du transfert. La gravure de la sous-couche conductrice entre les pistes a été réalisée de manière physique avec un faisceau d'ions (Ion Beam Etching ou IBE). Une couche

de PDMS de 2 mm a été ensuite coulée puis réticulée sur les motifs, constituant ainsi le substrat récepteur. Le résultat du transfert après séparation mécanique par pelage est présenté Figure V-22. Conformément aux propriétés mécaniques du polymère, une grande flexibilité est permise. Le rendement de ce transfert simple face est élevé pour les pistes des microbobines, en particulier celles de géométrie carrée. Néanmoins, ce rendement s'est avéré plus faible pour les plots de connexion. Nous avons d'abord émis l'hypothèse d'un effet d'ancrage mécanique pour expliquer ces différences mais le transfert d'autres types de motifs (cf. 0.) n'a pas corroboré cette hypothèse. Les mécanismes d'adhérence du PDMS sur les motifs de cuivre de différentes géométries doivent encore faire l'objet d'études plus poussées et systématiques. Il s'agit toutefois d'un résultat très satisfaisant ouvrant la voie vers la fabrication de dispositifs microfluidiques complexes tout PDMS, à bas coût.

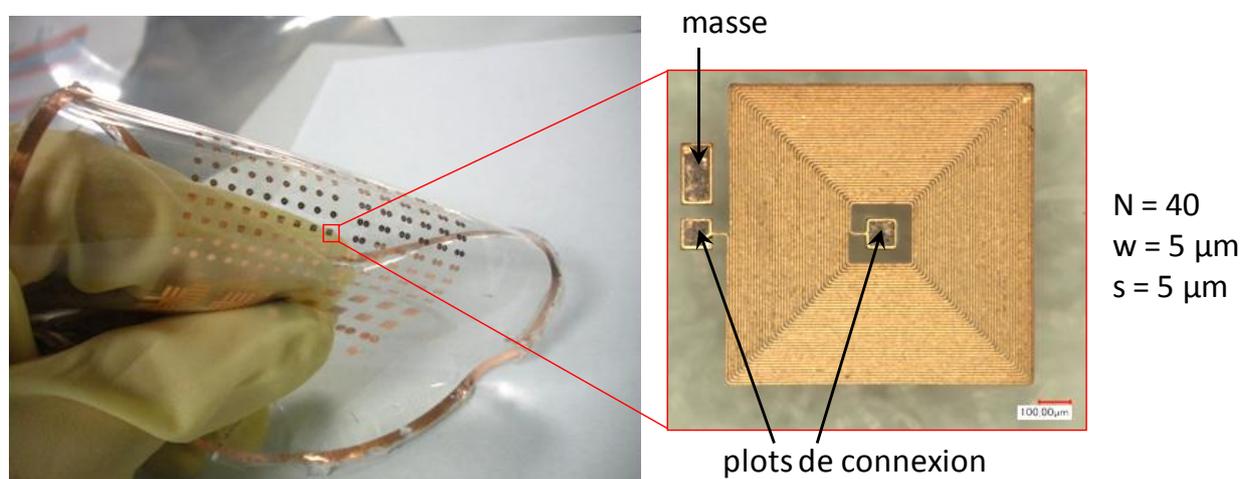


Figure V-22 : microbobines transférées sur PDMS (ép. 2 mm).

V. E. Microcapteurs de pression capacitifs tout PDMS et hybrides PDMS/verre

Une autre thématique développée au sein de notre équipe est la réalisation de microcapteurs de pression capacitifs. Le développement du procédé de transfert de motif a été réalisé conjointement pour la fabrication des micro-antennes souples et de tels capteurs, avec Sébastien Nazeer dans le cadre de ses travaux de doctorat [NAZ 12].

Comme les micro-antennes, les capteurs capacitifs sont constitués de deux niveaux de motifs conducteurs séparés par un matériau diélectrique. Ils se présentent plus précisément sous la forme d'électrodes de surface S positionnées en regard les unes par rapport aux autres et espacées par une épaisseur d de diélectrique de permittivité relative ϵ_r . La capacité C est donnée par l'éq. V-7. L'application locale d'une pression induit une déformation mécanique se traduisant par un rapprochement de l'électrode sur laquelle la pression est appliquée de celle en regard (Figure V-23). La valeur de la capacité varie localement au niveau de ces électrodes par rapport aux autres, l'amplitude et la position de la force pouvant ainsi être détectées. Le PDMS étant un élastomère de faible module de Young, il peut subir une déformation importante pour de faibles valeurs de pression et ensuite retourner à son épaisseur initiale lorsque la pression cesse d'être appliquée. Pour ces raisons, il s'agit d'un matériau particulièrement adapté à la réalisation de capteurs capacitifs [NAZ 11].

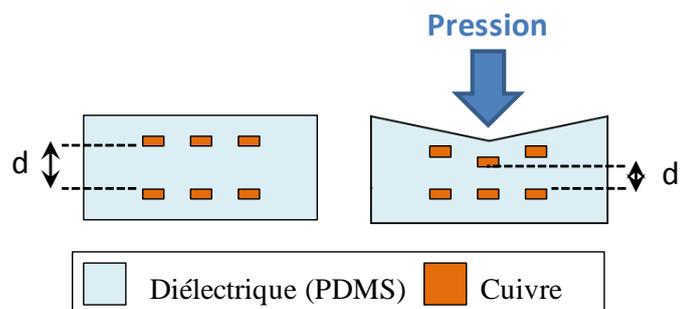


Figure V-23 : principe de mesure du microcapteur de pression capacitif.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad \text{éq. V-7}$$

La principale application ayant motivé le développement de capteurs de pression souples est leur intégration dans les gants et les outils utilisés en chirurgie maxillo-faciale (Figure V-24). En effet, ce type d'intervention est extrêmement délicat et nécessite un contrôle très précis des mouvements du praticien, en termes de position et d'effort. Ces

notions liées à la perception par le toucher, ou sens haptique, sont subjectives et peuvent varier d'un individu à l'autre, aussi le besoin d'un capteur d'effort est-il primordial.

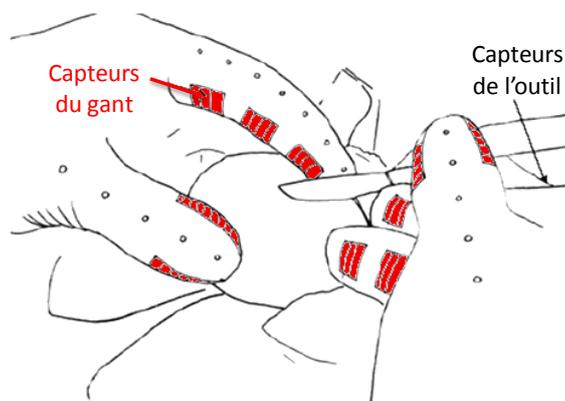


Figure V-24 : gants et outils chirurgicaux dotés de capteurs d'effort intégrés.

Les électrodes des premiers capteurs ont été réalisées sur substrat de Kapton®, le PDMS n'assurant le rôle que de matériau diélectrique de séparation [NAZ 10]. De nouveaux capteurs tout PDMS, beaucoup plus flexibles, ont ensuite été fabriqués grâce au procédé développé (Figure V-25(a)). Les détails des pistes de cuivre présentés sur la Figure V-25(b) attestent de la réussite du transfert des motifs.

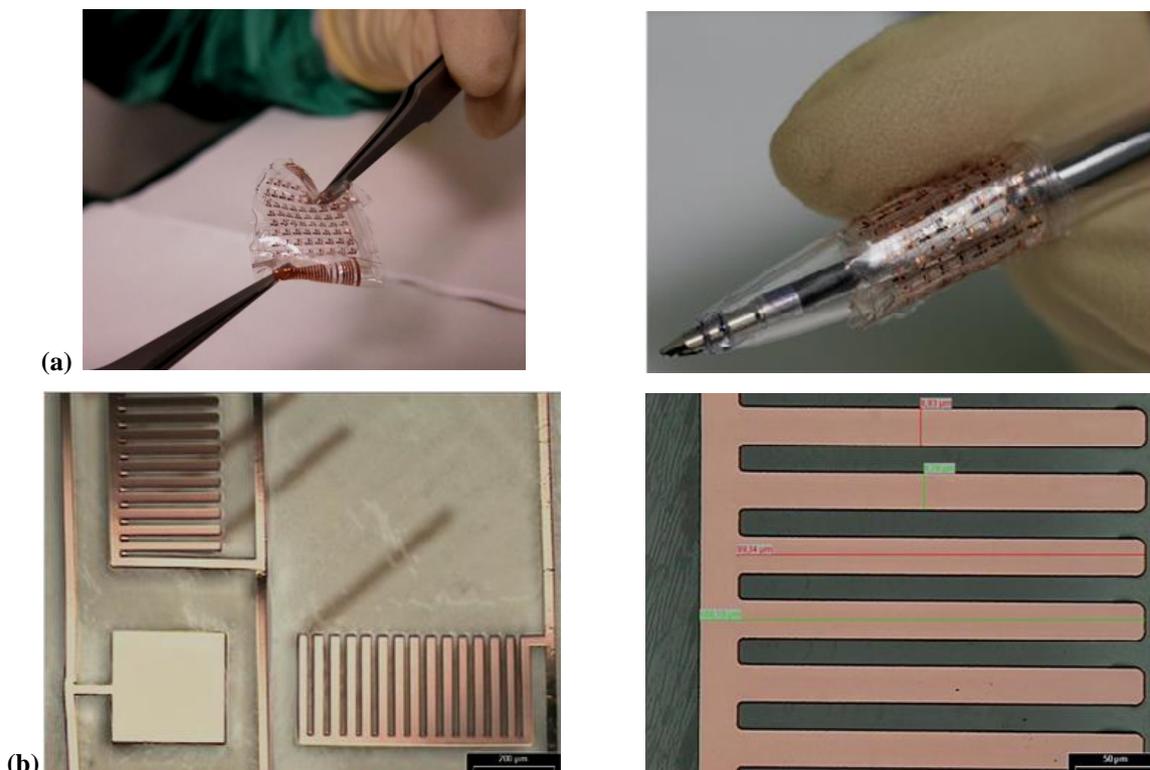


Figure V-25 : microcapteur de pression capacitif tout PDMS réalisé grâce au procédé développé, (a) vue générale et (b) détails des motifs.

Des difficultés ont néanmoins été rencontrées pour la connexion au circuit électronique de mesure, le PDMS étant trop mou non seulement pour effectuer des microsoudures sur les conducteurs prévus à cet effet mais également pour les y insérer des connecteurs ZIF. Pour pallier à cette limitation, une variante du procédé dite hybride a été développée. Elle consiste à conserver une réalisation classique sur un substrat souple mais moins flexible que le PDMS, tel que le Kapton® ou un polymère adhésif, pour la face inférieure et y rapporter la face supérieure par transfert. Il en résulte un excellent compromis entre une flexibilité suffisante pour s'adapter à la surface des gants et des outils et une rigidité acceptable pour l'insertion des connecteurs.

De nouvelles applications sont maintenant envisagées pour la mesure de la pression sanguine dans les implants cardiaques stents et au sein de canaux fluidiques. Une thèse débute cette année sur le sujet (Thi-Hong Nhung Dinh). Des tests préliminaires ont été effectués avec des motifs de grandes dimensions (électrodes de surface $S = 3 \times 3$ et $4 \times 4 \text{ mm}^2$ et pistes larges de $100 \mu\text{m}$) pour des capteurs PDMS/verre (Figure V-26) [COU 12b]. L'une des limitations explorées est l'épaisseur minimale de PDMS réalisable, d'où le choix dans un premier temps d'un substrat rigide pour assurer une bonne tenue mécanique et faciliter la caractérisation. Des couches extrêmement fines de $8 \mu\text{m}$ chacune ont été obtenues. Les premières caractérisations de ces capteurs ont révélé une valeur de capacité de l'ordre de grandeur attendu, soit une dizaine de pF.

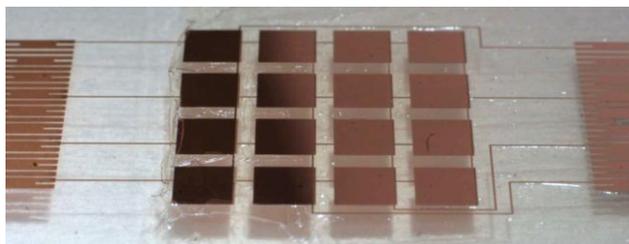


Figure V-26 : microcapteur de pression hybride PDMS/verre.

V. F. Conclusion

Les dispositifs et les technologies élaborés au cours de ces travaux de doctorat trouvent de nombreuses applications et ouvrent des perspectives dans le domaine biomédical.

Tout d'abord, nous avons démontré la faisabilité du dispositif IRM petit animal à haut champ en réalisant les premières images du cerveau du rat acquises *in vivo* à partir d'une micro-antenne souple implantée. Les solutions adoptées ont permis un gain en RSB d'un facteur 4 par rapport à une antenne de surface commerciale, pour des temps d'acquisition de quelques minutes voire quelques dizaines de minutes pour les résolutions spatiales les plus poussées. La qualité des images obtenues rend possible la visualisation de petites structures cérébrales telles que les artères. Ces résultats valident notre approche. De plus, un gain en sensibilité d'un facteur 2 a été réalisé avec une antenne possédant une épaisseur de revêtement PDMS optimale lui permettant de conserver ses performances lorsqu'elle est implantée. Il est possible d'améliorer encore la résolution spatiale dans une ou deux directions tout en conservant un RSB suffisant pour l'observation de structures microscopiques. Au-delà de l'application principale, nous avons démontré la faisabilité d'analyses spectroscopiques complémentaires à l'IRM, avec la même antenne implantée. Enfin, d'autres applications diagnostiques sont envisageables pour ces antennes, notamment leur utilisation comme capteurs pour la détection de certaines pathologies grâce à la détermination des propriétés diélectriques des tissus.

Un procédé de transfert de motifs sur PDMS particulièrement adapté à la fabrication de microsystemes implantables et biomédicaux a été développé. Il a été mis en œuvre pour la réalisation d'antennes ultra-flexibles pouvant s'adapter parfaitement aux surfaces courbes et de microcapteurs de pression capacitifs souples, intégrables dans les gants et outils chirurgicaux. Ce type de capteurs peut également être intégré aux implants cardiaques stents et dans les canaux fluidiques. Une autre perspective dans le domaine de la microfluidique est l'intégration de microbobines dans les dispositifs tout PDMS. Au-delà de ces applications biomédicales, ce sont tous les microsystemes PDMS, par exemple pour l'électronique flexible, qui peuvent bénéficier de ce développement technologique.

Au total, ce sont trois nouvelles thèses qui débutent cette année sur les perspectives décrites dans ce chapitre.

Références bibliographiques du Chapitre V

- [**AMM 12**] M. Ammar, L. Giang T. Phuong, C. Smadja, M. Azzouz, J. Vigneron, A. Etcheberry, M. Taverna, E. Dufour-Gergam, “A new controlled concept of immune-sensing platform for specific detection of Alzheimer's”, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 40, n°1, **2013**, pp. 329-335. doi:10.1016/j.bios.2012.07.072
- [**ARA 95**] M. Arai, J. G. P. Binner, T. E. Cross, “Estimating errors due to sample surface roughness in microwave complex permittivity measurements obtained using a coaxial probe”, *Electron. Lett.*, vol. 31, n°2, **1995**, pp. 115-117. doi:10.1049/el:19950077
- [**CHE 05**] L. F. Chen, C. K. Ong, C. P. Neo, V. V. Varadan, V. K. Varadan, *Front Matter in “Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization”*, éd. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK **2005**. doi:10.1002/0470020466.fmatter
- [**COU 12a**] M. Couty, M. Woytasik, J.-C. Ginefri, A. Rubin, E. Martincic, M. Poirier-Quinot, L. Darrasse, F. Boumezbeur, F. Lethimonnier, M. Tatoulian, E. Dufour Gergam, “Fabrication and packaging of flexible polymeric microantennae for in vivo Magnetic Resonance Imaging”, *Polymers*, vol. 4, n°2, **2012**, pp. 656-673. doi:10.3390/polym4010656
- [**COU 12b**] M. Couty, S. Nazeer, T. H. N. Ding, E. Martincic, M. Woytasik, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, “Fabrication of thick copper lines by film transfer method applied to PDMS structural layers”, *23rd Micromechanics and Microsystems Europe Workshop (MME)*, 9-12 September **2012**, Ilmenau, Germany, A08 (4 pp). ISBN:978-3-938843-71-0
- [**EHR 07**] K. Ehrmann, N. Saillen, F. Vincent, M. Stettler, M. Jordan, F. M. Wurm, P.-A. Besse, R. Popovic, “Microfabricated solenoids and Helmholtz coils for NMR spectroscopy of mammalian cells”, *Lab Chip*, vol. 7, n°3, **2007**, pp. 373-380. doi:10.1039/B614044K
- [**GAB 06**] C. Gabriel, “Bioengineering and biophysical aspects of electromagnetic fields”, éd. Frank S. Barnes & B. Greenebaum, *CRC Press*, **2006**, pp. 52-81. ISBN:978-0-8493-9539-0
- [**GIN 12**] J.-C. Ginefri, A. Rubin, M. Tatoulian, M. Woytasik, F. Boumezbeur, B. Djemaï, M. Poirier-Quinot, F. Lethimonnier, L. Darrasse, E. Dufour-Gergam, “Implanted, inductively-coupled, radiofrequency coils fabricated on flexible polymeric material: Application to in vivo rat brain MRI at 7 T”, *J. Magn. Reson.*, vol. 224, **2012**, pp. 61-70. doi:10.1016/j.jmr.2012.09.003
- [**GOO 11**] C. P. Gooneratne, C. Liang, I. Giouroudi, J. Kosel, “A magnetic particle micro-trap for large trapping surfaces”, *Procedia Engineering*, vol. 25, **2011**, pp. 1201-1204. doi:10.1016/j.proeng.2011.12.296
- [**HAA 86**] A. Haase, J. Frahm, D. Matthaei, W. Hänicke, K. D. Merboldt, “FLASH imaging: rapid NMR imaging using low flip angle pulses”, *J. Magn. Reson.*, vol. 67, n°2, **1986**, pp. 258-266. doi:10.1016/0022-2364(86)90433-6
- [**HAR 10**] E. Harel, “Lab-on-a-chip detection by magnetic resonance methods”, *Prog. Nucl. Magn. Res. Sp.*, vol. 57, n°3, **2010**, pp. 293-305. doi:10.1016/j.pnmrs.2010.05.002
- [**KOS 09**] J. H. Koschwanez, R. H. Carlson, D. R. Meldrum, “Thin PDMS films using long spin times or tert-butyl alcohol as a solvent”, *PLoS ONE*, vol. 4, n°2, **2009**, e4572. doi:10.1371/journal.pone.0004572
- [**MAS 12**] G. Masilamany, P.-Y. Joubert, S. Serfaty, Y. Le Diraison, P. Griesmar, “Wireless radiofrequency sensors for the characterization of dielectric properties of biological tissues”, *9th European Magnetic Sensors and Actuators Conference*, 1-4 July **2012**, Prague, Czech Republic, p. 41. ISBN:978-80-01-05078-1

[MIS 90] D. Misra, M. Chhabra, B. R. Epstein, M. Microtznik, K. R. Foster, “Noninvasive electrical characterization of materials at microwave frequencies using an open-ended coaxial line: Test of an improved calibration technique”, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 38, n°1, **1990**, pp. 8-14. doi:10.1109/22.44150

[NAZ 10] S. Nazeer, E. Martincic, J.-P. Gilles, M. Woytasik, E. Dufour-Gergam, J.-P. Nikolovski, H. Yousef, “Design and fabrication of a 3D pressure sensor”, *16th International Conference on Mixed-Signals, Sensors and Systems Test Workshop (IMS3TW)*, 7-9 June **2010**, La Grande Motte, France (5 pp). doi:10.1109/IMS3TW.2010.5503005

[NAZ 11] S. Nazeer, E. Martincic, J.-P. Gilles, M. Woytasik, J.-P. Nikolovski, H. Yousef, E. Dufour-Gergam, “Design and fabrication of a 3D pressure sensor”, *219th Electrochemical Society (ECS) Meet. Abstr.*, 1-6 May **2011**, Montréal, Canada, vol. MA-2011-01, n°45, 2072 (2 pp). Online ISSN:2151-2043

[NAZ 12] Thèse de doctorat de Sébastien Nazeer “Conception et réalisation de micro-capteurs de pression pour l’instrumentation d’interface à retour d’effort”, présentée en mars **2012** à l’Université Paris Sud.

[PRO 93] S. W. Provencher, “Estimation of metabolite concentrations from localized in vivo proton NMR spectra”, *Magnet. Reson. Med.*, vol. 30, **1993**, n°6, pp. 672-679. doi:10.1002/mrm.1910300604

[RAM 08] Q. Ramadan, D. P. Poenar, C. Yu, “Customized trapping of magnetic particles”, *Micro Nanofluid.*, vol. 6, n°1, **2009**, pp. 53-62. doi:10.1007/s10404-008-0296-2

[SER 06] Mémoire d’Habilitation à Diriger la Recherche de S. Serfaty, “Systèmes instrumentaux pour la caractérisation mécanique et électrique des matériaux complexes”, présenté en décembre **2006** à l’Université de Cergy-Pontoise.

[SMI 05] K. Smistrup, O. Hansen, H. Bruus, M. F. Hansen, “Magnetic separation in microfluidic systems using microfabricated electromagnets – experiments and simulations”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 293, n°1, **2005**, pp. 597-604. doi:10.1016/j.jmmm.2005.01.079

[WOY 05] Thèse de doctorat de Marion Woytasik, “Etude des procédés de fabrication de microdispositifs électromagnétiques sur supports souples pour l’imagerie médicale (IRM) et le contrôle non destructif des matériaux”, présentée en décembre **2005** à l’Université Paris 6 Pierre et Marie Curie.

Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour objectifs d'optimiser le procédé de réalisation de micro-antennes pour assurer leur adhérence à la surface du substrat polymère (FEP Téflon® ou PDMS) et de conserver des caractéristiques électromagnétiques adéquates à la mise en œuvre de l'IRM *in vivo* du petit animal à haut champ (7 Tesla) lorsqu'elles sont implantées.

Dans le Chapitre I, nous avons détaillé les stratégies utilisées pour obtenir un fort RSB, tout en conservant une résolution spatiale élevée et un temps d'acquisition court. Nous avons notamment démontré l'intérêt de la miniaturisation de l'antenne pour améliorer la sensibilité de cette dernière. Une étude bibliographique des différents types d'antennes miniatures utilisées en spectroscopie et/ou en IRM nous a permis d'identifier leurs limitations. Pour ce travail de thèse, nous avons porté notre choix sur des antennes sans fil et de design monolithique RMLT permettant leur miniaturisation en dessous du centimètre et leur réalisation par les technologies de microfabrication en salle blanche. Le FEP Téflon® et le PDMS ont été choisis comme substrats pour leurs propriétés diélectriques, leur flexibilité mécanique, leur compatibilité avec le procédé de fabrication et leur biocompatibilité. Enfin, nous avons souligné leur faible énergie de surface et les problèmes d'adhérence qui en découlent.

Le Chapitre II a été consacré à l'étude du procédé de réalisation des micro-antennes sur FEP Téflon®, combinant le micromoulage du cuivre et les procédés plasmas. Nous avons démontré la nécessité d'améliorer l'adhérence du cuivre à la surface du FEP Téflon® par un traitement plasma N₂/H₂ pendant une durée optimale. La caractérisation physico-chimique des surfaces traitées a mis en évidence les phénomènes attendus : défluoration et greffage de fonctions amines. Les différents résultats ont été confrontés à ceux obtenus dans le cas du Kapton®, notamment en ce qui concerne le vieillissement. Nous avons conclu qu'il était souhaitable de minimiser le temps de vieillissement des surfaces de FEP Téflon® traitées. Dans la majorité des cas, une bonne corrélation entre la mouillabilité de surface et l'adhérence a pu être établie. Enfin, la caractérisation électromagnétique des antennes fabriquées a révélé un bon accord avec les fréquences attendues et a permis d'obtenir des facteurs de qualité élevés, grâce à la faible tangente de perte du substrat.

Le Chapitre III a été dédié au développement d'un procédé de transfert de motifs sur PDMS dans lequel tout contact entre le polymère et les produits chimiques est évité, donc particulièrement adapté à la fabrication d'implants. Le développement technologique a porté principalement sur l'étape clé où l'alignement des motifs et le collage PDMS/PDMS doivent être réalisés simultanément. Nous avons déterminé que la méthode de collage la plus appropriée était le dépôt d'une couche adhésive de PDMS laissée libre de sécher à la température ambiante. Un fort rendement de transfert a été obtenu grâce à l'utilisation de la couche fluorocarbonée à adhérence contrôlée. Les antennes fabriquées par ce procédé ont démontré une grande flexibilité, jusqu'à un rayon de courbure égal au rayon de l'antenne.

Le Chapitre IV portait sur les différents aspects du revêtement PDMS. Une bonne adhérence de celui-ci sur les antennes a été obtenue grâce à un traitement plasma He/O₂. Nous avons ensuite optimisé l'épaisseur du revêtement afin de limiter les effets du couplage diélectrique avec le milieu environnant (tissus ou fantôme) sur les caractéristiques électromagnétiques de l'antenne. Dans ces conditions, le confinement du champ électrique permet de conserver des valeurs de f_0 et Q à vide et en charge très proches, ce qui permet d'optimiser au maximum le montage et les paramètres IRM *ex vivo*. Grâce à la connaissance acquise lors de cette étude, il est désormais possible de dimensionner l'antenne pour la fréquence initiale (sans revêtement) qui conduira à la fréquence de Larmor une fois l'antenne recouverte de PDMS et implantée. En outre, nous avons montré qu'un dépôt de parylène suffisamment épais à la surface du revêtement évitait la pénétration de liquides ioniques au sein du PDMS. Enfin, nous avons vérifié par des calculs que l'épaisseur de revêtement choisie est également optimale au regard du RSB. Nous avons également conclu que lorsque l'épaisseur augmentait, il était préférable de travailler à des angles de bascule plus élevés.

Le Chapitre V a présenté la mise en œuvre des antennes en IRM et d'autres applications et perspectives ouvertes par les dispositifs et technologies élaborés, dans le domaine biomédical. Tout d'abord, notre approche a été totalement validée par la réalisation des premières images, à notre connaissance, du cerveau du rat acquises *in vivo* avec une micro-antenne souple implantée. Ces images, possédant une résolution spatiale élevée et acquises en quelques minutes, ont révélé un gain en sensibilité d'un facteur 5,4 par rapport à une antenne volumique commerciale, et un gain supplémentaire d'un facteur 2 lorsque l'antenne est recouverte de l'épaisseur de PDMS optimale. Nous avons également démontré la faisabilité d'analyses spectroscopiques RMN *in vivo* avec la même antenne. Les autres applications et perspectives présentées dans le dernier chapitre seront détaillées dans la suite de cette conclusion.

En conclusion, nous avons tenu les objectifs fixés initialement. Nous avons réalisé des antennes flexibles et adhérentes sur FEP Téflon® et PDMS, respectivement grâce à la mise en œuvre de traitements plasmas et à un procédé de transfert dédié. Les antennes ont conservé des caractéristiques électromagnétiques appropriées à l'IRM à 7 T une fois implantées, grâce à une épaisseur optimale de revêtement PDMS. Les images réalisées *in vivo* ont démontré un fort RSB pour un temps d'acquisition court et une résolution spatiale élevée, résultant du gain en sensibilité permis par la miniaturisation.



Les perspectives de ce travail sont nombreuses et se situent à différents niveaux. Il s'agit d'études que nous n'avons pas pu traiter de manière approfondie dans le cadre de cette thèse, faute de temps, mais qui nous semblent intéressantes de développer suite aux résultats obtenus.

- **Voies d'amélioration du dispositif pour notre application IRM**

- ↳ au niveau de l'antenne

Une amélioration indispensable au niveau de l'antenne consiste à réduire encore plus son aspect invasif. En effet, en l'état actuel d'avancement, il est difficilement envisageable de réaliser une étude longitudinale avec l'antenne implantée. Il est possible pour cela de réduire la taille de l'antenne d'un facteur 2 (de 6 à 3 mm), en vue de l'étude de zones du cerveau précisément localisées. Un des aspects critiques au regard de l'implantation est la forte épaisseur de l'antenne, nuisant à sa flexibilité et augmentant son caractère invasif. Aussi, il conviendrait de choisir d'autres matériaux de revêtement, biocompatibles et possédant une permittivité très supérieure à celle du PDMS (bicouches lipidiques ? dopage du PDMS ?)

Des simulations du champ électrique de l'antenne, en fonction de l'épaisseur du revêtement PDMS et du milieu environnant, par le logiciel CST Microwave Studio sont en cours afin de vérifier l'hypothèse du confinement et d'acquérir une meilleure compréhension de ce phénomène. Nous souhaitons également approfondir l'étude de l'influence de l'épaisseur du revêtement sur les caractéristiques électromagnétiques, pour des antennes de fréquence plus élevées. Enfin, une étude à plus long terme (quelques semaines) de l'influence d'une immersion prolongée dans une solution saline de l'antenne sur les caractéristiques de cette dernière est souhaitable.

Des composants actifs tels qu'une diode tunnel peuvent être intégrés à l'antenne pour augmenter son facteur de qualité. Nous pouvons même envisager l'intégration d'un système électronique qui transmettrait directement les informations à un système extérieur.

L'antenne souple peut être positionnée de manière horizontale à la surface du cerveau du rat. Il faudrait alors développer une boucle de couplage adéquate.

↳ au niveau des autres composantes du dispositif

Des améliorations sont possibles au niveau des autres composantes du dispositif incluant la boucle de couplage, le berceau et l'implantation chirurgicale. Un aspect relativement critique au regard du RSB est la dépendance au positionnement relatif de l'antenne et du coupleur, en termes d'angle et de distance. Bien que certains paramètres expérimentaux ne peuvent être contrôlés, par exemple la profondeur d'implantation qui sera dépendante de l'anatomie de chaque rat, d'autres aspects, comme l'angle de positionnement de l'antenne implantée au sein de l'aimant, peuvent faire l'objet d'améliorations techniques.

Il est possible d'utiliser des champs magnétiques statiques plus intenses, notamment à 17,2 T, et de réaliser l'imagerie d'autres noyaux. En particulier, le rapport gyromagnétique du fluor ^{19}F est proche de celui du proton et certaines des antennes réalisées résonnent à sa fréquence de Larmor pour un champ B_0 de 7 T.

- **Autres applications en IRM *in vivo***

La forte sensibilité de détection de l'antenne RF peut être mise à profit dans d'autres applications IRM *in vivo* telles que le suivi par imagerie moléculaire du processus d'angiogénèse dans une tumeur implantée ou la relaxométrie RMN du ^{23}Na dans le cœur après ischémie.

- **Autre application biomédicale des antennes réalisées**

Les antennes RMLT que nous avons réalisées sur support souple peuvent être utilisées comme capteurs pour la détermination des propriétés électriques des tissus via une méthode basée sur la résolution du problème inverse. L'avantage des capteurs souples est qu'ils peuvent épouser la forme des surfaces courbes et ainsi permettre un meilleur couplage magnétique entre le capteur et le milieu à caractériser. Des résultats préliminaires encourageants ont été obtenus avec d'autres capteurs, plus conventionnels. Une première thèse a débuté cette année dans notre équipe et en collaboration avec le laboratoire SATIE (Gayathri Masilamany sous la direction de Pierre-Yves Joubert) et un projet Digiteo portant sur un système multi-capteur va démarrer.

- **Voies d'amélioration des traitements plasmas**

En ce qui concerne les traitements plasmas mis en œuvre au cours de ces travaux, des caractérisations supplémentaires pourraient permettre une compréhension plus fine des phénomènes observés. Les espèces réactives présentes au sein de la décharge peuvent être caractérisée par spectroscopie d'émission optique et par spectrométrie de masse.

Des mesures AFM et d'angle de contact avant et après lavage à l'éthanol des surfaces de FEP Téflon® soumis à un long temps de traitement N_2/H_2 permettraient de confirmer le phénomène de dégradation de la surface envisagé pour expliquer la dégradation de l'adhérence.

Des mesures quantitatives de l'adhérence du revêtement PDMS à la surface de l'antenne sont souhaitables. Elles peuvent être réalisées par exemple par scratch test ou peel test, plus adaptés à ce matériau que le pull test. Ces mesures permettraient notamment une optimisation des conditions du traitement He/O_2 : durée, proportions volumiques des gaz, pression, puissance...

- **Applications du procédé de transfert de motifs sur PDMS**

Au-delà des micro-antennes pour l'IRM, ce sont non seulement tous les dispositifs biomédicaux et/ou implantables mais aussi ceux d'autres domaines utilisant le PDMS tels que l'électronique flexible, qui peuvent mettre à profit le procédé de transfert de motifs développé. Il a été mis en œuvre au sein de notre équipe pour la réalisation de capteurs de pression souples, intégrables dans les gants et outils chirurgicaux (thèse de Sébastien Nazeer). Une thématique développée actuellement dans le groupe est l'intégration de microbobines et de capteurs de pression à forte proximité des canaux microfluidiques. Cette thématique fait actuellement l'objet de deux thèses au laboratoire (Thi Hong Nhung Dinh et Hong Ha Cao).

Annexes



Annexe A – Généralités sur les matériaux polymères utilisés

Dans cette annexe, nous donnons des généralités sur les matériaux polymères utilisés : le FEP Téflon®, le PDMS, le Kapton® et le parylène.

A. 1. Le FEP Téflon®

Variétés de Téflon®

L'appellation Téflon® est une marque déposée par DupontDeNemours, qui désigne principalement le poly(tétrafluoroéthylène) ou PTFE et par extension les autres polymères fluorocarbonés dont la structure chimique est proche. Les formules chimiques de plusieurs de ces polymères sont données (Figure A-1) :

- le fluoroéthylène propylène ou FEP Téflon®, un copolymère de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène et notre substrat d'intérêt ;
- l'éthylène tétrafluoroéthylène ou ETFE ;
- le polyfluorure de vinylidène ou PVDF ;
- le polyfluorure de vinyle ou PVF ;
- le perfluoroalkoxy ou PFA, un copolymère de tétrafluoroéthylène et de perfluorovinyléther.

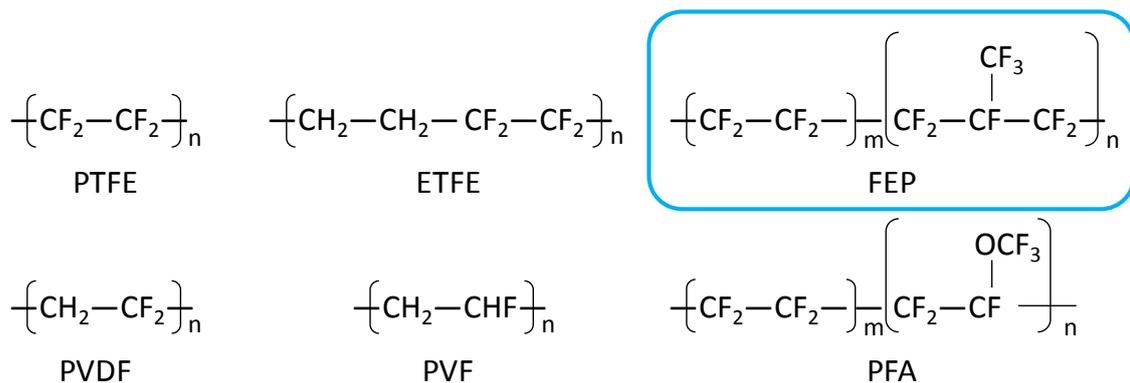


Figure A-1 : formules chimiques de différents polymères fluorocarbonés.

A. 2. Le PDMS

Synthèse

Le PDMS est préparé à partir d'un kit commercial Sylgard184 (Dow Corning©) se composant de deux réactifs :

- un oligomère constitué de chaînes polydiméthylsiloxanes longues d'environ une soixantaine de monomères chacune et terminées par un groupement vinyle ;
- un agent réticulant qui est une solution de copolymères de méthylhydrosiloxane et de diméthylsiloxane, long d'une dizaine de monomères chacun et d'un catalyseur organométallique à base de platine.

Les variations de ratio massique entre ces réactifs permettent d'obtenir des propriétés mécaniques différentes¹. Celui présentant la plus grande flexibilité est de 10:1. Notons que le mélange des deux composants provoque l'incorporation de bulles, d'où la nécessité d'effectuer un dégazage sous vide de la solution visqueuse pendant au moins une heure.

La réaction chimique principalement impliquée est l'hydrosilylation des oléfines, catalysée par le complexe de platine. Un mécanisme réactionnel possible a été décrit par Chalk *et al.* avec l'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6 en tant que catalyseur² (Figure A-2). La première étape est un échange de ligand chlore contre une double liaison de l'oligomère, une étape lente (période d'induction) sur laquelle la concentration de catalyseur influe. Il y a ensuite addition oxydante en *cis* de la liaison hydrogénosilane de l'agent réticulant sur le platine, portant le degré d'oxydation de celui-ci de +II à +IV, puis β -addition d'hydrogène sur la double liaison complexée de l'oligomère. Enfin, le catalyseur est régénéré par élimination conjointe des groupes alkyle et silyle formant le produit de l'hydrosilylation.

La même réaction peut ensuite avoir lieu au niveau de la double liaison située à l'autre extrémité de l'oligomère, créant ainsi un réseau tridimensionnel. Certaines réactions secondaires se produisent en présence d'eau ou d'oxygène, comme l'oxydation de

¹ M. Liu, J. Sun, Y. Sun, C. Bock, Q. Chen, "Thickness-dependent mechanical properties of polydimethylsiloxane membranes", *J. Micromech. Microeng.*, vol. 19, n°3, **2009**, 035028 (4pp). doi:10.1088/0960-1317/19/3/035028

² A. J. Chalk, F. J. Harrod, "Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, n°1, **1965**, pp. 16-21. doi:10.1021/ja01079a004

l'hydrogénosilane en silanol suivie de la condensation de ce dernier avec un autre hydrogénosilane, mais leur cinétique est plus lente³.

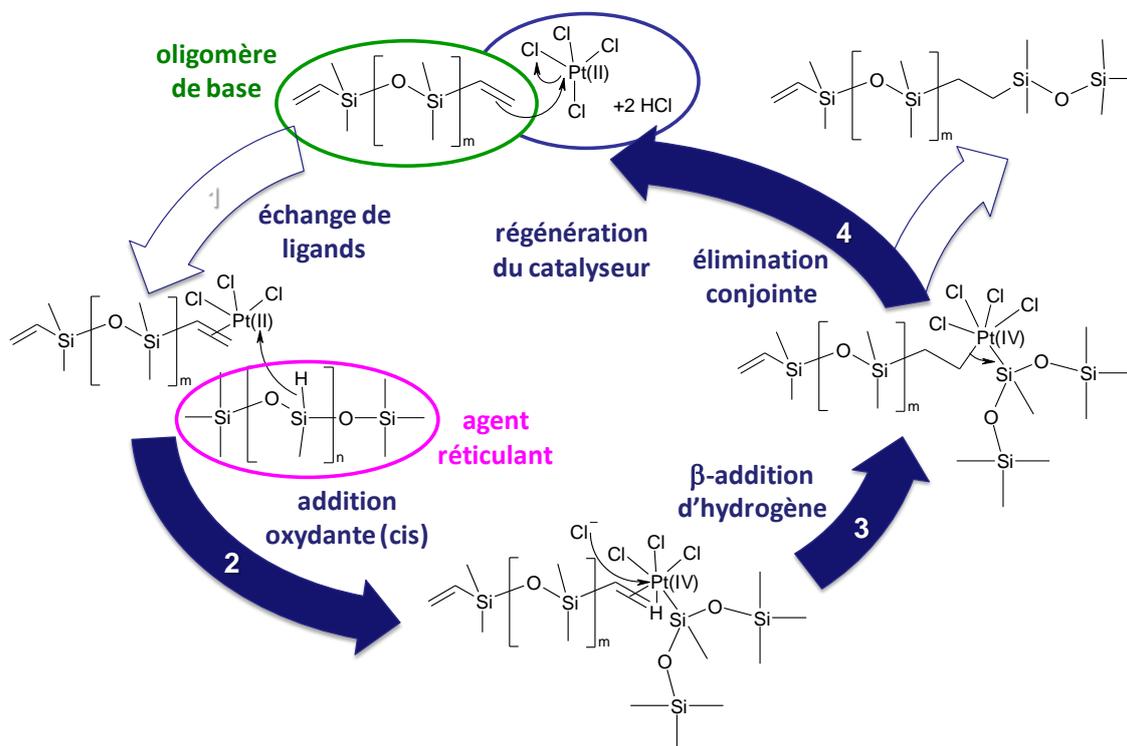


Figure A-2 : cycle catalytique de la réaction d'hydrosilylation impliquée dans la synthèse du PDMS.

Lewis *et al.* ont proposé un mécanisme de catalyse quasi homogène qui aurait lieu via la formation de colloïdes⁴. D'après les auteurs, ce mécanisme serait prépondérant par rapport à celui décrit par Chalk *et al.* qui intervient pour les catalyses homogènes authentiques comme celle impliquant $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, où PPh_3 désigne le ligand triphénylphosphine. Leurs travaux ainsi qu'un rapport de Dow Corning⁵ ont montré que le catalyseur décrit dans le brevet est un complexe de Pt^0 . Le mécanisme d'hydrosilylation catalysé par ce complexe est analogue à une catalyse par réduction du ligand par l'hydrosilane avec la formation concomitante d'un colloïde.

³ A. C. C. Esteves, J. Brokken-Zijp, J. Laven, H. P. Huinink, N. J. W. Reuvers, M. P. Van, G. de With, "Influence of cross-linker concentration on the cross-linking of PDMS and the network structures formed", *Polymer*, vol. 50, n°16, **2009**, pp. 3955-3966. doi:10.1016/j.polymer.2009.06.022

⁴ L. N. Lewis, N. Lewis, "Platinum-catalyzed hydrosilylation – Colloid formation as the essential step", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, n°23, **1986**, pp. 7228-7231. doi:10.1021/ja00283a016

⁵ G. Chandra, P. Y. Lo, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, "A convenient and novel route to bis(η -alkyne)platinum(0) and other platinum(0) complexes from Speller's hydrosilylation catalyst $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. X-ray structure of $[\text{Pt}\{(\eta\text{-CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}(\text{P-}t\text{-Bu}_3)]$ ", *Organometallics*, vol. 6, n°, **1987**, pp. 191-192. doi:10.1021/om00144a036

Propriétés d'intérêt

Le poly(diméthylsiloxane) ou PDMS est l'élastomère siliconé le plus utilisé. La gamme de température d'utilisation va de -50 à 200°C. Il possède une excellente résistance chimique aux acides et à la plupart des solvants. Ses propriétés mécaniques sont une grande flexibilité et une grande élasticité et un faible module de Young. Sa transparence optique au-dessus de 230 nm, sa microtexturation facile et son bas coût ont fait sa popularité en microfluidique. De plus, il est considéré comme biocompatible. La Figure A-3 donne ses propriétés diélectriques en fonction de la fréquence dans la gamme du GHz, déterminées par Farchich *et al.*⁶

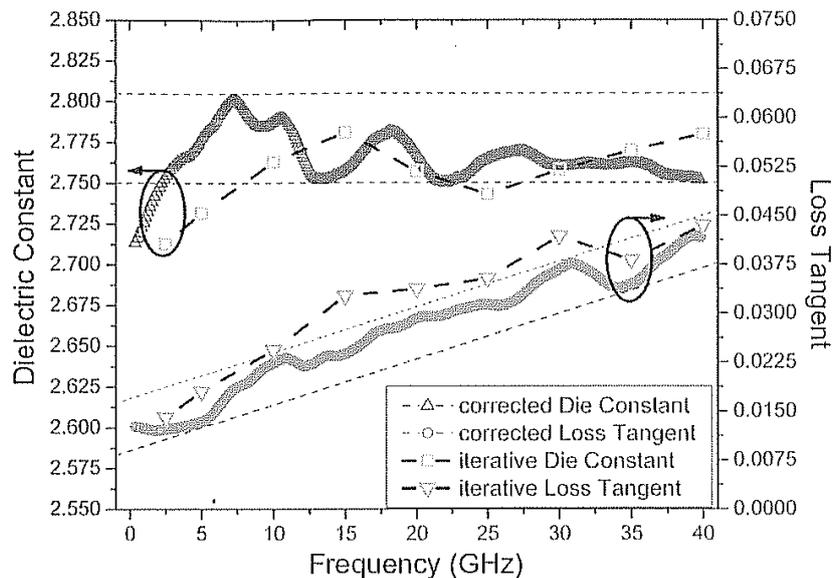


Figure A-3 : propriétés diélectriques du PDMS dans la gamme du GHz.⁶

A. 3. Le Kapton®

Synthèse

Le Kapton® est un polyimide de type PMDA-ODA (Pyromellitimido-oxydianiline). Sa synthèse est réalisée par une réaction de polycondensation entre un dianhydride et une diamine aromatique (Figure A-4).

⁶ N. J. Farchich, J. Salonen, P. M. Asbeck, "Single-length method used to determine the dielectric constant of polydiméthylsiloxane", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 56, n°12, 2008, pp. 2963-2971. doi:10.1109/TMTT.2008.2007182

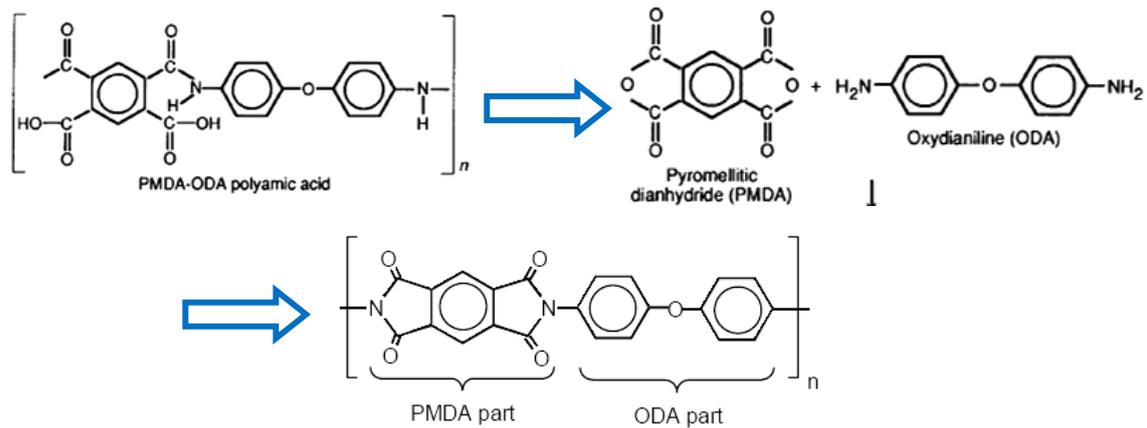


Figure A-4 : synthèse des polyimides PMDA-ODA par polycondensation.

Propriétés d'intérêt

Caractéristiques thermiques				
Coefficient d'expansion thermique 10^{-6} K^{-1}	20			
Point de fusion	Ne fond pas (dégradation thermique par oxydation vers 500°C)			
Température maximale d'exploitation ($^{\circ}\text{C}$)	320			
Température minimale d'exploitation ($^{\circ}\text{C}$)	- 270			
Caractéristiques électriques				
Epaisseur du film μm	25	50	75	125
Constante diélectrique à 1 kHz et 1MHz	3,4	3,4	3,5	3,5
Facteur de dissipation à 1 kHz	0,0018	0,002	0,002	0,0026
Facteur de dissipation à 1 MHz	0,01			
Résistances chimiques				
Acides concentrés	mauvaise			
Acides dilués	bonne			
Alcalins	mauvaise			
Alcools	bonne			
Cétones	bonne			

Tableau A-1 : propriétés des films de Kapton® de type HN.

La Figure A-5 présente l'évolution de la constante diélectrique (permittivité) et du facteur de dissipation (tangente de pertes) des films de Kapton® de 25 et 125 μm d'épaisseur avec la fréquence.

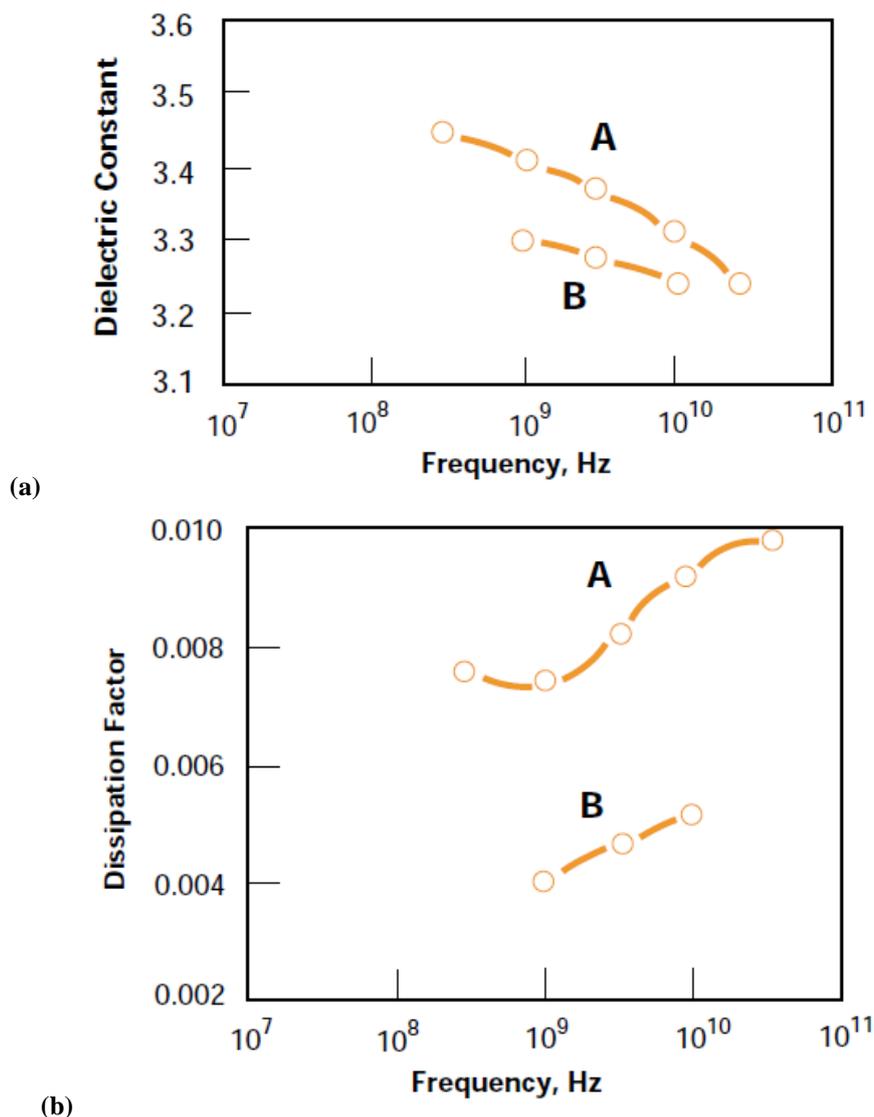


Figure A-5 : évolution (a) de la permittivité (ϵ_r) et (b) du facteur de dissipation ($\tan \delta$) des films de Kapton® HN de 125 μm avec la fréquence à 25°C (courbe A) et 100°C (courbe B).

On constate ainsi que la permittivité de ces films est très stable (3,2 à 3,6) sur une large gamme de fréquence. En revanche, la tangente de pertes évolue avec la fréquence.

A. 4. Le parylène

Différents types de parylène pour différentes applications

L'appellation « parylène » regroupe une famille de polymères comportant des motifs de type *p*-xylylène (Figure A-6). La substitution des hydrogènes aromatiques par des éléments ou des groupements modifie les propriétés du film. Les premiers essais de substitution ont été effectués avec les halogènes (chlore et brome) puis avec les groupes éthyles, méthyles, acétyle ou encore cyano. Seuls les parylène chlorés ont trouvé une application industrielle. Il existe

différents types de parylène dont le N, C, D, AF-4 et X. Par rapport au parylène N non substitué, le parylène C présente une plus faible perméabilité aux gaz, une meilleure résistance aux acides, une meilleure isolation électrique en basses épaisseurs (< 5 µm), un film avec une meilleure résistance mécanique et à l'usure, et un meilleur rendement de déposition. Le parylène D résiste lui mieux en température et présente une meilleure barrière à certains gaz et solvants. Le parylène AF-4 est chimiquement analogue au PTFE mais possède une meilleure stabilité au rayonnement UV et à l'oxydation. Il est notamment utilisé pour protéger l'extérieur des écrans LED et les éclairages de l'eau, de sel et des polluants⁷. Le parylène X est amorphe et peut être réticulé de manière thermique ou par UV. Il peut être utilisé comme adhésif pour le collage parylène/parylène⁸. Pour des applications biologiques, des recherches ont conduit à des substitutions utilisant les groupes amine, aminométhyle, hydroxyméthyle, hydroxy ou formyle, pour par exemple, favoriser les interactions entre le film et les acides aminés constitutifs des protéines⁹.

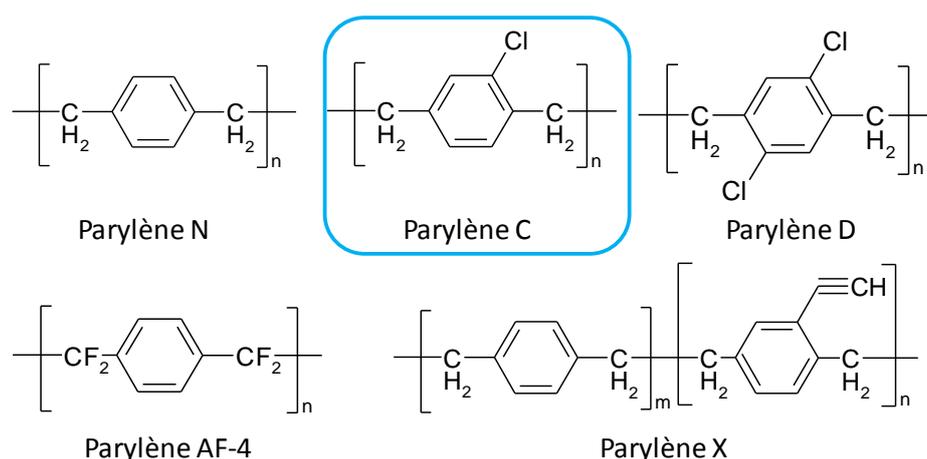


Figure A-6 : formules chimiques des différents types de parylène.

Dépôt de films minces de parylène par CVD (procédé Gorham)

La technique de dépôt de couches minces de parylène est l'évaporation de produits chimiques (Chemical Vapor Deposition ou CVD). Le précurseur est le 2,2-paracyclophane

⁷ C. Chen, A. Kumar, C. J. Lee, "Low temperature thermal CVD process for thin film encapsulation of OLED" *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 38, **2007**, n°1, pp. 1701-1704. doi:10.1889/1.2785653

⁸ J. J. Senkevich, B. W. Woods, J. J. McMahon, P.-I Wang, "Thermomechanical properties of parylene X, a room-temperature chemical vapor depositable crosslinkable polymer", *Chem. Vap. Deposition*, vol. 13, **2007**, n°1, pp. 55-59. doi:10.1002/cvde.200606541

⁹ B. J. Jeon, M. H. Kim, J. C. Pyun, "Parylene-A coated microplate for covalent immobilization of proteins and peptides", *J. Immunol. Methods*, vol. 353, **2010**, n°1-2, pp. 44-48. doi:10.1016/j.jim.2009.11.015

H. Ko, E. H. Lee, G. Y. Lee, J. Kim, B. J. Jeon, M. H. Kim, J. C. Pyun, "One step immobilization of peptides and proteins by using modified parylene with formyl groups", *Biosens Bioelectron.*, vol. 30, **2011**, n°1, pp. 56-60. doi:10.1016/j.bios.2011.08.026

pour le parylène N (Figure A-7). Le procédé décrit ci-dessous a été initialement proposé par Gorham en 1966¹⁰. Il se déroule en 3 étapes :

- Le paracyclophane sous forme de poudre est chauffé à une température supérieure à 100°C (entre 140°C et 175°C pour les dépôts réalisés à l'ENS Cachan). Cette première étape entraîne la sublimation du dimère.
- Les vapeurs ainsi obtenues passent ensuite par une étape de pyrolyse à une température supérieure à 500°C (690°C pour les dépôts réalisés à l'ENS Cachan), qui a pour but de séparer la molécule en 2 monomères (*p*-xylylène) par rupture des liaisons C-C.
- Une fois dans la chambre de dépôt à température ambiante, les monomères de *p*-xylylène se condensent sur les surfaces et polymérisent spontanément, formant ainsi un film de parylène.

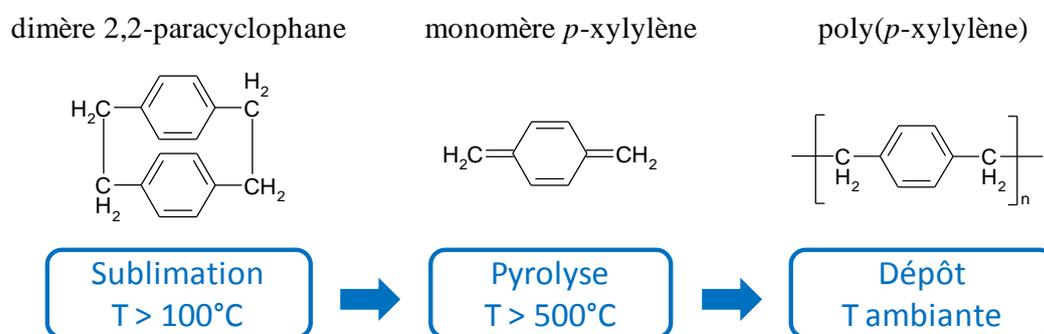
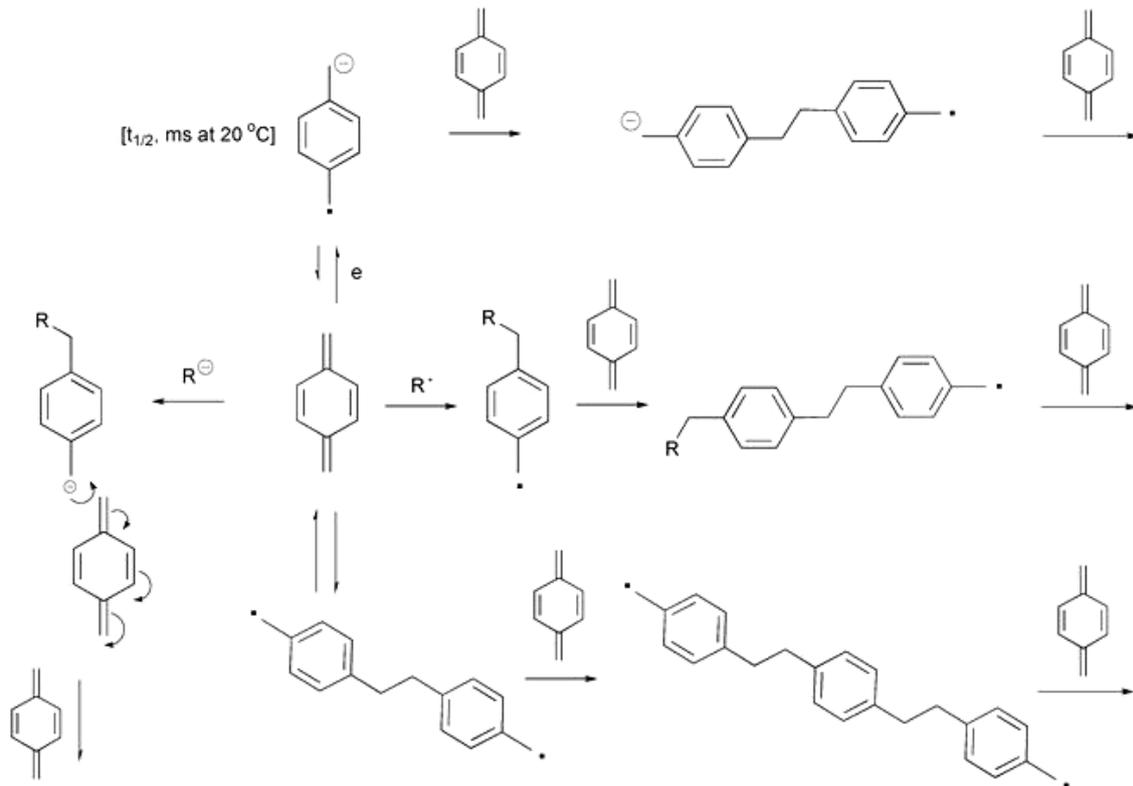


Figure A-7 : procédé Gorham pour le dépôt de films minces de parylène par CVD¹⁰.

Les mécanismes de polymérisation spontanée ont été étudiés par Utley et Grüber.¹¹ Ils sont résumés sur la Figure A-8.

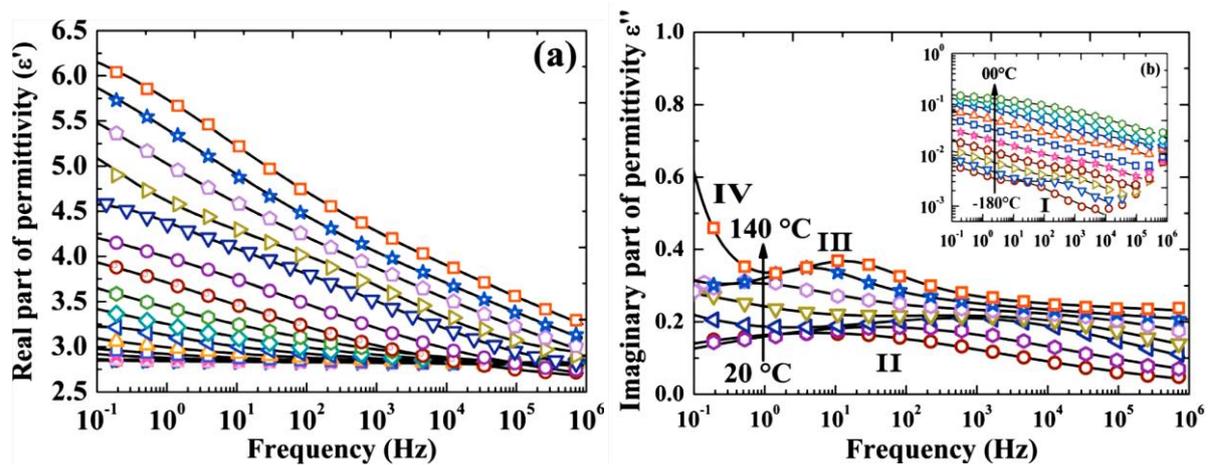
¹⁰ W. F. Gorham, "A new, general synthetic method for the preparation of linear poly-*p*-xylylene", *J. Polym. Sci. Part A-1*, vol. 4, n°12, **1966**, pp. 3027-3039. doi:10.1002/pol.1966.150041209

¹¹ J. H. P. Utley, J. Grüber, "Electrochemical synthesis of poly(*p*-xylylenes) (PPXs) and poly(*p*-phenylenevinylenes) (PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach", *J. Mater. Chem.*, vol. 12, n°6, **2002**, pp. 1613-1624. doi:10.1039/b200411a

Figure A-8 : mécanismes de polymérisation spontanée des p-xylylènes¹¹.

Propriétés diélectriques du parylène C

Kahouli *et al.* ont étudié les propriétés diélectriques du parylène C en fonction de la fréquence et de la température¹². Nous rappelons ici leurs résultats (Figure A-9).

Figure A-9 : variation, avec la fréquence, (a) de la partie réelle et (b) de la partie imaginaire de la permittivité complexe pour des températures allant (a) de -180 à 140 °C et (b) de 20 à 140 °C.¹²

¹² A. Kahouli, A. Sylvestre, L. Ortega, F. Jomni, B. Yangui, M. Maillard, B. Berge, J.-C. Robert, J. Legrand, "Structural and dielectric study of parylène C thin films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n°15, 2009, 152901 (3 pp). doi:10.1063/1.3114404

Annexe B – Techniques de caractérisation physico-chimique des surfaces traitées par plasma

Dans cette annexe, nous rappelons les principes des techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique des surfaces de FEP Téflon® traitées par procédé plasma (cf. II.C.3.).

B. 1. Mesure de la mouillabilité de surface

La mouillabilité d'un matériau est son aptitude à recevoir un liquide en lui permettant de s'étaler sur une surface la plus grande possible. Elle est donc étroitement liée à la tension superficielle de ce matériau. Sharpe et Schonhorn ont proposé une théorie thermodynamique, appelée théorie du mouillage, pour expliquer les phénomènes d'adhésion à l'interface entre deux matériaux¹³. Selon cette théorie, l'adhésion est attribuée aux liaisons de Van der Waals s'établissant entre les deux surfaces. Or, l'établissement de ces liaisons intermoléculaires implique un étroit contact entre les deux matériaux, ce qui est favorisé par la mouillabilité. Ainsi, l'hypothèse selon laquelle les surfaces ayant une bonne mouillabilité présentent une meilleure adhérence que les surfaces de faible mouillabilité est communément admise.

De manière pratique, on évalue la mouillabilité par la mesure de l'angle de contact θ qu'une goutte de liquide forme à la surface du matériau. La valeur de θ est déterminée par l'équilibre existant entre trois tensions interfaciales : celle entre le liquide et l'air γ_l , celle entre le matériau et l'air γ_s et celle entre le matériau et le liquide γ_{sl} (Figure B-1). Ces grandeurs sont reliées par l'équation de Young-Dupré (éq. B-1). Seule γ_{sl} peut être mesurée directement tandis que γ_s doit être déterminée expérimentalement à partir de mesures d'angle de contact avec différents liquides de γ_l connue. Dans notre cas, seules des mesures d'angle de contact à l'eau ont été réalisées. Une surface présentant un angle de contact à l'eau supérieur à 90° est dite hydrophobe, et le cas échéant hydrophile.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad \text{éq. B-1}$$

¹³ L. H. Sharpe, H. Schonhorn, "Theory gives direction to adhesion work", *Chemical and Engineering News*, vol. 41, n°15, 1963 pp. 67-68. doi:10.1021/cen-v041n015.p067

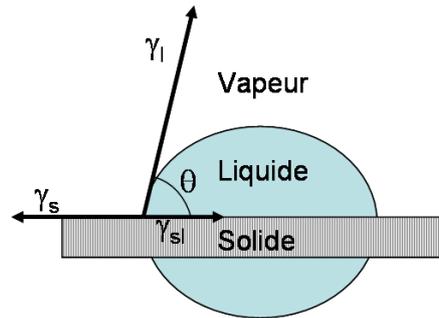


Figure B-1 : grandeurs impliquées dans la mesure d'angle de contact.

B. 2. Mesure de la rugosité de surface par AFM

La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy ou AFM) est une technique permettant d'analyser la topographie de surface d'un échantillon et de mesurer sa rugosité moyenne de surface (Root Mean Square ou RMS) très utilisée pour la caractérisation des polymères. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe, idéalement atomique, fixée à l'extrémité d'un bras de levier, ou « cantilever » et les atomes de la surface d'un matériau : forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques... La déflexion du cantilever en fonction de ces forces d'interaction est suivie grâce à un faisceau laser positionné sur la face supérieure du cantilever (Figure B-2). La position exacte du faisceau laser est déterminée par un système de photodétecteurs. Le déplacement micrométrique (voire nanométrique pour l'axe vertical), de l'échantillon ou de la pointe selon les équipements, est assuré par des éléments piézoélectriques.

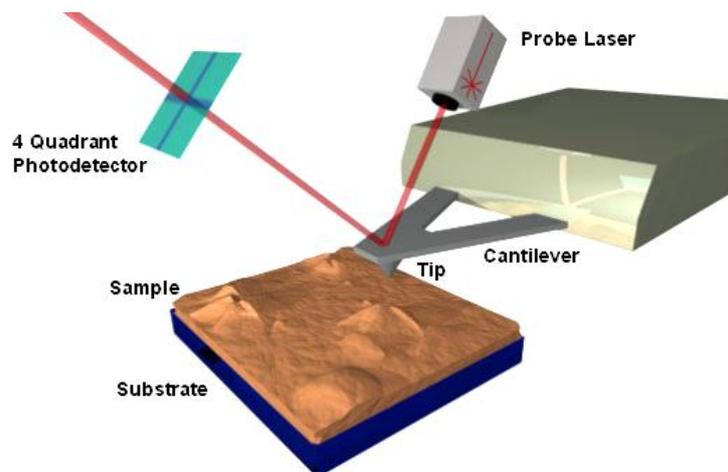


Figure B-2 : principe de la microscopie à force atomique.

B. 3. Analyse de la composition chimique par XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy ou XPS) est une technique d'analyse permettant l'identification des éléments chimiques présents dans les couches atomiques supérieures d'un échantillon, en enregistrant les énergies de liaison des électrons associés à ces atomes. Pour cela, l'échantillon est irradié avec un rayonnement électromagnétique X qui provoque l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique (Figure B-3). A partir de l'énergie cinétique E_c des électrons émis lors de cette irradiation et l'énergie $h\nu$ des photons incidents, il est possible de connaître l'énergie de liaison E_l des niveaux électroniques des couches profondes (éq. B-2).

$$E_l = h\nu - E_c$$

éq. B-2

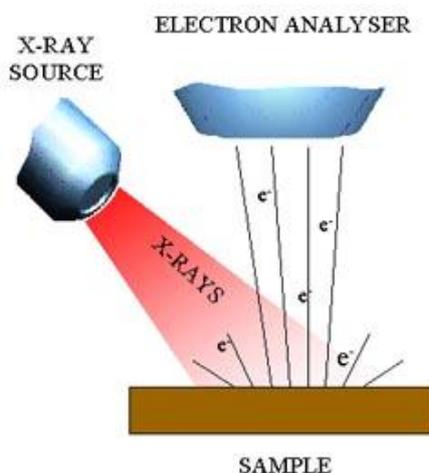


Figure B-3 : principe de la spectrométrie photoélectrique à rayons X.

Dans un premier temps, les atomes présents sont identifiés grâce à une analyse rapide, appelée « survol », réalisée sur une gamme d'énergie très large. Cependant, les énergies de liaison ne dépendent pas seulement de la nature des atomes liés mais aussi du nombre de liaisons avec les différentes espèces chimiques, du fait de l'électronégativité de ces dernières. Aussi, dans un second temps, un spectre haute résolution est réalisé sur les gammes d'énergie d'intérêt, ciblée d'après le survol, afin de déterminer la nature de différentes espèces chimiques présentes.

Annexe C – Méthode simple boucle pour la caractérisation électromagnétique des antennes

Les caractéristiques électromagnétiques des antennes fabriquées (fréquence de résonance f_0 et facteur de qualité Q) sont mesurées sur table par une méthode de caractérisation originale, développée à l'IR4M, utilisant une sonde simple boucle¹⁴.

Le principe de la mesure réalisée est le suivant : par couplage inductif, au travers de l'inductance mutuelle, la sonde simple boucle va exciter l'antenne puis capter le champ magnétique résultant. Afin d'améliorer la sensibilité de la mesure en éliminant la contribution de la sonde, la mesure est réalisée en deux étapes. On effectue tout d'abord une mesure du coefficient de réflexion p , qui est le rapport de la tension réfléchie sur la tension incidente, sans l'antenne. Cette première mesure est ensuite soustraite à une seconde mesure du coefficient de réflexion, réalisée cette fois en présence de l'antenne. En analysant la courbe du coefficient de réflexion compensé ainsi obtenue (Figure II-1), en fonction de la fréquence, on peut extraire les valeurs de la fréquence de résonance f_0 et le facteur de qualité Q de l'antenne.

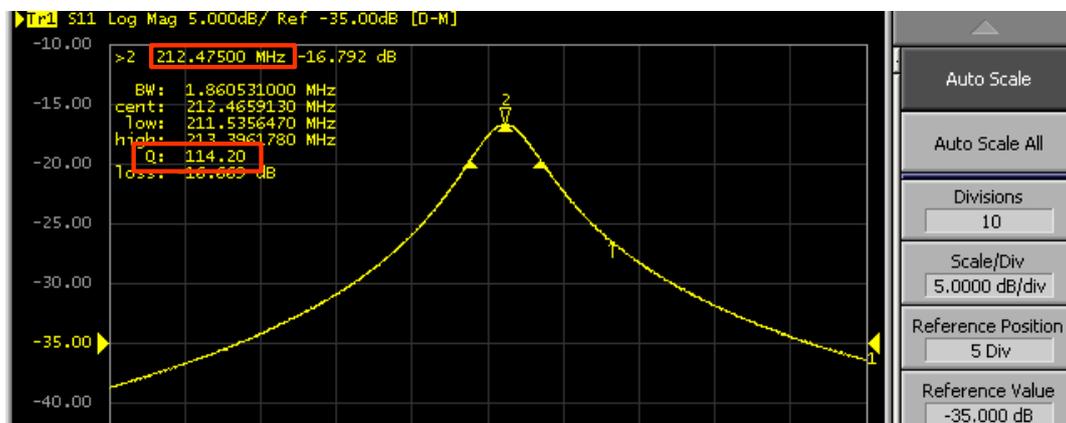
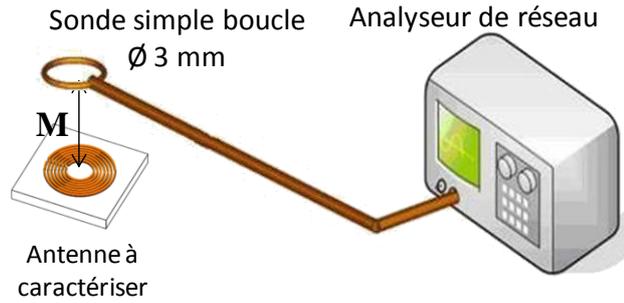


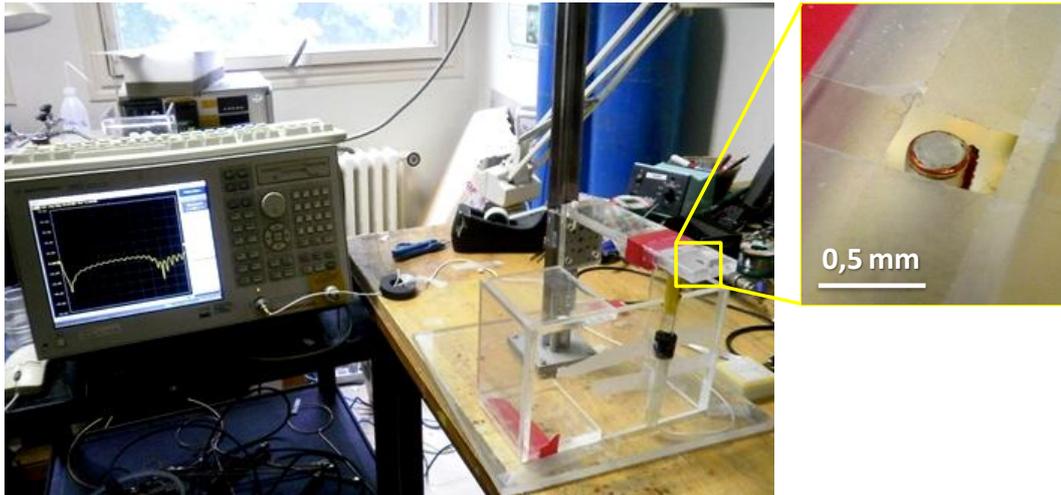
Figure C-1 : coefficient de réflexion en fonction de la fréquence et mesure du facteur de qualité Q .

L'ensemble du banc de mesure est constitué d'un analyseur de réseau E5061A (Agilent), de la sonde simple boucle de diamètre 3 mm et de l'antenne RF à caractériser (Figure C-2).

¹⁴ J.-C. Ginefri, E. Durand, L. Darrasse, "Quick measurement of nuclear magnetic resonance coil sensitivity with a single-loop probe", *Rev. Sci. Instrum.* vol. 70, n°12, **1999**, pp. 4730-4731. doi:10.1063/1.1150142



(a)



(b)

Figure C-2 : (a) schéma et (b) photographie dispositif expérimental de caractérisation radiofréquence d'une antenne avec une sonde simple boucle.

Nous détaillons dans ce qui suit le principe de cette mesure. Soient L_c , C_c et R_c , respectivement l'inductance, la capacité et la résistance équivalentes de l'antenne RF. η est un paramètre qui dépend de la qualité de l'adaptation. L'antenne est adaptée au travers d'un circuit LC. η varie entre 1 et l'infini, et une adaptation parfaite est obtenue pour $\eta = 2$. M est l'inductance mutuelle entre l'antenne et la sonde. L_s , C_s et R_s sont respectivement l'inductance, la capacité et la résistance de la sonde simple boucle. R_g représente la résistance d'entrée de l'analyseur de réseau.

Le coefficient de réflexion dans le plan de référence d'entrée est défini par l'éq. I-1.

$$\rho = \frac{Z_{eq} - Z_g}{Z_{eq} + Z_g} \quad \text{éq. C-1}$$

où Z_{eq} est l'impédance équivalente du circuit vue du plan d'entrée et Z_g est l'impédance d'entrée de l'analyseur de réseaux, purement réelle et égale à R_g la résistance d'entrée.

Lorsque la mesure est effectuée sans antenne, Z_{eq} est égale à Z , l'impédance de la sonde, et le coefficient de réflexion devient :

$$\rho_0 = \frac{Z - Z_g}{Z + Z_g} \quad \text{éq. C-2}$$

Une fois l'antenne à caractériser en place, l'impédance équivalente du circuit peut être exprimée par l'éq. C-3.

$$Z_{eq} = Z + \frac{M^2 \omega^2}{Z_c} \quad \text{éq. C-3}$$

où Z_{eq} est l'impédance de l'antenne RF, ω sa fréquence de résonance angulaire et M l'inductance mutuelle entre l'antenne et la sonde. Dans le cas général, l'impédance de l'antenne RF, Z_c , s'exprime comme suit :

$$Z_c = \eta R_c + j \left(L_c \omega - \frac{1}{C_c \omega} \right) \quad \text{éq. C-4}$$

En substituant Z_{eq} par l'expression donnée dans l'éq. C-3 dans l'éq. I-1, le coefficient de réflexion ρ_c en présence de l'antenne devient :

$$\rho_c = \frac{[(Z - Z_g) Z_c] + M^2 \omega^2}{[(Z + Z_g) Z_c] + M^2 \omega^2} \quad \text{éq. C-5}$$

En soustrayant l'éq. C-2 à l'éq. C-5, cela permet d'extraire le coefficient de réflexion compensé ρ_{comp} , dû à la seule contribution de l'antenne RF (éq. C-6).

$$\rho_{comp} = \frac{[(Z - Z_g) Z_c] + M^2 \omega^2}{[(Z + Z_g) Z_c] + M^2 \omega^2} \quad \text{éq. C-6}$$

On en déduit l'équation suivante :

$$\frac{M^2 \omega^2}{Z_c} = \frac{(Z + Z_g)^2 \cdot \rho_{comp}}{2 Z_g - (Z + Z_g) \rho_{comp}} \quad \text{éq. C-7}$$

Notons B_1 le champ magnétique produit par un courant i circulant dans l'antenne RF. Comme la sonde est petite devant l'antenne à caractériser, nous pouvons faire l'hypothèse que le champ B_1 est homogène sur toute sa surface S . On peut ainsi déterminer la tension induite e dans la sonde par l'antenne, à partir de la loi de Lenz :

$$e = -j S \omega B_1 \quad \text{éq. C-8}$$

Cette tension induite étant égale à $-jM\omega$, on obtient l'éq. C-9.

$$M\omega = \frac{B_1}{I} \omega S \quad \text{éq. C-9}$$

A la pulsation de résonance de l'antenne RF ω_0 , Z_c est purement dissipative et égale à la résistance de l'antenne ηR_c . La puissance dissipée dans l'antenne s'écrit :

$$P = \frac{1}{2} \eta R_c |I|^2 \quad \text{éq. C-10}$$

La combinaison de l'éq. C-7, l'éq. C-9 et l'éq. C-10 conduit à l'expression du champ magnétique créé par unité de puissance :

$$\frac{B_1}{\sqrt{P}} = \frac{(R + R_g)}{S \omega_0} \sqrt{\frac{2\rho_{\text{comp}}}{2R_g - (R + R_g) \rho_{\text{comp}}}} \quad \text{éq. C-11}$$

En utilisant cette formule, la sensibilité de l'antenne RF peut être facilement évaluée à partir de la mesure du coefficient de réflexion compensé. De plus, en utilisant l'éq. C-7, il est possible d'extraire $Z_c(\omega)$. Comme ρ_{comp} varie plus rapidement que M^2 , la fréquence de résonance f_0 et le facteur de qualité Q , peuvent être obtenus à partir de l'analyse de la forme de $Z_c(\omega)$.

Une autre approche de l'éq. C-11 permet d'obtenir le champ magnétique par unité de courant (éq. C-12).

$$\frac{B_1}{I} = \frac{(R + R_g)}{S \omega_0} \sqrt{\frac{\eta R_c \rho_{\text{comp}}}{2R_g - (R + R_g) \rho_{\text{comp}}}} \quad \text{éq. C-12}$$

La résistance propre pondérée par le coefficient d'adaptation, ηR_c , est déduite de la valeur du facteur de qualité.

Les résultats obtenus par cette méthode ont été comparés aux valeurs théoriques du coefficient d'induction. Pour les RMLT, les valeurs théoriques sont obtenues en additionnant le champ créé par un courant unitaire parcourant chacune des spires. L'écart maximum entre la théorie et la méthode simple boucle est inférieur à 2%. L'écart moyen entre la théorie et les mesures est 0,8%.

Annexe D – Equipements utilisés

D. 1. Microfabrication

- *Dépôt de la couche à adhérence contrôlée*

Système de gravure ionique réactive profonde DRIE- ICP STS

- taille maximale des échantillons : 4 pouces (~ 10 cm) ;
- gaz disponibles : SF₆, O₂, C₄F₈ ;
- température de - 20 à + 70°C ;
- Source RF inductive : 1200 W (à 13,56 MHz) ;
- Source RF du porte-échantillon : 300 W (à 13,56 MHz) ;
- refroidissement en face arrière par flux d'hélium ;
- sas d'introduction des échantillons.

- *Pulvérisation cathodique*

Bâti de pulvérisation Denton Explorer 14

- 3 cibles Magnétron : 2 cathodes 75 mm en position confocale, 1 cathode 100 mm pour dépôt en position parallèle ou confocale ;
- taille de substrat maximale : 6 pouces (~ 15 cm) ;
- rotation pendant le dépôt ;
- gaz disponibles : Ar, N₂, O₂ ;
- pulvérisation en mode DC ou RF (13,56 MHz) ;
- polarisation RF du porte substrat ;
- porte substrat thermalisé.

- *Enrésinement*

Tournette semi-automatique Sawatec Spin Coater LSM-250

- taille de substrat maximale : 8 pouces (~ 20 cm) ;
- vitesse de rotation maximale : 5000 tr/min.

Recuit sur plaque chauffante programmable Hot Plate Model 1000-1

- gamme de température de l'ambiante à 250°C.

- *Insolation UV*

Aligneur double face EVG 620 (alignement face avant et face arrière)

- taille de substrat maximale : 6 pouces (~ 15 cm) ;
- taille de masque maximale : 7 pouces (~ 17,5 cm) ;
- longueur d'onde d'exposition 365 nm ;
- modes d'exposition accessibles : proximité, contact doux, contact dur, chambre à vide, contact dur + chambre à vide ;

- module spécifique « Bonding tool » compatible avec l'EVG 501 pour le collage de substrats.

- **Dépôt électrolytique**

Potentiostat/galvanostat Metrohm Autolab PGSTAT302N piloté par le logiciel Nova 1.5

- taille maximale de l'échantillon : 2 pouces (~5 cm) ;
- gamme de potentiel : +/- 10V ;
- courant maximal : +/- 2 A ;
- gamme de courant : de 1 A à 10 nA ;
- précision sur le potentiel : +/- 0.2 % ;
- précision sur le courant : +/- 0.2 % ;
- impédance d'entrée > 1 TΩ ;
- largeur de bande du potentiostat : 1 MHz ;
- interface USB 2.0.

- **Activation de surface**

Système Plasma PICO de Diener Electronic GmbH

- dimensions du système : 550 x 330 x 550 mm (largeur x hauteur x profondeur) ;
- dimensions de la chambre : 150 x 320 mm (diamètre x profondeur) ;
- chambre en acier inox, porte aluminium vitrée avec sécurité ;
- fréquence du générateur : 40 kHz ;
- puissance maximale : 200 W ;
- gaz disponibles : Ar, O₂.

- **Collage de substrats**

Système de collage de substrats EVG 501

- taille maximale des substrats : 4 pouces (~10 cm) ;
- force maximale : 10 000 N ;
- température maximale : 145°C ;
- possibilité de collage sous vide > 10⁻⁵ mbar ;
- uniformité de la température : +/- 1% ;
- uniformité de la pression : +/- 5% ;
- logiciel de contrôle pour l'automatisation des programmes.

D. 2. Caractérisation

- **Observation des échantillons**

Microscope optique Olympus

- caméra CCD ;
- grandissement x 50 à x 1000.

Microscope numérique Keyence VHX-1000

- caméra haute résolution ;
- grandissement x 100 à x 1000 ;
- réglages du contraste et de la luminosité automatiques ;
- mise au point automatique ;
- mesure de profils 2D et 3D.

Microscope électronique à balayage HITACHI 3600N à pression variable

- tension d'accélération : 0,3 à 30 kV ;
- pression de travail : mode vide poussé ou variable (de 0,01 Torr à 2 Torrs)
- résolution : 3 nm à 25 kV et 5 mm (vide poussé/électrons secondaires), 4 nm à 25 kV à 7 mm et 1 Pa (électrons rétrodiffusés) ;
- détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés ;
- caméra IR ;
- grandissement : 5 x à 300 000 x ;
- déplacement : X 150 mm, Y 110 mm, dZ 50 mm, Tilt -15° à 70° ;
- hauteur maximale des échantillons 70 mm.

Microscope électronique à balayage Cold FEG HITACHI SU8000

- tension d'accélération : 0,5 kV à 30 kV ;
- grandissement : 20 x à 2 000 000 x ;
- taille maximale des échantillons : 8 pouces (~20 cm) ;
- résolution : < 1 nm à 30 kV, 1 nm à 15 kV, 1,4 nm à 1 kV ;
- pointe de diamètre 5 nm ;
- lentille de condensation magnétique à 2 niveaux et lentille d'objectif Snorkel ;
- 3 détecteurs d'électrons réfléchis : un situé à l'intérieur de la chambre, un autre au sein de la lentille et le dernier au-dessus de la lentille ;
- détecteur STEM BF-DF pour des images de contraste amélioré à 30 kV sur des lamelles biologiques et hétérostructures de type nanofils semi-conducteurs.

• **Préparation cryogénique des échantillons**

La technique de cryo-transfert permet d'analyser des solutions liquides à température ambiante, ou des échantillons de matériaux très mous comme le PDMS, en les congelant à une température proche de -190°C et en les observant sous vide secondaire, sur une platine froide installée dans la chambre du MEB, après fracture, sublimation et métallisation éventuelle dans la chambre de cryo-préparation.

Dispositif de cryo-transfert Gatan ALTO 2500, intégré au MEB HITACHI SU8000

- station de congélation à l'azote liquide, opérant sous un vide primaire à une température inférieure à 200°C ;
- chambre de cryopréparation sous vide secondaire avec fracture par lame froide et possibilité de métallisation *in situ* ;
- transfert direct dans la chambre du MEB via un support refroidi opérationnel de -150 à +25°C ;
- dispositif anti-contamination refroidi sous flux d'azote à -190°C.

- **Mesures d'épaisseur**

Profilomètre mécanique Dektak 8 (Veeco)

- gamme de mesure : 50 Å à 1 mm ;
- résolution verticale dans les différentes gammes : 1 Å (65 kÅ), 10 Å (655 kÅ), 40 Å (2620 kÅ), 160 Å (1 mm) ;
- longueur de scan maximale : 2 mm ;
- pointe du stilet : 12,5 µm ;
- force appliquée : de 0,03 à 10 mg ;
- diamètre du plateau porte échantillon : 8 pouces (~ 20 cm) ;
- 2 caméras CCD : une placée au dessus et l'autre à un angle de 45°, champ de vue à fort grandissement = 1 mm, à faible grandissement = 8 mm.

- **Mesures d'angle de contact**

Appareil de mesure d'angle de contact Krüss DSA 10 Mk2

- caméra CCD avec zoom réglable ;
- plateforme de déplacement millimétrique en X, Y, Z ;
- dispense automatique d'une goutte de volume contrôlé ;
- 3 liquides disponibles : eau dé-ionisée, diiodométhane, éthylène glycol.

- **Mesures de rugosité et de topographie de surface**

Dispositif de Microscopie à Force Atomique AFM Molecular Imaging (Agilent)

- PicoMaps : platine « grands échantillons » (dimensions latérales jusqu'à 200 mm) ;
- PicoPlus : platine « petits échantillons » avec possibilités environnementales sous vide ;
- scanner large champ (90 mm x 90 mm) avec un déplacement en hauteur maximal de 7 mm avec option close-loop ;
- scanner champ réduit (10 mm x 10 mm) avec un déplacement en hauteur maximal de 2 mm ;
- mode de fonctionnement classique avec pointe en contact permanent ou intermittent (« tapping ») : topographie nanométrique des surfaces, rugosité, mode magnétique (MFM), mode électrostatique (EFM) et mode électrique (Résiscope), spectroscopies locales.

- **Analyse de la composition chimique de l'extrême surface**

Spectromètre XPS PHI 5600-ci (Physical Electronics)

- pression < 5.10⁻⁹ mbar ;
- angle de sortie des photoélectrons : 45° ;
- raie K α (non monochromatisée) de la source de rayons X d'Al (hv = 1486,6 eV) et de Mg (hv = 1253,6 eV) ;
- puissance : 300 W ;
- temps d'analyse : 8 min (3 mesures en survol sur chaque échantillon + 3 mesures haute résolution du C1s avec 15 balayages).

Annexe E – Communications scientifiques

Articles de revue internationale (2)

M. Couty, M. Woytasik, J.-C. Ginefri, A. Rubin, E. Martincic, M. Poirier-Quinot, L. Darrasse, F. Boumezbeur, F. Lethimonnier, M. Tatoulian, E. Dufour Gergam, “Fabrication and packaging of flexible polymeric microantennae for in vivo Magnetic Resonance Imaging”, *Polymers*, vol. 4, n°2, **2012**, pp. 656-673. doi:10.3390/polym4010656

M. Couty, S. Nazeer, C. Jelita, E. Martincic, M. Woytasik, J.-C. Ginefri, L. Darrasse, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, “Fabrication of metallic patterns on PDMS using transfer technology : application to MRI microcoils”, *Micro Nano Letters*, vol. 7, n°6, **2012**, pp. 519-522. doi:10.1049/mnl.2012.0271

Article de revue nationale (1)

M. Couty, J.-C. Ginefri, M. Woytasik, A. Rubin, E. Martincic, M. Poirier-Quinot, L. Darrasse, F. Boumezbeur, F. Lethimonnier, M. Tatoulian, E. Dufour Gergam, “Réalisation de micro-antennes souples implantables pour l’Imagerie médicale par Résonance Magnétique du petit animal à haut champ”, *Instrumentation, Mesure, Métrologie*, vol. 12, n°1-2, **2012**, pp. 9-35. doi:10.3166/I2M.12.1-2.9-35

Conférences internationales (5)

M. Couty, S. Nazeer, T. H. N. Ding, E. Martincic, M. Woytasik, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, “Fabrication of thick copper lines by film transfer method applied to PDMS structural layers”, *23rd Micromechanics and Microsystems Europe Workshop (MME)*, September 9-12 **2012**, Ilmenau, Germany, A08 (4 pp). ISBN:978-3-938843-71-0
[Présentation d’un poster]

M. Couty, S. Nazeer, C. Jelita, E. Martincic, M. Woytasik, J.-C. Ginefri, L. Darrasse, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, “Ultra-flexible micro-antennas on PDMS substrate for MRI applications”, *Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)*, pp. 126-131, April 25-27 avril **2012**, Cannes, France. ISBN: 978-1-4673-0785-7
[Présentation orale]

M. Couty, A. Rubin, M. Woytasik, J.-C. Ginefri, L. Darrasse, F. Boumezbeur, F. Lethimonnier, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, “Implantable wireless microcoils for 7 Tesla Magnetic Resonance Imaging of the Rat Brain: Optimization of the PDMS Packaging”, *IEEE Topical Conference on Biomedical Wireless Technologies, Networks, and Sensing Systems (BioWireless)*, pp. 37-40, January 15-19 **2012**, Santa Clara, California, USA. doi :10.1109/BioWireless.2012.6172728
[Présentation orale et présentation d’un poster primé aux « Student Awards »]

M. Couty, A. Rubin, J.-C. Ginefri, L. Darrasse, M. Woytasik, F. Boumezbeur, F. Lethimonnier, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, “Implantable microcoils for Magnetic Resonance Imaging: Effects of the packaging on its characteristics”, *22nd Micromechanics and Microsystems Europe Workshop (MME)*, June 19-22 **2011**, Toensberg, Norway, B36 (4 pp), ISBN 978-82-7860-224 9.
[Présentation d’un poster]

M. Couty, J.-C. Ginefri, A. Rubin, M. Woytasik, L. Darrasse, F. Boumezbeur, F. Lethimonnier, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, “Implantable microcoils for Magnetic Resonance Imaging”, *6th International Conference on Microtechnologies in Medicine and Biology (MMB)*, T3.P14, pp. 209 210, May 4-6 **2011**, Lucerne, Suisse. ISSN 1947-5160, ISBN 978-0-9743611-6-1
[Présentation d’un poster]

Conférences nationales (2)

M. Couty, E. Dufour-Gergam, M. Tatoulian, “Influence du packaging d’une micro-antenne implantable dédiée à l’Imagerie médicale par Résonance Magnétique (IRM) sur ses caractéristiques”, *14èmes Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro nanoélectronique (JNRDM)*, pp. 225-229, 23-25 Mai **2011**, Paris (ENS Cachan), France. ISSN 1774-0290
[Présentation orale]

M. Couty, E. Dufour-Gergam, M. Tatoulian, “Etude du procédé de fabrication sur support souple de micro-antennes implantables pour l’Imagerie médicale par Résonance Magnétique”, *13èmes Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro nanoélectronique (JNRDM)*, p. 54, 7-9 Juin **2010**, Montpellier, France.
[Présentation d’un poster]

Autres (3)

M. Couty, E. Dufour-Gergam, M. Tatoulian, “Influence du packaging d’une micro-antenne dédiée à l’Imagerie médicale par Résonance Magnétique (IRM) sur ses caractéristiques”, *L’aCTU de la Centrale de Technologie Universitaire IEF-MINERVE*, n°12, mars **2012**, pp. 1-5.

“Microsystèmes pour le Médical”, *Groupe de Recherche en Micro nanosystèmes et Micro nanofluidique (GdR MNS-MNF)*, 14-15 Décembre **2011**, Marseille, France.
[Présentation d’un poster]

M. Couty, J.-C. Ginefri, A. Rubin, M. Woytasik, L. Darrasse, F. Lethimonnier, M. Tatoulian, E. Dufour-Gergam, “Implantable Microcoils for Magnetic Resonance Imaging”, *Nano Micro Systems (NAMIS) International Autumn School*, October 16-23 **2010**, Tokyo, Japan.
[Présentation d’un poster]

Liste des figures

Figure I-1 : population de moments μ_i (a) orientés aléatoirement , puis (b) alignés en présence du champ B_0 et résultant en une aimantation macroscopique M_0	11
Figure I-2 : basculement de l'aimantation macroscopique M selon le champ effectif B_{eff} avec un angle θ (excitation).	11
Figure I-3 : retour de l'aimantation macroscopique à sa position d'équilibre thermodynamique (relaxation).	12
Figure I-4 : principe de détection du signal RMN.	12
Figure I-5 : signal de précession libre (free induction decay).	13
Figure I-6 : pertes dominantes en fonction de la température, de la taille de l'antenne et de la fréquence de travail.	20
Figure I-7 : gain en sensibilité S_{RF} en fonction de la taille de l'antenne normalisée.	21
Figure I-8 : rôles des différents partenaires au sein de la collaboration.	22
Figure I-9 : positionnement par rapport à l'échantillon et champ de vue (en pointillés violets) (a) d'une antenne de surface et (b) d'une antenne implantée.	25
Figure I-10 : microsolenóide positionné autour (a) d'un microcanal et (b) d'un capillaire (\varnothing 1,5 mm) au sein d'un μ TAS.	31
Figure I-11 : sonde implantable de type solénoïde pour la spectroscopie RMN	31
Figure I-12 : (a) solénoïdes de phases opposées et (b) antenne de type microsolenóide implantables pour l'IRM intravasculaire.	32
Figure I-13 : fabrication d'un microsolenóide par enroulement automatique.	33
Figure I-14 : microsolenóides réalisés par les technologies de microfabrication : (a) impression par microcontact, (b) micromoulage sur PEEK®, (c) gravure par faisceau d'ions, (d) déformation mécanique, (e) lithographie laser sur verre et (f) sur polyimide	34
Figure I-15 : micro-antennes planaires réalisées (a) sur SiO_2 , (b) sur AsGa, (c) sur verre, (d) sur SU-8 et (e) sur polyimide.	35
Figure I-16 : positionnement par rapport au microcanal au sein du μ TAS, (a) pour une antenne planaire et (b) pour une antenne d'Helmholtz.	36
Figure I-17 : antennes aiguilles implantables sur silicium oxydé	37
Figure I-18 : circuit imprimé positionné à l'autre extrémité de la tige et connecté à l'antenne.	37
Figure I-19 : antennes IRM conventionnelles implantables constituée d'un enroulement en cuivre et de capacités rapportées. Les capacités discrètes sont indiquées par les flèches noires en (b).	38
Figure I-20 : dispositifs de couplage inductif constitués d'une antenne implantable et (a) d'une boucle externe placée en surface ou (b) d'une antenne volumique.	38

Figure I-21 : antennes monolithiques avec capacités intégrées sur polyimide pour l'IRM intravasculaire	41
Figure I-22 : antennes monolithiques basées sur les lignes de transmissions (a) géométrie double face avec capacités intégrées, (b) résonateur à lignes de transmission simple tour double face, (c) résonateur multi-tour double face à lignes de transmission, (d) design simple face avec capacités interdigitées ..	42
Figure I-23 : RMLT réalisés sur (a) saphir, (b) polyimide Kapton® et (c) PEEK®	42
Figure I-24 : Résonateur Multi-tours à Lignes de Transmission.	45
Figure I-25 : formules chimiques (a) du FEP Téflon® et (b) du PDMS.	47
Figure II-1 : paramètres géométriques du RMLT et caractéristiques du substrat diélectrique.	58
Figure II-2 : étapes du procédé de micromoulage.....	59
Figure II-3 : principe de la pulvérisation cathodique.....	61
Figure II-4 : étapes de réalisation du moule par lithographie.	62
Figure II-5 : principe du dépôt électrolytique de cuivre.	64
Figure II-6 : délamination des pistes de cuivre réalisées sur FEP Téflon® sans prétraitement.....	66
Figure II-7 : (a) photographie et (b) schéma du réacteur plasma à basse pression utilisé.	70
Figure II-8 : angle de contact à l'eau à la surface de films de FEP Téflon® (a) non traité et (b) traité par plasma N ₂ /H ₂ pendant 5 s.....	71
Figure II-9 : évolution de l'angle de contact à l'eau et de la force d'arrachement à l'interface métal/FEP Téflon® en fonction du temps de traitement N ₂ /H ₂	71
Figure II-10 : (a) photographie et (b) schéma système de pull-test utilisé pour les mesures d'adhérence.	73
Figure II-11 : courbe d'acquisition obtenue à l'aide du système de pull-test.	73
Figure II-12 : évolution de la force d'arrachement à l'interface métal/FEP Téflon® en fonction du temps de traitement N ₂ /H ₂ , comparée à l'évolution de l'angle de contact à l'eau.	74
Figure II-13 : topographie et rugosité de surface de films de FEP Téflon® (a) non traité et (b) traité par plasma N ₂ /H ₂ pendant 5 s.....	75
Figure II-14 : spectres de survol XPS de films de FEP Téflon® non traité et traité par plasma N ₂ /H ₂ 5 s.	77
Figure II-15 : spectres XPS haute résolution C1s de films de FEP Téflon®.....	79
Figure II-16 : antennes réalisées sur substrat de FEP Téflon® traité par plasma	81
Figure II-17 : comparaison entre les fréquences expérimentales et les fréquences théoriques des antennes sur FEP Téflon®.	82
Figure II-18 : angle de contact à l'eau à la surface du Kapton® (a) non traité et (b) traité par plasma O ₂	83
Figure II-19 : évolution de l'angle de contact à l'eau de films de Kapton® traités 90 s et non traités, stockés dans différents milieux.	84

Figure II-20 : mécanismes de vieillissement des modifications de surface induites par plasma.	85
Figure II-21 : évolution de l'angle de contact à l'eau de films de FEP Téflon® traités et non traités, stockés dans différents milieux.	86
Figure II-22 : orientation des fonctions polaires greffées à la surface lors du vieillissement.....	87
Figure II-23 : évolution de l'angle de contact à l'eau de films de PTFE traités par plasma CO ₂ stockés dans l'air et/ou l'eau	88
Figure II-24 : forces d'arrachement à l'interface métal/Kapton® pour différents temps de vieillissement sous vide, dans l'air et l'eau.	90
Figure II-25 : rupture cohésive du Kapton® lors du pull-test d'un film métallisé immédiatement après traitement.....	90
Figure II-26 : forces d'arrachement à l'interface métal/FEP Téflon® pour différents temps de vieillissement sous vide, dans l'air et l'eau.	91
Figure II-27 : corrélation entre la mouillabilité et l'adhérence à la surface.....	94
Figure III-1 : couches minces de (a) TiO ₂ déposée par pulvérisation cathodique	103
Figure III-2 : couches minces d'or déposées par évaporation sur PDMS avec	104
Figure III-3 : motifs d'or déposés par évaporation sur un film de PDMS contraint.....	105
Figure III-4 : film de PDMS ondulé recouvert d'une couche d'or continue, obtenue par métallisation sous contrainte.....	105
Figure III-5 : dépôts métalliques à l'intérieur de microcanaux PDMS par solidification d'une solution métallique	106
Figure III-6 : traitement du PDMS avec le MPT pour créer une SAM hydrophile.	107
Figure III-7 : composites élaborés à partir de PDMS et (a) de nanoparticules métalliques synthétisées <i>in situ</i> , et (b) de nanotubes de carbones.....	108
Figure III-8 : procédé d'impression par microcontact utilisant un composite CNT/PDMS comme encre	109
Figure III-9 : tampon en PDMS recouvert d'encre conductrice à base d'argent	110
Figure III-10 : procédé de fabrication d'un capteur tactile en PDMS, utilisant une couche sacrificielle de résine photosensible LOR.....	111
Figure III-11 : capteur tactile en PDMS réalisé par Lee <i>et al.</i> par transfert de motifs avec une couche sacrificielle de résine photosensible LOR.	112
Figure III-12 : composants CMOS transférés sur PDMS grâce à une couche sacrificielle de PMMA	112
Figure III-13 : antennes ultra-flexibles sur PDMS réalisées grâce à une couche sacrificielle métallique (a) d'aluminium et (b) d'alliage titane/tungstène.	113
Figure III-14 : pistes métalliques en forme de méandres, réalisées sur PDMS, pour les connectiques en électronique flexible (barre d'échelle 400 μm)	113

Figure III-15 : motifs transférés sur PDMS avec deux types de SAMs.....	114
Figure III-16 : exemples de structures transférées à l'IEF (a) capot, (b) jauge Pirani, (c) lentille de Fresnel et (d) empilement de micropoutres en nickel sur silicium ; motifs carrés en nickel (e) sur verre et (f) sur Kapton®.	116
Figure III-17 : étapes du procédé de transfert de motifs sur PDMS.....	117
Figure III-18 : épaisseur de PDMS obtenue après recuit en fonction de la vitesse de rotation.	122
Figure III-19 : équipement de lithographie double face EVG 620.	123
Figure III-20 : équipement de soudure de substrat EVG 501 et accessoire spécifique « bonding tool ».	124
Figure III-21 : (a) oxydation d'une surface de PDMS par plasma d'oxygène, générant des fonctions silanols et (b) condensation de ces fonctions pour former des liaisons covalentes à l'interface PDMS/PDMS.....	126
Figure III-22 : collage chimique de deux surfaces PDMS par dépôt de couches minces polymères puis condensation de leurs fonctions aldéhydes et amines secondaires.	127
Figure III-23 : forces d'adhérence obtenues par différentes techniques de collage PDMS/PDMS... ..	129
Figure III-24 : évolution de l'angle de contact à l'eau sur la surface de PDMS activée, en fonction du temps de vieillissement.	131
Figure III-25 : décalage des pistes dû au glissement à l'interface pendant le déplacement des substrats de l'EVG 620 vers l'EVG 501, pour des antennes de géométrie (a) A et (b) B.....	133
Figure III-26 : bon alignement des pistes obtenu avec une couche adhésive de PDMS recuit en étuve sans poids.	134
Figure III-27 : étapes détaillées de la libération des motifs des faces supérieure et inférieure.	135
Figure III-28 : pelage du film PDMS comportant les motifs transférés.	135
Figure III-29 : micro-antennes de diamètre (a) 4 mm et (b) 5 à 6 mm transférées sur PDMS.....	136
Figure III-30 : fréquences de résonance expérimentales vs. fréquences théoriques pour les antennes transférées sur PDMS.....	137
Figure III-31 : micro-antenne sur PDMS courbée par fixation sur un cylindre.....	139
Figure III-32 : variation de f_0 et Q en fonction du rayon de courbure de l'antenne.	139
Figure III-33 : (a) rupture et (b) décollement des pistes observés lors d'une courbure extrême de la micro-antenne sur PDMS (rayon < 2 mm).	141
Figure IV-1 : angle de contact à l'eau à la surface de films de FEP Téflon®	148
Figure IV-2 : topographie et rugosité de surface de films de FEP Téflon®	149
Figure IV-3 : spectres XPS haute résolution C1s de films de FEP Téflon®	150
Figure IV-4 : vue en coupe au MEB du dépôt de PDMS sur des antennes de géométrie (a) B et (b) A.	153

Figure IV-5 : (a) méthode de préparation des feuillets PDMS et mesures au profilomètre mécanique de leur épaisseur (b) au bord et (c) au centre.....	155
Figure IV-6 : augmentation progressive de l'épaisseur du revêtement par collage de feuillets PDMS.	156
Figure IV-7 : caractérisation des antennes à différentes étapes du revêtement PDMS.....	157
Figure IV-8 : évolution de f_0 à vide avec l'épaisseur de PDMS pour des antennes de différents diamètres de géométries A et B.....	158
Figure IV-9 : évolution du rapport $\Delta f_0/\Delta f_{0\max}$ dans l'air avec l'épaisseur de PDMS pour les deux types de géométrie.	158
Figure IV-10 : variation de f_0 avec l'épaisseur de revêtement PDMS, à vide et en charge, pour une antenne IRM conventionnelle.....	160
Figure IV-11 : variation de Q à vide avec l'épaisseur de PDMS pour des antennes de différents diamètres de géométries A et B	161
Figure IV-12 : variation de Q avec l'épaisseur de revêtement PDMS, à vide et en charge, pour une antenne IRM conventionnelle.....	161
Figure IV-13 : variation de f_0 et Q à vide et en charge avec l'épaisseur de PDMS pour une antenne de géométrie A.	162
Figure IV-14 : courbes de réponse en fréquence simulées à partir des caractéristiques R, L et C mesurées dans différents milieux pour une antenne monolithique.....	163
Figure IV-15 : diminution de f_0 induite par des épaisseurs de PDMS de 30 et 400 μm pour les deux géométries en fonction de la gamme de fréquence.....	165
Figure IV-16 : formule chimique du parylène C.....	167
Figure IV-17 : évolution de f_0 , normalisée par rapport à sa valeur initiale, en fonction du temps de conditionnement pour des antennes possédant différents types de revêtement diélectrique.....	167
Figure IV-18 : position de l'antenne et de B_0 dans le repère xyz.....	170
Figure IV-19 : contribution des couches élémentaires d'épaisseur infinitésimale selon leur position en y, au signal détecté par l'antenne.	173
Figure IV-20 : différence de potentiel créée au sein de l'antenne lors de la réception du signal de l'eau, sans tenir compte des pertes induites.....	174
Figure IV-21 : signal (normalisé) détecté par l'antenne en prenant en compte les pertes induites....	175
Figure V-1 : scanner IRM 7 T PharmaScan®.....	180
Figure V-2 : circuits électriques équivalents de la boucle externe et de l'antenne implantée, couplés au travers de l'inductance mutuelle M.	180
Figure V-3 : positionnement de l'antenne et de la boucle de couplage par rapport au cerveau du rat,	180
Figure V-4 : montage expérimental pour l'imagerie du fantôme,.....	182

Figure V-5 : variation du coefficient de réflexion s_{11} en fonction de la fréquence pour l'IRM du fantôme (pointillés) et <i>in vivo</i> (trait plein).....	182
Figure V-6 : image du fantôme d'agarose acquise avec la micro-antenne #1, d'après [GIN 12].	183
Figure V-7 : image du fantôme d'agarose acquise avec une antenne commerciale Bruker®,.....	184
Figure V-8 : intensité du signal (en unités arbitraires) mesuré dans la ROI sur la Figure V-6 (pointillés) et sur la Figure V-7 (trait plein). Les flèches jaunes correspondent aux pics de la boucle de couplage	185
Figure V-9 : image du fantôme d'agarose acquise avec la micro-antenne #2.....	185
Figure V-10 : introduction du rat placé dans le berceau dans l'aimant Pharmascan®.....	186
Figure V-11 : image du cerveau du rat acquise <i>in vivo</i> en 3 min à 7 T avec la micro-antenne #1.....	187
Figure V-12 : intensité (en unités arbitraires) du signal mesurée dans la ROI2 sur la Figure V-11. .	188
Figure V-13 : image du cerveau du rat acquise <i>in vivo</i> avec une antenne commerciale Bruker®....	188
Figure V-14 : image du cerveau du rat acquise <i>in vivo</i> en 40 min à 7 T avec la micro-antenne #2...	189
Figure V-15 : spectre RMN du cerveau du rat acquis <i>in vivo</i> à partir de la micro-antenne #2 implantée.	193
Figure V-16 : dispositif expérimental pour la détermination des propriétés diélectriques d'un milieu.	194
Figure V-17 : circuit électrique équivalent du couplage entre la sonde RF et le capteur.	195
Figure V-18 : diagramme de Nyquist de l'impédance $Z_{mes}-Z_p$ du capteur bracelet seul (en bleu) et en présence du fantôme (en noir).	196
Figure V-19 : variation de R_i en fonction de la permittivité ϵ du gel d'agarose pour différentes valeurs de conductivité σ	196
Figure V-20 : principe du test ELISA avec des nanoparticules magnétiques.	198
Figure V-21 : tri des NP fonctionnalisées (en vert) vs. celles non fonctionnalisées (en noir) grâce au champ magnétique d'une microbobine (a) par piégeage ou (b) par déplacement sélectif.	199
Figure V-22 : microbobines transférées sur PDMS (ép. 2 mm).	200
Figure V-23 : principe de mesure du microcapteur de pression capacitif.	201
Figure V-24 : gants et outils chirurgicaux dotés de capteurs d'effort intégrés.....	202
Figure V-25 : microcapteur de pression capacitif tout PDMS réalisé grâce au procédé de transfert développé, (a) vue générale et (b) détails des motifs.	202
Figure V-26 : microcapteur de pression hybride PDMS/verre.....	203
Figure A-1 : formules chimiques de différents polymères fluorocarbonés.	215
Figure A-2 : cycle catalytique de la réaction d'hydrosilylation impliquée dans la synthèse du PDMS.	217
Figure A-3 : propriétés diélectriques du PDMS dans la gamme du GHz.....	218
Figure A-4 : synthèse des polyimides PMDA-ODA par polycondensation.....	219

Figure A-5 : évolution (a) de la permittivité (ϵ_r) et (b) du facteur de dissipation ($\tan \delta$) des films de Kapton® HN de 125 μm avec la fréquence à 25°C (courbe A) et 100°C (courbe B).....	220
Figure A-6 : formules chimiques des différents types de parylène.	221
Figure A-7 : procédé Gorham pour le dépôt de films minces de parylène par CVD	222
Figure A-8 : mécanismes de polymérisation spontanée des p-xylylènes.	223
Figure A-9 : variation, avec la fréquence, (a) de la partie réelle et (b) de la partie imaginaire de la permittivité complexe pour des températures allant (a) de -180 à 140 °C et (b) de 20 à 140°C	223
Figure B-1 : grandeurs impliquées dans la mesure d'angle de contact.	225
Figure B-2 : principe de la microscopie à force atomique.	225
Figure B-3 : principe de la spectrométrie photoélectrique à rayons X.	226
Figure C-1 : coefficient de réflexion en fonction de la fréquence et mesure du facteur de qualité Q.	227
Figure C-2 : (a) schéma et (b) photographie dispositif expérimental de caractérisation radiofréquence d'une antenne avec une sonde simple boucle.	228

Liste des tableaux

Tableau I-1 : lois d'échelles en a et ω_0 pour un échantillon conducteur ($R_i \gg R_a$).	21
Tableau I-2 : synthèse des différents types d'antennes miniatures, de leurs avantages et inconvénients.	27
Tableau I-3 : comparaison des différentes caractéristiques et performances IRM d'antennes miniatures rapportées dans la littérature.	28
Tableau I-4 : solutions proposées en adéquation avec les limitations des antennes miniatures.	43
Tableau I-5 : caractéristiques diélectriques des substrats polymères utilisés pour la réalisation d'antennes miniatures dans la littérature.	47
Tableau II-1 : paramètres géométriques des RMLT définis pour un film de FEP Téflon® de 125 μm	58
Tableau II-2 : paramètres de dépôt de la bicouche titane/cuivre par pulvérisation cathodique.	61
Tableau II-3 : paramètres du traitement plasma pour améliorer la mouillabilité du moule avant dépôt électrolytique.	65
Tableau II-4 : revue de la littérature des gaz utilisés pour le traitement plasma de polymères fluorés en vue d'améliorer l'adhérence à leur surface.	68
Tableau II-5 : paramètres du traitement plasma N_2/H_2 mis en œuvre sur FEP Téflon®.	69
Tableau II-6 : composition atomique de l'extrême surface et angle de contact à l'eau des films de FEP Téflon® soumis à différents temps de traitement.	77
Tableau II-7 : espèces chimiques présentes à l'extrême surface des films de FEP Téflon® traités N_2/H_2 d'après l'analyse des spectres haute résolution C1s.	78
Tableau II-8 : effets d'un traitement plasma N_2/H_2 d'une durée de 5 s sur les propriétés physico-chimiques de la surface du FEP Téflon®.	80
Tableau II-9 : paramètres pour le prétraitement du Kapton® avant métallisation.	83
Tableau II-10 : conditions optimales de stockage des films polymères traités par plasma, d'après les mesures d'adhérence.	92
Tableau II-11 : légende de la Figure II-27.	94
Tableau III-1 : avantages et inconvénients des différentes techniques présentées dans la littérature pour la réalisation de motifs conducteurs sur PDMS	102
Tableau III-2 : coefficient d'expansion thermique du PDMS comparé à ceux d'autres matériaux. .	104
Tableau III-3 : paramètres de dépôt de la couche fluorocarbonée C_xF_y	118
Tableau III-4 : informations fournies par la caractérisation physico-chimique de la couche C_xF_y . ..	119
Tableau III-5 : avantages et inconvénients des différentes techniques de collage PDMS/PDMS présentées dans la littérature.	125

Tableau III-6 : paramètres du traitement plasma O ₂ utilisé pour l'activation de surface en vue du collage irréversible PDMS/PDMS.	130
Tableau III-7 : variations relatives de la fréquence avec le dépôt de 20 µm de PDMS dans les différentes gammes, en fonction de la géométrie.	138
Tableau IV-1 : paramètres du traitement plasma He/O ₂ mis en œuvre pour améliorer l'adhérence du revêtement PDMS sur l'antenne.	148
Tableau IV-2 : composition atomique de l'extrême surface et angle de contact à l'eau de films de FEP Téflon® non traité et traité par plasma He/O ₂	149
Tableau IV-3 : espèces présentes à l'extrême surface de films de FEP Téflon® non traité et traité par plasma He/O ₂ d'après l'analyse des spectres haute résolution C1s.	149
Tableau IV-4 : effets du traitement plasma He/O ₂ sur les propriétés physico-chimiques de la surface du FEP Téflon®.	151
Tableau IV-5 : diminution relative de f ₀ induite par 800 µm de PDMS pour des antennes des deux géométries à vide et en charge, pour la gamme de fréquence 500-600 MHz.	166
Tableau IV-6 : valeurs initiales et variations de f ₀ et Q pour des antennes possédant différentes épaisseurs de revêtement, conditionnées dans la solution saline.	167
Tableau IV-7 : valeurs optimales de l'angle de bascule en fonction de l'épaisseur du revêtement. ...	175
Tableau V-1 : caractéristiques des micro-antennes implantées et performances réalisées en IRM. ..	191
Tableau A-1 : propriétés des films de Kapton® de type HN.	219

“Etude du procédé de réalisation de micro-antennes souples implantables pour l’Imagerie médicale par Résonance Magnétique”

Résumé : L’Imagerie médicale par Résonance Magnétique (IRM) constitue un outil puissant pour le diagnostic et le suivi de pathologies dans le cadre des modèles développés sur petit animal en neurosciences. Cette application requiert une haute résolution spatiale et un Rapport Signal à Bruit (RSB) élevé, rendus possibles par l’utilisation d’un haut champ magnétique (7 T) et d’une antenne miniature à forte sensibilité, implantée à proximité de la zone d’intérêt. Le design monolithique de l’antenne, appelé Résonateur Multi-tours à Lignes de Transmission (RMLT), permet la miniaturisation en dessous du centimètre et sa réalisation par les technologies de microfabrication en salle blanche. Afin de réduire l’aspect invasif de l’implantation, l’antenne a été réalisée sur support souple : FEP Téflon® ou PDMS. Pour résoudre les problèmes d’adhérence liés à ces matériaux polymères, des traitements plasmas spécifiques ont été mis en œuvre pour le FEP Téflon® tandis qu’un procédé de transfert de motifs dédié au PDMS a été élaboré. Outre la fiabilité mécanique, l’épaisseur du revêtement PDMS assurant la biocompatibilité de l’antenne a été optimisée pour limiter le couplage diélectrique avec les tissus et ainsi conserver des caractéristiques électromagnétiques appropriées à l’IRM à 7 T lorsque l’antenne est implantée. L’ensemble de ces travaux a permis la réalisation des premières images du cerveau du rat acquises *in vivo* avec une micro-antenne souple implantée. Ces images ont démontré un RSB amélioré d’un facteur 5, comparées à celles acquises avec une antenne commerciale quadrature. D’autres applications et perspectives dans le domaine biomédical sont ouvertes par ces travaux : capteurs pour la détermination des propriétés diélectriques des tissus, microbobines et des capteurs de pression intégrés dans les canaux microfluidiques, etc.

Mots-clés : antennes miniatures, IRM, implantable, traitement plasma, PDMS, transfert.

“Study on the fabrication process of soft implantable microcoils for medical Magnetic Resonance Imaging”

Abstract: Magnetic Resonance Imaging (MRI) is a powerful tool for the diagnosis and the monitoring of diseases in the frame of research models developed on small animal in neurosciences. This application requires a high spatial resolution and a high Signal to Noise Ratio (SNR) obtained using a high magnetic field (7 T) and a highly sensitive miniaturized coil, implanted near the interest area. The coil monolithic design, called Multi-turn Transmission Lines Resonator (MTLR), allows the miniaturization below the centimeter scale and the clean-room technology. To reduce the invasive aspect of implantation, the coil was fabricated on a flexible substrate: FEP Teflon® or PDMS. To overcome adhesion issues related to these polymers, specific plasma treatments were applied to FEP Teflon® while a transfer process dedicated to PDMS was developed. Besides mechanical reliability, the thickness of the PDMS coating ensuring the coil biocompatibility, was optimized to limit the dielectric coupling with tissues and thus to keep suitable electromagnetic characteristics for 7 T MRI when the coil is implanted. This work allowed the achievement of the first images of the rat brain acquired *in vivo* using an implanted soft coil. These images have shown a 5-fold enhanced SNR compared with the ones acquired using a commercial quadrature coil. Other applications in the biomedical field are open by this work : sensors for the dielectric characterization of tissues, integrated microcoils and pressure sensors in microfluidic channels, etc.

Keywords: microcoils, MRI, implantable, plasma treatment, PDMS, transfer.