

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

ENERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

THÈSE présentée par :

Ayoub RAHALI

soutenue le : 21 Mai 2026

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/Spécialité : **Energétique. Génie des procédés**

**Contrôle de la mouillabilité de la surface dans
la micro fluidique par intégration de silicium
noir (BSi)**

THÈSE DIRIGÉE PAR :

Thomas TILLOCHER
Arnaud STOLZ

Professeur des universités, Université d'Orléans (GREMI)
Maître de conférences, Université d'Orléans (GREMI)

RAPPORTEURS :

Thérèse LEBLOIS
François BOULARD

Professeure des universités, Université Marie et Louis Pasteur
Directeur de recherche, CEA-LETI, Centre de Grenoble

JURY :

Cécile GOURGON

Directrice de recherche, CNRS Délégation Alpes (LTM)

Thérèse LEBLOIS

Professeure des universités, Université Marie et Louis Pasteur (FEMTO-ST)

François BOULARD

Directeur de recherche, CEA-LETI Centre de Grenoble

Sophie ROMAN

Maîtresse de conférences, Université d'Orléans (ISTO)

Thomas TILLOCHER

Professeur des universités, Université d'Orléans (GREMI)

Arnaud STOLZ

Maître de Conférences, Université d'Orléans (GREMI)

Présidente du jury

Rapporteuse

Rapporteur

Examinatrice

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Contrôle de la mouillabilité de la surface dans la micro fluidique par intégration de silicium noir

Résumé :

La microfluidique, fondée sur la manipulation de fluides à l'échelle micrométrique, s'est imposée comme un outil stratégique pour les applications en géosciences, notamment pour l'étude des écoulements multiphasiques en milieux poreux. Cependant, le succès de ces dispositifs repose sur la maîtrise d'une propriété de surface déterminante : la mouillabilité. Pour les applications en géosciences, cette problématique est particulièrement critique, car les systèmes poreux naturels présentent des hétérogénéités de surface qui régissent les phénomènes de déplacement et de piégeage de fluides. L'un des principaux défis consiste donc à contrôler la mouillabilité au niveau des surfaces et le long des parois internes des puces microfluidiques, afin de reproduire fidèlement ces hétérogénéités structurales. C'est dans ce contexte que le silicium noir (BSi), matériau micro-nanostructuré par gravure plasma, émerge comme solution novatrice. Dans ce travail, nous présentons une nouvelle approche sur la formation de BSi sur la surface et les parois verticales du canal microfluidique à l'aide d'un procédé de gravure cryogénique, une caractéristique jusqu'alors non explorée qui rapproche considérablement les dispositifs micro fluidiques de la complexité des roches réelles. Cette méthode crée des surfaces très rugueuses avec la possibilité d'ajuster la mouillabilité et qui ouvre également de nouvelles perspectives pour approfondir la compréhension à l'échelle des pores des écoulements multiphasiques, des transferts de masse et de la dynamique de piégeage pour l'étude des processus de la séquestration et le stockage du CO₂ dans les souterrains.

Mots-clés : Plasma, Cryogravure, Microstructuration, Microfluidique, Mouillabilité

Control of surface wettability in microfluidics by integrating Black Silicon (BSi)

Abstract :

Microfluidics, based on the manipulation of fluids at the micrometer scale, has established itself as a strategic tool for geoscience applications, particularly for the study of multiphase flows in porous media. However, the performance of these devices critically depends on mastering a key surface property : wettability. In geoscience applications, this aspect is especially important since natural porous systems exhibit surface heterogeneities that govern fluid displacement and trapping phenomena. One of the main challenges is therefore to control wettability at both the surface level and along the internal walls of microfluidic chips, in order to faithfully reproduce these structural heterogeneities. In this context, black silicon (BSi), a micro-nanostructured material produced by plasma cryoetching, emerges as an innovative solution. In this work, we present a novel approach for forming BSi on both the surface and the vertical sidewalls of microfluidic channels using a cryogenic etching process an unexplored feature that brings microfluidic devices much closer to the complexity of natural rocks. This method produces highly rough surfaces with tunable wettability, thereby opening new perspectives for investigating multiphase flow dynamics, mass transfer, and trapping mechanisms at the pore scale, as well as for advancing studies related to subsurface CO₂ sequestration and storage processes.

Keywords : Plasma, Cryoetching, Microstructuring, Microfluidics, Wettability

*“A côté de la difficulté est, certes, une facilité (6)
Quand tu te libères, donc, lève-toi (7),
et à ton Seigneur aspire (8).”*

Sourate || Ash-Sharh

*À la mémoire de mon père, Abdel-Ylah,
et de ma grand-mère, Halima.*

*À mon père,
premier modèle de ma vie, qui a su éveiller en moi la passion et l'amour
de tant de belles choses.*

*À ma mère,
dont les sacrifices, la force et l'amour ont guidé chacun de mes pas vers
l'accomplissement de mes ambitions.*

*À mon petit frère,
pour sa présence précieuse et son soutien indéfectible.*

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire Groupe de Recherches sur l'Énergie des Milieux Ionisés (GREMI), en collaboration avec l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO). Au terme de ces trois années de doctorat, je tiens à remercier l'Université d'Orléans pour son soutien via une bourse de thèse, le réseau français Renatech+ pour la mise à disposition des installations de salle blanche, ainsi que le programme CERTeM 2020, avec le soutien financier du Conseil régional Centre-Val de Loire (CERTeM 2020) et de l'Union européenne au titre du Fonds européen de développement régional (FEDER 2017). Ces travaux de recherche ont également été partiellement financés par l'Agence nationale de la recherche (ANR) dans le cadre du LabEx VOLTAIRE. La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes, que je tiens à remercier sincèrement.

Tout d'abord, j'adresse toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Thomas Tillocher (GREMI), ainsi qu'à mes encadrants, Rémi Dussart (GREMI) et Arnaud Stolz (GREMI), pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ce parcours. Thomas, je te suis profondément reconnaissant. Ta passion pour la recherche et ton dévouement sans faille m'ont guidé tout au long de ce travail. Tu m'as poussé à repousser mes limites, à explorer de nouvelles voies et à relever les défis avec courage, toujours avec disponibilité et à l'écoute. Rémi, un grand merci pour tes encouragements tout au long de ces trois années de thèse. Merci pour tes conseils précieux, ton soutien dans les moments clés, tes nombreuses idées qui ont enrichi mon travail, ainsi que pour ton dynamisme et ta disponibilité malgré un emploi du temps particulièrement chargé. Arnaud, merci pour ton soutien et pour nos échanges toujours très enrichissants, qui m'ont permis de bénéficier de ton expertise en microfabrication. Merci également pour ta confiance et pour les très bons moments partagés ensemble. C'était un plaisir.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Philippe Lefauchaux, ingénieur d'équipe, qui était retraité pendant ma troisième année de thèse, mais qui est resté présent au quotidien pour résoudre les problèmes techniques liés aux différents réacteurs à plasma et aux outils de caractérisation que nous utilisons au GREMI. Ses conseils et ses encouragements m'ont été d'une aide précieuse tout au long de ma thèse. J'ai beaucoup appris de son expertise technique et j'ai apprécié travailler avec lui sur les essais préliminaires et la maintenance du réacteur de gravure utilisé pour mes expériences. Ma reconnaissance va

également à Loïc Becerra, notre nouvel ingénieur, pour son aide en salle blanche, pour le remplissage des bonbonnes d'azote liquide, ainsi que pour son support technique, qui a été déterminant dans la réalisation de mes derniers dispositifs.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à la présidente et aux membres du jury, Mme Cécile Gourgon, Mme Thérèse Leblois, M. François Boulard et Mme Sophie Romain, pour avoir accepté de consacrer du temps à l'évaluation de ma thèse. Leurs remarques pertinentes ainsi que nos échanges scientifiques le jour de la soutenance ont contribué à améliorer la qualité de ce travail.

Au cours de la seconde moitié de ma thèse, je me suis rendu à plusieurs reprises au laboratoire ISTO, sur le site du CNRS à Orléans, afin de tester les puces microfluidiques fabriquées et de mettre en œuvre les protocoles nécessaires à mon projet. Je remercie Sophie Romain, Aneta Slodczyk et Nathan Bernard pour leur accueil constant, ainsi que pour l'aide apportée lors des expériences menées sur la plateforme NanoPLab. Sophie, merci pour l'aide précieuse que tu m'as apportée dans le cadre des expériences de microfluidique appliquées à la géoscience, ainsi que pour ta confiance et pour les très bons moments partagés ensemble. C'était un plaisir. Mes remerciements sincères vont également aux doctorants de l'équipe microfluidique : Nathan, Viktor, Walid, Mohamadou et Pauline, ainsi qu'à la post-doctorante Flore, pour leur aide et leurs échanges enrichissants au cours de ces deux dernières années.

Je tiens également à remercier mes collègues doctorants et post-doctorants de l'équipe « Gravure et micro-décharges » du GREMI : Madjid, Lamiae, Jack, Tinghui, Rim, Elane, Angela, Fériel, Baptiste et Mohammed. Ce fut un plaisir de travailler à vos côtés et d'apprendre auprès de vous tous.

Un grand merci à Sylvie Jauffrion et Corinne Delhaye pour leur aide précieuse dans toutes les tâches administratives durant mon doctorat.

Mes remerciements les plus chaleureux vont également à mes collègues doctorants et post-doctorants du GREMI et de l'ISTO, avec qui j'ai partagé de très beaux souvenirs : Wael, Abdel, Aryan, Hamza, Pierre, Lynda, Alexandre, Aïda, Mohamed, Nora, Nassim, Ritu, Pradeep, Khuzzi, Rémi, Omar, Noussaïba, Rubenson, Soumya, Dimitri, Amaury, Alex, Charaf, Eloïse, Sibel, Tian, Taleb, Sara et Stéphanie.

Enfin, je dédie ce travail à mes parents, à mon frère Aymen, à ma grande famille et à mes amis pour leur amour et leur soutien indéfectibles, particulièrement dans les moments les plus difficiles. Sans eux, je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui. Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude à ceux qui, bien que n'étant plus physiquement parmi nous, demeurent présents dans mon esprit et dans mon cœur, et m'ont accompagné de leur force et de leur soutien tout au long de mon parcours. Un hommage tout particulier à toi, mon père, ainsi qu'à ma grand-mère Halima.

Ayoub RAHALI

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
1 Microfluidique, contrôle de la mouillabilité et potentiel du silicium noir	5
1 Microfluidique appliquée aux géosciences	5
1.1 Concepts et avantages de la microfluidique	5
1.2 Introduction aux principes fondamentaux de la microfluidique dans les milieux poreux	11
1.2.1 Mouillabilité de la surface (Mouillage) : Principes et théorie	11
1.2.1.1 Loi de Young-Dupré	12
1.2.1.2 Influence de la rugosité	12
1.2.2 Aspects théoriques de la microfluidique : Modèle à pores doubles	14
2 Problématique émergente du contrôle de la mouillabilité	21
2.1 Définition et importance de la mouillabilité en géosciences	21
2.2 Méthodes actuelles de contrôle de la mouillabilité	24
3 Micro/nano-structuration du silicium noir (BSi)	26
3.1 Fabrication du silicium noir (BSi)	27
3.1.1 Méthodes humides pour la fabrication du silicium noir . . .	28
3.1.2 Méthodes sèches pour la fabrication du silicium noir . . .	32
3.2 Applications existantes et potentiel inexploité pour les géosciences .	41
3.2.1 Conversion de l'énergie solaire : Cellule solaire	42
3.2.2 Applications photoniques : Photodétecteur	44

3.2.3	Matériau antibactérien	45
3.2.4	Potentiel inexploité en microfluidique pour les géosciences	47
4	Conclusion	49
2	Techniques expérimentales	52
1	Réacteurs plasma	52
1.1	Réacteur PECVD	52
1.2	Réacteur Corial 200IL	54
1.3	Réacteur Alcatel A601E	58
2	Caractérisations physico-chimiques de surface	64
2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	64
2.2	Analyse de la mouillabilité des surfaces par angle de contact	67
2.3	Microscopie à force atomique (AFM)	69
2.4	Profilométrie mécanique	71
2.5	Réflectométrie : Système de détection de fin d'attaque (DFA)	72
3	Caractérisations des écoulements dans les micro-canaux	74
3.1	Dispositif expérimental	74
3.2	Vélocimétrie par Image de Particules (micro-PIV)	76
3.3	Mesure de l'épaisseur des films et la concentration par colorimétrie	78
4	Protocole expérimental suivi pour la préparation des micro-canaux	80
4.1	Géométries des micro-canaux	81
4.2	Réalisation des moules par lithographie UV	82
4.3	Fabrication des dispositifs en PDMS : Capot en PDMS	88
4.4	Collage des dispositifs : Collage de type plasma oxygène	90
5	Conclusion	92
3	Microstructuration de la surface de silicium par le procédé cryogénique pour des applications microfluidiques en géosciences	95
1	Micro-nanostructuration de la surface de silicium par procédés de gravure par plasma	96
1.1	Micro-nanostructuration de la surface de silicium à l'aide du procédé cryogravure standard	96
1.2	Influence de la proportion d'oxygène	98

1.3	Influence de la puissance bias	103
1.4	Influence du temps de gravure	106
2	Interactions Plasma-Paroi/Plasma-surface dans un canal microfluidique : Électronégativité, distortion de la gaine et microstructuration	108
2.1	Déviation des ions et distorsion de la gaine dans un plasma élec- tronégatif	109
2.2	Microstructuration de la paroi verticale d'un canal microfluidique .	112
2.3	Seuil de formation de silicium noir dans le procédé cryogravure par plasma SF_6/O_2	120
3	Microstructuration de la surface de silicium à l'aide du procédé STiGer . .	122
3.1	Effet de l'ajout de SiF_4 sur la formation des nano-microstructures de silicium noir	123
3.2	Effet d'un plasma SiF_4/O_2 sur la formation des microstructures de silicium noir	128
3.3	Effet de la tension d'autopolarisation et du rapport de débits SiF_4/O_2 sur la morphologie du BSi	133
3.4	Comparaison de la mouillabilité et de la morphologie de la surface des micro-nanostructures de silicium : STiGer vs Cryogravure stan- dard	136
3.4.1	Caractérisation de la mouillabilité de surface	136
3.4.2	Composition chimique MEB et EDS	144
4	Conclusion	146
4	Fabrication de puce microfluidique à mouillabilité mixte et ses applica- tions	149
1	Microfabrication et performances du micromélangeur passif de type Y à surface hybride (Hydrophile/Hydrophobe)	150
1.1	Fabrication de puces microfluidiques	150
1.1.1	Conception de la puce	151
1.1.2	Conception du réseau des motifs de silicium noir à surface hydrophobe	151
1.1.3	Réalisation du capot de PDMS contenant le canal	153

1.1.4	Scellement/assemblage des puces microfluidiques	156
1.1.5	Étude de l'efficacité de collage du capot PDMS sur le substrat de SiO ₂	157
1.2	Premières expériences de mixage microfluidique via une surface hybride	159
1.2.1	Système expérimental	159
1.2.2	Caractérisation des performances de mélange	160
1.2.3	Calibration de l'expérience de colorimétrie	160
1.2.4	Résultats et discussion	162
2	Nouvelle méthode de fabrication de micromodèles à mouillabilité mixte . .	164
2.1	Fabrication de micromodèles à mouillabilité mixte	165
2.2	Résultats et discussion	165
2.2.1	Évaluation de la mouillabilité : Écoulement dans un canal à mouillabilité simple et mixte	165
2.2.2	Effet de la durée du traitement plasma sur la modification de la mouillabilité	169
2.2.3	Vieillessement de la mouillabilité modifiée par texturation au plasma	170
3	Dynamique de l'interface d'invasion et comportement du front dans un dispositif microfluidique à pores doubles	171
3.1	Matériel et méthodes expérimentaux	173
3.1.1	Fabrication d'un modèle microfluidique à pores doubles . .	173
3.1.2	Sélection des fluides	178
3.1.3	Procédure expérimentale et analyse d'images	179
3.2	Résultats et discussion	180
3.2.1	Observations expérimentales à l'échelle des pores sur les mécanismes d'invasion : régimes stables, faiblement instables et instables	180
3.2.2	Impact du changement de mouillabilité d'une des deux branches-filles sur la stabilité de la dynamique d'invasion .	183
3.3	Conclusion	188

Conclusion et perspectives	191
Bibliographie	198

TABLE DES FIGURES

1.1	(a) modèle pore-doublet : canaux sinusoïdaux de section rectangulaire [3] et (b) Puce microfluidique composée d'un canal droit moulé dans du PDMS. Il est collé sur un substrat en verre, sur lequel sont déposées quatre électrodes à base de Cr/Au (configuration de Wenner- α) [4].	6
1.2	Caractéristiques de taille des dispositifs microfluidique [5].	7
1.3	Diversité et complexité des micromodèles pour les géosciences [2]. (a) Pores uniques [9] (b) piliers cylindriques répartis de manière homogène [10] (c) et (d) géométries dessinées à partir d'images de roches réelles avec une représentation 1 :1 des tailles de pores, (c) un grès [7] (d) un carbonate avec deux profondeurs de gravure différentes pour différencier les micropores et les macropores [11] (e) réservoir microfluidique rempli de minéraux [12] (f) cellule d'écoulement microfluidique de roche réelle [13]	9
1.4	Équilibre des tensions superficielles à la ligne de contact triple [16]	12
1.5	Goutte posée sur une surface rugueuse selon l'état Wenzel	13
1.6	Goutte posée sur une surface rugueuse selon l'état Cassie-Baxter	14
1.7	(a) Illustration d'un modèle de doublet de pores constitué de deux branches parallèles autour d'un grain solide [18]. (b) canaux de section transversale croissante ou décroissante le long de l'axe longitudinal [16]	15

1.8	<i>Diagramme de stabilité, adapté de Lenormand et al. 1988 [19]; Zhang et al. 2011 [21], montrant les limites des régimes d'écoulement diphasique en fonction du nombre capillaire et du rapport de viscosité. Les images montrent le front fluide de la phase envahissante pendant les expériences de micromodèle Zhang et al.</i>	17
1.9	<i>a) schéma du film le long des parois du tube, b) image réelle des films minces. c) Mesures d'épaisseur moyenne du film normalisée par le rayon du tube pour différents nombres capillaires[28].</i>	19
1.10	<i>L'angle de contact θ, est l'angle formé par la tangente à la surface solide et la tangente à l'interface fluide-Fluide. Pour des valeurs inférieures à 90°, une gouttelette reposant sur un substrat solide a tendance à s'étaler sur la surface. Le fluide contenu dans la gouttelette est le fluide mouillant par rapport à l'autre fluide et à la surface solide. Pour des valeurs supérieures à 90°, la gouttelette est la phase non mouillante et tend à minimiser sa surface de contact avec le substrat solide.</i>	21
1.11	<i>Captage et Stockage géologique du CO_2 (CSC).</i>	23
1.12	<i>Schéma des deux catégories de méthodes de fabrication du BSi : voie humide (a-c) et voie sèche (d-e). Paramètres généralement contrôlés pour l'ensemble des méthodes : densité de courant (J), dopage du wafer (N_d), rapport de concentration de l'agent de gravure (C), temps de gravure (t), température (T), pression (p), puissance RF (P) et dose laser (Φ) [67]. . .</i>	28
1.13	<i>. (a) Montage expérimental typique de gravure électrochimique d'une plaque de silicium de type p dans une solution d'acide fluorhydrique (HF); (b) Micrographie MEB du silicium poreux obtenu par gravure électrochimique [72].</i>	29

1.14 . (a) Principe de fabrication du silicium noir par gravure chimique assistée par métal (MACE) [78] . (b) Images MEB des morphologies obtenues par MACE pour diverses orientation cristallographique (100), (110), (111) de silicium de type n et p [79]. (c) Image de MEB (vue de dessus) de surface de silicium monocristallin dopé au bore ($1-3 \Omega.cm$), d'orientation (100), après 15 min de gravure à 50 °C dans une solution mixte de $Cu(NO_3)_2$ 5 mmol $\cdot L^{-1}$, HF 4,6 mol $\cdot L^{-1}$ et H_2O_2 :0,55 mol $\cdot L^{-1}$ avec l'image MEB en coupe transversale [80].	30
1.15 a) Schéma du dispositif utilisé pour la préparation de BSi par impulsions laser femtosecondes. L'illustration de gauche représente schématiquement la chambre à vide pour le chargement de l'échantillon de Si [89].b) Images MEB de pointes coniques acérées générées sur Si (100) par des impulsions laser de 500 fs (durée de 100 fs), observées à 45° par rapport à la normale à la surface [90].c) Micrographie MEB de microstructures de surface de BSi formées par irradiation laser femtoseconde dans différentes atmosphères gazeuses de SF_6 , Cl_2 , N_2 et air [91].	33
1.16 Principe du procédé Bosch,[102].	35
1.17 Images MEB de la surface de silicium noir formée par procédé Bosch optimisée (hauteur (h), largeur (w))[103].	36
1.18 Schéma de principe du procédé de gravure cryogénique standard du Si par plasma SF_6/O_2 :a) gravure anisotrope profonde du silicium b) Cas du régime de surpassivation permet aux matériaux d'auto-masquage de définir la forme et la densité des structures de silicium noir (BSi). SiF , SF_x , F et O formés dans le plasma diffusent à la surface du Si. La formation aléatoire de la couche de passivation (SiO_xF_y , couleur violette), l'élimination de la couche de passivation inférieure et la gravure du Si par F^* se produisent simultanément.	37

1.19	a) Image MEB de silicium noir en forme de l'aiguille (puissance 1000 W, polarisation 20 V, $O_2/SF_6 = 0.08$, pression 3 Pa, $T = -120^\circ C$, 10 min). b) Image MEB de silicium noir en forme d'aiguilles dans le régime de gravure dépendant de l'orientation cristallographique (111) (puissance 1000W, polarisation 30V, $O_2/SF_6 = 0.09$, pression 3 Pa, $T = -115^\circ C - 80^\circ C$, 10 min)[109].	38
1.20	a) Conditions de formation de BSi en fonction du rapport du débit de O_2 sur le débit de SF_6 et de la température du wafer. 1000 W; -20 Vbias; 2,8 Pa; 10 min. b) Conditions de formation des MSC en fonction du rapport du débit de O_2 sur le débit de SF_6 en fonction de la tension d'autopolarisation du wafer. -100.; 1000 W; 2,8 Pa; 10 min.[109].	39
1.21	Comparaison entre le procédé STiGer et la cryogravure standard de (a) la profondeur de la tranchée et (b) la largeur du fond des tranchées de 4 μm de large [113].	40
1.22	Aperçu illustratif concernant les applications des nanostructures en silicium noir (BSi).	41
1.23	a) Évolution des performances d'efficacité de cellules solaires à base de silicium noir préparé par différentes méthodes telles que l'implantation ionique par immersion plasma (PIII), RIE et MACE, b) l'encadré montre des cellules solaires IBC (Interdigitated Back Contact) avec contacts métalliques tous à l'arrière : n+ et p+ dopés interdigités sur le substrat c-Si(p), passivés par Al_2O_3 , avec passivation frontale par SiO_2 , et contacts Al/n+ et p+ [78].	43
1.24	Diagramme montrant la disposition verticale d'une structure de photodiode utilisant le BSi. Encadré : Image SEM de la région active en BSi recouverte d' Al_2O_3 [122].	45

1.25	<i>Utilisation du BSi comme surface bactéricide : (a) Images MEB de bactéries E. coli plantées sur des aiguilles longues de BSi, après 1 h de mise en contact avec la surface [123]. (b) Images MEB de bactéries S. gordonii sur des surfaces de BSi à aiguilles courtes, après 1 h de mise en contact avec la surface [124]. (c) Nanopiliers recouverts de TiO₂ et espèces réactives d'oxygène (ROS) produites par photocatalyse du TiO₂ pour décomposer les bactéries [125].</i>	<i>46</i>
2.1	<i>(a) Photographie du réacteur de dépôt PECVD PlasmaPro 80 (Oxford Instruments) et (b) Schéma du réacteur PECVD [129].</i>	<i>53</i>
2.2	<i>Image MEB de la couche de SiO₂ déposée par PECVD.</i>	<i>54</i>
2.3	<i>(a) Photographie du réacteur ICP de gravure Corial 200IL, (b) Schéma de la navette de chargement et (c) Schéma représentatif de la source du réacteur ICP de gravure Corial 200IL.</i>	<i>55</i>
2.4	<i>(a) Schéma électrique des boîtes d'accord en L de la source ICP et (b) du porte-substrat.</i>	<i>56</i>
2.5	<i>Micrographies MEB en coupe : (a) Épaisseur de la résine S1813 déposée sur une couche de dioxyde de silicium (SiO₂) et (b) Profil de gravure du SiO₂ obtenu après 5 min de gravure par plasma de CHF₃ dans le réacteur ICP Corial 200IL.</i>	<i>58</i>
2.6	<i>(a) Photographie de la machine Alcatel A601E et (b) schéma de principe du réacteur ICP (A601E).</i>	<i>59</i>
2.7	<i>Schéma de la boîte d'accord de la source du réacteur A601-E.</i>	<i>60</i>
2.8	<i>(a) Photographie du réacteur procédé (A 601E) et positionnement des hublots d'observation. (b) Schéma représentatif du porte-substrat mécanique utilisé sur le réacteur Alcatel (A601E) et (c) Photographie du porte-substrat de 6 pouces maintenu par une couronne métallique (A601E).</i>	<i>61</i>
2.9	<i>(a) Photographie du système de transfert des substrats du réacteur A601-E.(b) Schéma représentatif du porte-substrat mécanique utilisé sur le réacteur A601-E [131] et (c) Interface graphique du panneau de commande du réacteur A601-E.</i>	<i>63</i>

2.10	(a) Photographie de MEB « Zeiss Supra 40 » associé à un détecteur EDX de la marque Bruker dans la salle blanche du GREMI. (b) Schéma du principe de fonctionnement du MEB, (c) Schéma du détecteur en fonctionnement avec la poire d'interaction électron-échantillon (d) [132].	65
2.11	(a) Image MEB en Vue du dessus de microstructures de BSi (b) Cartographie d'oxygène sur la surface des microstructures de Si (c) Spectre EDX locale sur une surface des microstructures de silicium.	66
2.12	(a) Photographie de l'équipement DigiDrop et (b) Schéma du principe de la mesure de l'angle de contact sur les échantillons étudiés.	67
2.13	Caractérisation par DigiDrop : (a) d'une surface hydrophobe et (b) d'une surface hydrophile.	68
2.14	(a) Schéma de principe de fonctionnement de l'AFM. Images AFM (b) 2D et (c) 3D (c) de la surface des microstructures de silicium obtenues après 2 min de gravure cryogénique par plasma SF_6/O_2 , et (d) Profil de rugosité du même échantillon le long d'une ligne de mesure.	69
2.15	(a) Photographie du profilomètre mécanique DektakXT- Bruker. (b) Profil du masque en résine S1813 obtenu par photolithographie et (c) profil de gravure de la couche mince de SiO_2 à travers le masque S1813 après 6 min de plasma CHF_3	71
2.16	Schéma de principe du système de réflectométrie laser <i>in situ</i> couplé au réacteur ICP.	72
2.17	Configuration expérimentale typique dans la plateforme Nanoplub de l'ISTO.	74
2.18	Schéma de dispositif expérimental microfluidique.	75
2.19	Processus complet de la micro-PIV-Du prétraitement des images à l'analyse par corrélation spatiale. (a) Le prétraitement des images (étapes 1, 2, 3) qui prépare les données et (b) Le principe d'analyse PIV (corrélation spatiale) qui extrait les vitesses [136].	77
2.20	Mesure de couches minces : schéma des couches minces le long des parois du tube [136].	79

2.21	Protocole de fabrication des micro-canaux microfluidiques. (Gauche) Étape 1 : Préparation du masque SiO_2 pour la texturation et la gravure anisotrope du silicium. (Droite) Étape 2 : Préparation du moule en SU8-2075 pour la réplique PDMS.	80
2.22	Dessin de microcanaux à l'aide du logiciel LayoutEditor. (a) microcanal droit, (b) microcanal à double pore et (c) microcanal en Y.	81
2.23	Étapes de fabrication des moules en utilisant la technique de la lithographie UV.	83
2.24	Photographie de l'équipement de photolithographie utilisé au cours de cette thèse : MA6 de SUSS MicroTec en salle blanche au GREMI.	85
2.25	Création des motifs dans une résine positive et négative.	86
2.26	Image du moule en SU8-2075. On peut voir que les microcanaux sont bien définis et que la résine SU8-2075 entre les motifs est complètement éliminée.	87
2.27	Réaction de l'agent réticulant et du pré-polymère formant le PDMS [147].	88
2.28	Photographie du moule en SU-8-2075 scotché sur une feuille d'aluminium et placé dans une boîte de Pétri avant moulage du PDMS.	89
2.29	Étapes de fabrication d'un module microstructuré de PDMS.	90
2.30	Mécanisme d'oxydation du PDMS et formation de Silice SiOH [150]	91
2.31	(a) Photographie de la chambre Plasma O_2 . (b) Photographie du dispositif microfluidique.	92
3.1	Représentation schématique de la disposition des échantillons unitaires en silicium (partie basse du micromodèle) collés sur un substrat circulaire de SiO_2 de 6 pouces, avant gravure cryogénique.	97
3.2	Images MEB obtenues après traitement plasma SF_6/O_2 de 2min a) et 10min b) sur la surface de silicium (100).	99
3.3	Mouillabilité des motifs de taille ($1.4 \text{ mm} \times 695 \mu\text{m}$) avec un plasma SF_6/O_2 et présentés dans le tableau 3.3 a) Après traitement plasma SF_6/O_2 de 2 min a) et b) Après traitement plasma SF_6/O_2 de 10 min sur la surface de silicium (100).	101

3.4	<i>Images MEB des surfaces des échantillons - surface traitée par plasma SF_6/O_2 avec différents rapports de mélange gazeux : (a) O_2/SF_6 : 10%, (b) O_2/SF_6 : 11%, (c) O_2/SF_6 : 12% et (d) O_2/SF_6 : 13%. e) Variation de l'angle de contact en fonction du rapport de mélange des gaz.</i>	102
3.5	<i>Évolution de l'angle de contact en fonction de la puissance bias (0-30 W) pour les motifs $1,4\text{ mm} \times 695\text{ }\mu\text{m}$. Échantillons S24-Pyr (0 W, micropyramides), S25-BSi (15 W, aiguilles denses) et S26-BSi (30 W, aiguilles plus denses), gravés par plasma O_2/SF_6. Images MEB : Tableau 3.5.</i>	105
3.6	<i>Paramètres morphologiques (longueur de corrélation latérale L_c et profondeur de structure H) en fonction de la durée de gravure.</i>	107
3.7	<i>Influence du profil de gravure des microcanaux anisotropes en silicium sur la gaine au-dessus du substrat dans le cas $l_s < L$, où l_s est l'épaisseur de la gaine et L la largeur de la tranchée. Les trajectoires ioniques (en rouge) résultent de leur accélération le long du champ électrique, générant ainsi des angles d'impact (θ) différents s'écartant par rapport à la normale de la surface.</i>	110
3.8	<i>Image MEB montrant la section transversale de la paroi latérale verticale microstructurée pour deux cas : (a) Cas tension de bias 15 V et (b) Cas tension de bias 40V.</i>	115
3.9	<i>Épaisseur de gravure latérale en fonction du temps pour différentes ouvertures de canal : a) $100\text{ }\mu\text{m}$, b) $50\text{ }\mu\text{m}$ et c) $30\text{ }\mu\text{m}$.</i>	116
3.10	<i>Microstructuration de la paroi latérale verticale d'un canal microfluidique avec (a) un profil anisotrope et (b) un profil positif $\theta = 76,23^\circ$. (Puissance RF 1000 W, tension de polarisation 15 V, $O_2/SF_6 = 0.09$, $T = -115^\circ\text{C}$, pression 3 Pa).</i>	118
3.11	<i>Images de microscopie électronique à balayage (vue inclinée à 15°) de la morphologie de surface pour trois cas : (a) O_2/SF_6 : 0,075 et polarisation : -30 V, (b) O_2/SF_6 : 0,07 et polarisation : -30 V et (c) : O_2/SF_6 : 0,06 et polarisation : -30 V dans des conditions de plasma fixes (115°C, 1000 W, 3 Pa, 5 min).</i>	122

3.12	<i>Influence du débit de SiF_4 sur la réflectance et images MEB de la morphologie de surface de silicium. (a) mesure in-situ de réflectance, (b) sans SiF_4, (c) $\text{SiF}_4 = 15$ sccm et (d) $\text{SiF}_4 = 30$ sccm.</i>	124
3.13	<i>Image AFM de la surface de silicium gravé avec une chimie $\text{O}_2/\text{SF}_6/\text{SiF}_4$ à différent débit de SiF_4 : a) sans SiF_4, b) $\text{SiF}_4 = 15$ sccm et c) $\text{SiF}_4 = 30$ sccm. et une tension de bias de 20 V.</i>	127
3.14	<i>Schéma du procédé STiGer en régime de surpassivation (O_2 : 50 sccm débit élevé à l'étape de passivation) pour la formation de silicium noir nanostructuré (BSi).</i>	128
3.15	<i>Évolution des régimes de gravure et de formation de surface en fonction du temps de passivation SiF_4/O_2 dans le procédé STiGer (3 cycles).</i>	129
3.16	<i>a) Impact du rapport de débits de gaz SiF_4/O_2 sur la hauteur et la morphologie des nanostructures au cours du procédé STiGer (3 cycles) et b) Évolution de la morphologie de surface observée par MEB en fonction de la durée de passivation pour un rapport SiF_4/O_2 de 0,2.</i>	131
3.17	<i>Influence synergique du rapport de débits SiF_4/O_2 et de la tension d'auto-polarisation sur la morphologie et la hauteur des nanostructures de silicium noir : (a) ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0$), (b) ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0.4$), (c) ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$). (d) Hauteur moyenne des microstructures de surface en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée pendant l'étape de gravure pour différents rapports SiF_4/O_2.</i>	134
3.18	<i>Structuration de surfaces de silicium par cryogravure plasma O_2/SF_6 et STiGer : caractérisation morphologique et propriétés de mouillabilité. . . .</i>	137
3.19	<i>Images MEB (vue en coupe transversale) de la morphologie de surface du silicium noir obtenu par les deux procédés : (a) STiGer (cas $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$) et (b) Cryogravure standard.</i>	139
3.20	<i>Images MEB et représentations schématiques de microstructures colonnaires gravées par le procédé STiGer, a) cas $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0,4$, et b) cas $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$.</i>	140
3.21	<i>Schéma du traitement d'image pour l'extraction des paramètres de Cassie-Baxter.</i>	142

3.22	<i>EDS de surfaces microstructurées : a) Microstructures pyramidales, b) microstructures colonnaires préparées par le procédé STiGer ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$ cas), et c) Microstructures en aiguilles préparées par le procédé de cryogravure standard.</i>	144
3.23	<i>Illustration schématique de la manière dont la microstructuration des microcanaux pourrait améliorer la modélisation de la séquestration de CO_2 dans des formations géologiques.</i>	147
4.1	<i>Schéma du micro-mélangeur passif Y à surfaces microstructurées hydrophobes.</i>	151
4.2	<i>Procédés de préparation du masque SiO_2 d'épaisseur de $1\mu\text{m}$.</i>	152
4.3	<i>a) Images au microscope optique et b) profil du motif gravé sur SiO_2.</i>	152
4.4	<i>Procédés de préparation des surfaces hydrophobes à base des nanostructures de silicium noir.</i>	153
4.5	<i>Procédé de moulage de résine photosensible SU-8 2075.</i>	154
4.6	<i>a) Image au microscope optique du canal en SU-8 2075 et b) Hauteur du canal par profilométrie mécanique.</i>	154
4.7	<i>Préparation du wafer avec le moule SU8 2075 et le couvercle en PDMS.</i>	155
4.8	<i>Procédé de prototypage rapide PDMS par moulage de répliques.</i>	156
4.9	<i>Procédé de scellement/assemblage des puces microfluidiques.</i>	156
4.10	<i>Schéma du test d'adhérence d'un scellement.</i>	157
4.11	<i>Puce microfluidique finale.</i>	158
4.12	<i>(a) Photographie du système expérimental. (b) Zoom sur la puce microfluidique.</i>	159
4.13	<i>Relation entre l'absorbance moyenne (en niveau de gris) et la concentration de colorant rouge pour l'étalonnage avant le mélange eau-éthanol.</i>	161
4.14	<i>Traitements d'image sur le mélange eau/éthanol dans le microcanal hydrophile avec motifs hydrophobes. (a) Comportement laminaire en amont des motifs. (b) et (c) Mélange des deux liquides provoqué par les motifs hydrophobes.</i>	162
4.15	<i>Comparaison de l'indice de mélange dans un microcanal hydrophile avec/sans motif hydrophobe.</i>	163

4.16	<i>Designs des micromodèles à mouillabilité mixte.</i>	165
4.17	<i>Séquence d'injection de fluide pour la mesure in situ de l'angle de contact.</i> <i>Une goutte de d'eau est injectée par une vanne acheminée vers le large canal du dispositif microfluidique, situé dans la fenêtre de la caméra, pour l'acquisition d'images.</i>	166
4.18	<i>(a-c) Micromodèle capillaire simple et images MEB de la surface du micromodèle fabriqué, montrant les trois différentes surfaces sélectionnées : d) surface lisse, e) structures micro-pyramidale et f) microstructures de silicium noir.</i>	167
4.19	<i>Micromodèle capillaire avec des zones de microstructures de silicium noir hydrophobe (rectangles noirs) ; le reste de la surface est celle de SiO₂, non structurée et hydrophile.</i>	168
4.20	<i>a) Image MEB de la morphologie de la surface en fonction du temps de texturation. b) Évolution de l'angle de contact en fonction de la durée du traitement plasma.</i>	170
4.21	<i>Vieillissement temporel de la mouillabilité à l'air après 2, 4 ou 8 min de traitement.</i>	171
4.22	<i>Modèle microfluidique à pores doubles en silicium (le capot de PDMS n'est pas montré)s. a) à deux surfaces hydrophiles identiques et b) à surface hydrophile et hydrophobe.</i>	173
4.23	<i>Étapes technologiques de réalisation d'un masque dur en SiO₂ dans un substrat de silicium.</i>	174
4.24	<i>Étapes technologiques de réalisation des canaux microfluidiques dans le substrat de silicium.</i>	175
4.25	<i>Profil de gravure du modèle microfluidique à pores doubles en silicium. a) et b) les vues en coupe transversale de branches-filles du micromodèle.</i>	175
4.26	<i>Image MEB de vues en coupe transversale de branches-filles du modèle microfluidique à pores doubles en silicium. a) Branche-fille à surface hydrophile et b) Branche-fille à surface hydrophobe.</i>	176
4.27	<i>Morphologies du fond de canal du modèle microfluidique à pores doubles en silicium. a) cas avec un ratio O₂/SF₆ = 0,065 et durée de procédé 3 min et b) cas avec un ratio O₂/SF₆ = 0,09 et durée de procédé 8 min.</i>	176

4.28	<i>Étapes technologiques de réalisation du moule des canaux microfluidiques.</i>	177
4.29	<i>Étapes technologiques de scellement des canaux sur silicium et du capot de PDMS.</i>	177
4.30	<i>Mesure de l'angle de contact. Les images représentent l'interface air-eau :</i> a) <i>avant traitement, b) ratio $O_2/SF_6 = 0,065$ et durée de procédé 3 min et</i> c) <i>ratio $O_2/SF_6 = 0,09$ et durée de procédé 8 min.</i>	178
4.31	<i>Schéma et photographie du dispositif expérimental microfluidique sur la plateforme Nanolab de l'ISTO.</i>	179
4.32	a) <i>Captures du déplacement de l'eau dans le doublet de pores ; b) Position de l'interface lors du processus de drainage ($Q_p = 20 \mu L/min$ et le rapport de viscosité $M = 10$).</i>	181
4.33	a) <i>Captures du déplacement de l'eau dans le doublet de pores ; (b) Position de l'interface lors du processus de drainage ($Q_p = 0,2 \mu L/min$ et le rapport de viscosité $M = 10$).</i>	182
4.34	<i>Diagramme de phase de stabilité $Ca-M$ pour un doublet de pores à canaux rectangulaires avec les domaines des régimes identifiés par le modèle avec couche mouillante développé par Bernard et al.</i>	183
4.35	a) <i>Captures du déplacement de l'eau dans le doublet de pores ; (b) Position de l'interface lors du processus de drainage ($Q_p = 20 \mu L/min$, et le rapport de viscosité $M = 10$).</i>	184
4.36	a) <i>Captures du déplacement de l'eau dans le doublet de pores ; (b) Position de l'interface lors du processus de drainage ($Q_p = 0,2 \mu L/min$ et rapport de viscosité $M = 10$).</i>	186
4.37	<i>Diagramme de phase C_a-M : Régimes de stabilité pore-doublet (Micromodèle à mouillabilité :homogène vs mixte.</i>	187

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Principaux avantages des systèmes microfluidiques [6].	8
1.2	Comparaison des principales techniques de fabrication du silicium noir (BSi).	51
2.1	Paramètres de dépôt Par PECVD.	54
2.2	Paramètres de gravure de la couche de SiO ₂ par réacteur ICP de gravure Corial 200IL	57
2.3	Résine SU8-2075 : Paramètres utilisés en photolithographie pour obtenir une hauteur de microcanal de 120 μm	84
3.1	Premier procédé plasma SF ₆ /O ₂ utilisé pour structurer la surface de sili- cium (100).	99
3.2	Second procédé plasma SF ₆ /O ₂ utilisé pour structurer la surface de silicium (100).	99
3.3	Images MEB illustrant la microstructuration de surface induite dans deux motifs de silicium de dimensions 1.4 mm x 695 μm et 1.4 mm x 255 μm en fonction du temps de gravure avec un plasma SF ₆ /O ₂	100
3.4	Paramètres du procédé de gravure plasma SF ₆ /O ₂ utilisé pour étudier l'in- fluence de la puissance RF appliquée au porte-substrat.	103
3.5	images MEB des surfaces gravées par plasma SF ₆ /O ₂ , en vue de dessus et inclivée, pour trois puissances RF appliquées au porte-substrat.	104
3.6	Second procédé plasma SF ₆ /O ₂ utilisé pour structurer la surface de silicium (100).	106

3.7	Images MEB des échantillons, en vue de dessus et incliné en fonction du temps de la gravure et leur angle de contact.	106
3.8	Paramètres du procédé de cryogravure standard SF_6/O_2 et image MEB d'un microcanal silicium gravé en une seule étape.	113
3.9	Paramètres de la microstructuration verticale des parois latérales des microcanaux.	114
3.10	Estimation théorique de l'épaisseur de la gaine l_s du plasma SF_6/O_2 (1000 W, 3 Pa, -115°C).	117
3.11	Fenêtre de procédé pour la formation de silicium noir – Effet du rapport O_2 / SF_6 (0,07 – 0,085) et de la tension d' autopolarisation (20 V à 50 V) dans des conditions de plasma fixes (-115°C , 1 000 W, 3 Pa, 5 min). . . .	121
3.12	Paramètres du plasma SF_6/O_2 en dessous du seuil critique.	123
3.13	Paramètres de surface en fonction du rapport de mélange gazeux	142
4.1	Conditions de la recette de gravure plasma à base de SF_6/O_2 appliquée. . .	153
4.2	Qualité du scellement en fonction du temps d'exposition	158
4.3	Propriétés physiques et chimiques des fluides de travail	160
4.4	Dimensions des micromodèles utilisés dans les expériences.	173
4.5	Viscosités des fluides utilisés dans les expériences.	178

[french]babel

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La microfluidique, discipline fondée sur la manipulation de fluides à l'échelle micrométrique, s'est progressivement affirmée comme un domaine stratégique pour de multiples applications, du biomédical aux géosciences. Les dispositifs microfluidiques offrent des avantages remarquables en termes de contrôle spatial et temporel des écoulements, permettant de modéliser et d'étudier des phénomènes complexes à une échelle autrefois inaccessible. Cependant, le succès de ces applications repose de manière fondamentale sur la maîtrise d'une propriété de surface souvent négligée mais déterminante : **la mouillabilité**.

En effet, la mouillabilité, définie comme la propension d'un liquide à s'étaler ou non sur une surface, gouverne directement le comportement des interfaces fluide-fluide, l'infiltration des liquides dans les microcanaux, et la stabilité des écoulements multiphasiques. Pour les applications en géosciences, cette problématique prend une dimension encore plus critique. La compréhension des relations entre les propriétés de mouillabilité, les comportements fluide-fluide et fluide-solide est essentielle pour une bonne prédiction du processus de stockage géologique du CO_2 , notamment pour évaluer les mécanismes de piégeage capillaire et de piégeage par solubilité. Les systèmes poreux naturels (roches, sols) présentent des hétérogénéités de surface qui régissent les phénomènes de déplacement et de piégeage des fluides et influencent directement l'efficacité et la sécurité des opérations de stockage. Reproduire et contrôler ces hétérogénéités de mouillabilité dans des dispositifs microfluidiques représente un enjeu scientifique et technologique majeur pour améliorer notre compréhension des écoulements multiphasiques en milieu poreux, notamment dans le contexte du stockage géologique du CO_2 .

C'est dans ce contexte que le silicium noir (BSi, pour *Black Silicon*) émerge comme une solution novatrice. Le silicium noir est un matériau micro et nanostructuré, pouvant être obtenu notamment par gravure plasma, même si d'autres techniques, telles que la gravure chimique assistée par métal (MACE), la gravure électrochimique, l'irradiation par laser femtoseconde, permettent également de contrôler une morphologie complexe et contrôlable, conférant au matériau des propriétés de mouillabilité remarquables et modulables. Contrairement aux surfaces lisses conventionnelles, les structures hiérarchisées du silicium noir peuvent être utilisées pour présenter des propriétés hydrophobes ou hydrophiles, offrant ainsi une flexibilité inégalée pour la conception de surfaces à mouillabilité mixte. De plus, la possibilité de structurer les parois internes des microcanaux par ces mêmes procédés permet de créer des dispositifs microfluidiques qui miment, avec une précision inédite, les caractéristiques géométriques et mouillantes des milieux poreux naturels.

Bien que le silicium noir soit connu dans d'autres domaines (photovoltaïque, photonique), son potentiel en microfluidique, particulièrement pour les applications en géosciences, reste largement inexploité. Cette thèse propose d'explorer ce potentiel, en alliant l'ingénierie des procédés de gravure plasma à la conception de dispositifs microfluidiques fonctionnels.

Ce travail de thèse a été réalisé au GREMI, dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), dans le domaine de la microfluidique appliquée aux géosciences. L'objectif de cette collaboration était de développer des dispositifs microfluidiques capables de reproduire et de contrôler les hétérogénéités de mouillabilité rencontrées dans les milieux poreux géologiques, afin de mieux comprendre les écoulements multiphasiques associés au stockage géologique du CO_2 . Les expérimentations réalisées systématiquement en salle blanche, dans le cadre des projets Renatech+ et CERTeM 2020, ainsi que du LabEx VOLTAIRE financé par l'Agence nationale de la recherche (ANR), nous ont permis de mieux contrôler les conditions de fabrication et de mesure. Pour atteindre cet objectif ambitieux, Ce manuscrit de thèse sera structuré comme suit :

Le Chapitre 1 pose les fondations théoriques et scientifiques du travail. Il synthétise les notions fondamentales de la microfluidique appliquée aux géosciences, détaille l'importance stratégique du contrôle de la mouillabilité, et dresse un état de l'art complet des micro- et nanostructures de silicium noir : leurs techniques de fabrication, leurs applications connues, et leur potentiel inexploité dans notre domaine d'application. Ce chapitre établit le cadre conceptuel dans lequel s'inscrivent tous les développements expérimentaux ultérieurs.

Le Chapitre 2 est dédié à la présentation exhaustive des moyens techniques mobilisés au cours de cette thèse. Il détaille d'abord les réacteurs et procédés de gravure (PECVD, ICP/RIE) utilisés pour mettre en œuvre la micro-nanostructuration des surfaces de silicium, puis expose les techniques de caractérisation physico-chimiques employées pour analyser les surfaces gravées. Une deuxième partie présente le système microfluidique expérimental développé pour générer et caractériser les écoulements au sein des microcanaux, ainsi que les protocoles de préparation et d'intégration des composants, notamment pour les canaux en Si/PDMS. Ce chapitre constitue un référentiel méthodologique indispensable pour la reproductibilité et la compréhension critique des résultats.

Le Chapitre 3 constitue le cœur du travail expérimental sur la structuration des surfaces. Il se concentre sur la micro- et nanostructuration du silicium par deux procédés de gravure plasma cryogénique : le procédé standard et le procédé STiGer. La première partie approfondit l'influence des paramètres clés (proportion d'oxygène, puissance bias, temps de gravure) sur la morphologie des surfaces et leurs propriétés de mouillabilité, avant d'introduire le procédé STiGer et le rôle crucial de l'étape de passivation SiF_4/O_2 . La deuxième partie aborde la problématique spécifique et novatrice de la microstructuration des parois internes des microcanaux, en s'intéressant aux phénomènes de distorsion de gaine plasma et d'électronégativité qui gouvernent la formation de structures de silicium noir sur les surfaces verticales. Cette étude met en lumière comment concevoir des morphologies rugueuses et hiérarchisées adaptées aux dispositifs microfluidiques, ouvrant ainsi des perspectives pour l'ingénierie de surfaces mimant les milieux poreux naturels.

Le Chapitre 4 réunit les enseignements des chapitres précédents pour démontrer des applications pratiques des surfaces de silicium noir dans des dispositifs microfluidiques sophistiqués. L'objectif central est d'illustrer comment le contrôle de la mouillabilité peut être exploité pour améliorer les performances de mélange passif et pour concevoir des mi-

micromodèles à mouillabilité mixte reproduisant les phénomènes multiphasiques en milieu poreux. Ce chapitre s'articule autour de trois axes : (1) la fabrication et la caractérisation d'un micro-mélangeur passif en forme de Y intégrant des surfaces hybrides alternées, (2) le développement d'une méthodologie novatrice pour créer des micromodèles à mouillabilité mixte contrôlée, et (3) l'investigation expérimentale des mécanismes pore-par-pore en explorant comment la mouillabilité influence la stabilité de l'écoulement diphasique. Ces trois approches convergent vers un objectif partagé : maîtriser le rôle fondamental de la mouillabilité de surface dans la conception de dispositifs microfluidiques pour les applications en géosciences et en ingénierie des procédés.

Enfin, une conclusion générale résume les résultats importants de ce travail et présente quelques perspectives.

CHAPITRE 1

MICROFLUIDIQUE, CONTRÔLE DE LA MOUILLABILITÉ ET POTENTIEL DU SILICIUM NOIR

Ce chapitre a pour objectif de présenter les notions fondamentales relatives aux travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit. Ils concernent le développement d'une nouvelle génération de puces microfluidiques pour des applications en géosciences, ainsi qu'une étude de la micronanostructuration des surfaces internes des microcanaux par gravure plasma. Dans un premier temps, nous définirons quelques généralités et notions de base sur la microfluidique appliquée aux géosciences. Par la suite, nous évoquerons l'importance du contrôle de la mouillabilité - une problématique émergente dans le domaine de la microfluidique - et son rôle crucial dans les applications en géosciences. Enfin, nous ferons le point sur l'état de l'art des micro- et nanostructures de silicium noir : leurs techniques de fabrication, leurs applications ainsi que leur potentiel inexploité dans le contexte de la microfluidique en géosciences ; un potentiel que nous avons exploité dans le cadre de ces travaux de thèse.

1 Microfluidique appliquée aux géosciences

1.1 Concepts et avantages de la microfluidique

La microfluidique est une discipline scientifique et technologique qui s'intéresse à l'étude, la manipulation et le contrôle précis des fluides à petite échelle, généralement pour des volumes allant du microlitre au picolitre dans des microcanaux ou capillaires. À

cette échelle, les phénomènes de transport sont principalement gouvernés par les forces de surface, la capillarité et la diffusion, tandis que les effets inertiels deviennent négligeables. Cette discipline combine des principes issus de la physique, de l'ingénierie, de la chimie et de la biogéoscience afin de concevoir des dispositifs microfluidiques souvent appelés micromodèles, ou en anglais lab-on-a-chip. Dans les applications en géosciences, on les appelle également soil-on-a-chip [1], aquifer-on-a-chip ou geological-lab-on-a-chip, permettant une représentation en 2D ou 3D d'un milieu poreux gravé sur un substrat qui est ensuite recouvert d'une couche transparente [2]. Un micromodèle peut être défini comme un microdispositif qui gère l'écoulement de liquide à l'intérieur d'un ou plusieurs canaux dont au moins une dimension est de l'ordre du micromètre comme dans l'exemple représenté en figure 1.1.

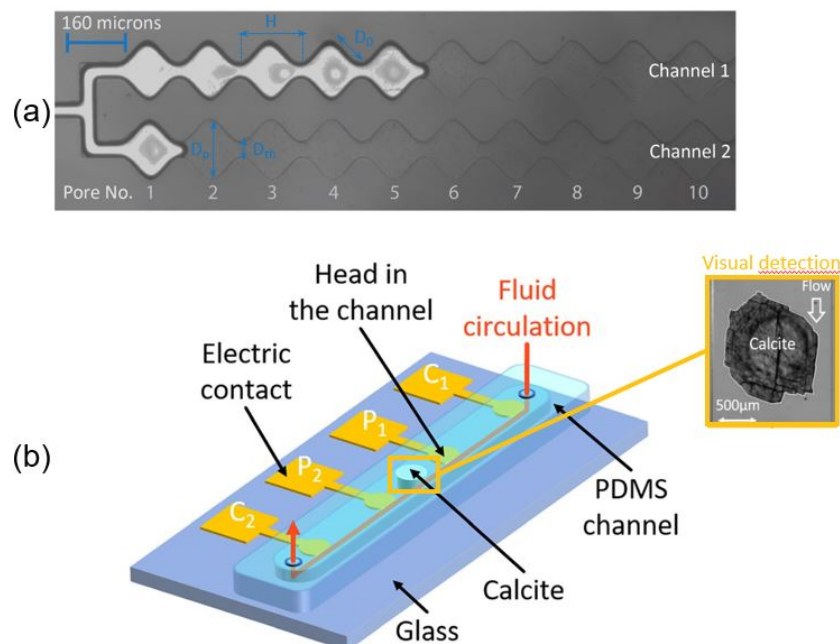


FIGURE 1.1 – (a) modèle pore-doublet : canaux sinusoïdaux de section rectangulaire [3] et (b) Puce microfluidique composée d'un canal droit moulé dans du PDMS. Il est collé sur un substrat en verre, sur lequel sont déposées quatre électrodes à base de Cr/Au (configuration de Wenner- α) [4].

En géosciences, la microfluidique représente à la fois un domaine scientifique et technologique : elle comprend la recherche théorique sur les écoulements, les phénomènes de transport dans des milieux poreux ou confinés, l'étude des interactions entre fluides et surfaces où le rapport surface/volume est élevé, ainsi que la maîtrise des techniques de microfabrication de puces adaptées pour simuler ou analyser des processus géologiques.

Un premier exemple de dispositif microfluidique est présenté à la figure 1.1(a). La puce repose sur un modèle de doublet de pores (Pore Doublet Model) composé de deux canaux sinusoïdaux à section rectangulaire. Les dimensions caractéristiques de cette géométrie sont : diamètre des pores $D_p = 160 \mu\text{m}$, diamètre du col $D_{th} = 40 \mu\text{m}$, profondeur $D_0 = 40 \mu\text{m}$ et longueur des pores $H = 160 \mu\text{m}$. Cette configuration permet d'analyser l'influence de la dynamique fluide-fluide sur les modes d'invasion au cours du drainage dans les milieux poreux [3]. Un autre exemple est présenté à la figure 1.1(b). Il s'agit d'une puce microfluidique complexe, dotée de quatre électrodes intégrées au canal, d'une entrée et d'une sortie, utilisée comme système géo-électrique pour suivre la dissolution d'un grain de calcite elle permet de modéliser les interactions entre l'eau et les minéraux [4]. En ce qui concerne la miniaturisation des dispositifs fluidiques, de nombreux chercheurs ont constaté les avantages du travail à petite échelle, car les processus à l'intérieur des microcanaux présentent de nouveaux effets physiques et de meilleures performances [5]. À cette échelle micrométrique, la physique fondamentale change significativement : le régime d'écoulement devient laminaire (les nombres de Reynolds sont très faibles, typiquement entre 10^{-6} et 10), permettant un contrôle précis et prédictible des flux fluides sans turbulence. Par ailleurs, les forces de surface tension et les effets capillaires deviennent dominants par rapport à la gravité, tandis que le rapport surface-volume augmente considérablement, facilitant les transferts de chaleur et de masse. Ces phénomènes physiques distincts offrent de meilleures performances en termes de contrôle réactionnel, de temps de réaction réduits et de consommation minimale de réactifs.

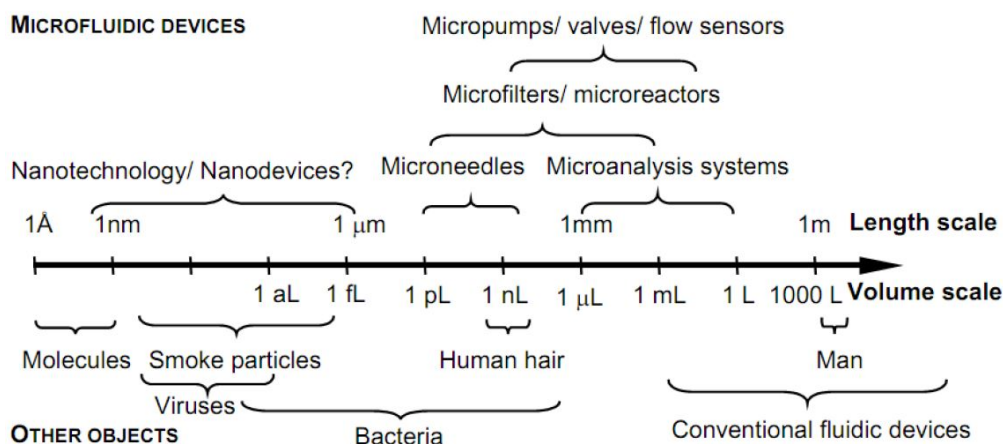


FIGURE 1.2 – Caractéristiques de taille des dispositifs microfluidique [5].

De manière générale, l'échelle adoptée en microfluidique est ajustée en fonction des ob-

jectifs spécifiques de l'étude, permettant une exploration fine de la dynamique fluide–fluide aux échelles pores. La figure 1.2 illustre la relation entre le volume de l'analyte et la dimension caractéristique des dispositifs. Elle met également en perspective les caractéristiques dimensionnelles typiques des dispositifs microfluidiques par comparaison avec d'autres objets usuels [5].

Dans la littérature, l'un des objectifs principaux de la communauté microfluidique est de développer des technologies permettant d'améliorer les capacités d'investigation dans les domaines de la géoscience, de la biologie et de la recherche médicale. Plusieurs paramètres de performance analytique peuvent être améliorés grâce à la miniaturisation.

TABLEAU 1.1 – Principaux avantages des systèmes microfluidiques [6].

Avantage microfluidique	Description
Réduction de la consommation d'échantillons et de réactifs	Les dispositifs microfluidiques nécessitent typiquement 10^2 à 10^3 fois moins de volume d'échantillon que les tests conventionnels.
Amélioration du transfert de masse et de chaleur	Le rapport surface/volume plus élevé des canaux microfluidiques augmente la dissipation thermique effective et le transfert rapide de la masse/ temps de réaction rapides/ Processus plus efficaces.
Écoulement laminaire	Les écoulements à faible nombre de Reynolds réduisent la dispersion des échantillons.
Parallélisation	Plusieurs essais peuvent être « multiplexés » ou exécutés en parallèle sur une seule puce.
Portabilité	L'intégration systémique et la faible consommation permettent de réaliser des tests sur des appareils portables (type dispositif manuel).
Visualisation	Suivi en temps réel des micro-écoulements et observation directe de l'évolution des minéraux, des fluides et des interfaces.

L'un des avantages les plus évidents des canaux de petite taille est la réduction de la consommation de réactifs, ce qui diminue les déchets et améliore l'efficacité des tests en termes de contrôle réactionnel, de temps de réaction réduits et de consommation minimale de réactifs. Cette économie est particulièrement cruciale pour les applications où les réactifs sont coûteux et les volumes d'échantillons souvent limités. Les avantages de la microfluidique (voir le tableau 1.1) sont particulièrement marqués dans les applications où la quantité d'échantillon disponible est limitée, le temps de réaction doit être réduit, et la sensibilité analytique revêt une importance majeure. Grâce à la manipulation de très

faibles volumes, les dispositifs microfluidiques permettent d'accélérer les cinétiques de réaction par un contrôle précis de la diffusion et du mélange à l'échelle microscopique. La sensibilité analytique, quant à elle, se réfère à la capacité du système à détecter de faibles concentrations d'analytes ou de légères variations de signal. Dans un environnement microfluidique, cette sensibilité est amplifiée grâce à un meilleur contrôle de l'homogénéité des conditions expérimentales, à un rapport signal/bruit amélioré et à une réduction des pertes d'échantillon, notamment l'adsorption non-spécifique des analytes sur les parois des microcanaux.

Dans la microfluidique appliquée aux géosciences, les micromodèles peuvent présenter diverses géométries selon l'objectif de la recherche, formant une hiérarchie progressive de complexité (voir la figure 1.3).

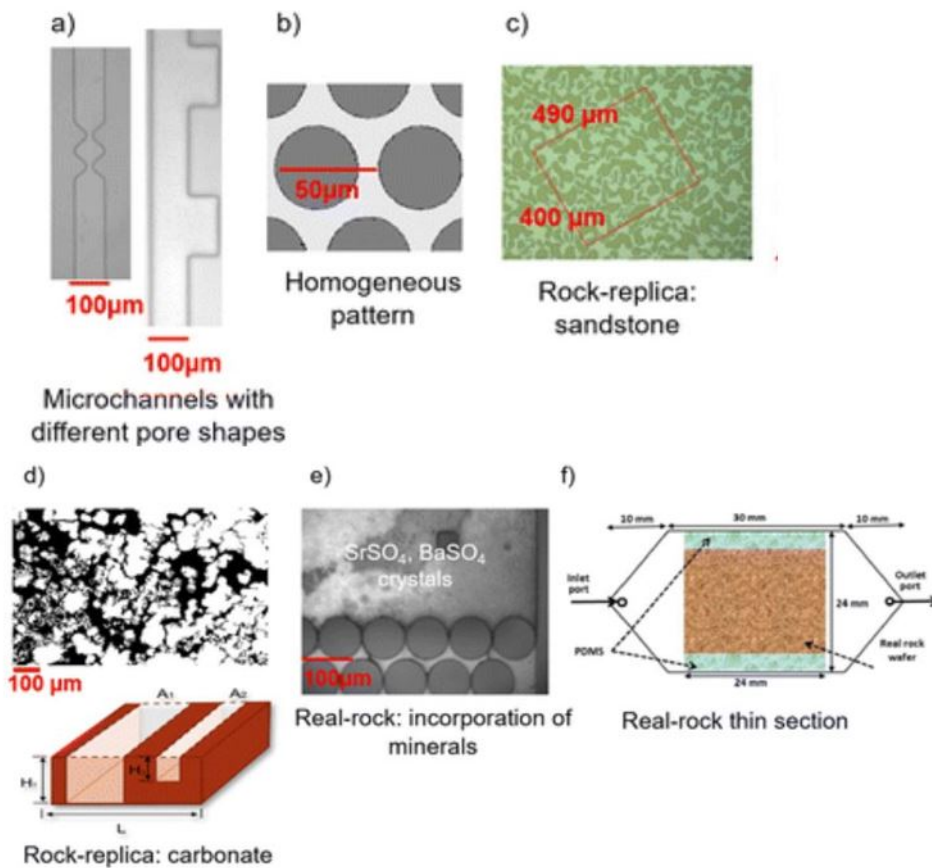


FIGURE 1.3 – Diversité et complexité des micromodèles pour les géosciences [2]. (a) Pores uniques [9] (b) piliers cylindriques répartis de manière homogène [10] (c) et (d) géométries dessinées à partir d'images de roches réelles avec une représentation 1 : 1 des tailles de pores, (c) un grès [7] (d) un carbonate avec deux profondeurs de gravure différentes pour différencier les micropores et les macropores [11] (e) réservoir microfluidique rempli de minéraux [12] (f) cellule d'écoulement microfluidique de roche réelle [13]

Au premier niveau, des géométries simples et idéalisées sont utilisées pour isoler et étudier des processus spécifiques en milieu contrôlé : un microcanal rectiligne contenant un seul pore (voir la figure 1.3.a) ou un micromodèle à double porosité et à double profondeur (voir la figure 1.3.d). Au deuxième niveau, des géométries représentatives de la taille et de la forme des pores réels des environnements souterrains sont obtenues par imagerie d'une lame mince de roche (voir les figures 1.3.c.f), augmentant ainsi le réalisme géologique tout en maintenant un contrôle expérimental. Au troisième niveau, de véritables minéraux peuvent même être incorporés directement dans les microcanaux (voir la figure 1.3.e), permettant de reproduire fidèlement les environnements géochimiques naturels.

Au cours des quinze dernières années, les outils microfluidiques en géosciences ont été largement adoptés et se sont imposés comme une approche innovante pour explorer les phénomènes se produisant à l'échelle du pore ; une dimension difficilement accessible par les méthodes expérimentales traditionnelles. C'est pourquoi parmi les applications majeures, on retrouve l'étude des écoulements multiphasiques dans les milieux poreux. Ceci est essentiel pour comprendre les mécanismes de migration des fluides dans les aquifères, les réservoirs pétroliers ou lors du stockage géologique du dioxyde de carbone [7, 8]. La microfluidique en géoscience permet également d'analyser la dissolution et la précipitation des minéraux, offrant la possibilité de simuler et d'observer en temps réel les réactions géochimiques à l'interface entre le fluide et la roche [3].

Cependant, malgré ces avantages, la microfluidique appliquée aux géosciences présente encore certaines limites. Les micromodèles sont souvent fabriqués à partir de matériaux synthétiques comme le verre ou le PDMS et peinent à reproduire la complexité chimique et structurale des milieux naturels comme les roches minérales. La perméabilité du PDMS aux gaz et aux solvants le rend inadapté à certaines expériences. De plus, le PDMS est un matériau mou. Il ne reproduit donc pas les propriétés mécaniques des roches naturelles. De plus, un autre point critique concerne le contrôle de la mouillabilité des surfaces, un paramètre-clé pour de nombreux processus géologiques tels que l'invasion capillaire, le piégeage de fluides ou les réactions interfaciales. Ce contrôle reste difficile à atteindre et à maintenir dans les dispositifs classiques actuels à base de PDMS ou de verre. Enfin, les propriétés de surface des matériaux utilisés en microfluidique peuvent évoluer au cours du temps ou sous l'effet de certains fluides, ce qui peut affecter la reproductibilité des résultats expérimentaux. Pour améliorer la pertinence des modèles microfluidiques et leur capacité à

simuler fidèlement les différents processus dans les environnements souterrains complexes, il est donc indispensable de pouvoir contrôler de manière précise la mouillabilité des surfaces et ainsi fabriquer des micromodèles qui intègrent des microstructures hétérogènes sur le pourtour du canal, qui imitent les propriétés des roches minérales.

Ce défi n'est pas encore pleinement relevé par les méthodes actuelles, ce qui limite l'extrapolation des résultats expérimentaux et la compréhension fine des mécanismes de transport et de réaction dans les milieux géologiques réels. Dans ce travail de thèse, nous présentons une approche de la microstructuration du silicium noir (BSi) à l'aide de procédés de gravure plasma spécialement conçus pour les applications en microfluidique dans le domaine des géosciences afin de contrôler la mouillabilité de la surface. Nous avons notamment étudié la microstructuration de la surface inférieure et des parois verticales internes des canaux microfluidiques, une caractéristique jusqu'ici non explorée pour imiter la rugosité observée dans les roches minérales naturelles. Cette approche reproduit les conditions des milieux poreux naturels et ouvrira une nouvelle voie pour quantifier l'effet de l'hétérogénéité de la microstructure de la surface interne du microcanal sur les écoulements diphasiques (par exemple, eau/air, CO_2 /saumure, hydrocarbure/eau).

1.2 Introduction aux principes fondamentaux de la microfluidique dans les milieux poreux

Les principes fondamentaux de la microfluidique dans les milieux poreux constituent la base théorique et expérimentale pour comprendre les écoulements diphasiques. Cette section introduit d'abord les concepts clés de mouillabilité des surfaces rugueuses, en distinguant les états de Wenzel et Cassie-Baxter, puis les modèles simplifiés comme le doublet de pores pour analyser la dynamique des ménisques et des fronts d'invasion. Enfin, les nombres adimensionnels (capillaire C_a , viscosité M , Reynolds Re) et les lois fondamentales (Bretherton, Darcy, Bear) sont présentés pour encadrer les phénomènes capillaires, visqueux et inertiels qui régissent ces systèmes à l'échelle micrométrique.

1.2.1 Mouillabilité de la surface (Mouillage) : Principes et théorie

Le mouillage est un phénomène physique fondamental observé lorsqu'un liquide est déposé sur une surface solide, caractérisé par la forme adoptée par le liquide à l'interface solide-liquide-gaz. Ce phénomène courant s'observe dans la vie quotidienne ainsi que

dans de nombreux domaines industriels et naturels, tels que la fabrication de surfaces nanostructurées et les microfluidiques.

1.2.1.1 Loi de Young-Dupré À l'équilibre statique, la ligne de contact triple est soumise aux tensions interfaciques entre les trois phases : solide-vapeur (γ_{SV}), solide-liquide (γ_{SL}) et liquide-vapeur (γ_{LV}). La projection horizontale de cet équilibre des forces sur le plan solide donne la loi de Young-Dupré [16] :

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.1)$$

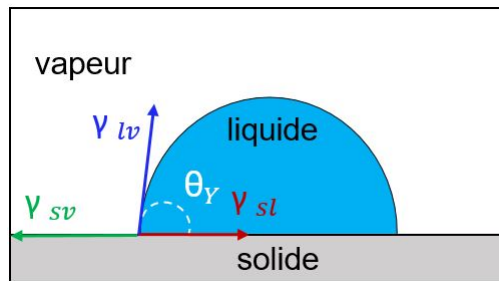


FIGURE 1.4 – Équilibre des tensions superficielles à la ligne de contact triple [16]

L'angle de contact d'équilibre θ_Y est mesuré à travers le liquide à la ligne de contact solide-liquide-air (voir la figure 1.4). Dans le cas de mouillage total, l'angle de contact est proche de 0° et la surface est dite superhydrophile. Une surface hydrophile possède un angle inférieur à 90° tandis qu'une surface hydrophobe possède un angle de contact supérieure à 90° . Ce modèle s'applique aux angles statiques, lorsque la ligne de contact est immobile.

1.2.1.2 Influence de la rugosité La loi de Young-Dupré s'applique aux surfaces lisses et chimiquement homogènes. En réalité, les défauts de surface, impuretés chimiques ou rugosité géométrique génèrent une hystérésis de l'angle de contact et modifient l'angle apparent observé. La rugosité amplifie particulièrement cet effet : selon sa morphologie et les propriétés intrinsèques de la surface, une goutte liquide adopte soit l'état de Wenzel (mouillage homogène), soit l'état de Cassie-Baxter (mouillage composite avec emprisonnement d'air).

• **État de Wenzel** Dans l'état de Wenzel, le liquide remplit complètement les aspérités de la surface rugueuse, formant un contact homogène solide-liquide. Wenzel a modifié l'équation de Young en intégrant le facteur de rugosité r (rapport surface réelle/surface projetée, $r \geq 1$) [58] :

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_Y \quad (1.2)$$

Puisque $r > 1$, la rugosité amplifie la mouillabilité intrinsèque de la surface. Une goutte posée sur une surface rugueuse sous l'état de Wenzel est représentée dans la figure 1.5.

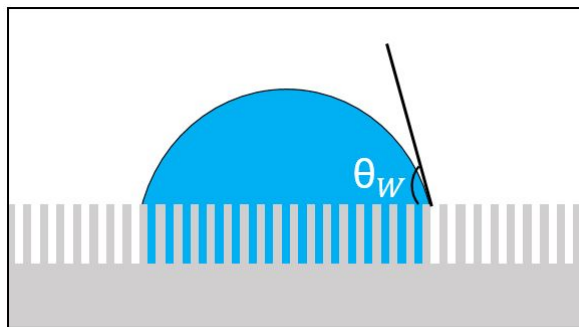


FIGURE 1.5 – Goutte posée sur une surface rugueuse selon l'état Wenzel

• **Etat de Cassie-Baxter** Dans l'état de Cassie-Baxter, la goutte repose sur une surface rugueuse en ne contactant que partiellement le solide, tandis que des poches d'air restent piégées dans les cavités. Cassie et Baxter ont proposé une expression de l'angle de contact apparent θ_{CB} qui tient compte de cette fraction de surface effectivement mouillée. L'équation s'écrit généralement sous la forme [59] :

$$\cos \theta_c = f_c \cdot \cos \theta - f_p \quad (1.3)$$

où θ_c est l'angle de contact apparent sur la surface rugueuse, f_c la fraction de surface de contact solide-liquide, $f_p = 1 - f_c$ la fraction air-liquide (poches d'air), et θ_Y l'angle de contact intrinsèque de Young sur surface lisse. Dans ce cas, l'air emprisonné diminue fortement la surface de contact liquide-solide, ce qui réduit l'adhésion et conduit à des angles de contact apparents élevés, typiquement associés à des états superhydrophobes. La goutte semble alors « flotter » sur un coussin d'air microscopique, comme illustré sur la figure 1.6, ce qui facilite le roulement et diminue le frottement.

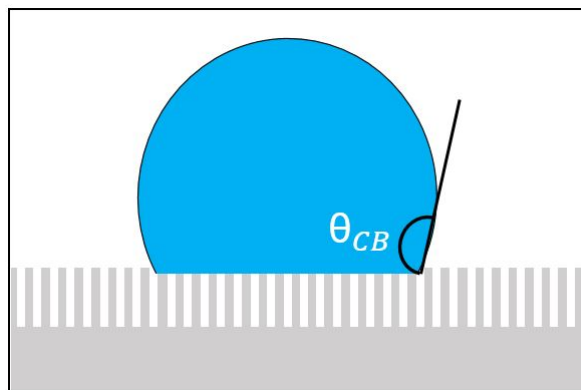


FIGURE 1.6 – Goutte posée sur une surface rugueuse selon l'état Cassie-Baxter

Il existe aussi un état intermédiaire entre Wenzel et Cassie Baxter qui se produit lorsque le liquide pénètre partiellement les cavités. Le passage d'un état de mouillage à un autre dépend de la taille des gouttes d'eau, de la nature de la surface et des forces de mouillage locales. Cet état est souvent observé dans des situations où la surface est partiellement hydrophobe et hydrophile, ou lorsque les rugosités sont irrégulières.

1.2.2 Aspects théoriques de la microfluidique : Modèle à pores doubles

Nous présentons ici certains concepts utilisés dans les études des écoulements diphasiques non miscibles dans les milieux poreux qui sont essentiels pour comprendre la dynamique des fluides dans le milieu poreux. Le doublet de pores est une représentation simplifiée d'un milieu poreux, inspirée par l'espace poreux observé entre les grains de roche dans les milieux poreux géologiques (voir la figure 1.7.a). Le modèle de doublet de pores, constitué d'un canal se divisant en deux branches, 1 et 2 qui se rejoignent après une certaine distance, reproduit cette géométrie bifurquée en utilisant des canaux microfluidiques à section transversale croissante ou décroissante le long de l'axe longitudinal (voir la figure 1.7.b).

Lors du drainage dans les doublets de pores du modèle microfluidique, un fluide non mouillant, noté 2, est injecté dans un système saturé par un fluide mouillant, noté 1 (voir la figure 1.7.b). Un ménisque se forme et se déplace du canal d'injection vers la bifurcation.

Selon les conditions d'écoulement, comme observé dans la figure 1.7.b (zones z_1 et z_2), le ménisque se divise en deux ménisques qui envahissent simultanément ou à des vitesses différentes les branches filles, ou encore n'en envahissent qu'une seule [4, 14]. Cette approche permet de capturer et d'analyser en laboratoire les phénomènes d'invasion

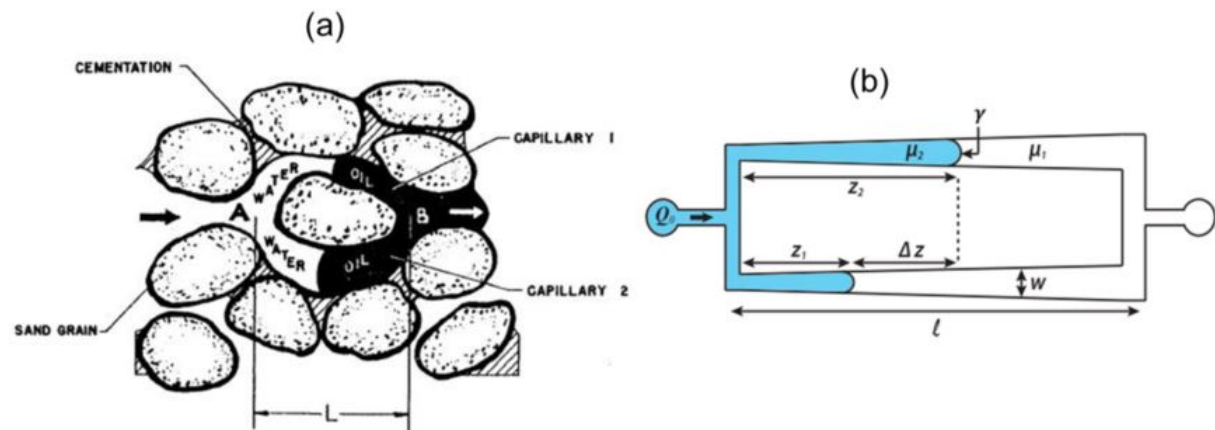


FIGURE 1.7 – (a) Illustration d'un modèle de doublet de pores constitué de deux branches parallèles autour d'un grain solide[18]. (b) canaux de section transversale croissante ou décroissante le long de l'axe longitudinal [16]

fluide-fluide qui se produisent à l'échelle du pore dans les milieux poreux géologiques, tout en offrant un contrôle expérimental précis et une visualisation directe des ménisques et des modes d'envahissement.

La complexité des doublets de pores varie, allant de canaux rectilignes à section uniforme [15] à des canaux dont la géométrie varie le long de l'axe longitudinal [16]. Par exemple, Moebius et al [17] et Mansouri et al [4] utilisent des canaux sinusoïdaux (voir la figure 1.1.a) pour intégrer l'effet des forces d'inertie sur le comportement de l'interface dans leur modèle et ont pu prédire les perturbations interfaciales dues aux forces de quantité de mouvement. Al-Housseiny et al [16] et, plus tard, les travaux de Nathan et al [14] utilisent des canaux à section croissante linéaire pour étudier les effets capillaires et le rôle des films mouillants sur la stabilité de l'écoulement diphasique lors du drainage (Voir la figure 1.7.b). Pour le critère de stabilité des écoulements diphasiques, la connaissance de la position du ménisque à l'entrée, $z_i(t)$ avec $i = 1, 2$, dans les deux branches, et en particulier la différence de position, $\Delta z = z_1(t) - z_2(t)$ (voir la figure 1.7.b) caractérise la stabilité du front d'interface à grande échelle. Le premier cas, Δz tend vers 0, correspond à un régime stable, tandis qu'une divergence de Δz est caractéristique d'un régime instable. Cette distinction est fondamentale car elle détermine les modes d'invasion des fluides dans les milieux poreux : un régime stable ($\Delta z \approx 0$) conduit à un envahissement synchrone et prévisible des deux branches filles, alors qu'un régime instable (Δz divergent) entraîne un envahissement asynchrone et imprévisible favorisant une seule branche. Cette compréhension permet de prédire et de contrôler les patterns de déplacement des fluides, ce qui

est crucial pour les applications en géosciences telles que l'optimisation de la récupération d'hydrocarbures, la prédiction des chemins de migration dans les aquifères, et l'évaluation de l'efficacité du stockage géologique du CO_2 .

Deux nombres sans dimension sont couramment utilisés pour indiquer l'équilibre entre les forces actives dans les milieux poreux et le transport multiphasique :

- **Le nombre capillaire** (C_a) est défini comme le rapport des forces visqueuses aux forces capillaires :

$$C_a = \frac{\mu_2 U_2}{\gamma}. \quad (1.4)$$

où μ_2 est la viscosité du fluide non mouillant 2 (en $\text{Pa.s} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$), U_2 la vitesse caractéristique d'écoulement dans les pores du fluide déplacé (en m.s^{-1}), et γ la tension superficielle ou interfaciale entre les deux phases du fluide (en N.m^{-1}).

- **Le rapport de viscosité** (M) est l'autre nombre adimensionnel pratique en écoulement multiphasique qui représente la comparaison du rapport entre la mobilité de la phase déplaçante et celle de la phase déplacée :

$$M = \frac{\mu_2}{\mu_1}. \quad (1.5)$$

où μ_2 est la viscosité du fluide en déplacement (fluide non mouillant 2) lors du drainage, et μ_1 la viscosité du fluide déplacé (fluide mouillant 1).

Dans un micromodèle en résine polymère, Lenormand et al. [19] ont étudié systématiquement le déplacement de multiples paires de fluides. Ils ont établi le diagramme de stabilité de Lenormand désormais bien connu, qui montre trois zones de régimes d'écoulement (voir la figure 1.8). Pour des nombres capillaires et des rapports de viscosité élevés, le front du fluide est stable « stable front ». Lorsque le rapport de viscosité est faible, c'est-à-dire lorsqu'un fluide moins visqueux déplace un fluide plus visqueux, on observe un doigté visqueux « viscous fingering » et l'interface entre les deux fluides est instable. Pour un rapport de viscosité supérieur à 1 et des nombres capillaires faibles, le déplacement se produit sous la forme de doigts capillaires « capillary fingering ». Ces trois régimes ont été largement étudiés, à la fois expérimentalement et numériquement [20, 21, 22, 23]. Cependant les limites des régimes n'ont pas été bien définies [21], avec l'introduction d'un régime intermédiaire (cross-over regime), où les forces capillaires et visqueuses ont un impact similaire sur l'écoulement [4]. Nathan et al. [14] ont bien défini les limites des régimes à partir d'un nouveau modèle dynamique de doublet de pores. En drainage à fort

nombre capillaire, le fluide mouillant qui reste adsorbé sur les parois du solide après le passage du fluide non mouillant forme un film mince le long des parois des canaux. En intégrant les effets de ces films mouillants au moyen d'une longueur de glissement effective aux parois des canaux dans leur modèle mathématique, ils ont étudié l'impact de ces films sur la mobilité de la phase non mouillante dans les doublets de pores ainsi que sur les instabilités d'écoulement diphasique. Ils ont montré que les modèles de doublets de pores incluant des films mouillants reproduisent des diagrammes de stabilité de phase similaires à ceux de Lenormand et al. [19].

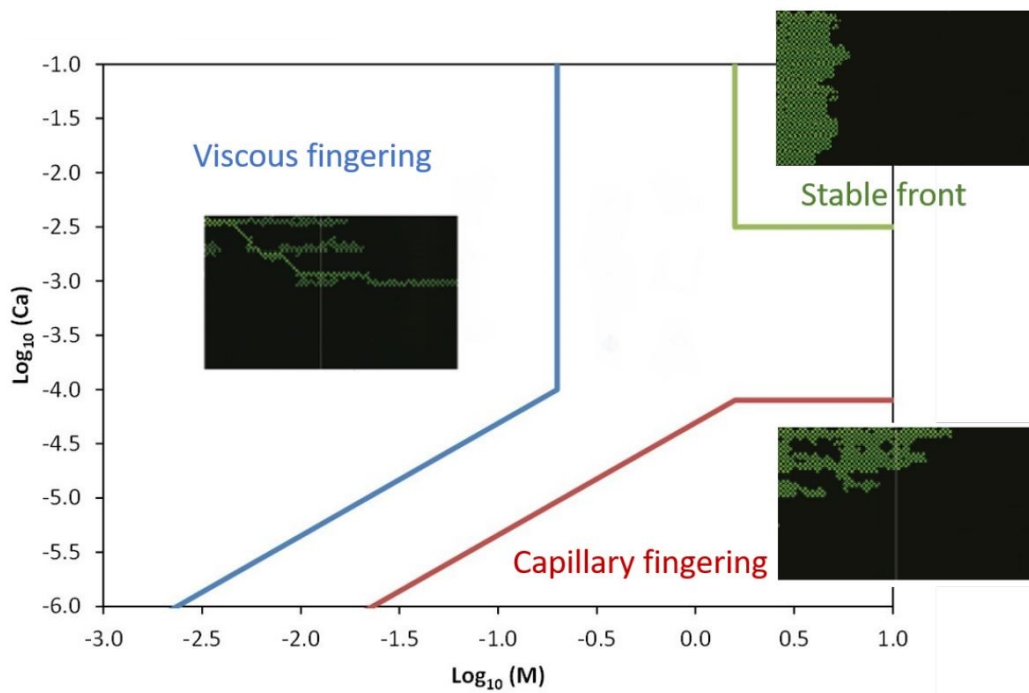


FIGURE 1.8 – Diagramme de stabilité, adapté de Lenormand et al. 1988 [19]; Zhang et al. 2011 [21], montrant les limites des régimes d'écoulement diphasique en fonction du nombre capillaire et du rapport de viscosité. Les images montrent le front fluide de la phase envahissante pendant les expériences de micromodèle Zhang et al.

Ces diagrammes de stabilité constituent un outil crucial pour la microfluidique appliquée aux géosciences, car ils permettent de prédire les patterns d'invasion et les modes de déplacement des fluides en fonction des conditions d'écoulement et des propriétés des fluides. Cette prédictibilité est essentielle pour comprendre et modéliser le comportement des écoulements multiphasiques dans les applications géologiques réelles, telles que la récupération d'hydrocarbures dans les réservoirs pétroliers, la prédiction des chemins de migration des contaminants dans les aquifères, et l'efficacité du stockage géologique du

CO_2 . En outre, nous développerons un micromodèle de type doublet de pores intégrant la rugosité des parois internes. La caractérisation quantitative des effets de cette rugosité sur la formation et le dépôt des films liquides mouillants, ainsi que sur la dynamique de l'interface d'invasion et le comportement du front d'envahissement, constitue un axe de recherche novateur qui n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique à ce jour.

La loi de Bretherton (1961) [26] fournit un cadre fondamental pour comprendre la dynamique des films liquides mouillants (voir les figures 1.9 a.b) dans les écoulements multiphasiques, en particulier dans les régimes dominés par la capillarité. Cette loi prédit l'épaisseur sans dimension du film liquide, notée h/R , dans les écoulements gaz-liquide à travers des capillaires cylindriques selon la relation suivant :

$$\frac{h}{R} = 1.34 C_a^{2/3} \quad (1.6)$$

où h est l'épaisseur du film, R est le rayon du tube et C_a est le nombre capillaire.

Lorsqu'un fluide non mouillant déplace un fluide mouillant dans un canal, une fine pellicule du fluide déplacé est souvent laissée sur les parois du canal. Le film de fluide mouillant joue un rôle-clé dans les propriétés de transport des fluides pour les écoulements diphasiques, en particulier dans la rupture des bulles dans les gorges des pores [27]. Cependant, le comportement dynamique de l'épaisseur du film de mouillage dans les canaux étroits n'est pas entièrement connu. Roman et al. [28] ont proposé une méthode optique pour mesurer en temps réel l'épaisseur du film liquide local dans les tubes capillaires. Le principe de cette technique optique consiste à injecter un colorant absorbant la lumière dans le liquide de mouillage et à relier l'intensité de la lumière transmise mesurée à l'épaisseur du liquide dans le capillaire. La figure 1.9.a.b présente le schéma et une image réelle du film le long des parois internes du tube.

La figure 1.9 c présente les résultats des mesures d'épaisseur des films minces, obtenus pour différents nombres capillaires, à l'aide de la méthode optique développée par Roman et al. [28] et validée par la théorie de Bretherton [26].

L'écoulement des fluides dans les milieux poreux peut être décrit grâce à la loi de Darcy, une équation qui modélise l'écoulement visqueux à travers un matériau perméable. La perméabilité k (en m^2) caractérise la capacité intrinsèque du milieu poreux à laisser passer un fluide ; elle reflète la microstructure du matériau et correspond à une propriété macroscopique d'écoulement. Pour un fluide newtonien incompressible, la perméabilité

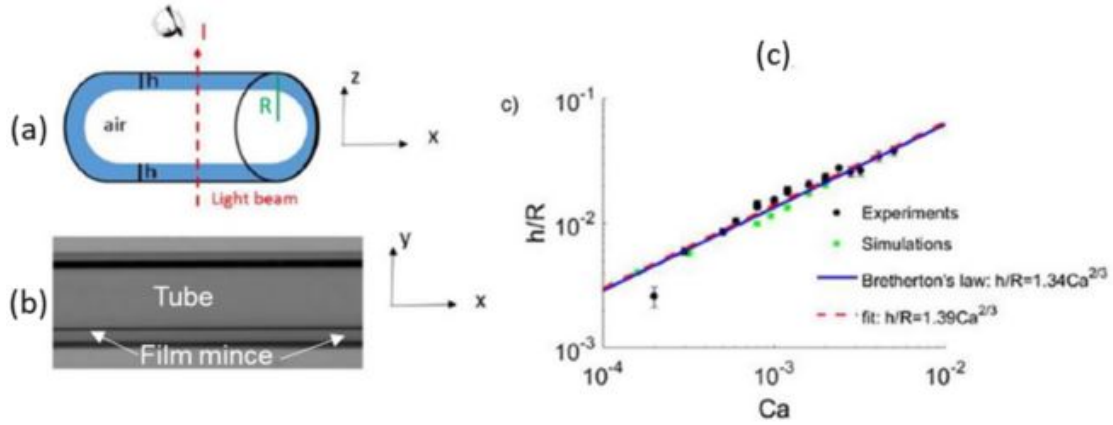


FIGURE 1.9 – a) schéma du film le long des parois du tube, b) image réelle des films minces. c) Mesures d'épaisseur moyenne du film normalisée par le rayon du tube pour différents nombres capillaires[28].

peut être définie comme un paramètre effectif apparu dans la loi de Darcy, formulée en 1856 [24] :

$$Q = \frac{k S}{\mu} \frac{\Delta p}{L}. \quad (1.7)$$

où Q (en m^3s^{-1}) est le débit, μ (en $\text{Pa}\cdot\text{s}$) la viscosité dynamique du fluide (Pour l'eau à 25°C , on peut prendre $\mu_w \approx 0,89 \text{ mPa}\cdot\text{s} = 8,9 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$), S (en m^2) la section du milieu poreux, Δp (en Pa) le gradient de pression, et L (en m) la longueur du milieu poreux.

On peut également définir la vitesse de Darcy U ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) comme suit :

$$U = \frac{Q}{S} \quad (1.8)$$

La vitesse de Darcy est une vitesse fictive puisqu'elle propose une vitesse d'écoulement moyenne de l'ensemble de la section du milieu poreux, y compris la structure solide de la matrice poreuse. Néanmoins, la vitesse moyenne réelle du fluide peut être déduite de la vitesse de Darcy comme suit :

$$u = \frac{U}{\phi} \quad (1.9)$$

où u ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) est la vitesse moyenne du fluide dans les pores et ϕ la porosité est une grandeur sans unité représente la fraction du volume constituée d'espace poreux disponible pour l'écoulement.

Lorsque le fluide s'écoule dans les capillaires d'un milieu poreux, il peut présenter un écoulement lisse et former des lamelles fluides rectilignes parallèles aux parois des pores, ou bien générer des tourbillons et turbulences selon ses propriétés d'inertie et de viscosité. Afin de caractériser le type d'écoulement, on utilise le nombre de Reynolds R_e , un nombre sans dimension défini comme suit :

$$Re = \frac{\rho L u}{\mu} \quad (1.10)$$

où ρ est la masse volumique du fluide (en kg.m^{-3}), u est la vitesse caractéristique du fluide (en m.s^{-1}), L est la longueur caractéristique du microcanal (en m), μ est la viscosité dynamique du fluide (en $\text{Pa} \cdot \text{s}$).

L'écoulement est dit laminaire lorsque $R_e < 2000$. Au-delà de cette valeur, l'écoulement devient turbulent, caractérisé par la formation de tourbillons. Pour un nombre de Reynolds très faible, les effets d'inertie deviennent même négligeables et l'écoulement correspond à un mouvement de fluage visqueux.

Dans le modèle à pores doubles (voir la figure 1.7.b), la différence entre la pression de la phase mouillante p_1 et de la phase non-mouillante p_2 , est donnée par :

$$p_c = p_2 - p_1 \quad (1.11)$$

Cette différence est appelée pression capillaire p_c . La pression capillaire s'établit par l'équilibre des forces à l'interface. Dans les milieux poreux, cette différence de pression est définie en intégrant l'angle de mouillage θ de l'interaction triphasique, selon la loi de Bear établie en 1988 [25] :

$$p_c = \frac{2 \gamma \cos \theta}{R} \quad (1.12)$$

où γ est la tension superficielle ou interfaciale entre les deux phases du fluide (en N.m^{-1}) et R est le rayon du tube (en m).

2 Problématique émergente du contrôle de la mouillabilité

2.1 Définition et importance de la mouillabilité en géosciences

Traditionnellement, la mouillabilité est décrite en considérant que l'interface fluide-fluide et la surface solide forment un angle de contact (voir la figure 1.10). La mouillabilité est souvent considérée comme la capacité d'un fluide à s'étaler ou à adhérer sur une surface solide par rapport à un autre fluide. Il provient des caractéristiques physiques (par exemple, la rugosité des minéraux) et chimiques des surfaces minérales (par exemple, les groupes fonctionnels de la surface), ainsi que des propriétés physico-chimiques du fluide (polarité, tension superficielle, composition ionique), ainsi que des interactions naturelles au sein des milieux géologiques. La mouillabilité est généralement caractérisée par le concept d'angle de contact (θ), l'angle entre un fluide par rapport à une surface solide et le fluide environnant. Les conditions de forte mouillabilité pour un fluide donné correspondent généralement à un θ proche de 0° , tandis qu'une mouillabilité faible ou neutre est considérée pour des angles de contact autour de 90° . En fonction des exigences de l'application, les caractéristiques de mouillabilité des dispositifs microfluidiques peuvent nécessiter des modifications.

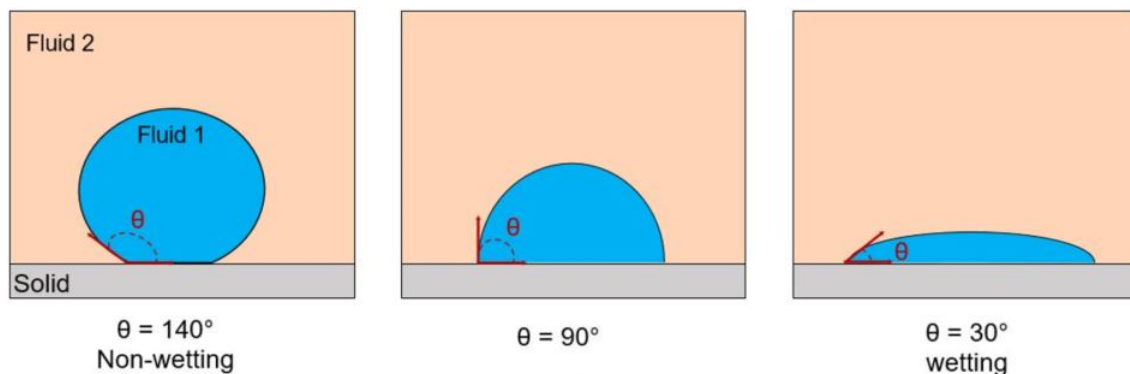


FIGURE 1.10 – L'angle de contact θ , est l'angle formé par la tangente à la surface solide et la tangente à l'interface fluide-Fluide. Pour des valeurs inférieures à 90° , une gouttelette reposant sur un substrat solide a tendance à s'étaler sur la surface. Le fluide contenu dans la gouttelette est le fluide mouillant par rapport à l'autre fluide et à la surface solide. Pour des valeurs supérieures à 90° , la gouttelette est la phase non mouillante et tend à minimiser sa surface de contact avec le substrat solide.

Le comportement multiphasique des écoulements en milieux poreux est fortement influencé par la mouillabilité [29]. Prédire avec précision les écoulements multiphasiques dans

les sols et le sous-sol, dans le cadre de problématiques géoenvironnementales telles que la séquestration du carbone, le stockage souterrain de CO_2 , la remédiation des ressources en eau ou la récupération assistée du pétrole, requiert une compréhension approfondie, à l'échelle du pore, des mécanismes-clés qui gouvernent les déplacements et la dynamique des fluides. Cela inclut les forces visqueuses et capillaires, mais aussi la mouillabilité de la surface solide. Des études récentes ont montré que la distribution spatiale de la mouillabilité joue un rôle crucial [30, 31]. La mouillabilité de la roche et le processus multiphasique qui en résulte peuvent être modifiés par un changement de la composition de l'eau interstitielle (pH, salinité) et des propriétés physicochimiques interfaciales. En particulier, les ions présents en solution (tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+) modifient l'équilibre électrostatique à l'interface solide-liquide, ce qui altère l'angle de contact et, par conséquent, l'affinité du fluide pour la surface minérale. Par exemple, une diminution de la salinité de l'eau injectée modifie le type et la concentration d'ions en solution, ce qui peut transformer la mouillabilité de la roche en la rendant plus mouillable à l'eau [32] (transition vers des conditions plus hydrophiles). Cette modification de la mouillabilité a des conséquences directes sur la distribution spatiale des phases fluides dans les pores et sur leur mobilité relative. Une modélisation précise et rigoureuse des conditions de mouillabilité à la surface des minéraux constitutifs de la roche sont cruciales pour le développement d'une nouvelle génération de puces microfluidiques capables de simuler avec précision et fiabilité les écoulements diphasiques. Les micromodèles offrent une plateforme expérimentale unique pour étudier et valider les effets de la mouillabilité hétérogène sur les patterns d'invasion fluide-fluide, en isolant précisément ce paramètre de surface tout en maintenant un contrôle rigoureux sur les conditions d'écoulement et les géométries poreuses. Le contrôle au sein du micromodèle de la mouillabilité, qui constitue l'un des principaux paramètres de surface influençant la distribution et la mobilité des fluides dans les milieux poreux, revêt un intérêt particulier. En effet, une caractérisation expérimentale de la mouillabilité dans les micromodèles permet une validation directe des simulations numériques et une compréhension mécaniste des modes de déplacement multiphasique qui ne peut pas être atteinte dans les micromodèles traditionnelles. En maîtrisant précisément ce paramètre, il devient possible d'optimiser grandement la prédiction des comportements des fluides dans ces milieux complexes, améliorant ainsi la fiabilité des simulations microfluidiques.

Un exemple mettant en évidence l'importance de la mouillabilité concerne le processus d'injection de CO_2 pour les objectifs de capture et de stockage du carbone (CSC). La figure 1.11 illustre de manière claire et complémentaire les deux échelles essentielles pour le captage et stockage géologique du CO_2 (CSC) : l'échelle de terrain et l'échelle des pores.

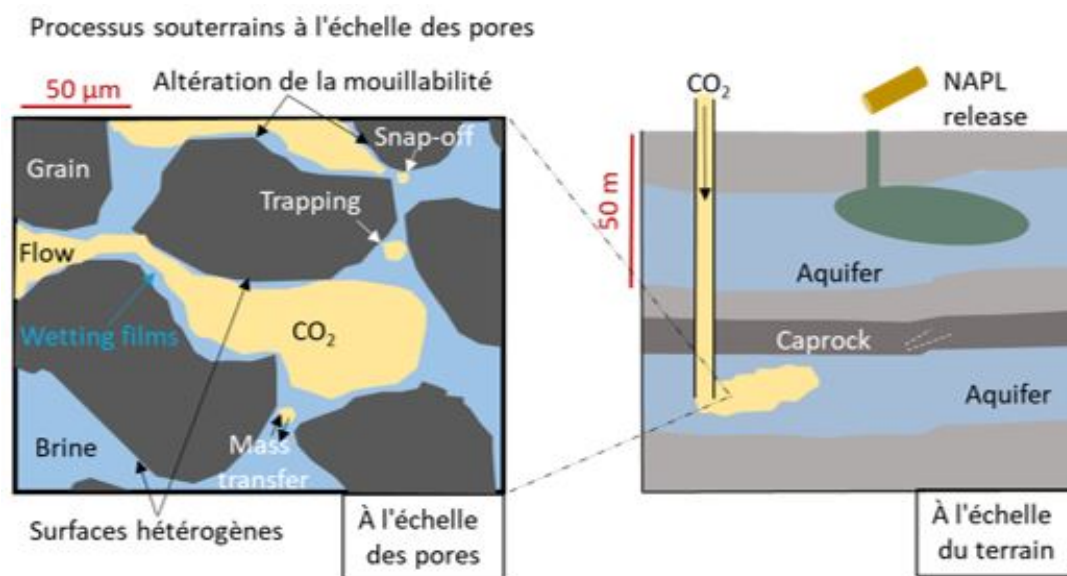


FIGURE 1.11 – *Captage et Stockage géologique du CO_2 (CSC).*

À l'échelle du terrain, le CO_2 est injecté à environ 900 mètres de profondeur dans un aquifère, sous une couche imperméable (caprock) qui sert de barrière protectrice. En zoomant à l'échelle des pores, on observe l'interaction complexe entre le CO_2 , l'eau saline (brine) et les grains minéraux constituant la roche en gris. C'est précisément à cette échelle que la mouillabilité joue un rôle fondamental : elle détermine le caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces minérales, ce qui contrôle l'affinité préférentielle de ces surfaces pour l'eau ou pour le CO_2 . Cette affinité préférentielle influence fortement la distribution spatiale des phases dans les pores et le mode de distribution (quelle phase mouille la surface et quelle phase forme des poches non-mouillantes). La présence de films d'eau (wetting films) sur les surfaces hydrophiles aide à stabiliser et piéger le CO_2 dans les pores selon deux mécanismes complémentaires : (1) le piégeage capillaire (capillary trapping), où le CO_2 reste immobilisé sous forme de bulles isolées dans les pores en raison des forces capillaires exercées par les films d'eau (voir la figure à gauche) , et (2) le phénomène de snap-off, processus dynamique durant lequel le film d'eau se rétrécit progressivement autour d'une bulle de CO_2 jusqu'à se refermer complètement, créant une bulle de gaz

totalelement isolée et immobilisée. Ces deux mécanismes limitent ainsi les déplacements non contrôlés du gaz et assurent son confinement à long terme dans le réservoir. Cette dynamique multiphasique dépend donc directement de la mouillabilité, car elle conditionne la manière dont le CO_2 et l'eau coexistent, s'écoulent et se redistribuent dans le réservoir. Comprendre et prédire ces mécanismes est crucial pour évaluer l'efficacité du stockage géologique du CO_2 , car une mauvaise prédiction de la distribution du gaz pourrait conduire à des fuites incontrôlées ou à une efficacité d'emprisonnement insuffisante, compromettant ainsi la viabilité des projets de CSC.

En résumé, la mouillabilité constitue une propriété essentielle qui contrôle la dynamique des écoulements multiphasiques au sein du réservoir, influençant la manière dont le CO_2 et l'eau coexistent, s'écoulent et se redistribuent à l'échelle des pores. Dans ce cas particulier, la mouillabilité contribue à régir [33] :

- Le comportement de l'écoulement des fluides.
- La distribution des fluides dans un système multiphasique.
- Et peut affecter le transfert de masse et les taux de réaction.

En outre, dans la recherche biomédicale, la mouillabilité peut affecter le dépôt de cellules ou de différentes biomolécules [34, 35]. Par exemple, une surface hydrophile peut favoriser l'adhésion et la croissance cellulaire, tandis qu'une surface hydrophobe pourrait limiter le dépôt cellulaire ou faciliter leur détachement. Cette propriété est donc cruciale pour concevoir des environnements contrôlés adaptés à la culture cellulaire, au triage, ou à la détection biomoléculaire, assurant ainsi la précision et la pertinence des expériences biomédicales microfluidiques. Il est donc important d'adapter la mouillabilité des dispositifs microfluidiques en fonction des applications de recherche spécifiques.

2.2 Méthodes actuelles de contrôle de la mouillabilité

Il existe plusieurs options pour ajuster la mouillabilité des dispositifs microfluidiques. Il faut toutefois souligner que les écarts entre les valeurs rapportées des angles de contact mesurés peuvent être significatives en fonction de nombreux facteurs, tels que la méthode de mesure utilisée, la préparation et la pureté de la surface, l'environnement (température, humidité), ou encore la nature des liquides en contact. Ces paramètres influencent la reproductibilité et l'interprétation des mesures de mouillabilité dans les études expérimentales [36, 37, 38]. La première alternative est de sélectionner un matériau dont les

propriétés de mouillabilité sont déjà conformes aux critères de la recherche. On peut envisager divers matériaux, comme le silicium, le verre ou divers polymères. Le silicium est naturellement hydrophile en raison de la couche d'oxyde de silicium natif (SiO_2) qui se forme spontanément à l'air ambiant. Le verre a une nature fortement à modérément hydrophile [37], le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) présente des propriétés faiblement hydrophiles [39], tandis que le PDMS (polydiméthylsiloxane) non traité [39, 40] ainsi que certaines résines acryliques fluorées [41] manifestent des propriétés hydrophobes. Étant donné qu'il n'est pas toujours faisable de choisir ou de modifier le matériau, diverses méthodes de modification de la mouillabilité sont fréquemment employées. Parmi elles, on retrouve les revêtements chimiques, les procédés plasma notamment les plasmas à pression atmosphérique et basse température [40] ainsi que les plasmas à basse pression ou encore les traitements chimiques souvent assistés par plasma ou par rayonnement UV.

Un des procédés de dépôt chimique fréquemment utilisés en microfluidique est la modification de surface par des monocouches auto-assemblées (SAM) de silane [42, 43]. La silanisation, comme plusieurs méthodes de dépôt chimique, présente une excellente stabilité et propose une multitude de produits chimiques pour atteindre une variété d'états de mouillabilité, allant de l'hydrophilie à l'hydrophobie [44]. Cependant, ce type de méthodes présente certains inconvénients, notamment la durée importante des procédés, un faible respect de l'environnement et des risques pour la sécurité au travail, le coût élevé des produits chimiques, ainsi que des problèmes potentiels de reproductibilité liés au vieillissement des produits chimiques [44, 45, 46, 47]. De ce fait, les traitements chimiques sont fréquemment assistés par plasma ou rayonnement UV afin de mieux ajuster la mouillabilité et accélérer le processus de dépôt [48]. Toutefois, l'association de ces deux méthodes peut introduire de la complexité dans le processus et engendrer un coût financier supplémentaire pour le projet en raison des équipements et matériaux nécessaires. Le changement de la mouillabilité peut aussi être effectué grâce à l'utilisation de plasmas utilisés à pression atmosphérique à basse température, par exemple obtenus par décharges diélectriques dans un gaz (gaz nobles, avec ou sans ajout de gaz moléculaires), sans nécessiter de produits chimiques supplémentaires, ce qui rend la procédure plus simple [49]. Les radicaux provenant de l'ionisation du gaz sous forme de plasma peuvent induire des modifications sur la surface, comme une désinfection chimique et physique, une altération de la topologie de surface et/ou une fonctionnalisation de surface [50, 51]. Le vieillisse-

ment de ce changement de mouillabilité reste cependant un challenge, notamment par traitement au plasma pur [40, 52, 53]. Il s'agit d'un processus au cours duquel les groupes fonctionnels créés par le traitement plasma se réorientent ou se dégradent progressivement avec le temps en 24 à 48 h lorsque les échantillons sont stockés à l'air ambiant. Cette dégradation entraîne une perte progressive de la mouillabilité établie, la surface retrouvant graduellement son caractère hydrophobe initial, ce qui limite la durabilité et la stabilité de l'effet du traitement plasma. Selon le matériau, la méthode de traitement de la mouillabilité et les paramètres expérimentaux ou de stockage, plusieurs mécanismes affectant la mouillabilité ont été suggérés. Des éléments comme les fluides expérimentaux utilisés ou ceux permettant la conservation, l'humidité, la température et même la lumière ont une influence sur la stabilité de certains groupes fonctionnels qui sont cruciaux dans le contrôle de la mouillabilité [48, 54]. Par conséquent, le temps de stabilité, qui peut varier considérablement, allant de quelques heures [55, 56] à plusieurs jours [48, 53, 57] est un paramètre limitant pour des expériences représentatives et reproductibles.

Dans le contexte de ma thèse, nous proposons la micro-nano structuration par plasma du silicium comme méthode pour contrôler précisément l'état de mouillabilité, une première dans le domaine des dispositifs microfluidiques en silicium ouvert. Il s'agit de structurer à l'échelle micro-nano les surfaces et les bords internes du microcanal.

3 Micro/nano-structuration du silicium noir (BSi)

Les propriétés des surfaces micro/nano texturées ont fait l'objet de très nombreuses recherches. Leur coefficient d'absorption élevé (faible réflectivité) est l'un de leurs atouts majeurs. Par ailleurs, leur propriété de mouillabilité change radicalement par rapport aux surfaces non traitées ou polies, car la micro/nano texturation modifie profondément l'interaction avec l'eau. En effet, ces textures augmentent la rugosité et peuvent soit favoriser l'adhésion de l'eau en augmentant la surface de contact (effet Wenzel)[58], soit au contraire piéger de l'air sous la gouttelette (état de Cassie-Baxter)[59], ce qui confère des propriétés superhydrophobes et permet de repousser l'eau efficacement. Tout porte à croire qu'il devient ainsi possible, en utilisant ces propriétés, de mieux satisfaire les besoins grandissants des systèmes miniaturisés tels que les dispositifs microfluidiques, les capteurs et des cellules solaires. Le silicium est actuellement l'un des matériaux préférés pour le développement de micro/nano systèmes électromécaniques (MEMS et NEMS), en

raison de sa disponibilité et de processus de fabrication et de techniques de modélisation bien établis. Cependant, il est important de noter que les surfaces de silicium micro/nano-texturées avec une réflectance proche de zéro ne sont pas toujours désignées par le terme « silicium noir » [57]. Lorsqu'il s'agit de réseaux ordonnés de structures identiques, souvent produits par des méthodes complexes, les auteurs n'utilisent pas nécessairement ce terme, préférant des descriptions qui mettent en évidence l'ordre et la forme des structures, telles qu'un réseau de cônes [60], des micro-piliers [61], ou un réseau de nano-aiguilles [62], etc. Le silicium noir (BSi) est surtout reconnu pour ses propriétés optiques remarquables, notamment son coefficient d'absorption très élevé et sa très faible réflectivité dans le domaine du visible, ce qui en fait un matériau attractif pour des applications photovoltaïques et photoniques. A la différence des structures ordonnées mentionnées précédemment, le BSi se caractérise généralement par un arrangement aléatoire et désordonné des micronano-structures, ce qui confère un aspect qui ressemble à une forêt de nano-aiguilles ou de cônes densément organisés mais avec un caractère désordonné. Cependant, c'est l'origine même de ces structures micro/nano texturées qui sert aussi notre étude, car ses caractéristiques géométriques influencent fortement la mouillabilité de la surface [63, 64]. En effet, la forme, les dimensions et l'espacement des structures varient selon les méthodes de fabrication employées, ce qui modifie de manière significative la capacité du BSi à repousser ou retenir l'eau, comme l'ont démontré plusieurs études par simulations et mesures expérimentales [65, 66]. Dans cette section, nous passons en revue plusieurs aspects des surfaces BSi obtenus à partir d'une étude bibliographique approfondie, concernant les méthodes de fabrication et les applications. Nous décrivons également les contributions que cette thèse apporte à l'état de l'art sur le potentiel inexploité des surfaces micro/nanostructurées du silicium dans la microfluidique pour la géoscience.

3.1 Fabrication du silicium noir (BSi)

Une grande variété de techniques employées pour fabriquer du BSi ont été rapportées dans la littérature. Celles-ci peuvent être classées en deux catégories générales : les gravures par voie humide et les gravures par voie sèche. La figure 1.12 illustre cette classification et présente, à titre d'exemples, la texturation laser et la gravure ionique réactive (RIE) pour les voies sèches, ainsi que la gravure électrochimique, la gravure chimique assistée par métal (MACE) et la gravure dite « stain etching » pour les voies humides.

Ces méthodes seront présentées brièvement dans la suite.

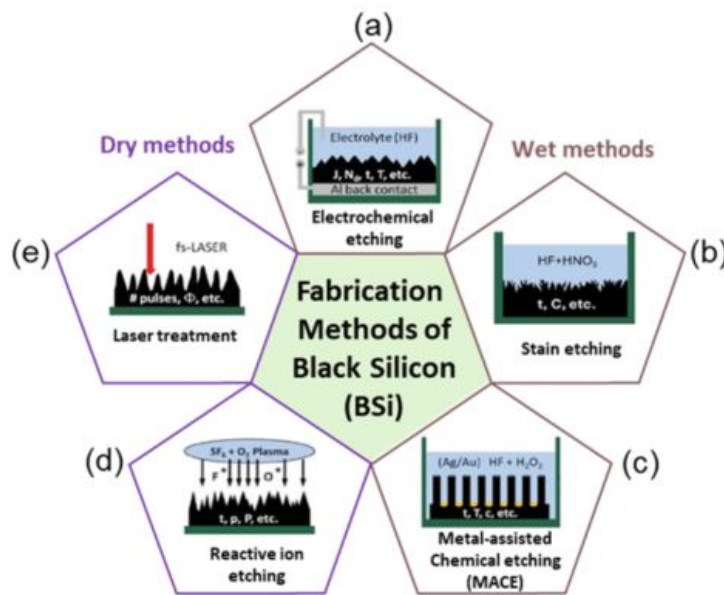


FIGURE 1.12 – Schéma des deux catégories de méthodes de fabrication du BSi : voie humide (a–c) et voie sèche (d–e). Paramètres généralement contrôlés pour l'ensemble des méthodes : densité de courant (J), dopage du wafer (N_d), rapport de concentration de l'agent de gravure (C), temps de gravure (t), température (T), pression (p), puissance RF (P) et dose laser (Φ) [67].

3.1.1 Méthodes humides pour la fabrication du silicium noir

La gravure par voie humide offre une approche rentable et polyvalente pour obtenir des surfaces micro-nanostructurées. Les techniques de gravure par voie humide les plus fréquemment utilisées pour le silicium noir (BSi) sont notamment la gravure électrochimique (ou l'anodisation électrochimique), la gravure au HF et HNO_3 , ainsi que la gravure chimique assistée par métal (MACE) [76, 77].

Gravure électrochimique

La gravure électrochimique produit principalement du silicium noir et poreux [68]. La fabrication de micro et nanostructures 3D selon cette technique nécessite souvent un masque supplémentaire défini par photolithographie [69]; même si la fabrication sans masque reste également possible [70]. Il utilise le silicium comme anode dans une solution contenant principalement de l'acide fluorhydrique (HF). Cette méthode introduite à l'origine par Memming et Schwandt [71] permet un contrôle précis de la morphologie du BSi. Elle a gagné en importance après la découverte du phénomène de luminescence

dans le silicium poreux, ayant conduit à la naissance d'un nouveau nanomatériau d'intérêt pour la photonique à base de silicium. Comme l'illustre la figure 1.13(a), une plaquette de silicium (de type p) est fixée à l'anode d'une cellule électrochimique et immergée dans un mélange de HF, d'eau et d'éthanol. Sous polarisation anodique, les trous (porteurs majeitaires dans le Si p type) sont dirigés vers l'interface électrolyte/silicium, où ils oxydent localement le silicium cristallin pour former une fine couche d'oxyde de silicium ou, plus généralement, des espèces de silicium à l'état d'oxydation. Cette étape d'oxydation électrochimique du silicium solide est ensuite suivie d'une étape purement chimique, au cours de laquelle le HF attaque ces produits oxydés et les transforme en complexes fluorosilicatés solubles (par exemple H_{SiF}). Ainsi, la dissolution effective du substrat de Si résulte du couplage entre oxydation anodique du silicium et dissolution chimique de l'oxyde par le HF, plutôt que d'une attaque directe du silicium massif par le HF ; la répétition de ce cycle oxydation–dissolution, localisé au fond des cavités où le champ et le flux de trous sont maximales, conduit à la croissance de pores verticaux dans le substrat de silicium, comme illustré en figure 1.13 (b).

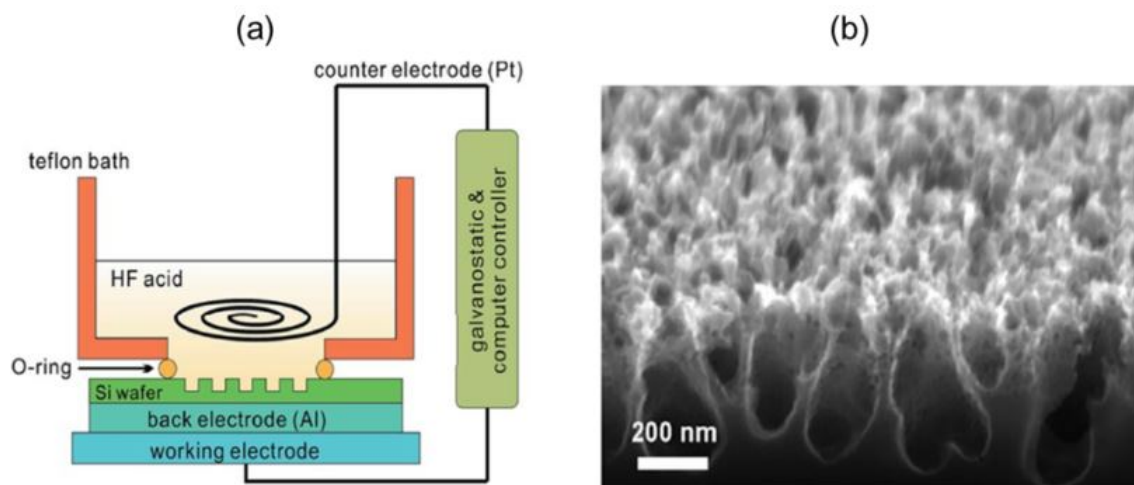


FIGURE 1.13 – . (a) Montage expérimental typique de gravure électrochimique d'une plaquette de silicium de type p dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) ; (b) Micrographie MEB du silicium poreux obtenu par gravure électrochimique [72].

Le HF permet de dissoudre les oxydes de silicium produits lors de la gravure, formant des complexes solubles dans l'eau. L'eau participe aux réactions d'oxydation et aide à réguler la concentration de HF pour contrôler les taux de réaction. L'éthanol réduit la tension superficielle du silicium, améliorant la mouillabilité, facilitant la libération d'hy-

drogène (H_2) et améliorant la pénétration du HF dans les pores du silicium. Ce processus de gravure conduit à des structures de type réseaux de canaux poreux de tailles d'ordre de 200nm (voir la figure 1.13 (b)). La taille et la profondeur des pores sont contrôlées par la densité de courant, la concentration de HF, le temps de gravure [73].

Gravure chimique assistée par métal (MACE)

La fabrication de silicium noir par la gravure chimique assistée par métal (Metal-Assisted Chemical Etching, MACE) est largement utilisée depuis quelques années pour des rapports d'aspect élevés pouvant dépasser 100 :1 et des dimensions et morphologies ajustables en fonction des conditions de procédé [76, 77]. La figure 1.14(a) schématise la séquence : (i) dépôt d'un catalyseur métallique sur une surface de Si préalablement nettoyée et désoxydée, (ii) immersion dans une solution d'attaque (généralement HF associée à un oxydant tel que H_2O_2), (iii) gravure localisée sous le métal menant à des puits/colonnes qui évoluent en cônes et en textures nano/micrométriques [78].

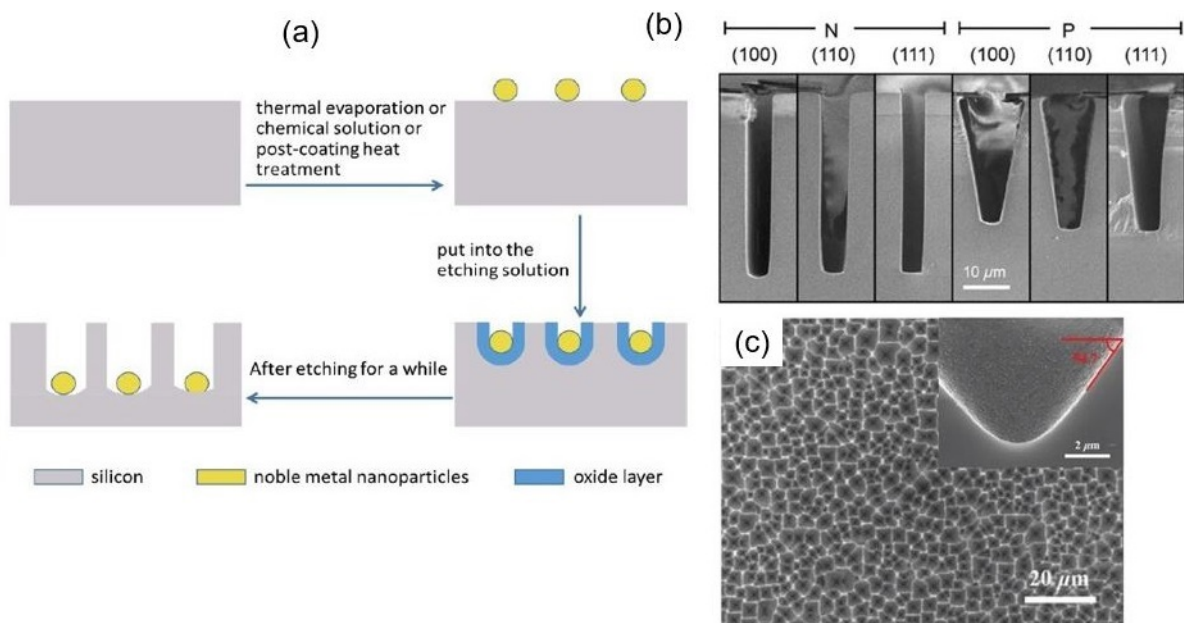
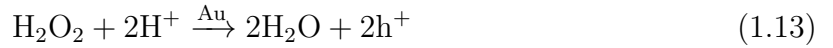


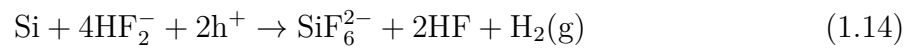
FIGURE 1.14 – . (a) Principe de fabrication du silicium noir par gravure chimique assistée par métal (MACE) [78] . (b) Images MEB des morphologies obtenues par MACE pour diverses orientation cristallographique (100), (110), (111) de silicium de type n et p [79]. (c) Image de MEB (vue de dessus) de surface de silicium monocristallin dopé au bore ($1-3 \Omega.cm$), d'orientation (100), après 15 min de gravure à $50^\circ C$ dans une solution mixte de $Cu(NO_3)_2$ $5 mmol \cdot L^{-1}$, HF $4,6 mol \cdot L^{-1}$ et H_2O_2 $:0,55 mol \cdot L^{-1}$ avec l'image MEB en coupe transversale [80].

Le catalyseur est le plus souvent un métal noble l'or (Au) [81, 82] ou argent (Ag)

[68, 69, 83, 84] mais d'autres métaux tels que cuivre (Cu) [83, 85, 86] ou nickel (Ni) [87, 88] sont également employés. Dans la pratique, la « couche » catalytique correspond soit à un film mince quasi continu qui se fragmente en îlots par un recuit doux (typiquement 150–400°C selon le métal et l'épaisseur), soit à un semi direct de nanoparticules dispersées; dans les deux cas, ce sont les îlots/nanoparticules en contact avec le Si qui pilotent l'attaque. L'avancement est majoritairement vertical : l'injection de porteurs de charge (principalement des trous h^+ dans le Si de type p) à partir du métal accélère l'oxydation/dissolution du Si juste sous chaque îlot, puisque la génération de ces porteurs est localisée au-dessus des îlots métalliques, la zone de dissolution la plus intense reste confinée sous le métal, de sorte que l'attaque progresse perpendiculairement à la surface avec une sensibilité à l'orientation cristalline et au dopage, comme illustré en figure 1.14(b), la MACE est utilisée pour diverses orientation cristallographique (100), (110), (111) de silicium conduit à des tranchées profondes et régulières. Les équations (1) et (2) explicitent ces étapes chimiques, en prenant l'or comme catalyseur [78] :



Dans l'équation 1.13, h^+ désigne des trous, c'est-à-dire des porteurs de charge positifs injectés dans la bande de valence du silicium lors de la réduction de H_2O_2 à la surface du catalyseur métallique.



L'ion HF_2^- est formé en solution par l'équilibre d'association entre l'acide fluorhydrique et l'ion fluorure ($HF + F^- \rightleftharpoons HF_2^-$); c'est cette espèce fluorée qui intervient effectivement dans la réaction de dissolution anodique du silicium décrite par l'équation 1.14.

Les métaux peuvent être déposés par des techniques sous vide (évaporation thermique, pulvérisation cathodique, évaporation par faisceau d'électrons) ou par des méthodes en solution (dépôt par immersion de l'Ag, électrodéposition, réduction chimique); les procédés sous vide offrent un contrôle fin de la taille et de la densité des îlots, tandis que les approches en solution sont simples et compatibles avec de grandes surfaces. Les dimensions et la morphologie résultantes s'ajustent par la taille/densité du métal, la composition du

bain ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$, concentrations, température), la durée d'attaque et le dopage/orientation du Si, les conditions employées pour la figure 1.14(c) génèrent un tapis de nanocônes inclinés et de dimensions submicroniques cette texture aléatoire à fort rapport d'aspect piège efficacement la lumière incidente et correspond à un véritable silicium noir.

3.1.2 Méthodes sèches pour la fabrication du silicium noir

Ces méthodes font généralement appel à la gravure ionique réactive au plasma inductif (RIE-ICP) pour l'enlèvement contrôlé de matériaux et pour la création de motifs complexes, ainsi qu'à des impulsions laser (femto/nanosecondes et picoseconde) pour une ablation précise et ultrarapide.

Irradiation par laser femtoseconde

L'une des méthodes couramment employées pour produire du silicium noir est l'irradiation laser. En fonction des différentes longueurs d'impulsion laser, les méthodes d'irradiation laser pour la préparation du silicium noir peuvent être divisées en irradiation laser femtoseconde et irradiation laser nanoseconde, voire picoseconde. Dans cette partie, nous présenterons la méthode de fabrication par irradiation laser femtoseconde comme exemple représentatif. La fabrication de silicium noir (BSi) par irradiation laser femtoseconde peut être décrite comme le balayage de la surface d'une plaquette de silicium par des impulsions laser femtoseconde dans une atmosphère gazeuse spécifique, typiquement un gaz contenant un halogène (par exemple le soufre hexafluoré SF_6 ou le chlore Cl_2). Ce procédé permet le développement de structures de BSi quasi régulières, de forme en aiguilles ou colonnaire, de l'ordre du micromètre. Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 1.15 (a).

La plaquette est placée dans une chambre à vide sur une plateforme mobile tridimensionnelle. Les impulsions laser femtoseconde, générées par un amplificateur régénératif laser titane-saphir, sont focalisées sur la surface du silicium (l'énergie de sortie du laser est contrôlée par un atténuateur composé d'une lame demi-onde et d'un polariseur) [89]. La plaquette de silicium peut être déplacée dans le plan X-Y ou selon l'axe Z. Le déplacement de la plaquette dans le plan X-Y permet de modifier la position du faisceau laser lors de la gravure, assurant ainsi une gravure uniforme de la surface du silicium.

En 1998, le professeur E. Mazur [90] et son équipe ont fabriqué pour la première fois

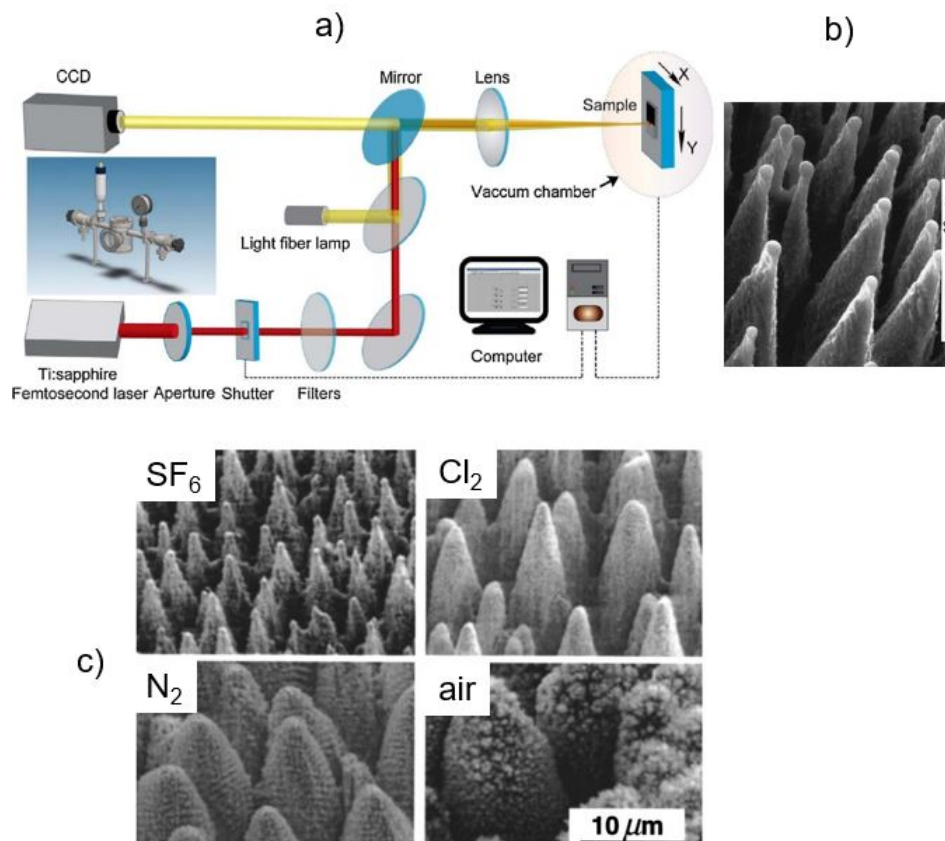


FIGURE 1.15 – a) Schéma du dispositif utilisé pour la préparation de BSi par impulsions laser femtosecondes. L'illustration de gauche représente schématiquement la chambre à vide pour le chargement de l'échantillon de Si [89]. b) Images MEB de pointes coniques acérées générées sur Si (100) par des impulsions laser de 500 fs (durée de 100 fs), observées à 45° par rapport à la normale à la surface [90]. c) Micrographie MEB de microstructures de surface de BSi formées par irradiation laser femtoseconde dans différentes atmosphères gazeuses de SF_6 , Cl_2 , N_2 et air [91].

des matériaux en silicium noir (voir la figure 1.15.b) en utilisant un laser femtoseconde pour irradier la surface du silicium en présence de SF_6 . Cette méthode de fabrication du silicium noir par irradiation laser a fait l'objet de développements pendant les 10 années suivantes. La morphologie des structures de surface induites par laser est influencée par divers paramètres expérimentaux, notamment les conditions laser [92, 93], les conditions environnementales [94, 95] et la température du substrat. Le laser agit directement sur la microstructure de surface via ses paramètres tels que l'intensité, la largeur d'impulsion, la longueur d'onde, le nombre d'impulsions émises ou la polarisation [96, 97]. Concrètement, chaque impulsion femtoseconde dépose en quelques dizaines de femtosecondes une énergie élevée dans une fine couche superficielle du silicium, provoquant son excitation électronique intense et une modification locale de la structure du matériau. Le refroidis-

sement ultrarapide qui suit conduit à une re-solidification non uniforme, générant des aspérités et une rugosité initiale. Lorsque des milliers d'impulsions balayent successivement la même zone, le champ optique se redistribue sur cette surface déjà accidentée (interférences entre l'onde incidente et l'onde diffusée, modes de surface), de sorte que l'ablation est renforcée dans certaines régions et inhibée dans d'autres. La répétition de ces cycles fusion–ablation–re-solidification entraîne alors une auto-organisation progressive de la surface en microcônes coniques caractéristiques du silicium noir. Par ailleurs, l'environnement extérieur joue un rôle clé en modulant la morphologie des microstructures de surface de deux façons : d'une part en exerçant une tension sur le silicium fondu, d'autre part en induisant un effet de gravure chimique par les éléments environnants. Par exemple, les microstructures fabriquées dans une atmosphère de SF_6 , Cl_2 présentent des microcônes plus pointus que celles réalisées dans des environnements comme N_2 ou l'air, comme illustré à la figure 1.15.c. Dans ces gaz halogénés, les espèces réactives issues du SF_6 ou du Cl_2 gravent sélectivement le silicium fondu et surchauffé dans les zones les plus exposées, accentuant l'enlèvement de matière entre les protubérances et aiguisant progressivement les sommets en pointes, tandis que dans N_2 ou dans l'air la contribution chimique reste plus faible, ce qui conduit à des structures moins émoussées et moins « pointues ».

Gravure ionique réactive au plasma inductif (ICP-RIE)

La géométrie et les propriétés de surface des structures créées dépendent de la méthode de fabrication utilisée, ce qui influence l'efficacité de mouillage du silicium noir lors d'applications microfluidiques en géosciences. Parmi les méthodes « top-down » les plus couramment employées pour la nanostructuration et la microstructuration du silicium, la gravure ionique réactive par plasma à couplage inductif (ICP-RIE)[98, 99] se distingue comme une technique de gravure sèche anisotrope efficace pour la production de silicium noir avec une grande variété de structures. En ICP-RIE, un plasma d'espèces hautement réactives (souvent un plasma SF_6/O_2) réagit avec la surface du silicium, ce qui entraîne une gravure sélective du silicium par rapport au matériau de masque (résine, oxyde de silicium, nitrure, etc.) et, dans une certaine mesure, par rapport aux couches sous-jacentes, grâce à un choix approprié de la chimie du plasma et des conditions de procédé. Il existe plusieurs variantes de cette technique, notamment : procédé de gravure cryogénique (avec

refroidissement du substrat en dessous de -80°C pour garantir une gravure anisotrope) [100], le procédé Bosch (également connu sous le nom de DEM – « Deposit and Etch Many times » – ou DREM (« Deposit, Remove, and Etch Many times ») [100]. Ces variantes relèvent de la gravure ionique réactive profonde (Deep Reactive Ion Etching, DRIE), dont l'objectif est de réaliser des motifs à fort rapport d'aspect (tranchées profondes, piliers élevés) tout en conservant des parois quasi verticales. Dans cette section, ces deux procédés sont présentés ; leurs principes et paramètres clés sont discutés.

Procédé Bosch :

En 1996, Laermer et Schilp ont déposé un brevet décrivant la gravure profonde du silicium à température ambiante [101]. Ce procédé, aujourd'hui connu sous le nom de « procédé Bosch », alterne des étapes de gravure par plasma SF_6 et de passivation par plasma fluorocarboné (généralement C_4F_8 , parfois C_2F_6 , CF_4 ou CHF_3). Durant l'étape SF_6 , le silicium est gravé de manière essentiellement isotrope. L'étape de passivation, typiquement réalisée avec C_4F_8 , dépose un polymère fluorocarboné de type C_xF_y sur toutes les surfaces (voir la figure 1.16). À l'étape de gravure suivante, le bombardement ionique enlève préférentiellement ce polymère au fond du motif, tandis qu'il subsiste sur les flancs et protège les parois. Le silicium exposé est alors attaqué par les espèces fluorées issues du plasma SF_6 . En répétant les alternances gravure/passivation, on obtient une gravure profonde, anisotrope, à fort rapport d'aspect [101].

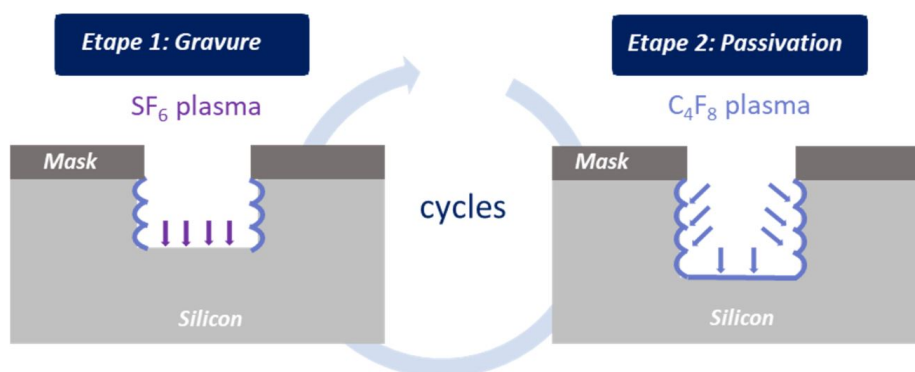


FIGURE 1.16 – Principe du procédé Bosch, [102].

Comme l'illustre la figure 1.16, le procédé Bosch présente deux limitations principales. La première est le scalloping, c'est à dire des ondulations périodiques des flancs. Ces dentelures compliquent le remplissage conforme des motifs et peuvent engendrer des zones de vide ; elles dégradent aussi les performances optiques en induisant diffusion et pertes

de réflexion dans les systèmes micro opto électro mécaniques (MOEMS) [101]. La seconde concerne la polymérisation durant l'étape de passivation : le polymère C_xF_y se dépose non seulement sur les flancs et le fond des motifs, mais également sur les parois de la chambre. L'étape de gravure suivante ne l'élimine pas des parois, si bien qu'un dépôt s'accumule au fil du temps, modifiant les conditions du plasma et entraînant une dérive de procédé. Des nettoyages réguliers de la chambre sont donc nécessaires pour maintenir la reproductibilité. Malgré ces limites, le procédé Bosch fonctionne à température ambiante et offre une fenêtre de procédé relativement robuste, notamment une faible sensibilité aux variations de température du wafer.

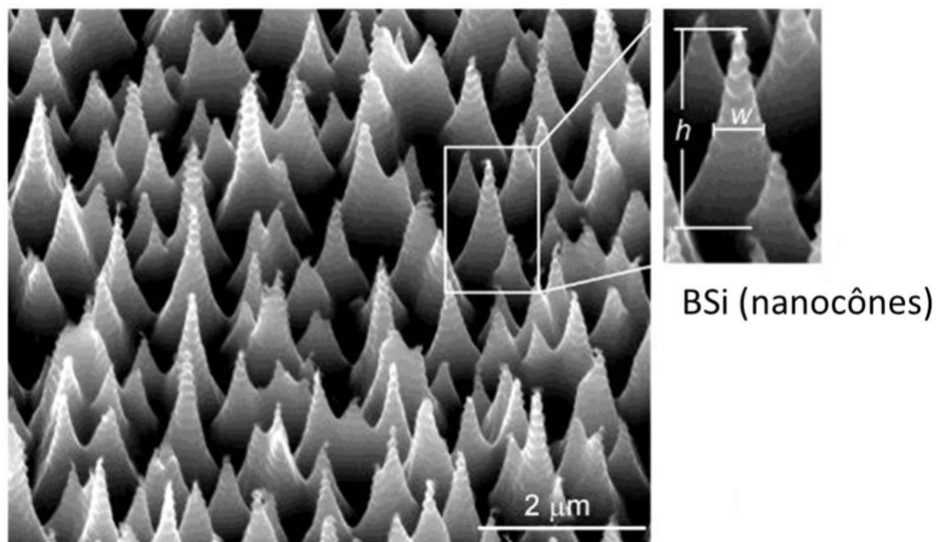


FIGURE 1.17 – Images MEB de la surface de silicium noir formée par procédé Bosch optimisée (hauteur (h), largeur (w))[103].

Dans la littérature, de nombreuses études ont examiné la formation du silicium noir au moyen du procédé Bosch. Des surfaces de silicium noir hydrophobes et superhydrophobe, constituées de nanocônes (voir la figure 1.17) et à réflectance ajustable, ont été obtenues par gravure ionique réactive profonde (DRIE) cyclique SF_6/C_4F_8 optimisée. Il est établi que la morphologie des nanostructures peut être contrôlée en modulant les paramètres du procédé Bosch. En particulier, la tension de polarisation RF (bias) appliquée au substrat et la durée de l'étape de gravure influencent fortement la hauteur et le rapport d'aspect des nanostructures : une augmentation du bias RF et une durée de gravure plus longue tendent généralement à produire des structures plus hautes et à plus fort rapport d'aspect, au prix d'une rugosité accrue et d'un risque de dégradation de la passivation latérale.

Procédé de la gravure cryogénique

Le procédé de gravure cryogénique standard du silicium, introduit par Tachi et al. en 1988, utilise en une seule étape un plasma SF_6 à très basse température (environ -100°C) pour réaliser une gravure anisotrope à haute vitesse (500 à 1000 nm/min) avec une bonne sélectivité de 30 par rapport au masque en résine [104]. Quelques années plus tard, il a été démontré que le mécanisme de passivation était en réalité responsable de l'anisotropie de gravure [105] dans l'interprétation initiale, cette anisotropie était principalement attribuée au simple abaissement de la température, supposé ralentir la gravure sur les parois latérales ; des travaux ultérieurs [105] ont montré qu'elle provient surtout de la présence d'une source résiduelle d'oxygène dans le réacteur, qui conduit à la formation d'une couche de passivation riche en oxygène sur les flancs des motifs. Le silicium monocristallin refroidi à basse température ($\approx -100^\circ\text{C}$) est gravé par un mélange plasma de SF_6/O_2 . A cette température une fine couche de passivation SiO_xF_y se forme sur les parois latérales des tranchées de silicium grâce à la réaction du produit volatil SiF_4 avec l'oxygène du plasma. Cette couche protège les flancs des motifs en ralentissant la gravure latérale [106, 107], tandis que le bombardement ionique l'enlève au fond des motifs, permettant ainsi une gravure verticale rapide.

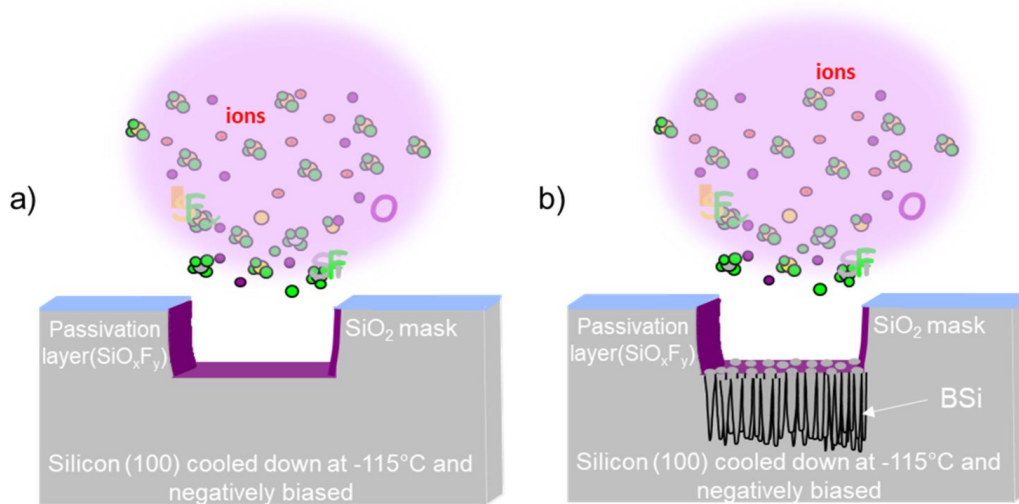


FIGURE 1.18 – Schéma de principe du procédé de gravure cryogénique standard du Si par plasma SF_6/O_2 : a) gravure anisotrope profonde du silicium b) Cas du régime de surpassivation permet aux matériaux d'auto-masquage de définir la forme et la densité des structures de silicium noir (BSi). SiF , SF_x , F et O formés dans le plasma diffusent à la surface du Si. La formation aléatoire de la couche de passivation (SiO_xF_y , couleur violette), l'élimination de la couche de passivation inférieure et la gravure du Si par F^* se produisent simultanément.

Deux mécanismes expliquent la formation de cette couche : le redépôt de composés SiF_x qui réagissent avec l'oxygène atomique, et l'adsorption directe d'oxygène radicalaire sur les sites SiF_x présents à la surface [108]. Ces deux contributions décrivent plus finement la même réaction générale entre les espèces SiF_x (en particulier SiF_4) et l'oxygène du plasma, à l'origine de la couche de passivation SiO_xF_y mentionnée précédemment. Cette dynamique assure la formation de structures à fort rapport d'aspect avec une faible rugosité des parois (voir la figure 1.18 a).

Dans le procédé de gravure cryogénique standard, les structures de silicium noir se forment dans un régime de surpassivation au sein d'un plasma SF_6/O_2 . Dans ce régime, la plaquette est refroidie à température cryogénique (en dessous de -100°C). Lorsque le plasma SF_6/O_2 est activé avec un débit élevé d'oxygène, en utilisant une faible tension de polarisation, le bombardement ionique élimine partiellement cette couche de passivation SiO_xF_y à certains endroits comme le montre la figure 1.18 b. Les espèces générées dans le plasma (SiF , SF_x , F et O) diffusent et réagissent en surface : la couche de passivation SiO_xF_y se forme alors de manière localement aléatoire, certaines zones étant durablement recouvertes tandis que d'autres restent plus exposées au flux ionique. Cette distribution inhomogène joue le rôle d'un auto-masque : les régions fortement passivées sont protégées, tandis que les zones où la passivation est continuellement retirée au fond des motifs sont gravées plus rapidement. Là où la passivation est retirée, une gravure anisotrope démarre rapidement, conduisant à la formation de structures anisotropes.

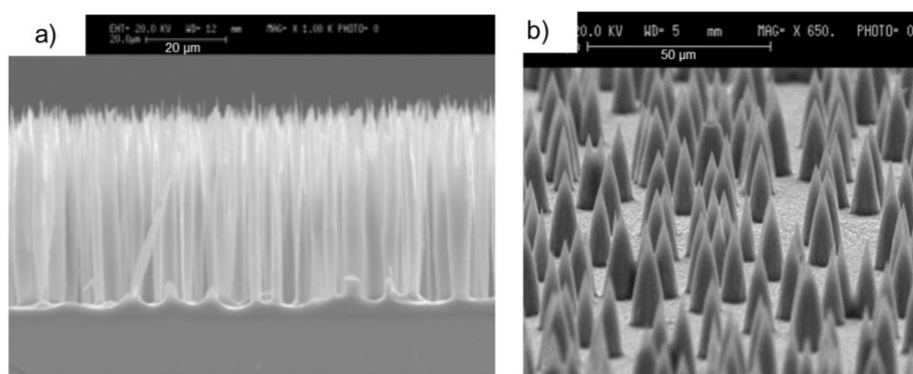


FIGURE 1.19 – a) Image MEB de silicium noir en forme de l'aiguille (puissance 1000 W, polarisation 20 V, $\text{O}_2/\text{SF}_6 = 0.08$, pression 3 Pa, $T = -120^\circ\text{C}$, 10 min). b) Image MEB de silicium noir en forme d'aiguilles dans le régime de gravure dépendant de l'orientation cristallographique (111) (puissance 1000W, polarisation 30V, $\text{O}_2/\text{SF}_6 = 0.09$, pression 3 Pa, $T = -115^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$, 10 min)[109].

La forme et la densité des aiguilles de silicium noir résultent ainsi directement de cet équilibre local entre dépôt de la couche SiO_xF_y , son enlèvement par bombardement ionique et la gravure du Si par les radicaux fluorés, comme schématisé en figure 1.18 b. Ce processus aboutit finalement à la formation des structures de silicium noir. La Figure 1.19 présente deux images MEB de silicium noir obtenu par gravure cryogénique standard : (a) structures en aiguilles sur Si(100) et (b) structures en aiguilles sur Si(111) dans un régime de gravure dépendant de l'orientation cristallographique.

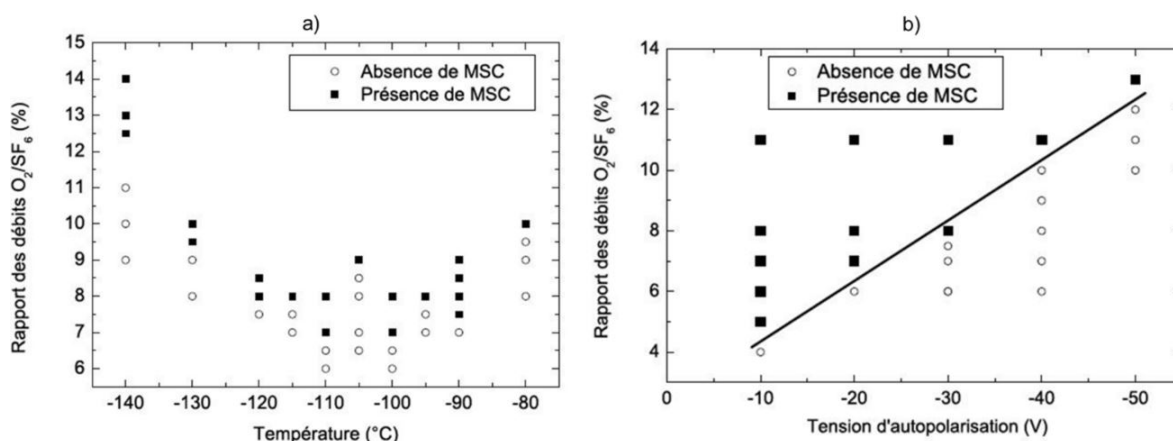


FIGURE 1.20 – a) Conditions de formation de BSi en fonction du rapport du débit de O_2 sur le débit de SF_6 et de la température du wafer. 1000 W; -20 Vbias; 2,8 Pa; 10 min. b) Conditions de formation des MSC en fonction du rapport du débit de O_2 sur le débit de SF_6 en fonction de la tension d'autopolarisation du wafer. -100.; 1000 W; 2,8 Pa; 10 min. [109].

Conformément au mécanisme de surpassivation dans le plasma cryogénique SF_6/O_2 , la Figure 1.20 illustre que la formation de silicium noir nécessite une plage de paramètres de procédé favorisant le régime de surpassivation tel que : (1) des débits d'oxygène élevés ; (2) une basse température du substrat ; et (3) une faible tension d'autopolarisation [109]. Ces résultats rapportés dans la littérature s'expliquent par la compétition entre dépôt passivant SiO_xF_y (à bas T et haut O_2) et le bombardement ionique sous faible polarisation V_{bias} , qui ouvre localement la passivation et initie la gravure anisotrope caractéristique du BSi.

Procédé STiGer :

En 2006, un procédé cryogénique alternatif, appelé STiGer, a été développé et breveté à la suite d'une collaboration entre STMicroelectronics et le GREMI [110]. Conçu pour la gravure profonde du silicium, le procédé STiGer est mis en œuvre à température cryogé-

nique du substrat (typiquement de -110°C à -70°C) et alterne des étapes de gravure et de passivation. L'étape de gravure consiste en un bref plasma SF_6 (quelques secondes) afin de former des cavités isotropes peu profondes. L'étape de passivation, exempte de fluoropolymère et plus robuste qu'en gravure cryogénique standard, repose sur un bref plasma SiF_4/O_2 (également de quelques secondes) qui dépose une couche de passivation SiO_xF_y . Répétées, ces séquences permettent d'obtenir une gravure profonde et contrôlée sur un principe similaire à celui du procédé Bosch.

S'appuyant sur plusieurs études réalisées au GREMI, la compréhension du mécanisme de passivation par plasma SiF_4/O_2 a été récemment précisée [111, 112]. Antoun et al. ont montré que les espèces SiF_x , issues de la dissociation de SiF_4 en phase plasma et physisorbées à la surface du substrat, présentent un temps de résidence nettement plus long à température cryogénique (typiquement $< -65^{\circ}\text{C}$) qu'à température ambiante. Cela favorise leur réaction avec les radicaux d'oxygène (O), menant à la croissance de la couche de passivation SiO_xF_y .

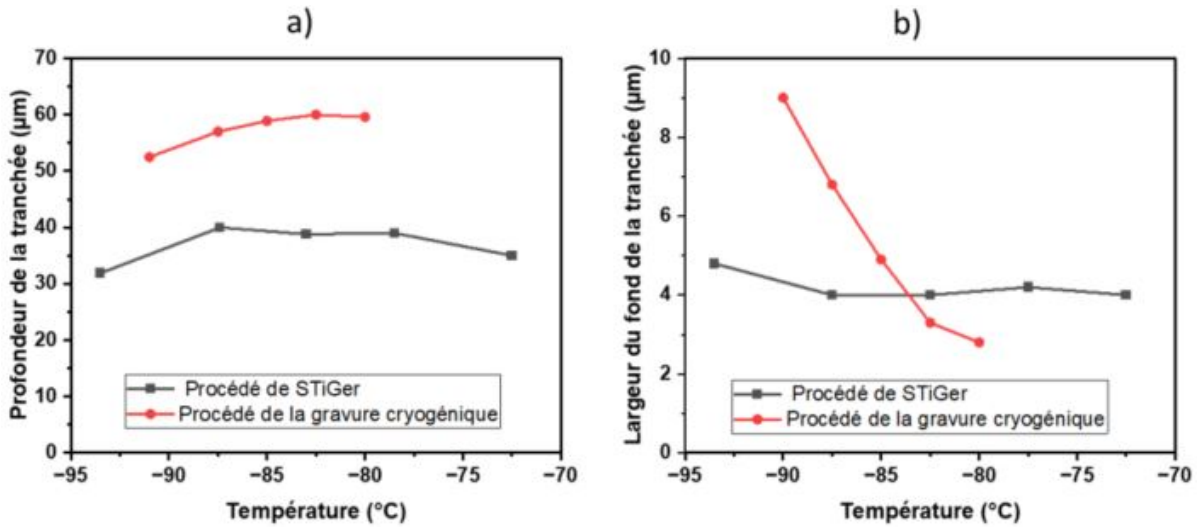


FIGURE 1.21 – Comparaison entre le procédé STiGer et la cryogravure standard de (a) la profondeur de la tranchée et (b) la largeur du fond des tranchées de $4\ \mu\text{m}$ de large [113].

Par ailleurs, des analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont mis en évidence deux points [112] : (i) la proportion de fluor augmente quand la température diminue, si bien qu'à -100°C la stœchiométrie de la couche de passivation est proche de SiOF_3 ; (ii) la couche est en réalité un mélange d'espèces chimisorbées, d'un oxyde natif fluoré stable et d'espèces physisorbées. Lors du réchauffement du substrat à température ambiante, la fraction physisorbée de la couche SiO_xF_y se désorbe [111] , ce qui conduit

à la désorption de SiF_4 volatil, il ne reste alors que les espèces chimisorbées à la surface comme rapporté dans la littérature [108].

Le principal avantage du procédé STiGer par rapport au procédé cryogénique standard réside dans sa plus grande robustesse. Comme l'illustre la figure 1.21.a et b, il est moins sensible aux variations de température du substrat : il est possible de maintenir une largeur de fond de tranchée et une profondeur comparables sur une plage de températures plus large, tandis qu'en gravure cryogénique standard, la largeur du fond et la profondeur (liée à la pente des parois latérales) dépendent fortement de la température [113].

Dans le cadre de notre étude sur la fabrication de surfaces de silicium noir à caractère superhydrophobe, nous avons réalisé une série d'expériences du procédé STiGer afin d'étudier l'influence du rapport $\text{SiF}_4 / \text{O}_2$ sur la formation de micro- et nanostructures de silicium noir (black silicon, BSi) au cours de trois cycles. Pour plus de détails, voir le chapitre 3, section (3.2).

3.2 Applications existantes et potentiel inexploité pour les géosciences

Le développement de matériaux à base de silicium noir a de nombreuses applications dans différents domaines. Parmi les explorations significatives et actualisées du BSi,

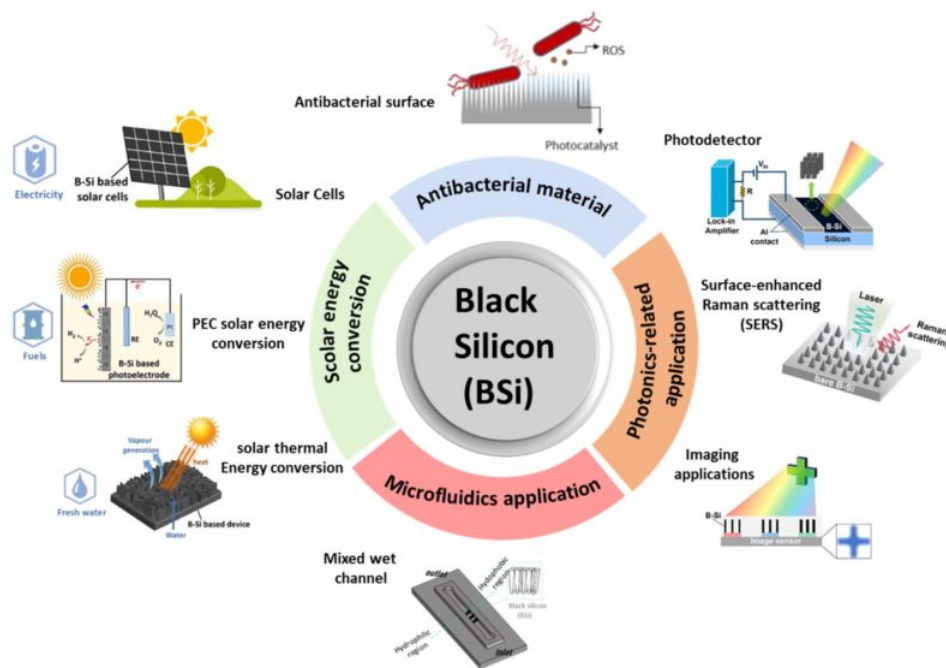


FIGURE 1.22 – Aperçu illustratif concernant les applications des nanostructures en silicium noir (BSi).

on retrouve la conversion de l'énergie solaire (telle que l'énergie solaire en électricité, chimique et thermique), les dispositifs photoniques (tels que les photodétecteurs, SERS, l'imagerie), les matériaux antibactériens, ou les applications en microfluidique (voir la figure 1.22).

3.2.1 Conversion de l'énergie solaire : Cellule solaire

L'utilisation des combustibles fossiles a contribué au développement économique de la société et apporte encore aujourd'hui un grand confort à la population. Néanmoins, ces sources d'énergie sont limitées et sa combustion entraîne une pollution de l'environnement, aggravant l'effet de serre qui influence négativement l'écologie et le climat de notre planète. Sur la base de ce constat, les chercheurs ont commencé à explorer des sources d'énergie renouvelables et respectueuses de l'environnement. L'énergie solaire est présente partout sur terre et son utilisation comme nouvelle énergie est devenue l'un des axes de recherche principaux. L'application des cellules solaires est déjà entrée dans les domaines de l'industrie, du commerce, de l'agriculture, etc. Ces dernières années, le silicium noir est devenu l'un des matériaux d'intérêt pour la fabrication des cellules solaires [114, 115, 116]. En tant que matériau le plus largement utilisé dans la microélectronique, le silicium dispose d'une chaîne industrielle mature en termes de traitement, en faisant un candidat idéal pour le photovoltaïque. En particulier, la faible réflectivité du silicium noir et sa forte absorption de la lumière visible, obtenues par des techniques de texturation de surface telles que la gravure plasma cryogénique ou MACE etc, contribuent grandement à améliorer les performances des cellules solaires [84]. Ces avantages sont renforcés par une passivation de surface efficace, indispensable sur les surfaces nanostructurées qui présentent une grande densité d'états de surface. Par exemple, une fine couche d' Al_2O_3 déposée par ALD assure à la fois une passivation chimique (réduction des défauts de surface) et une passivation de champ (grâce à ses charges fixes négatives), ce qui limite fortement la recombinaison des porteurs de charge à l'interface et améliore la durée de vie des minoritaires [117]. En utilisant la structure superficielle texturée du silicium noir, obtenue par différentes méthodes de gravure, les chercheurs peuvent ainsi améliorer l'efficacité de conversion des cellules solaires à base de silicium texturé (BSi).

La figure 1.23.a compare les performances des cellules solaires à base de silicium noir (BSi), préparé par trois méthodes : gravure chimique assistée par métal (MACE), gravure

ionique réactive (RIE) et implantation ionique par immersion plasma (PIII), en fonction du facteur de remplissage (FF) et du rendement (η). Le FF quantifie la qualité électrique de la caractéristique J-V (courant-tension) par le facteur de remplissage, révélant les pertes ohmiques et recombinaisons indépendamment de l'absorption optique. À la différence, le rendement de conversion mesure l'efficacité globale de conversion du rayonnement solaire incident en puissance électrique, intégrant l'ensemble des phénomènes optiques et électriques.

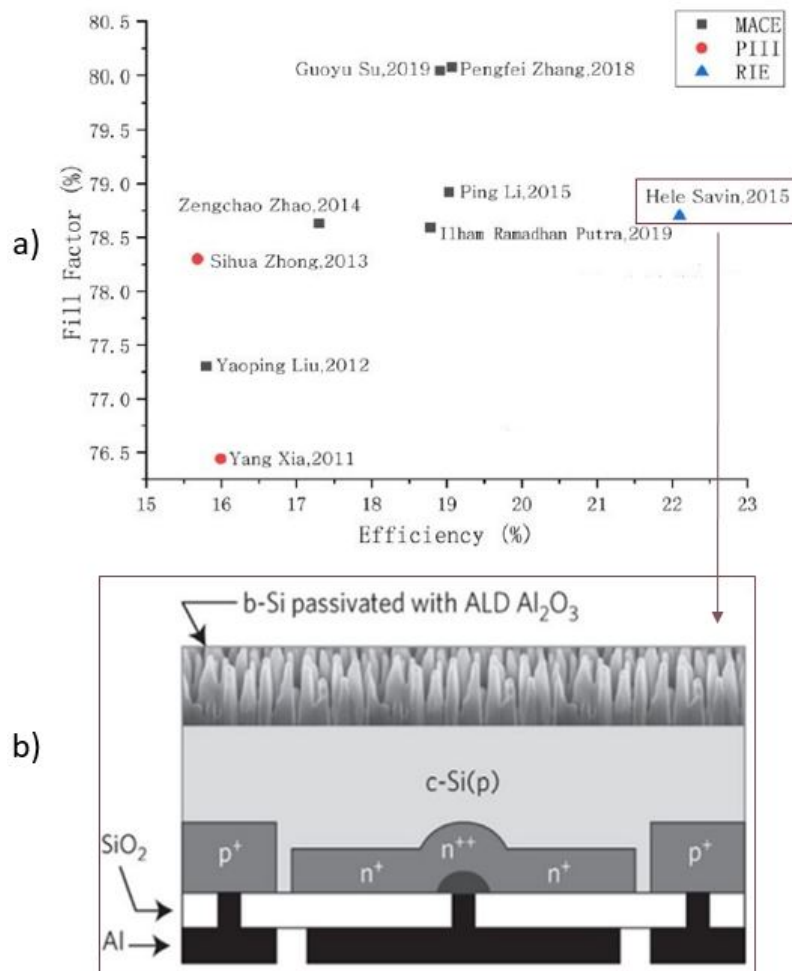


FIGURE 1.23 – a) Évolution des performances d'efficacité de cellules solaires à base de silicium noir préparé par différentes méthodes telles que l'implantation ionique par immersion plasma (PIII), RIE et MACE, b) l'encadré montre des cellules solaires IBC (Interdigitated Back Contact) avec contacts métalliques tous à l'arrière : n+ et p+ dopés interdigités sur le substrat c-Si(p), passivés par Al_2O_3 , avec passivation frontale par SiO_2 , et contacts Al/n+ et p+ [78].

Deux exemples emblématiques illustrent ces performances pour des cellules IBC (jonction arrière à contact interdigité, fig. 1.23.b) : contacts métalliques tous à l'arrière avec

régions n et p dopées interdigitées sur substrat c-Si(p) avec la surface de la face avant en silicium noir (BSi). En 2014, Z. Zhao et al. [118] ont fabriqué du BSi par MACE, traité au hydroxyde de tétraméthyl-ammonium (TMAH) pour améliorer le rendement quantique interne que celui du silicium noir non traité dans la région des ondes courtes, typiquement entre (300-500 nm), cela a entraîné une légère augmentation de la réflectivité et atteignant $FF = 78.63\%$ et $\eta = 17.3\%$ sur cellule p-n planaire conventionnelle. En 2015, H. Savin et al. [119] ont obtenu du BSi « aiguilles » par procédé de la gravure cryogénique, passivé par 90 nm d'AlO ce qui réduit les recombinaisons de surface et améliore la collection des porteurs, tout en contribuant à une réduction globale de la réflectance, avec structure de cellule solaire IBC, illustrée dans l'encadré de la figure 1.23.b [117] ($FF = 78.63\%$, $\eta = 22.1\%$). La hausse de rendement observée repose principalement sur une meilleure récolte de photons (grâce à la faible réflectivité et à la structure de type « aiguilles ») et sur une meilleure gestion des porteurs par la passivation de surface et la structure de type p-n jonction arrière plus performante. Des recherches restent nécessaires pour améliorer considérablement l'efficacité des cellules solaires à base de silicium noir, ainsi que pour explorer des solutions de réduction des coûts et de production de masse de ces dispositifs.

3.2.2 Applications photoniques : Photodétecteur

Cette section est consacrée aux photodétecteurs à base de silicium noir. Un photodétecteur idéal doit détecter efficacement les photons sur une large gamme de longueurs d'onde, d'angles d'incidence et d'intensités lumineuses, tout en maintenant des performances stables quelles que soient les conditions optiques [67]. Les progrès dans le domaine des photodétecteurs IR à base de silicium sont essentiels pour améliorer les systèmes optoélectroniques et de communication intégrés dans le silicium [120].

Une stratégie prometteuse pour y parvenir consiste à utiliser le silicium noir, qui étend le bord d'absorption du silicium aux longueurs d'onde IR inférieures à sa bande interdite (1,12 eV)[121]. Cette méthode facilite le développement de détecteurs IR intégrés directement dans les tranches de silicium, ce qui signifie qu'eux peuvent être incorporés dans les circuits CMOS standards de façon transparente, sans perturber les propriétés et la structure globale du substrat de silicium, pour des applications avancées en communication et détection optique. En 2016, le groupe de Hele Savin [103] a présenté une conception innovante de photodiode (voir la figure 1.24). Elle intègre des nanostructures de silicium pour

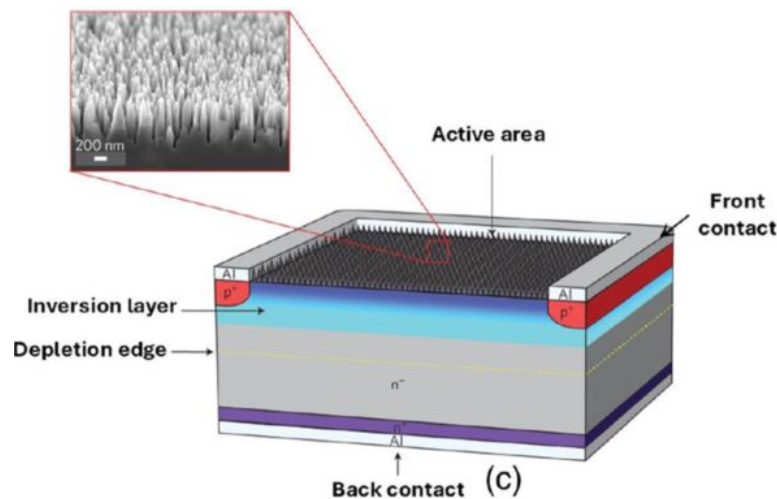


FIGURE 1.24 – Diagramme montrant la disposition verticale d'une structure de photodiode utilisant le BSi. Encadré : Image SEM de la région active en BSi recouverte d' Al_2O_3 [122].

améliorer l'absorption de la lumière, des couches d'aluminium sur les faces avant et arrière par dépôt de couches atomiques uniformes pour supprimer la recombinaison de surface, et une jonction induite, représentée par la couche d'inversion et la zone p+ sur la figure 1.24, permettant de limiter la recombinaison liée à la présence de dopants ou de jonctions irrégulières. Cette structure améliore la séparation des porteurs de charge sans nécessiter une jonction abruptement dopée. De plus, le contact arrière (back contact) maximise la récupération du signal, tandis que la technologie BSi reste confinée à la surface active pour maximiser l'absorption optique. Grâce à cette architecture, le dispositif atteint une efficacité quantique externe (EQE) supérieure à 96 % pour des longueurs d'onde de 250 à 950 nm, conserve ses performances même pour des angles d'incidence élevés (jusqu'à 70 degrés), et présente une réponse spectrale proche de celle d'une photodiode idéale.

3.2.3 Matériau antibactérien

Parmi les défis majeurs du secteur biomédical figure la mise au point de surfaces antibactériennes performantes. En raison de ses nanostructures en aiguilles, susceptibles d'endommager mécaniquement les membranes bactériennes, le silicium noir (BSi) a été envisagé comme matériau antibactérien au cours des dernières années. Les chercheurs ont mené des études antibactériennes sur le silicium noir (BSi) en faisant varier certaines de ses caractéristiques, telles que la hauteur des structures en forme d'aiguille et la densité de la surface. En 2018, G. Hazell et al [103] ont utilisé la gravure cryogénique standard pour

fabriquer des surfaces de silicium noir en forme d'aiguille avec différentes profondeurs et densités de surface pour les utiliser comme matériau antibactérien. Les chercheurs ont étudié l'effet destructeur des surfaces de silicium noir et de diamant noir sur des bactéries Gram négatif (*E. Coli*) et Gram positif (*S. gordonii*). Les bactéries *E. coli* ont été tuées beaucoup plus rapidement sur surface de BSi que sur surface de silicium ou de diamant planaires. Comparée à la densité d'aiguilles constituant le silicium noir (BSi), la hauteur des aiguilles joue un rôle plus important pour l'effet de stérilisation.

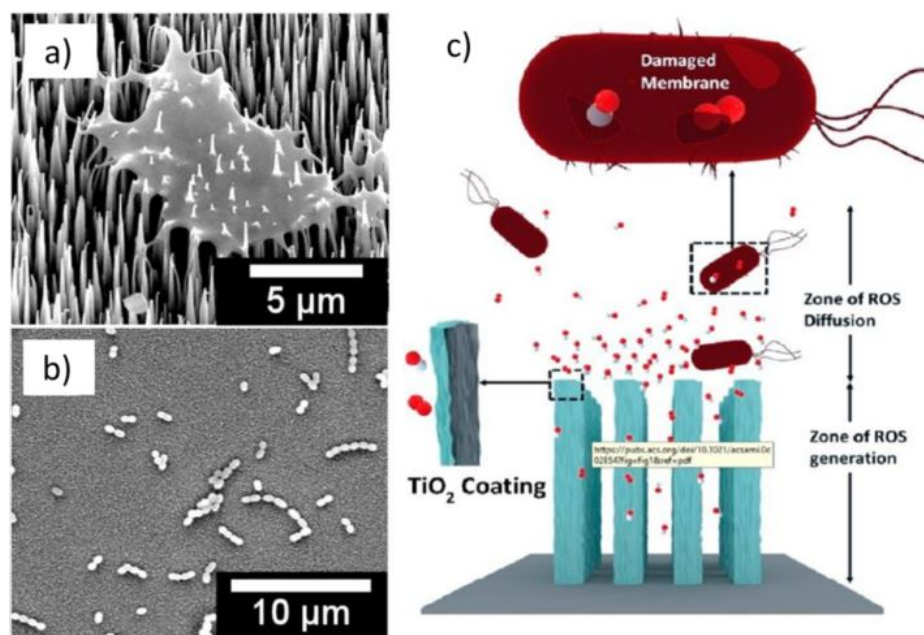


FIGURE 1.25 – Utilisation du BSi comme surface bactéricide : (a) Images MEB de bactéries *E. coli* plantées sur des aiguilles longues de BSi, après 1 h de mise en contact avec la surface [123]. (b) Images MEB de bactéries *S. gordonii* sur des surfaces de BSi à aiguilles courtes, après 1 h de mise en contact avec la surface [124]. (c) Nanopiliers recouverts de TiO_2 et espèces réactives d'oxygène (ROS) produites par photocatalyse du TiO_2 pour décomposer les bactéries [125].

Comme l'illustre la figure 1.25(a) les pointes acérées des aiguilles longues en BSi semblent pénétrer la cellule *E. Coli*, entraînant une perte de turgescence, sa lyse et son aplatissement. En revanche, la figure 1.25(b) montre que les bactéries *S. gordonii* sont peu affectées par la surface nanostructurée. Leur plus petite taille, leurs membranes cellulaires plus épaisses et leur absence de motilité (capacité de déplacement autonome) pourraient les protéger. Elles commencent par ailleurs à former des structures en chaîne sur des surfaces de BSi à aiguilles courtes, suggérant une adaptation bactérienne par formation de biofilms sur des géométries moins agressives. En 2018, C. Bhadra et al [124] ont également

étudié l'effet des nanostructures de surface de BSi de différentes hauteurs et densités de surface sur les effets antibactériens. Les résultats de ce travail prouvent que même si les substrats BSi ont des nanostructures visuellement similaires, l'efficacité de stérilisation de ces substrats est différente. Ces résultats démontrent concrètement que la hauteur des aiguilles (plus critique que la densité) détermine l'efficacité antibactérienne : les BSi à aiguilles hautes (> 500 nm) tuent 90% *E. Coli* en < 1 h, tandis que les aiguilles courtes (< 200 nm) n'inactivent que 60% - 70%. Malgré leur apparence similaire au MEB, les substrats diffèrent nano-métriquement en aspect ratio (hauteur/diamètre), expliquant leur efficacité variable et nécessitant une caractérisation précise des géométries. Les différentes structures de silicium noir montrant différents effets bactéricides, ces observations doivent faire l'objet de recherches plus approfondies.

En 2020, J. Singh et al [125] ont étudié la capacité antibactérienne des Nanopiliers structures de silicium et de l'oxyde de silicium recouverts avec une couche photocatalytique de dioxyde de titane TiO_2 (voir la figure 1.25 c). Ce matériau antibactérien combine la bonne capacité d'absorption de la lumière UV (365 nm) des nanopiliers, qui piège et diffuse les photons pour augmenter le chemin optique dans le TiO_2 et ainsi booster la génération de ROS photocatalytiques du silicium et de l'oxyde de silicium avec le mécanisme antibactérien de matériau TiO_2 photocatalytiques. La figure 1.25(c) illustre le principe antibactérien utilisant les nanopiliers recouverts de TiO_2 générant des ROS qui diffusent hors des nanostructures avant de pouvoir endommager les bactéries. Le TiO_2 photocatalytique génère de l'oxygène actif en décomposant les molécules d'eau de surface. En raison de la forte capacité de décomposition oxydante de cette substance (le TiO_2 activé), la membrane cellulaire bactérienne est décomposée et l'action antibactérienne est améliorée. Dans ce travail, il est démontré que la « silice noire » revêtue de TiO_2 (SiO_2 nanostructuré) est plus efficace que les nanopiliers Si/TiO_2 équivalents pour produire un effet bactéricide. le taux d'élimination bactérienne a été amélioré de 73 % lors du remplacement des nanopiliers de Si sous-jacents par des nanopiliers de SiO_2 .

3.2.4 Potentiel inexploité en microfluidique pour les géosciences

Les surfaces en silicium noir (BSi), appréciées pour leurs structures micro-nanométriques caractéristiques, gagnent en intérêt dans divers secteurs technologiques. Comme présenté dans les paragraphes précédents, le silicium noir a été largement exploité pour des ap-

plications telles que la conversion de l'énergie solaire, ou les surfaces antibactériennes, en raison de ses propriétés remarquables d'absorption optique améliorée, de sa topographie de la surface, ses propriétés de mouillabilité [109, 125, 126].

Malgré leurs propriétés de mouillabilité, l'intégration des surfaces en silicium noir dans les systèmes microfluidiques reste relativement rare. Parmi les exceptions, on note l'étude de Wang et al. [127] en 2016 qui a conçu un dispositif microfluidique bactéricide en utilisant du silicium noir texturé comme substrat. Dans cette étude, le canal microfluidique a été conçu pour amener des bactéries telles que *Pseudomonas aeruginosa* et *Escherichia coli* au contact direct de nanodots denses présents à la surface du BSi. Au fur et à mesure que les bactéries circulent, les nanostructures acérées provoquent leur rupture physique, atteignant un taux de destruction d'environ 99 %. De plus, le dispositif peut être réutilisé après un simple lavage, démontrant à la fois une forte activité bactéricide et une bonne durabilité. Cette approche novatrice illustre non seulement le potentiel du BSi pour le développement de plateformes microfluidiques antimicrobiennes, mais aussi la capacité de ces surfaces à offrir des fonctionnalités inédites (ici anti-bactérienne efficace en flux). Au-delà des applications antimicrobiennes, l'influence du silicium noir sur les phénomènes microfluidiques a aussi été explorée dans le contrôle du transport des fluides. Zhang et al. [128] ont montré que le BSi peut moduler de manière significative le flux électro-osmotique (EOF) dans des microcanaux. Leur étude expérimentale et numérique a révélé que les caractéristiques nanométriques du BSi modifient la distribution de la double couche électrique, impactant ainsi les profils de vitesse et les débits dans le canal. Malgré ces résultats prometteurs, l'intégration du silicium noir dans la recherche microfluidique reste limitée, la majorité des travaux se concentrant sur des applications optiques, électroniques ou biomédicales.

Or, les propriétés qui rendent le BSi attractif dans d'autres domaines-mouillabilité ajustable, forte surface spécifique, et nanostructuration complexe - sont précisément celles nécessaires pour relever les défis majeurs de la microfluidique en géosciences. En particulier, la mouillabilité est un paramètre clé qui joue un rôle crucial dans l'écoulement multiphasique, le transfert de masse aux interfaces et le transport réactif dans les milieux poreux géologiques. La capacité à moduler la mouillabilité et la rugosité à l'échelle micro-nanométrique pourrait permettre de fabriquer des dispositifs microfluidiques reproduisant fidèlement la complexité des structures poreuses et des chimies de surface des

roches naturelles. Malgré ce potentiel évident, l'utilisation des surfaces en silicium noir pour les applications microfluidiques en géosciences reste à ce jour non développée, ce qui constitue une lacune importante dans la littérature et une opportunité d'innovation.

L'originalité de cette thèse réside donc dans le développement et la qualification d'une nouvelle génération de micromodèles à mouillabilité contrôlée, obtenue par l'intégration de microstructures en silicium, en particulier le silicium noir, sur les parois internes et la surface inférieure de microcanal. Un aspect clé de ces travaux est l'utilisation de la gravure plasma et plus particulièrement les procédés cryogéniques et STiGer, pour créer les surfaces de BSi. Comme cela sera montré, cette approche permet d'obtenir des surfaces dont la texture et l'hétérogénéité se rapprochent de celles des matériaux géologiques naturels, contrairement à ce que les micromodèles classiques en verre ou PDMS permettent. En fabriquant des micromodèles à mouillabilité contrôlée et mixte, ce travail vise à étudier systématiquement les mécanismes physiques aux interfaces fluides-solides, notamment lors d'écoulements multiphasiques, processus fondamental en géosciences, que l'on retrouve dans la récupération pétrolière, la dépollution des nappes ou la séquestration du CO₂ [8].

La question centrale qui guide ce travail est la suivante : Les micronanostructures constituant le silicium noir constituent-elles une solution efficace et modulable pour le contrôle de la mouillabilité dans les applications microfluidiques en géosciences ?

4 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons dressé un panorama des éléments clés de la littérature concernant la microfluidique appliquée aux géosciences, du contrôle de la mouillabilité, ainsi que du potentiel offert par le silicium noir pour la conception de nouvelles puces microfluidiques. Celui-ci a permis de mettre en lumière trois grands axes structurants, qui constituent la problématique de cette thèse et en soulignent l'originalité, que nous allons explorer en détail dans notre étude.

Tout d'abord, il a été montré que la microfluidique représente aujourd'hui un outil incontournable pour explorer, à l'échelle du pore, des phénomènes complexes difficilement accessibles par les méthodes traditionnelles. Que ce soit pour l'étude des écoulements multiphasiques, de transferts de masse, du transport réactif dans les systèmes géologiques ou la dissolution/précipitation minérale, les micromodèles microfluidiques permettent une

visualisation et une quantification directe des mécanismes physiques et chimiques en jeu. Toutefois, malgré des avancées notables, la microfluidique appliquée à la géoscience souffre de certaines limitations. Les dispositifs existants, fabriqués principalement à base de verre ou de PDMS, peinent à reproduire la diversité structurale et chimique des milieux naturels, et leur capacité à simuler fidèlement les environnements souterrains reste limitée, en particulier en ce qui concerne le contrôle de la mouillabilité des surfaces ainsi que la fabrication des micromodèles qui intègrent des microstructures hétérogènes sur les bords intérieurs du micromodèle qui imitent les propriétés des roches naturelles.

Ce constat justifie le deuxième axe développé dans ce chapitre, qui précise l'enjeu majeur du contrôle de la mouillabilité dans les études microfluidiques en géosciences. La mouillabilité étant un paramètre clé conditionnant les processus de piégeage des fluides, de migration interfaciale ou de réactions géochimiques, il apparaît fondamental de la maîtriser et d'en assurer la stabilité au long des expériences. Néanmoins, les méthodes actuelles de traitements chimiques, le dépôt des couches fonctionnalisées ou de traitement par plasma à pression atmosphérique n'offrent qu'un degré de contrôle limité et une robustesse parfois insuffisante face à la diversité des processus étudiés. L'ambition de parvenir à une maîtrise fine, reproductible et durable de la mouillabilité reste donc un défi à relever pour permettre des avancées majeures dans la compréhension des mécanismes de transport et d'interaction fluide-roche à l'échelle micrométrique.

Le troisième volet du chapitre s'est ainsi attaché à explorer le potentiel du silicium noir, matériau à la fois innovant pour des applications dans les domaines du photovoltaïque, de la photonique ou de l'antibactérien et encore sous-exploité dans le domaine de la microfluidique en géosciences. L'ensemble de ce chapitre a permis de positionner clairement le cadre scientifique et technologique dans lequel s'inscrit ce travail de thèse. À travers la revue des concepts clés de la microfluidique appliquée aux géosciences, l'analyse des verrous liés au contrôle de la mouillabilité, et l'exploration des potentialités offertes par la micro-nanostructuration du silicium noir, ce chapitre met en évidence la nécessité d'une approche intégrée, capable de dépasser les limitations des dispositifs actuels.

Afin de mieux comparer les différentes techniques de fabrication du silicium noir, un tableau 1.2 de synthèse a également été ajouté, en mettant en évidence les caractéristiques morphologiques obtenues, notamment la taille, la forme, la hauteur et la densité des structures de type pores ou aiguilles, ainsi que les difficultés de mise en œuvre et les limitations

propres à chaque procédé. Cette comparaison montre que la gravure plasma cryogénique constitue une voie particulièrement pertinente pour notre étude, car elle permet d'obtenir des surfaces micro- et nanostructurées denses, homogènes et bien adaptées aux exigences de la microfluidique.

TABLEAU 1.2 – Comparaison des principales techniques de fabrication du silicium noir (BSi).

Technique de Gravure	Forme/ Taille du BSi	Hauteur/ Densité du BSi	Difficultés de mise en œuvre	Limitations principales
MACE	Nanopores / nanopillars ; diamètre $\sim 20\text{--}200$ nm	hauteur $\sim 1\text{--}50$ μm (selon temps) ; densité contrôlée par le dépôt de métal	- Contrôle de la contamination métallique (Au, Ag, Cu...) - Rinçage et élimination du métal résiduel	- Contamination chimique problématique - Problèmes environnementaux et sécurité - Difficulté à structurer les bords des canaux
Irradiation par laser femtoseconde	Nanopics / nanocônes quasi-périodiques ; diamètre ~ 100 nm – 2 μm ;	hauteur $\sim 1\text{--}10$ μm ; densité élevée mais parfois inhomogène	- Laser femtoseconde coûteux et complexe - Contrôle précis requis (énergie, nombre d'impulsions, balayage)	- Difficulté de passage à grande surface homogène - Difficulté de passage à grande surface homogène - Difficulté à structurer les bords des canaux
DRIE par procédé Bosch(SF ₆ / C ₄ F ₈ cyclique)	Nanocônes / nanopillars avec scalloping ; diamètre $\sim 100\text{--}500$ nm ;	hauteur $\sim 1\text{--}20$ μm ; densité élevée	- Scallop inévitable (rugosité latérale) - Usure du masque et dépôt de polymère	- Rugosité latérale (scalloping) - Risque de micro-trenching et non-uniformité - Difficulté à structurer les bords des canaux
DRIE cryogénique (SF ₆ / O ₂ , T ~ -100 °C)	Nanopics / nanocônes relativement lisses ; diamètre $\sim 50\text{--}2$ μm ;	hauteur $\sim 1\text{--}50$ μm ; densité élevée et assez uniforme	- Nécessite un étage cryogénique (refroidissement du substrat) - Sensibilité aux paramètres (T, SF₆/O₂, puissance, bias)	Bien adaptée à notre application en micro fluidique

La démarche originale présentée dans ce manuscrit, qui s'appuie sur l'utilisation de la gravure plasma cryogénique pour produire des surfaces micro- et nanostructurées de type silicium noir, vise à offrir une réponse concrète à ces enjeux. Grâce à cette stratégie, il devient possible non seulement de simuler de manière plus réaliste les environnements poreux naturels, mais aussi de mieux contrôler les propriétés de mouillabilité et d'étudier leur impact sur la dynamique multiphasique et les phénomènes de transport. Ce cadre de connaissances et de méthodes constitue la base sur laquelle s'est construit notre travail. La première phase concerne l'élaboration et la caractérisation de surfaces de silicium noir, tandis que la seconde phase implique son intégration dans des micromodèles ainsi que l'exploitation expérimentale de dispositifs microfluidiques innovants pour l'étude des écoulements multiphasiques.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans ce deuxième chapitre, nous présenterons deux grandes parties. La première est consacrée aux moyens utilisés au cours de ma thèse pour la mise en œuvre des procédés de gravure et de micro-nanostructuration de la surface de silicium ainsi que les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques de surface. La deuxième concerne le système microfluidique mis en place pour générer et caractériser les écoulements dans les micro-canaux. Nous commencerons donc par décrire le réacteur PECVD utilisé pour déposer le masque de dioxyde de silicium (SiO_2) et les réacteurs ICP/RIE qui ont servi au développement des procédés de gravure de dioxyde de silicium (SiO_2) et de silicium (Si). Ensuite, nous aborderons les différentes techniques employées pour caractériser les surfaces gravées et micro-nanostructurées. Enfin nous présenterons le dispositif microfluidique expérimental mis en place et les méthodes de caractérisation des écoulements, puis nous mettrons en lumière le protocole suivi pour la préparation des micro-canaux en PDMS.

1 Réacteurs plasma

1.1 Réacteur PECVD

Durant cette thèse, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) a été effectué dans le réacteur PlasmaPro 80 PECVD de l'équipementier OXFORD, disponible dans la salle blanche du GREMI (voir la figure 2.1.a). Il a été utilisé pour déposer la couche de 1 μm de dioxyde de silicium (SiO_2) faisant office de masque de gravure des

substrats en silicium. Le réacteur PlasmaPro 80 est de type radiofréquence à couplage capacitif (CCP). Il fonctionne en basse pression et comprend une chambre sous vide à chargement ouvert, chauffée jusqu'à 400 °C, un générateur RF à 13,56 MHz, associé à une boîte d'accord d'impédance qui optimise le couplage en minimisant la puissance réfléchie vers le générateur, appliqué à l'électrode supérieure pour allumer le plasma et permettant ainsi de produire et maintenir un plasma dans un volume réduit pour des vitesses de dépôt souhaitées (voir la figure 2.1.b). On peut y placer un wafer entier jusqu'à 200 mm de diamètre, plusieurs plaquettes de plus petit diamètre ou des morceaux, directement sur l'électrode chauffée.

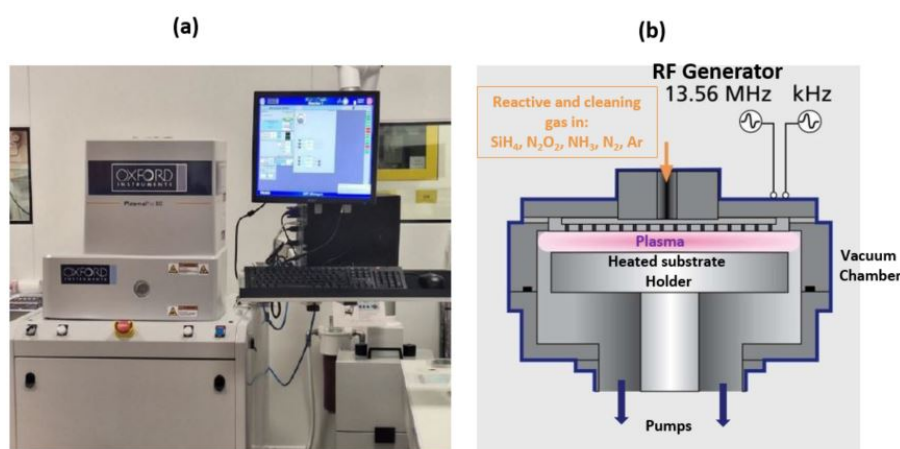


FIGURE 2.1 – (a) Photographie du réacteur de dépôt PECVD PlasmaPro 80 (Oxford Instruments) et (b) Schéma du réacteur PECVD [129].

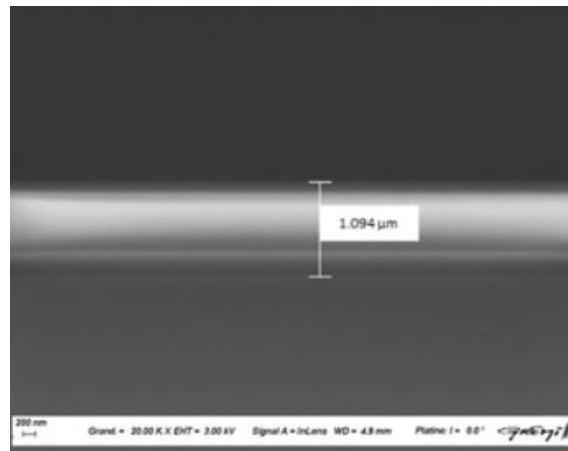
Au cours du processus, des précurseurs gazeux contenant les éléments chimiques à déposer, sont introduits dans le réacteur. Ces gaz sont ionisés dans le plasma, formant des radicaux énergétiques et réactifs qui diffusent dissociés et ionisés et s'adsorbent sur la surface du substrat chauffé. Ces radicaux interagissent avec la surface pour former la couche mince souhaitée. Par ailleurs, certains gaz, tels que le CF₄ et l'O₂ ou SF₆ et N₂O, sont utilisés dans des cycles spécifiques de nettoyage plasma des dépôts résiduels, notamment sur les parois de la chambre et sur l'électrode chauffée à une température contrôlée (400 °C) afin d'éliminer les contaminants et d'assurer la propreté du système pour les dépôts suivants.

Les gaz précurseurs utilisés pour le dépôt de SiO₂ dans ce réacteur sont le silane (SiH₄) dilué dans l'argon (Ar) et le protoxyde d'azote (N₂O). La maîtrise précise des paramètres de procédé assure une épaisseur et des propriétés de films uniformes à l'échelle du wafer.

TABLEAU 2.1 – Paramètres de dépôt Par PECVD.

Temps	15 min
Puissance RF	20 W
Température de substrat	300°C
Débit de SiH_4	170 sccm
Débit de N_2O	700 sccm
Pression	1000 mTorr

Les dépôts réalisés sur le réacteur PlasmaPro 80 au GREMI pendant cette thèse concernent principalement le dioxyde de silicium (SiO_2), avec un procédé optimisée issue d'études antérieures sont fournis dans le tableau 2.1 au-dessus. Dans le cadre de cette thèse, les dépôts réalisés sur le réacteur PlasmaPro 80 au GREMI portent principalement sur le dioxyde de silicium (SiO_2). Les paramètres de procédé optimisés, obtenus à partir d'études antérieures, sont regroupés dans le tableau 2.1 ci-dessus. La durée du dépôt a été ajustée à 15 min pour atteindre une épaisseur de 1 μm . Comme montré par l'image MEB (voir la figure 2.2), le profil de la couche mince de SiO_2 déposée uniformément sur le substrat de silicium présente une épaisseur d'environ 1.094 μm .

FIGURE 2.2 – Image MEB de la couche de SiO_2 déposée par PECVD.

1.2 Réacteur Corial 200IL

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le réacteur de gravure ICP (Plasma à Couplage Inductif) Corial 200IL, situé dans la salle blanche du GREMI (Figure 2.3a), pour l'ouverture du masque en dioxyde de silicium (SiO_2) déposé par PECVD. Cet équipement est également employé pour graver le GaN, le Si, le Ti et le TiO_2 . Sa source ICP génère des plasma à haute densité ($n_e > 10^{11} \text{cm}^{-3}$) à basse pression (0,5–3 Pa) tout en découplant la

densité et l'énergie des ions. Dans ce réacteur, plusieurs gaz (Cl_2 , O_2 , SF_6 , CHF_3 , SiCl_4 , Ar) sont disponibles et distribués via des débitmètres massiques. Lors de leur chargement dans le réacteur, les wafers doivent être placés au préalable dans une "navette", un élément particulier au réacteur Corial 200IL. Comme montre la figure 2.3.b, il s'agit d'un plateau en aluminium avec une empreinte ou placer le wafer. Ce dernier est maintenu en place par une couronne de clamping posée sur l'ensemble. Différentes navettes sont disponibles pour des wafers 4" et 6" pouces. C'est donc la navette qui est insérée dans le sas de chargement du réacteur. Après l'introduction manuelle de cette dernière dans le sas, un robot de transfert l'achemine vers la chambre de gravure. Cette dernière est représentée en figure 2.3.c : les gaz sont injectés par une douchette au-dessus du wafer, l'antenne RF d'induction enroulée autour d'un tube de quartz alimente la source et maintient le plasma (générateur RF dédié à la source 2 MHz, dans le schéma de la Figure 2.3.c), tandis qu'un second générateur RF relié au porte-substrat (13.56 MHz) fixe la tension d'autopolarisation et donc l'énergie des ions. Le porte-substrat est refroidi avec une circulation de fluide réfrigérant et le contact thermique avec le wafer est assuré par un film d'hélium à une pression de l'ordre de 10 mbar.

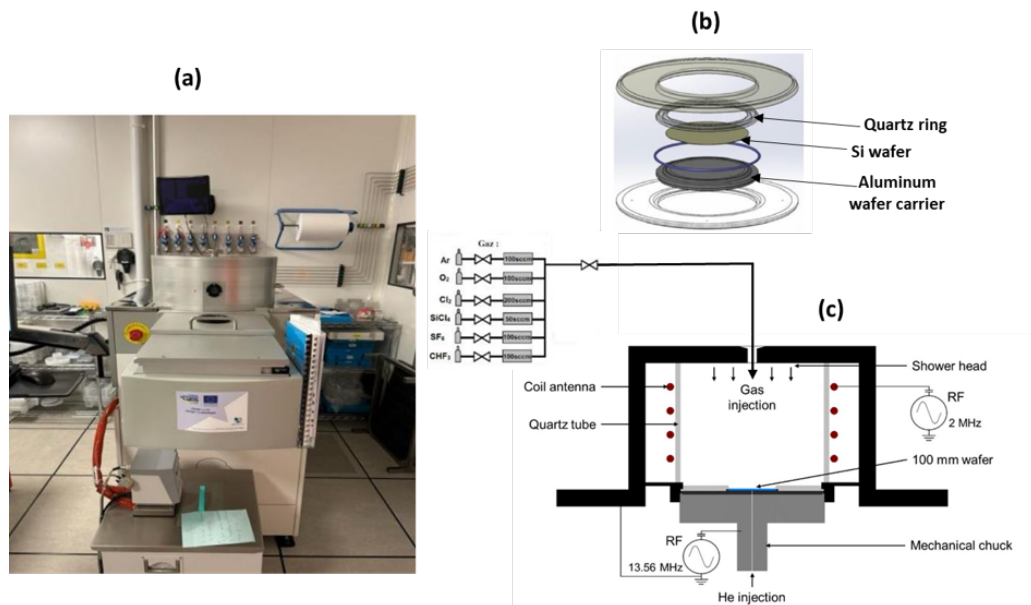


FIGURE 2.3 – (a) Photographie du réacteur ICP de gravure Corial 200IL, (b) Schéma de la navette de chargement et (c) Schéma représentatif de la source du réacteur ICP de gravure Corial 200IL.

Le réacteur Corial 200IL est équipé de cinq modules essentiels à son fonctionnement.

Voici une présentation des principaux modules :

La source est constituée d'un tube de quartz d'un diamètre de 265 mm et d'une hauteur de 170 mm. Autour de ce tube, une antenne RF à 4 spires est installée (voir la figure 2.3.c). Cette antenne ICP est reliée au générateur RF de 2 MHz (puissance maximale 2 kW) via une boîte d'accord automatisée qui adapte l'impédance entre le générateur et l'antenne. Cette boîte d'accord a pour objectif de réduire la puissance réfléchie vers le générateur afin d'optimiser la transmission de puissance au plasma. L'utilisation d'une fréquence de 2 MHz pour l'antenne ICP permet d'éviter les interférences avec le générateur RF fonctionnant à 13,56 MHz qui est relié au porte-substrat. Le système d'accord est composé de deux condensateurs variables sous vide disposés en L (voir la figure 2.4.a). Une jauge Baratron, placée dans la section inférieure de la source, mesure la pression. Cette mesure permet de réguler la pression de la chambre via une vanne de laminage. Enfin, le refroidissement de la partie supérieure de la source (disque de métal anodisé) est assuré par un circuit d'eau.

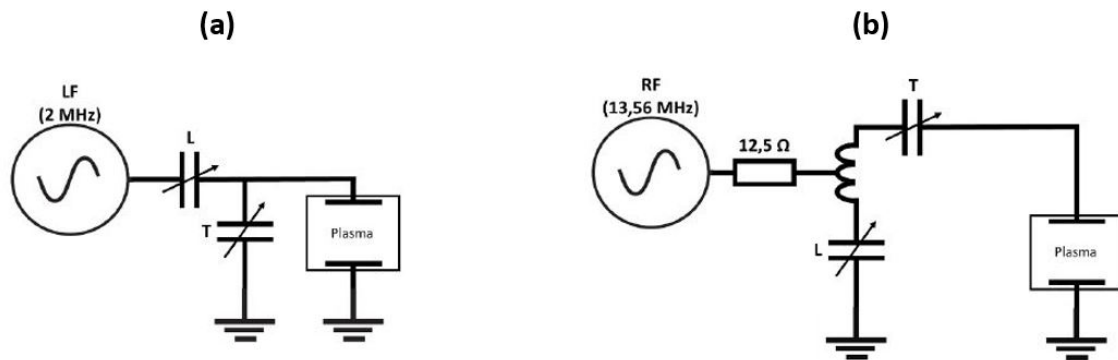


FIGURE 2.4 – (a) Schéma électrique des boîtes d'accord en L de la source ICP et (b) du porte-substrat.

Ce type de réacteur est équipé d'un porte-substrat permettant l'utilisation de substrats de différents diamètres, y compris de 4 et de 6 pouces (voir la figure 2.3.b). Les navettes sont constituées d'un disque anodisé en aluminium sur lequel le substrat est positionné, avec un ou plusieurs anneaux de clamping en quartz ou graphite selon la chimie plasma. le porte-substrat est reliée à un générateur RF (13.56 MHz) de 600 W maximum via une boîte d'accord, permettant de contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat (voir la figure 2.4.b). On peut ainsi produire des décharges plasma de type capacitif (CCP) entre

le porte-substrat et le disque supérieur de la source qui sert de seconde électrode. Sur ce réacteur, il est nécessaire d'allumer le plasma par couplage capacitif pendant quelques secondes avant de passer en couplage inductif via l'antenne ICP. C'est pour cette raison qu'une étape d'environ 5 secondes en couplage capacitif est systématiquement insérée au début de chaque procédé. Le porte-substrat est refroidi par une circulation de fluide fluoré (Galden), à une température comprise entre 0°C et 80°C. Le contact thermique entre les substrats et le porte-substrat est assuré par l'injection d'un flux d'hélium entre ces deux éléments.

Le module de transfert est constitué d'un sas de chargement et d'un bras de transfert (chargement/déchargement). La navette en aluminium anodisé qui accueille le substrat est positionnée sur le bras de transfert dans le sas de chargement afin d'éviter la remise à l'air du réacteur. Le bras se déplace jusqu'à placer la navette au-dessus de la cathode. Cette dernière se soulève pour accueillir la navette.

Le module de gaz contrôle l'introduction des gaz en configuration « pomme de douche » dans la chambre du réacteur au niveau du disque supérieur en aluminium de la source. Cette méthode d'injection assure une uniformité optimale du flux de radicaux et du plasma. Pendant les procédés, un flux d'azote est aussi introduit autour de la source pour éviter la création d'ozone (O_3) près de l'équipement.

Le système de pompage comprend une pompe primaire sèche (Alcatel ADP 122 – $110 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et une pompe turbo-moléculaire (Alcatel ATH 500M – $500 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$). Ce système autorise l'obtention d'un vide secondaire à une limite de 2×10^{-7} mbar dans la chambre du réacteur hors processus. La vanne tiroir, en régulant la pression, autorise l'exécution de procédé de gravure à des pressions allant de 0.5 Pa à 5 Pa. Le vide primaire du sas de chargement est effectué grâce à la pompe primaire par l'intermédiaire d'une vanne « by-pass » spécifique.

TABLEAU 2.2 – Paramètres de gravure de la couche de SiO_2 par réacteur ICP de gravure Corial 200IL

Temps	5 min
Puissance RF	500 W
Puissance Bias	50 W
Débit de CHF_3	40 sccm
Pression	4.1 mTorr

Après la description du réacteur Corial 200IL, nous présentons ci-dessus le procédé de

gravure par plasma de CHF_3 utilisé pour transférer le motif défini dans la résine S1813 dans la couche de SiO_2 déposée par PECVD (dépôt de S1813 détaillé au chapitre 4, section microfabrication). Ce procédé prépare exclusivement un masque dur en SiO_2 nécessaire aux étapes de microfabrication des micromodèles. La résine S1813 (épaisseur $1.43\ \mu\text{m}$, voir figure 2.5.a) servant de masque de gravure. La durée est ajustée pour ouvrir $1,0\ \mu\text{m}$ de SiO_2 .

Les paramètres opératoires, issus d'une étude antérieure au GREMI, sont listés dans le tableau 2.2. La figure 2.5.b illustre le profil de gravure de SiO_2 obtenu après 5 min de gravure par plasma CHF_3 . Ce procédé assure une gravure sous-masque avec profil anisotrope (légère pente positive) et une sélectivité suffisante vis-à-vis de la résine S1813 pour préserver l'intégrité du motif.

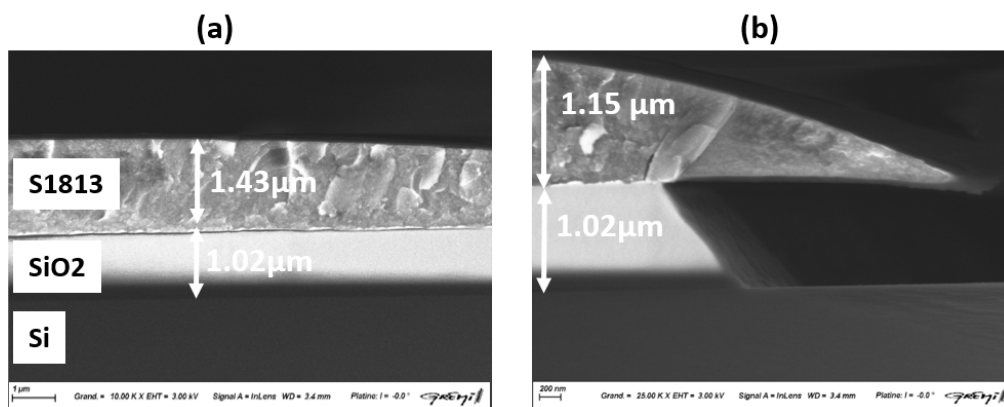


FIGURE 2.5 – Micrographies MEB en coupe : (a) Épaisseur de la résine S1813 déposée sur une couche de dioxyde de silicium (SiO_2) et (b) Profil de gravure du SiO_2 obtenu après 5 min de gravure par plasma de CHF_3 dans le réacteur ICP Corial 200IL.

1.3 Réacteur Alcatel A601E

Au cours de ces travaux de thèse nous avons surtout utilisé le réacteur Alcatel A601E qui se trouve dans la salle blanche du GREMI pour effectuer la gravure et la microstructuration des surfaces internes du canal microfluidique. C'est un réacteur automatisé de type ICP qui permet de générer des plasmas hautes densités ($10^{11}\ \text{cm}^{-3}$) à des pressions comprises entre 0,1 et 10 Pa tout en découplant la densité et l'énergie des ions. Il est équipé d'un porte-substrat cryogénique assurant un contrôle précis de la température du substrat. L'Alcatel A601 E est une machine à chargement manuel mono-plaque configurée pour accueillir des plaquettes de 150 mm de diamètre (6 pouces) et dédiée tout particulièrement

à la gravure profonde du silicium, par les procédés cryogéniques et Bosch. Le réacteur Alcatel A601E (voir la figure 2.6.a) est constitué de 5 modules distincts que nous décrivons ci-dessous :

- Le module procédé est constitué de la source, de la chambre de diffusion, du porte-substrat cryogénique (PSC), des groupes de pompage, des alimentations et des boîtes d'accord.
- Le module de transfert permet de charger et décharger les substrats sans remettre la chambre à la pression atmosphérique.
- Le module de contrôle sur PC assure l'interface entre l'opérateur et la machine.
- Le module de gaz est conçu pour assurer une distribution sécurisée des différents gaz utilisés pour la gravure.
- Le module des servitudes regroupant le raccordement électrique et aux fluides (eau, air comprimé, azote liquide, azote, hélium, gaz de procédés).

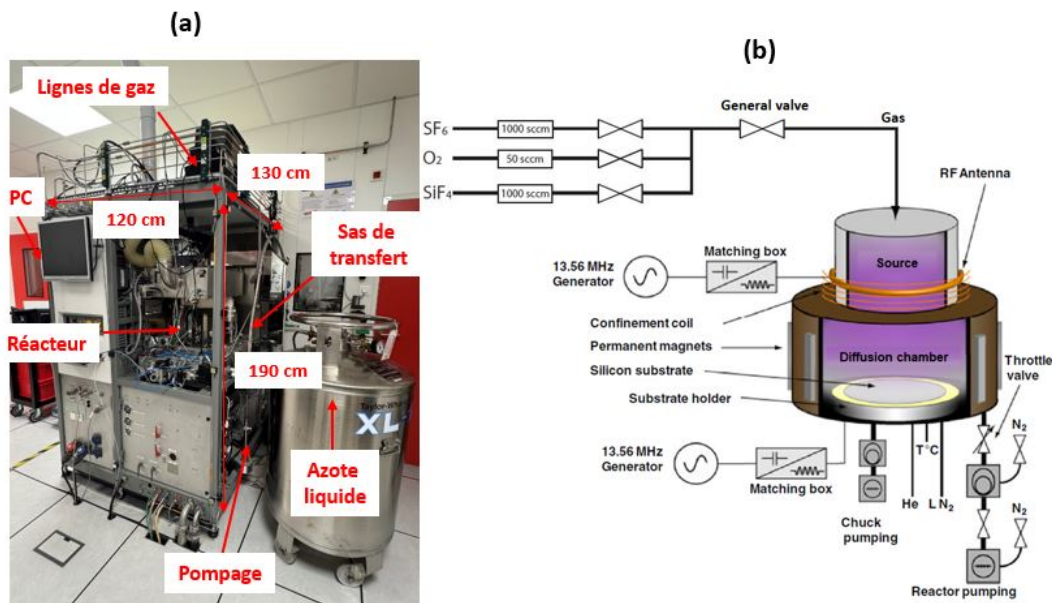


FIGURE 2.6 – (a) Photographie de la machine Alcatel A601E et (b) schéma de principe du réacteur ICP (A601E).

Le module procédé

La chambre de procédé (A601E) intègre une source ICP alimentée par une antenne RF enroulée autour d'un tube en alumine, positionnée au dessus d'une chambre de diffusion comme l'illustre le schéma du réacteur A601E de la Figure 2.6(b). Cette configuration

permet de générer le plasma dans la source puis d'homogénéiser le flux réactif au sein de la chambre de diffusion avant son interaction avec le substrat. Le porte substrat est situé à la base de cette chambre ; sa température est réglée par une circulation d'azote liquide (LN2) associé à des résistances chauffantes. Ces éléments sont décrits ci-dessous :

- **La source**

La source plasma est constituée d'un tube en alumine de 25 cm de hauteur et 18 cm de diamètre, autour duquel est placée une antenne mono-spire formée de deux demi-cercles en cuivre. Cette antenne est alimentée par un générateur RF opérant à 13,56 MHz et capable de délivrer jusqu'à 2 kW de puissance. Une boîte d'accord automatique, positionnée au-dessus de la source près de l'antenne et refroidie par circulation d'eau, garantit l'ajustement de l'impédance pour optimiser la puissance transmise au plasma et minimiser la puissance réfléchie. Les gaz tels que Ar, SF₆, SiF₄, CHF₃, N₂, O₂ sont injectés dans la partie supérieure du réacteur.

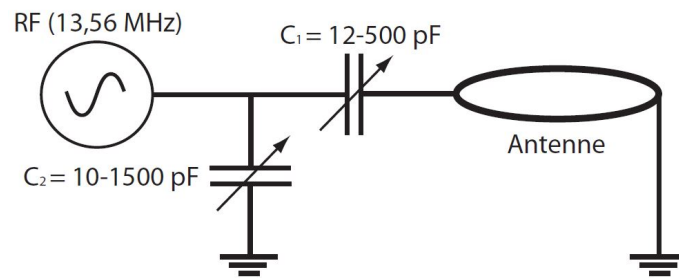


FIGURE 2.7 – Schéma de la boîte d'accord de la source du réacteur A601-E.

La boîte d'accord comporte deux condensateurs ajustables sous vide ($C_1 = 12-500$ pF et $C_2 = 10-1500$ pF avec une tension de claquage de 3 kV) disposés en L (voir la figure 2.7). En général, les circuits d'accord comprennent une inductance en complément de deux condensateurs. Dans ce cas, c'est l'antenne qui agit en tant qu'inductance. Une bobine supplémentaire qui enveloppe la source assure le confinement du plasma et limite les pertes d'électrons par diffusion aux parois. Elle est alimentée avec une tension de 12 V et est traversée par un courant de 0,8 A, ce qui permet la création d'un champ magnétique statique de 16,4 Gauss. L'extrémité supérieure de la source comprend une ouverture optique qui est utilisée pour les systèmes de détection de fin d'attaque (DFA).

- **La chambre de diffusion**

La chambre de diffusion est composée d'un cylindre en aluminium anodisé qui présente

une épaisseur, un diamètre et une hauteur respectifs de 5 mm, 250 mm et 400 mm. Elle est équipée de plusieurs hublots comme montre la figure 2.8.a, dont l'un permet à la jauge Baratron d'assurer la mesure de pression pendant les processus à l'intérieur de l'enceinte. La présence d'une cage multipolaire à l'extérieur de la chambre de diffusion permet de confiner le plasma. En effet, les aimants permanents à polarisation alternée limitent les pertes de particules chargées par recombinaison sur les parois (voir la figure 2.8.a). Le porte-substrat d'un diamètre de 250 mm, placé dans la partie inférieure de la chambre de diffusion, est relié à un générateur RF (13,56 MHz) de puissance maximale 500W via une boîte d'accord, permettant de contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat. Il est possible d'obtenir des tensions d'auto-polarisation allant de 0V à environ -200V (la tension dépend aussi de la puissance source et de la pression). La polarisation du porte-substrat permet d'ajuster l'énergie des ions arrivant sur le substrat. Une grille anti-plasma est positionnée à la base de la chambre de diffusion, tout autour du porte-substrat. Elle empêche le plasma d'envahir l'espace sous le porte-substrat (qui débouche sur le système de pompage).

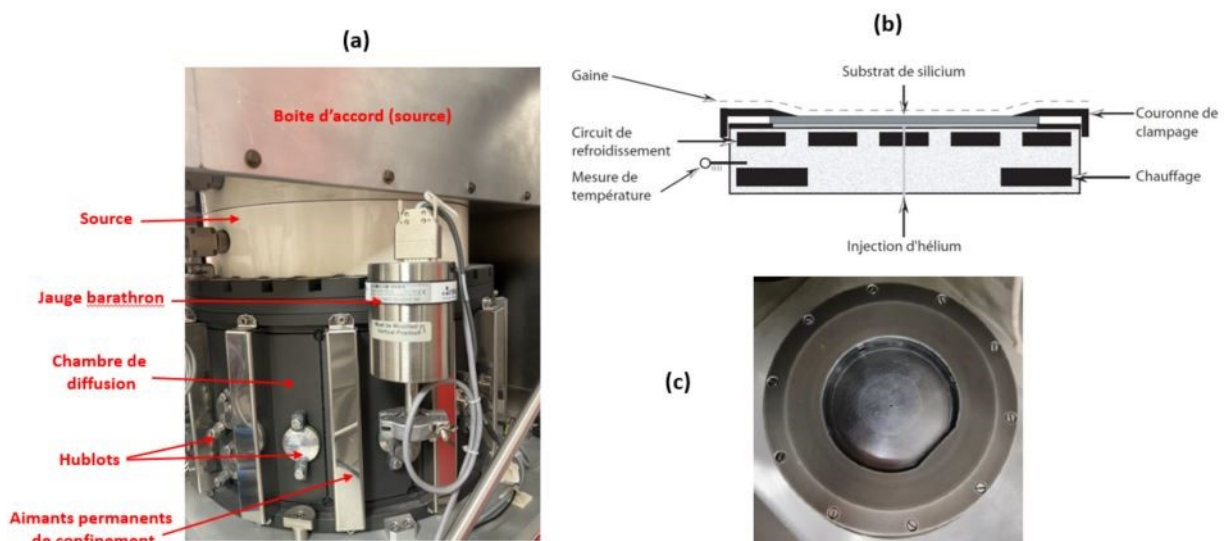


FIGURE 2.8 – (a) Photographie du réacteur procédé (A 601E) et positionnement des hublots d'observation. (b) Schéma représentatif du porte-substrat mécanique utilisé sur le réacteur Alcatel (A601E) et (c) Photographie du porte-substrat de 6 pouces maintenu par une couronne métallique (A601E).

- **Le système de pompage**

Le système de pompage se répartit en trois groupes distincts. Le premier groupe assure

le pompage du réacteur (source et chambre de diffusion) via une pompe primaire sèche (Alcatel ADP 81 : $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), couplée à une pompe turbo-moléculaire (Alcatel ATH 1300 M : $1250 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$). En général, cette dernière doit être chauffée à 60°C afin d'éviter la condensation ou l'accumulation de dépôts sur ses parois. Cependant, dans le cadre de la gravure cryogénique, ou une telle température n'est pas requise, la pompe est contrôlée à environ 20°C . Cette unité de pompage permet d'atteindre un vide limite de $2 \times 10^{-7} \text{ mBar}$. La pression de procédé est régulée entre $0,5 \text{ Pa}$ et 10 Pa par une vanne motorisée de laminage (VAT) installée entre le système de pompage et la chambre. Ce système permet de travailler soit en contrôle de pression, soit en contrôle de position (ouverture de vanne fixée). Le deuxième groupe de pompage assure un vide secondaire dans le porte-substrat pour empêcher la formation d'arcs électriques au niveau des électrodes RF. Le dernier groupe de pompage comprend une pompe primaire sèche qui assure le pompage du sas de chargement.

- **Le porte-substrat cryogénique (PSC)**

Le porte-substrat, d'un diamètre de 250 mm (voir figure 2.8.c), est crucial en procédé cryogénique. Il permet d'assurer le maintien du substrat (clampage), l'auto-polarisation et le refroidissement. Le clamping est mécanique : les wafers de 6 pouces sont maintenus par une couronne métallique (voir la figure 2.8.c). Ce porte-substrat présente deux limitations, l'une d'elles étant l'inhomogénéité en température, démontrée par des différences dépassant les 5°C sur le bord des plaquettes. De plus, la couronne de clamping provoque une déformation de la gaine qui l'entoure. Ainsi, les ions ne suivent plus une trajectoire verticale à son voisinage, engendrant des profils de gravure inclinés ou même détériorés [130]. Ce porte-substrat est refroidi par une circulation d'azote liquide (LN2) à des températures de l'ordre de -100°C à -115°C , pour les procédés que nous utilisons. Le flux de LN2 est ajusté manuellement et la température est régulée par un dispositif de chauffage, utilisant six résistances électriques en parallèle, contrôlé par un système de régulation PID (Proportionnel Intégral Dérivé). La température est mesurée par une sonde en platine positionnée dans le porte-substrat. Un flux d'hélium ($< 5 \text{ sccm}$), injecté entre le substrat et le porte-substrat via une injection centrale (voir schéma en figure 2.8.b), assure le contact thermique permettant le refroidissement efficace du substrat. Le porte-substrat est connecté à un générateur RF ($13,56 \text{ MHz}$) via une boîte d'accord automatisée. Ce générateur peut être régulé en puissance (max. 500 W) ou en tension, cette dernière étant

utilisée pour maintenir une tension d'autopolarisation stable durant le procédé.

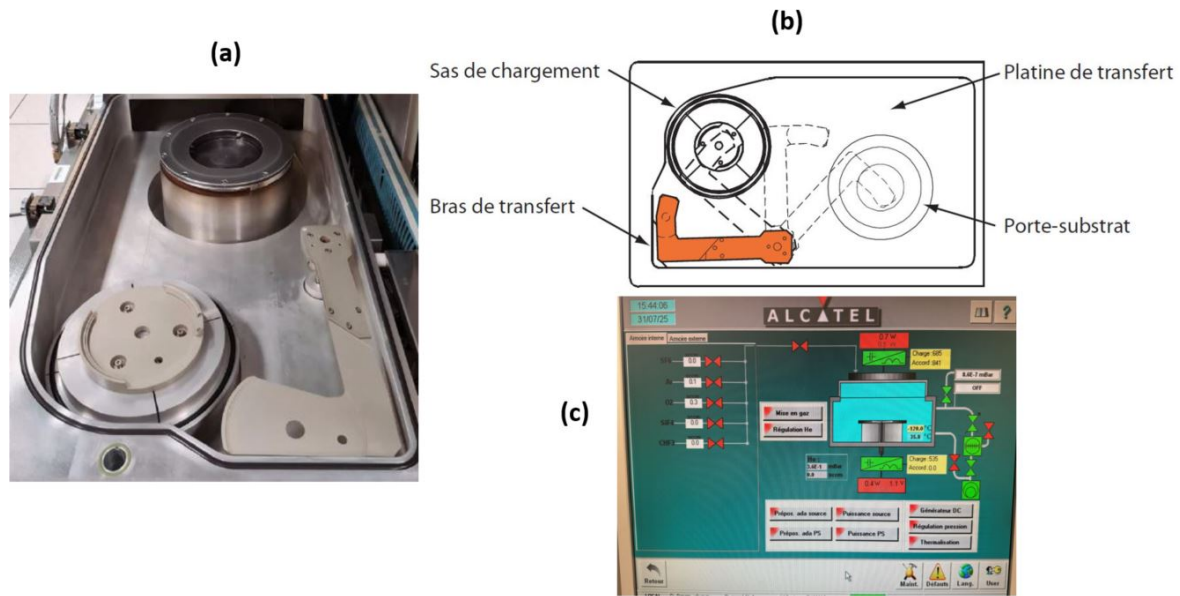


FIGURE 2.9 – (a) Photographie du système de transfert des substrats du réacteur A601-E. (b) Schéma représentatif du porte-substrat mécanique utilisé sur le réacteur A601-E [131] et (c) Interface graphique du panneau de commande du réacteur A601-E.

Le module de transfert

Dans le réacteur A601E, le transfert des substrats se fait automatiquement. Un bras permet le chargement et déchargement rapide du substrat dans le réacteur comme le montre la figure 2.9.a. Il est animé d'un mouvement de rotation et de translation verticale contrôlé par des capteurs qui déterminent sa position. Il dépose le substrat sur le porte-substrat du sas ou de la chambre de procédé. Le temps total de chargement/déchargement ne dépasse pas 1 minute. La présence de ce sas de chargement évite l'ouverture de la chambre procédé, et donc sa mise à la pression atmosphérique et à la température ambiante entre deux procédés cryogéniques. La procédure de chargement se déroule comme suit : le substrat est inséré dans un sas dont le volume réduit est rapidement pompé (en moins de 25 secondes) par une pompe primaire. Le satellite du sas descend, puis le bras rotatif transfère le substrat vers le réacteur et le dépose sur le porte-substrat (voir la figure 2.9.b). Ce dernier se place ensuite en « position haute », c'est-à-dire au fond de la chambre de diffusion.

Le module de contrôle

Le réacteur Alcatel 601E est entièrement automatisé et piloté par un automate (PLC) connecté à un ordinateur équipé de deux écrans, servant d'interface avec l'opérateur (voir la figure 2.9.c) ; l'un est utilisé à l'intérieur de la salle blanche pour le pilotage du procédé, tandis que le second permet son suivi à l'extérieur de la salle blanche. Cette interface logicielle permet de contrôler le réacteur A601E en mode manuel ou automatique, notamment pour le transfert des plaquettes ou le pompage du réacteur. Elle offre également la possibilité de programmer des procédés plus ou moins élaborés (durée, débits de gaz, pression, puissance, température, rampes de débits, gaz pulsés, etc.). La machine exécute ces procédés et enregistre l'évolution de tous les paramètres dans des fichiers de sauvegarde.

Le module de gaz

Le système d'injection des gaz de procédé du réacteur possède sept lignes, Ar, He, SF₆, O₂, SiF₄, N₂, CHF₃ qui convergent vers une entrée unique située au sommet de la source plasma. Ces lignes comportent des débitmètres massiques (MFC) qui permettent de réguler le flux injecté. Chaque ligne peut être exploitée en mode rampe ou en mode pulsé, avec un délai de réponse d'une seconde. Il faut approximativement une seconde pour obtenir le débit souhaité sur ces lignes.

2 Caractérisations physico-chimiques de surface

Plusieurs techniques ont été utilisées pour analyser et caractériser les profils et la surface obtenus. Cette section vise à décrire brièvement ces techniques telles que la microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la microscopie à force atomique, l'analyse par angle de contact, la profilométrie, l'ellipsométrie et la réflectométrie.

2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB ou en anglais SEM : Scanning Electron Microscopy) est une méthode d'analyse de surface basée sur l'imagerie. Elle consiste à balayer la surface avec un faisceau d'électrons et générer une image à partir des électrons rétrodiffusés ou secondaires [132]. Le faisceau est produit par un canon à électrons pouvant être de type thermoïonique ou à effet de champ. Dans le cas thermoïonique, les

électrons sont émis par chauffage d'un filament de tungstène. Lorsque la température du filament devient suffisamment élevée, l'énergie thermique fournie aux électrons leur permet de franchir la barrière de potentiel, appelée travail de sortie, et d'être émis du matériau. Bien que peu coûteux, ces canons thermoïoniques présentent une surface d'émission plus importante que les canons à effet de champ (FEG), limitant leur résolution. Notre équipement MEB, le Zeiss Supra 40, est équipé d'un canon FEG haute résolution (voir la figure 2.10.a). Ce type de canon utilise une pointe fine chauffée (type Schottky : émission thermoïonique assistée par un fort champ électrique) qui émet les électrons par effet tunnel. Ces électrons sont ensuite accélérés et focalisés par un double condensateur et une bobine de balayage assurant le balayage de la surface (voir la figure 2.10.b). Sous l'effet du faisceau, plusieurs espèces sont émises par la surface selon la poire d'interaction classique (voir la figure 2.10.c) : électrons secondaires, rétrodiffusés, rayons X caractéristiques, électrons Auger, etc. L'ordre de grandeur de la profondeur de la poire d'interaction en MEB est typiquement de 1 à quelques micromètres, selon la tension d'accélération du faisceau et la nature du matériau analysé.

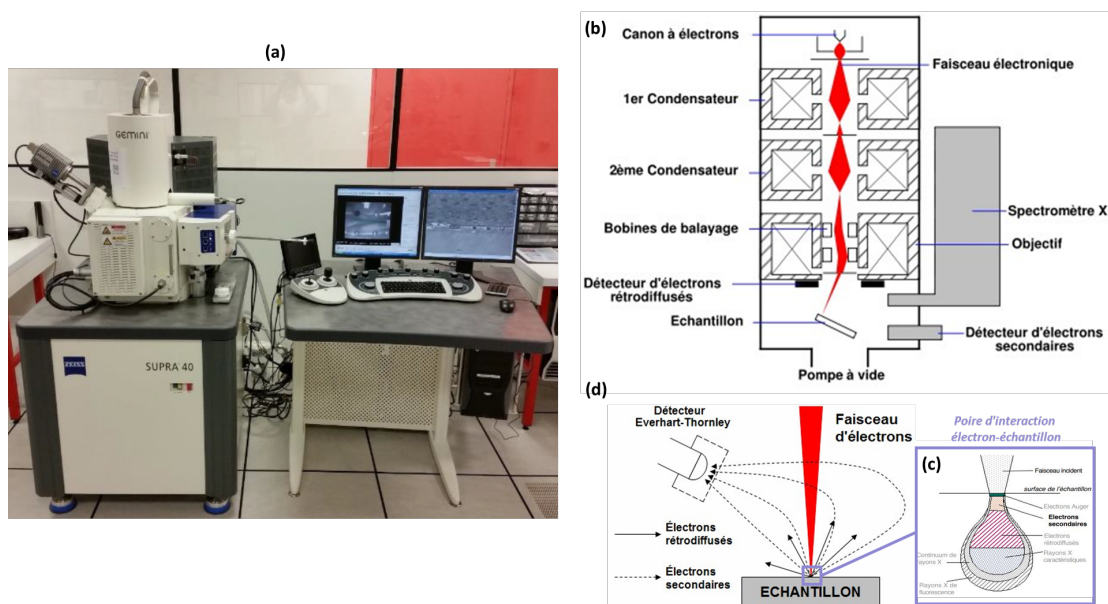


FIGURE 2.10 – (a) Photographie de MEB « Zeiss Supra 40 » associé à un détecteur EDX de la marque Bruker dans la salle blanche du GREMI. (b) Schéma du principe de fonctionnement du MEB, (c) Schéma du détecteur en fonctionnement avec la poire d'interaction électron-échantillon (d) [132].

Les électrons secondaires (SE) révèlent la morphologie et la topographie de surface, tandis que les électrons rétrodiffusés (BSE) produisent un contraste compositionnel (élé-

ments lourds plus clairs). Ces signaux, collectés par des détecteurs spécifiques, sont amplifiés à chaque point du balayage (voir figure 2.10.d). L'émission de rayons X est spécifique au matériau et leur analyse par EDX ou EDS (Energy Dispersive X-ray spectrometry) permet d'identifier les éléments constitutifs du matériau sur l'épaisseur sondée. Cela donne également accès à la distribution des éléments en surface (via une cartographie) et leur proportion.

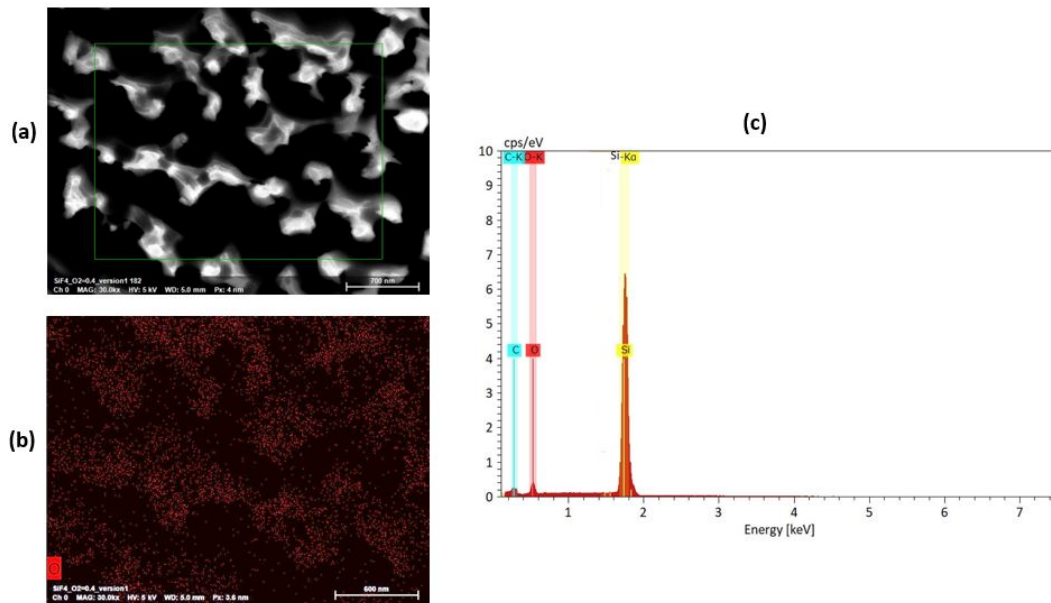


FIGURE 2.11 – (a) Image MEB en Vue du dessus de microstructures de BSi (b) Cartographie d'oxygène sur la surface des microstructures de Si (c) Spectre EDX locale sur une surface des microstructures de silicium.

Dans cette thèse, les images ont été capturées grâce à un MEB « Zeiss Supra 40 » dont la source d'électrons est un canon à émission de champ (FEG). Il utilise des courants d'émission (4 pA-20 nA) très stables. Cet équipement, est associé à un détecteur EDX de la marque Bruker, le Quantax EDX. Cet équipement, installé dans la salle blanche du GREMI (Figure 2.9.a), a été utilisé pour examiner la morphologie et la hauteur des micro-nanostructures et des motifs après gravure (voir la figure 2.11.a), et pour déterminer l'épaisseur et la composition des couches déposées sur le substrat de silicium. La figure 2.11 présente un exemple de résultats d'analyse chimique élémentaire et de cartographie chimique sur une surface de silicium noir (figure 2.11.b). La cartographie élémentaire d'oxygène (figure 2.11.c) révèle un signal O faiblement réparti sur l'ensemble des microstructures, compatible avec la présence d'une couche d'oxyde native à la surface du silicium texturé.

2.2 Analyse de la mouillabilité des surfaces par angle de contact

Pour caractériser les propriétés de mouillabilité des surfaces, nous avons mesuré l'angle de contact d'une microgoutte d'eau déposée sur la surface à analyser à l'aide de l'équipement DigiDrop, illustré sur la figure 2.12.a. Ce dispositif comprend une caméra capable d'enregistrer à une vitesse maximale de 10 images par seconde, une seringue en verre pour le dépôt de la goutte, ainsi qu'un système d'éclairage par lumière blanche. La mesure de l'angle de contact de l'eau a été effectuée à température ambiante à l'aide de la méthode de la goutte sessile : une goutte d'eau déionisée est déposée sur la surface de l'échantillon afin de mesurer l'angle noté θ que forme la goutte à l'interface. Un volume de goutte de $0.6 \mu\text{L}$ a été choisi car il permet une observation précise, tout en minimisant les effets indésirables de la gravité et des forces capillaires. La goutte d'eau de $0,6 \mu\text{L}$ a été soigneusement déposée à la surface des échantillons à l'aide d'un dispenseur de goutte (seringues en verre Optima). Cette opération peut être manuelle ou automatique. Une image de la goutte, éclairée par une lumière blanche, est enregistrée à l'aide d'une caméra à haute vitesse et transférée au logiciel d'analyse d'image dédié DigiDrop pour extraction précise de l'angle de contact θ à l'interface triple ligne (voir la figure 2.12.b). Plusieurs paramètres doivent être réglés avant d'effectuer une mesure : l'intensité de l'éclairage, le contraste, la netteté de l'image et l'agrandissement.

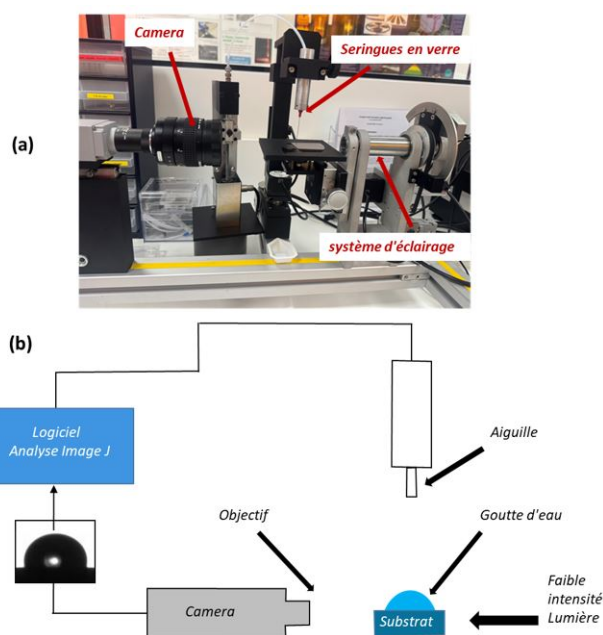


FIGURE 2.12 – (a) Photographie de l'équipement DigiDrop et (b) Schéma du principe de la mesure de l'angle de contact sur les échantillons étudiés.

Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été réalisées exclusivement avec de l'eau, car le dispositif DigiDrop utilisé ne permettait pas de conduire des tests dans des conditions adaptées à d'autres fluides, tels que les huiles. Cette limitation instrumentale a donc conduit à privilégier l'eau comme liquide de référence pour comparer la mouillabilité des surfaces. L'angle de contact a été mesuré à l'aide du plugin DropSnake du logiciel ImageJ 1.54g, basé sur l'algorithme du contour actif [133]. Son principe consiste à positionner des points le long de l'interface air-eau, qui sont ensuite interpolés par l'algorithme. En moyenne, quinze points ont été utilisés pour décrire cette interface (voir la figure 2.13), soit davantage que les dix points recommandés par les développeurs de DropSnake. L'angle de contact est déterminé par l'angle formé entre la fonction de forme déterminée de la goutte et la surface de l'échantillon, dont l'image projetée sur la gouttelette est identifiée comme étant la ligne de base. Non seulement cette mesure d'angle a été réalisée immédiatement après la gravure plasma, mais elle a également été effectuée régulièrement pendant les trois ans de thèse pour vérifier la stabilité des échantillons préparés. Il est à noter que cet angle n'est pas stable en raison du vieillissement des échantillons, comme nous le verrons dans la suite de ce travail.

Pour une analyse statistique significative, chaque mesure d'angle a été répétée cinq fois, la valeur moyenne étant ensuite calculée et rapportée. La figure 2.13 illustre des mesures d'angle de contact d'eau sur deux surfaces de silicium noir distinctes préparées par le procédé de gravure cryogénique avec des profils de gouttes sessiles analysés par détection de contour vert par le plugin DropSnake :

- Grand angle ($\theta > 90^\circ$, figure 2.13.a) : surface hydrophobe (superhydrophobe si $\theta > 150^\circ$)
- Petit angle ($\theta < 90^\circ$, figure 2.13.b) : surface hydrophile (superhydrophile si $\theta \rightarrow 0^\circ$).

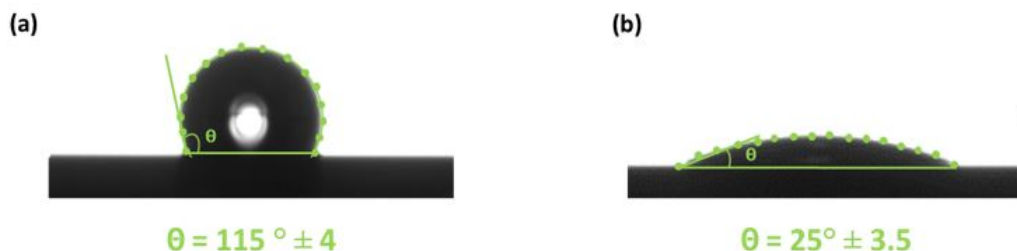


FIGURE 2.13 – Caractérisation par DigiDrop : (a) d'une surface hydrophobe et (b) d'une surface hydrophile.

2.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique non destructive de caractérisation morphologique des surfaces à l'échelle nanométrique. Elle repose sur une fine pointe en silicium ou en nitrure de silicium intégrée près de l'extrémité libre d'un cantilever flexible, associée à un détecteur optique (faisceau laser réfléchi sur la face arrière du cantilever vers un photodétecteur) (voir figure 2.14.a). L'ensemble cantilever/pointe permet d'effectuer un balayage de la surface grâce à une plateforme piézoélectrique. Cette dernière, située sous la surface ou à l'autre extrémité du cantilever selon le montage, permet les déplacements latéral et vertical de la sonde. Le principe repose sur les forces atomiques attractives/répulsives (Van der Waals) entre la pointe et l'échantillon, provoquant la flexion du cantilever lors du balayage [134]. Cette déflexion, mesurée optiquement et corrélée à la distance pointe-surface via le piézoélectrique, permet de reconstruire une cartographie topographique après calibration. Le déplacement du scanner piézoélectrique permet d'ajuster en continu la position relative de la pointe et de la surface afin de maintenir une interaction contrôlée pendant le balayage.

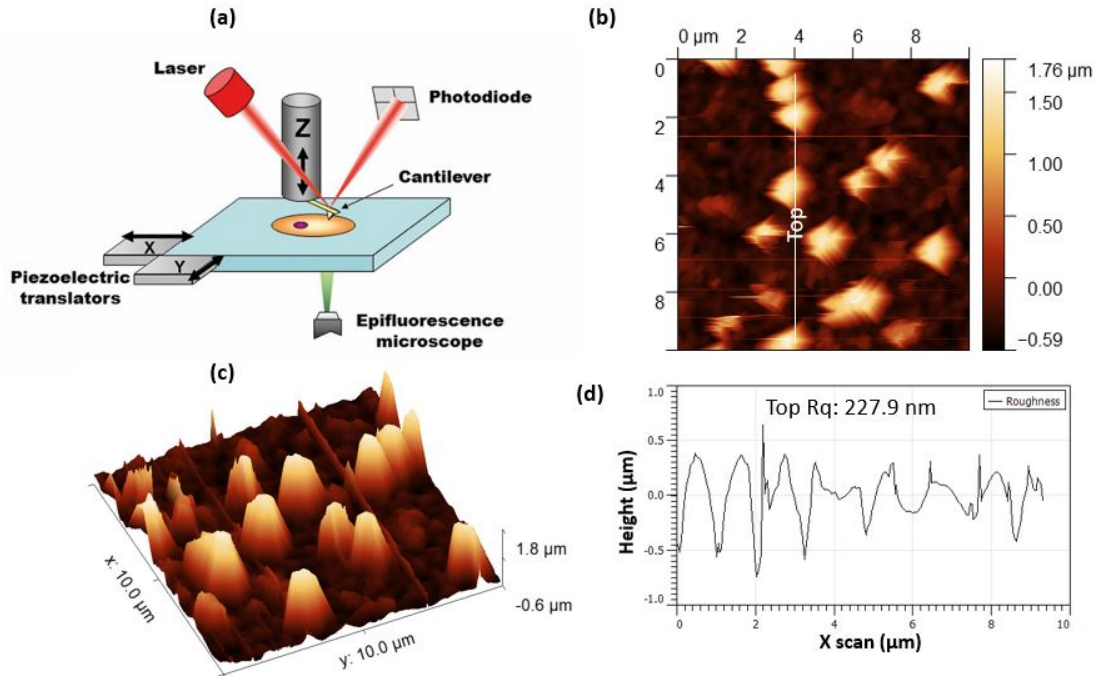


FIGURE 2.14 – (a) Schéma de principe de fonctionnement de l'AFM. Images AFM (b) 2D et (c) 3D (c) de la surface des microstructures de silicium obtenues après 2 min de gravure cryogénique par plasma SF_6/O_2 , et (d) Profil de rugosité du même échantillon le long d'une ligne de mesure.

Un faisceau laser est réfléchi sur l'extrémité mobile du cantilever vers un photodétecteur afin de quantifier la déflexion du cantilever qui est directement liée à la topographie de la surface (voir la figure 2.14.a). Cette technique offre plusieurs modes de fonctionnement qui lui permettent de s'adapter à toutes sortes d'échantillons :

- **Mode statique (ou mode contact)** : la pointe est déplacée sur la surface de l'échantillon tout en maintenant un lien constant avec elle. Quand la pointe repère des modifications dans la topologie de l'échantillon, le levier se déforme pour s'adapter à ces variations. Dans ce mode, on utilise généralement des leviers flexibles pour réduire les dommages sur les surfaces et améliorer la sensibilité. Ce genre de sonde AFM est affecté à la fois par les forces latérales et par l'adhésion à la couche de contamination de surface qui se trouve sur la majorité des surfaces en contact avec l'air ambiant. Par conséquent, cela peut provoquer une usure rapide de la pointe et l'endommagement des échantillons fragiles.
- **Mode dynamique**, quant à lui, se subdivise en deux modes : le mode tapping (ou contact intermittent) et le mode non-contact, selon la nature des forces d'interaction entre la pointe AFM et la surface. En mode tapping, le levier de la sonde AFM est mis en oscillation par un actionneur piézoélectrique à sa fréquence de résonance, ou à une fréquence proche de celle-ci. L'oscillation permet de réduire les forces latérales exercées sur l'échantillon, limitant ainsi les risques d'adhérence, d'usure de la pointe et d'endommagement de la surface. À chaque oscillation, la pointe entre en contact bref et intermittent avec la surface, ce qui minimise les dommages. Ce mode est généralement associé à l'utilisation de leviers plus rigides, dont la raideur permet de surmonter plus facilement les forces d'adhésion, notamment en atmosphère ambiante. En mode non-contact, la pointe oscille librement au-dessus de la surface sans contact direct, les forces attractives de longue portée (Van der Waals) modifiant sa fréquence de résonance, laquelle est mesurée pour cartographier la topographie.

Durant cette thèse, l'AFM a été une technique de caractérisation complémentaire utilisée dans certains cas en raison de contraintes spécifiques. En effet, les échantillons présentant un rapport d'aspect élevé, tels que le silicium noir BSi dans certaines conditions expérimentales, ne peuvent pas être observés avec précision car les pointes AFM ne peuvent pas atteindre le fond des structures, ce qui limite l'utilisation de l'AFM et

justifie son emploi seulement dans des cas particuliers. L'AFM disponible au GREMI est un ICON4-SYS Bruker. Le mode « Scan Asyst », similaire au mode « tapping », a été utilisé pour réaliser des images de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, suivant 512 lignes à une fréquence de scan de 0,988 Hz. Les figures 2.14.b et 2.14.c présentent respectivement des exemples d'images AFM en 2D et 3D de la surface de silicium noir (BSi) après gravure plasma SF_6/O_2 . La rugosité quadratique moyenne sensible aux pics (RMS) mesurée est de $R_q = 227,9 \text{ nm}$ (voir la figure 2.14.d).

2.4 Profilométrie mécanique

Le profilomètre DektakXT de Bruker est un instrument de métrologie par stylet mécanique qui mesure la topologie des surfaces par balayage avec une pointe en diamant de diamètre $12 \mu\text{m}$ (voir la figure 2.15.a). Par contact, la pointe rapporte précisément la hauteur à chaque position (x,y), permettant de mesurer hauteurs de marche ou épaisseurs avec une sensibilité de quelques nanomètres. Nous avons utilisé ce profilomètre durant la thèse pour mesurer l'épaisseur de résine sur silicium, profondeurs de gravure, largeurs et hauteurs des motifs. Le système peut être utilisé pour réaliser des mesures de hauteur de marche de l'ordre de 100 nm .

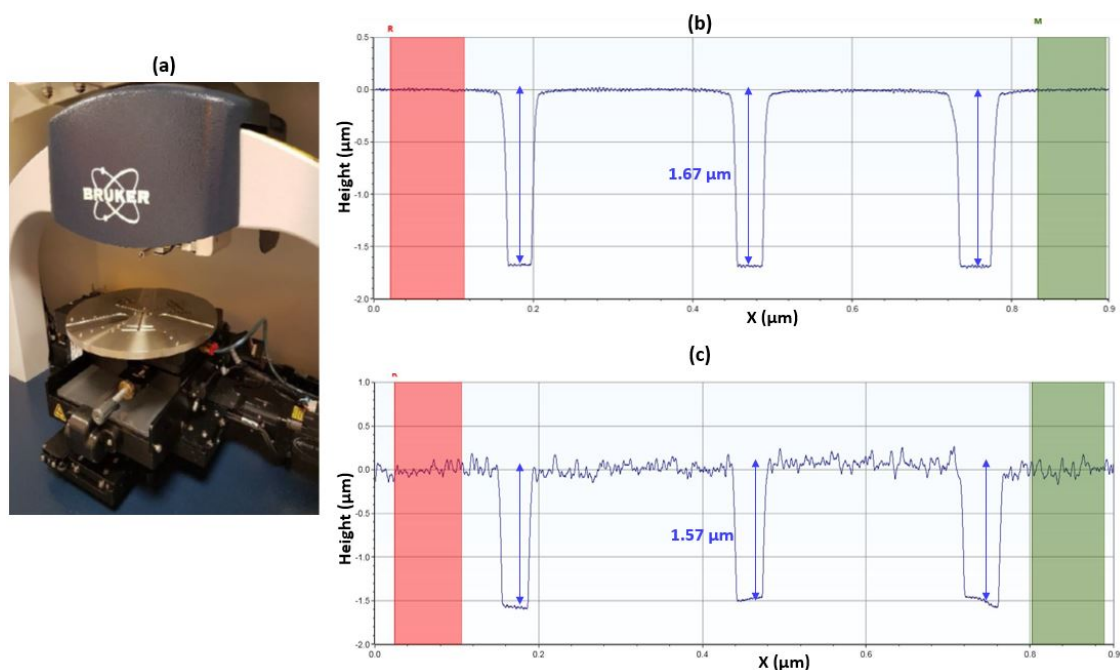


FIGURE 2.15 – (a) Photographie du profilomètre mécanique DektakXT- Bruker. (b) Profil du masque en résine S1813 obtenu par photolithographie et (c) profil de gravure de la couche mince de SiO_2 à travers le masque S1813 après 6 min de plasma CHF_3 .

Pour les études présentées dans ce manuscrit, l'épaisseur des résines, les profondeurs de gravures ont été mesurés pour différents motifs de canaux microfluidiques de tailles variées. Si le rapport d'aspect est trop élevé, la pointe ne peut ni atteindre le fond ni voir les parois verticales du fait de son profil géométrique, limitant la précision des mesures. La figure 2.15.b présente un exemple de mesure d'épaisseur de $1,67\ \mu\text{m}$ et de profil d'un masque en résine S1813 après l'étape de développement. La figure 2.15.c montre le profil et la profondeur de gravure de la couche de SiO_2 d'épaisseur de $1\ \mu\text{m}$ à travers ce masque après 6 min de plasma CHF_3 , avec une forte rugosité de la résine induite par la gravure plasma.

2.5 Réflectométrie : Système de détection de fin d'attaque (DFA)

Le réacteur Alcatel 601E est équipé d'un système de détection par réflectométrie laser (He-Ne, 632,8 nm). Ce système fonctionne selon le principe suivant (voir la figure 2.16) : un faisceau laser est envoyé en incidence normale sur la surface ; une photodiode capte les interférences produites entre le faisceau réfléchi sur la surface du matériau gravé (matériau A : indice optique n , épaisseur d) et celui réfléchi à l'interface avec le matériau sous-jacent (matériau B). L'oscilloscope capte un signal sinusoïdal issu des interférences produites entre le faisceau réfléchi sur la surface du matériau à graver. Chaque période du signal sinusoïdal détecté correspond à une épaisseur gravée de $\lambda/2n$.

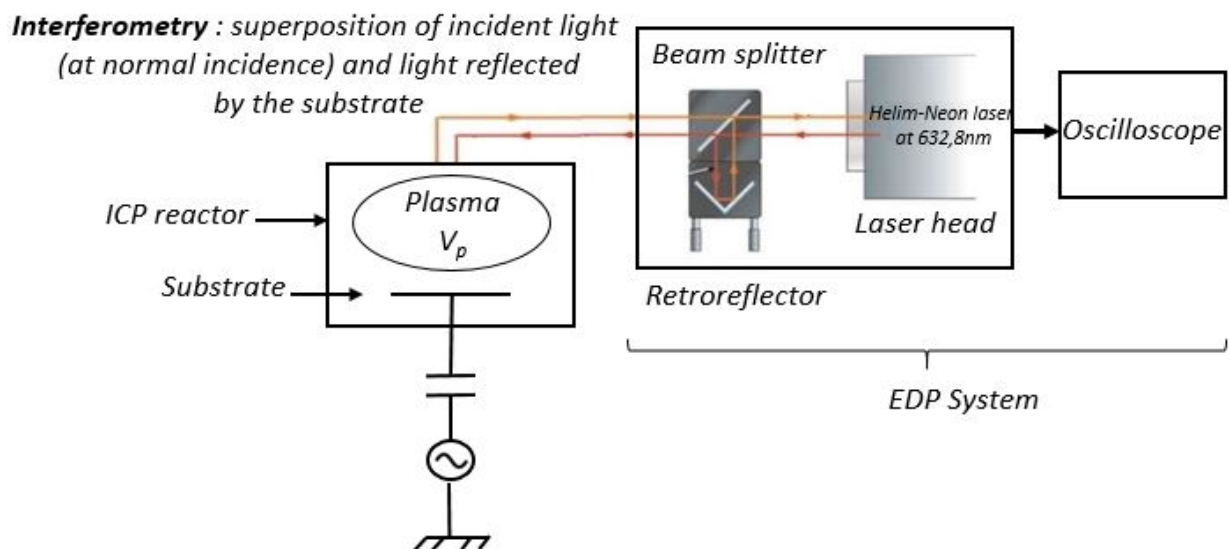


FIGURE 2.16 – Schéma de principe du système de réflectométrie laser in situ couplé au réacteur ICP.

Pour les mesures sur silicium noir (BSi), ce système de réflectométrie ne permet pas de mesurer la variation d'épaisseur, mais est utilisé pour suivre l'évolution temporelle de la réflectance (intensité lumineuse réfléchie) en fonction de la durée du plasma. À mesure que les nano-microstructures se forment et s'approfondissent, la réflectance change progressivement : elle diminue avec l'absorption accrue de la surface structurée, puis se stabilise lorsque la texturation atteint une saturation morphologique.

Afin de convertir les mesures brutes de tension enregistrées par l'oscilloscope en valeurs physiques de réflectance, une méthode de normalisation in-situ a été appliquée. La réflectance instantanée $R(t)$ est déterminée par calibration relative par rapport à une surface de référence connue (silicium poli) mesurée avant le début du procédé de gravure. La réflectance $R(t)$ à chaque instant t est calculée selon l'équation suivant :

$$R(t) = R_{\text{ref}} \frac{U_{\text{osc}}(t) - B}{U_0 - B} \quad (2.1)$$

Où :

$U_{\text{osc}}(t)$: tension mesurée par l'oscilloscope à l'instant t (en Volts)

U_0 : tension de référence mesurée sur la surface de silicium poli avant l'allumage du plasma (en Volts).

R_{ref} : réflectance théorique du silicium poli à la longueur d'onde de 632,8 nm en incidence normale (fixée à $R_{\text{ref}} = 37\%$).

B : tension d'offset (tension de base mesurée sans signal lumineux, offset de l'oscilloscope).

Cette approche de normalisation permet de s'affranchir des variations instrumentales et de convertir le signal électrique brut en une grandeur physique adimensionnelle de réflectance $R(t)$. Pour assurer la qualité des mesures, plusieurs répétition de plusieurs mesures pour chaque condition de procédé afin de moyennner les fluctuations et réduire le bruit de mesure. Dans cette étude, ce suivi réflectométrique quantitatif permet d'identifier précisément l'instant d'amorçage et les phases de formation des microstructures de BSi, permettant de comparer l'effet de l'addition de SiF_4 dans le plasma SF_6/O_2 notamment sur les mécanismes de nanostructuration et la cinétique d'évolution de surface.

3 Caractérisations des écoulements dans les micro-canaux

3.1 Dispositif expérimental

Dans le cadre de cette thèse, les expériences ont été réalisées sur la plateforme Nano μ lab du laboratoire ISTO (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans). Cette plateforme intègre des équipements d'imagerie et de métrologie avancés, offrant un environnement adapté pour le développement et la caractérisation de dispositifs microfluidiques. La plateforme est équipée d'un spectromètre Raman (Andor Shamrock 500i) permettant le suivi de l'évolution chimique in situ au sein de puces microfluidiques (voir la figure 2.17). Sur la plateforme Nano μ lab, l'observation en réflexion et en transmission est réalisée avec un microscope droit Nikon Eclipse Ni-U équipé de plusieurs objectifs (2x, 5x, 10x, 20x, 40x, 50x, 60x, 100x). Le choix de l'objectif, chacun associé à un grossissement et une ouverture numérique spécifiques, dépend de la résolution et du champ de vision requis pour chaque expérience. Une caméra haute résolution Andor Neo (sCMOS 5,50 mégapixels, jusqu'à 10 fps) est connectée au microscope pour l'acquisition de séquences d'images.

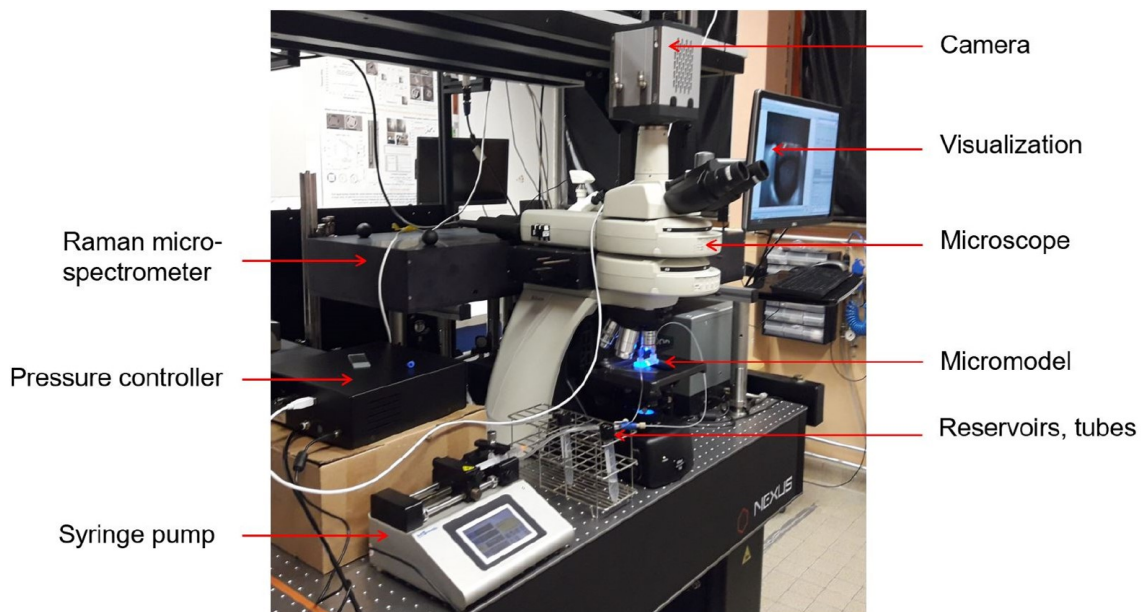


FIGURE 2.17 – Configuration expérimentale typique dans la plateforme Nano μ lab de l'ISTO.

Cette plateforme innovante est une installation micronanofluidique unique, pour les mesures à haute résolution de la microdynamique des fluides, y compris le suivi des in-

terfaces fluide-fluide, les mesures d'épaisseurs de films liquides et les champs de vitesse obtenus par la technique de vélocimétrie par images de microparticules (PIV), dont le principe est décrit dans la section suivante. Généralement, un micromodèle « puce microfluidique » est placé sous un microscope optique Nikon Eclipse Ni-U en mode de réflexion pour la visualisation de l'écoulement (voir la figure 2.18). Selon le domaine de recherche, divers fluides sont employés : eau ultra-pure, mélange d'eau et colorant, éthanol, huiles, etc. Les propriétés des fluides telle que la viscosité et la concentration sont caractérisées avant l'expérience. Les fluides sont injectés à travers un micromodèle à l'aide d'un ensemble de tubes, d'aiguilles, de connecteurs et de vannes (voir la figure 2.18).

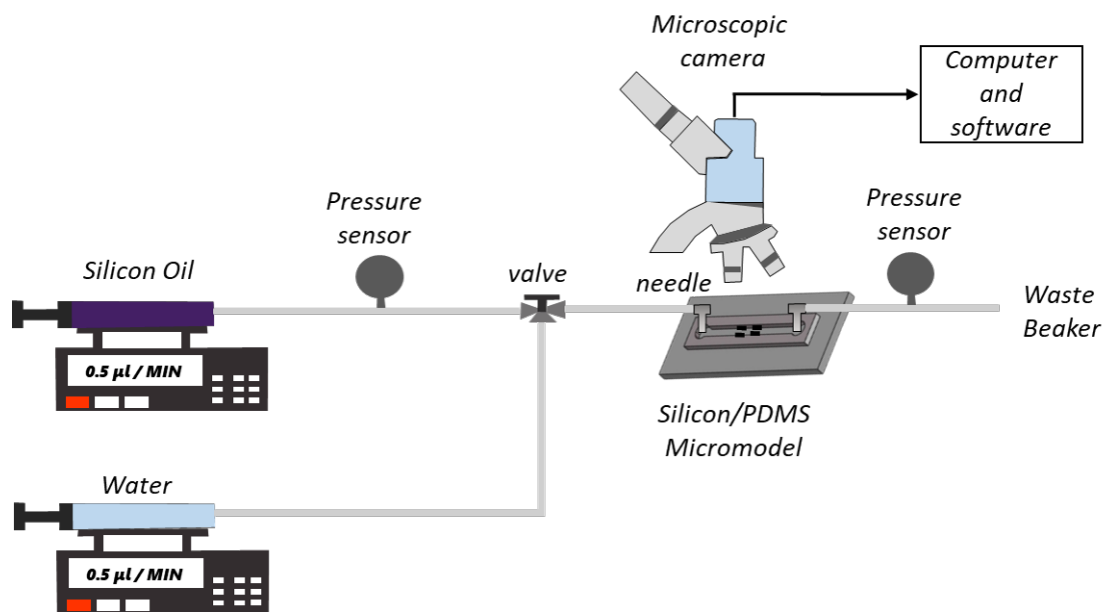


FIGURE 2.18 – Schéma de dispositif expérimental microfluidique.

Pour les micromodèles en silicium/PDMS, un porte-échantillon est utilisé pour lequel les ports d'entrée/sortie de fluide sont alignés et assurent la distribution et l'injection de fluide. Le contrôle de débit à l'intérieur des puces microfluidiques des micromodèles est classiquement effectué à l'aide d'une pompe à seringue ou d'un contrôleur de pression de type Elveflow OB1 (voir la figure 2.18). Les pompes à seringue offrent la possibilité de délivrer des fluides à un débit constant. Les débits typiques utilisés dans nos expériences sont compris entre $0.1\mu\text{l}$ et $200\mu\text{L}/\text{min}$. La stabilité du débit des pompes à seringue dépend du débit, généralement inférieur à $0.1\mu\text{L}/\text{min}$. Les régulateurs de pression offrent une grande stabilité à faible débit ($< 0.1\mu\text{L}/\text{min}$) et un temps de réponse réduit par rapport aux pompes à seringue. Des capteurs de pression sont parfois ajoutés au système en entrée

pour mesurer les variations de pression en fonction du débit par exemple.

Pour les expériences d'écoulement diphasique, nous mesurons la tension superficielle et l'angle de contact du couple fluide phase aqueuse/phase huileuse à l'aide d'un tensiomètre OneAttention Theta Flex de Biolin Scientific. Dans certaines configurations expérimentales, nous préparons des suspensions colloïdales afin de suivre le mouvement du fluide par la technique de vélocimétrie par images de microparticules (micro-PIV). Nous utilisons des microparticules (microsphères Polybead, Polysciences) de polystyrène, dont le diamètre varie de 1 à 4.5 μm . Pour éviter la sédimentation des particules dans les microcanaux, nous adaptons la densité des particules à celle du fluide en suspension. Pour modifier la densité d'une solution aqueuse, nous ajoutons du glycérol [135]. Ce composé est également utilisé pour modifier la viscosité d'une solution aqueuse lors d'expériences d'écoulement diphasique, où le rapport de viscosité entre les deux fluides est un paramètre important. Des colorants sont généralement utilisés pour les expériences d'écoulement multiphasique afin de distinguer les différentes phases du fluide ainsi que pour mesurer le gradient de concentration à l'intérieur des microcanaux.

3.2 Vélocimétrie par Image de Particules (micro-PIV)

La vélocimétrie par images de particules (PIV) est une technique optique de visualisation des écoulements basée sur la détection de particules traceuses dans le champ d'écoulement. Santiago et al. (1998) ont introduit la vélocimétrie par images de microparticules (micro-PIV) qui utilise un microscope, des particules de la taille d'un micromètre et une caméra haute résolution pour enregistrer les champs d'images de particules. Les systèmes de micro-PIV utilisent généralement des systèmes optiques complexes et coûteux comprenant un laser, des particules fluorescentes, un microscope à épi fluorescence et des filtres optiques pour bloquer les perturbations lumineuses non fluorescentes.

Roman et al. [136] ont développé des mesures de micro-PIV dans des micromodèles présentant une taille de pores typique de 5 à 40 μm à l'aide d'un microscope optique simple couplé à une caméra haute résolution. Le traitement des images, effectué via un programme Matlab développé par Sophie Roman et Nathan Bernard, permet d'isoler précisément les particules du reste de la séquence d'images acquises. Lors de chaque expérience, plusieurs images de l'écoulement des particules sont acquises à des intervalles de temps réguliers mais pouvant varier d'une expérience à l'autre. Le traitement débute par

la correction de l'illumination (Figure 2.19.a, image 1). Les images originales, initialement en niveaux de gris, présentent une illumination non uniforme qui doit être corrigée pour faciliter la détection des particules. Cette correction est réalisée en appliquant une opération de soustraction du fond lumineux sur l'image brute, ce qui fournit une estimation de l'illumination de fond. Cette illumination de fond est ensuite soustraite à l'image originale, produisant ainsi une image à illumination corrigée (Figure 2.19.a, image 2). L'étape suivante consiste à générer une image de référence en moyennant toutes les images de la séquence acquise. Cette approche « d'averaging » temporel exploite le fait que les particules se déplacent continuellement dans le micromodèle, tandis que la géométrie du micromodèle reste fixe. L'image moyenne contient donc principalement la structure statique du micromodèle sans les particules. En soustrayant cette image de référence à chaque image corrigée de la séquence, on élimine les structures géométriques statiques et conserve uniquement le signal provenant des particules en mouvement (Figure 2.19.a, image 3).

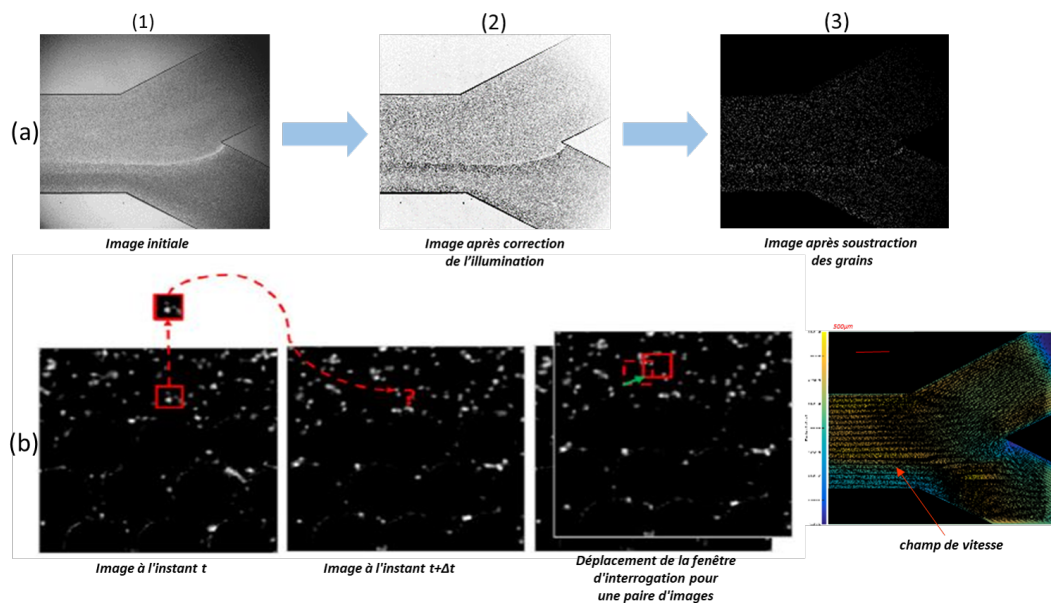


FIGURE 2.19 – *Processus complet de la micro-PIV-Du prétraitement des images à l'analyse par corrélation spatiale. (a) Le prétraitement des images (étapes 1, 2, 3) qui prépare les données et (b) Le principe d'analyse PIV (corrélation spatiale) qui extrait les vitesses [136].*

L'image binaire obtenue représente ainsi les informations relatives aux particules mobiles, prêtes pour l'analyse ultérieure. Ces images binaires sont ensuite traitées avec PIV-lab, un outil Matlab conçu pour effectuer l'analyse PIV [137]. Le principe de l'analyse micro-PIV repose sur l'enregistrement de deux images successives des particules en mou-

vement, séparées par un intervalle de temps très court Δt (Figure 2.19.b). À l'instant t , la première image est subdivisée en plusieurs petites fenêtres d'interrogation de taille régulière, chacune contenant un motif formé par plusieurs particules. À l'instant $t + \Delta t$, une deuxième image est acquise, et l'objectif est de retrouver comment chaque motif de particules a été déplacé. Pour déterminer le déplacement de chaque fenêtre d'interrogation, le logiciel exploite des algorithmes de corrélation croisée (cross-corrélation) pour identifier la position du motif de particules dans la deuxième image. La corrélation croisée calcule une mesure de similarité spatiale entre le motif dans la fenêtre à l'instant t et les motifs possibles dans la deuxième image, ce qui permet de localiser le nouvel emplacement de ce motif. Le déplacement de la fenêtre d'interrogation est ainsi déterminé avec précision, et la vitesse est ensuite calculée en divisant ce déplacement par l'intervalle de temps Δt . Cette procédure est répétée pour toutes les fenêtres d'interrogation de la première paire d'images. Pour améliorer la qualité des résultats et les rendre plus représentatifs de l'écoulement réel, plusieurs paires d'images successives sont analysées [136, 137, 138]. Des tailles de fenêtres d'interrogation variables peuvent également être testées pour optimiser le compromis entre la résolution spatiale (fenêtres plus petites) et la fiabilité de la corrélation (fenêtres contenant suffisamment de particules). Un moyennage temporel effectué sur au minimum 10 paires d'images permet d'obtenir une distribution statistiquement robuste des champs de vitesse, réduisant ainsi le bruit de mesure et garantissant la représentativité des données.

3.3 Mesure de l'épaisseur des films et la concentration par colorimétrie

L'analyse de la concentration à l'intérieur du microcanal est basée sur le calcul de l'absorbance, qui correspond à la façon dont la lumière est absorbée par le mélange eau/-colorant au travers du tube capillaire. Nous utilisons une technique optique déjà mise en œuvre par Roman et al. (2017) [139]. Pour un fluide, un matériau, une géométrie du capillaire et une longueur d'onde de la lumière donnés, l'absorbance A dépend du rayon R du capillaire et de la concentration c du colorant : $A = f(R; c)$. Pour plusieurs espèces atténuantes (i) dans l'échantillon, la loi de Beer-Lambert suit :

$$A = \sum_{i=1}^N A_i = A_{\text{water}} + A_{\text{dye}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int_{-R}^R C_i(z) dz \quad (2.2)$$

Les espèces atténuantes considérées sont le fluide d'eau, le colorant et le capillaire en PDMS. Dans l'équation (2.2), ε_i est le coefficient d'atténuation de l'espèce i , et $C_i(z)$ est la concentration de cette espèce à la position z dans le capillaire (voir la figure 2.20.a).

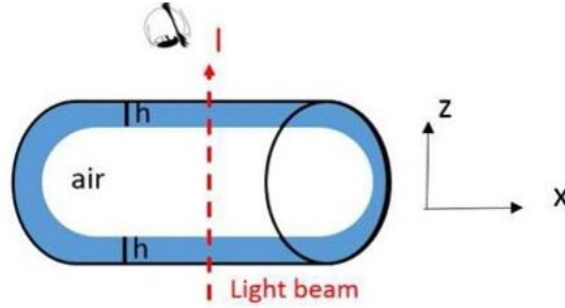


FIGURE 2.20 – *Mesure de couches minces : schéma des couches minces le long des parois du tube [136].*

Nous souhaitons établir une relation entre une mesure de l'absorbance A et l'épaisseur h du film liquide, défini comme la fine couche mince de liquide coloré piégée le long des parois internes du canal rectangulaire (ou tube microfluidique), comme illustré sur la figure 2.20. Pour une concentration connue de colorant C_{in} . Nous supposons que h est uniforme le long des parois du tube et nous écrivons :

$$A_{\text{dye}} = \varepsilon_{\text{dye}} \int_{-R}^R C_{\text{dye}}(z) dz = \varepsilon_{\text{dye}} C_{in} 2h \quad (2.3)$$

Où ε_{dye} est le coefficient d'extinction du colorant.

De la même manière :

$$A_{\text{water}} = \varepsilon_{\text{water}} C_{\text{water}} 2h \quad (2.4)$$

Où $\varepsilon_{\text{water}}$ est le coefficient d'extinction d'eau et C_{water} est la concentration d'eau.

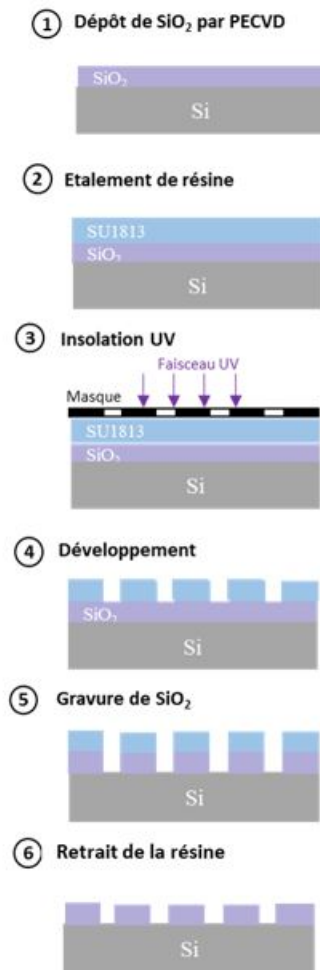
L'épaisseur du film peut donc s'écrire comme suit :

$$h = \frac{A}{2(\varepsilon_{\text{dye}} C_{in} + \varepsilon_{\text{water}} C_{\text{water}})} \quad (2.5)$$

4 Protocole expérimental suivi pour la préparation des micro-canaux

Avant de présenter en détails le protocole expérimental, il est utile de comprendre l'architecture globale du processus. La fabrication des micro-canaux repose sur deux étapes successives de photolithographie détaillées sur la figure 2.21 : (Étape 1) dépôt d'une couche de SiO_2 par PECVD sur Si, photolithographie avec résine SU1813 pour masquage puis gravure anisotrope du Si créant les cavités ; (Étape 2) photolithographie avec résine SU8-2075 pour former le moule en relief utilisé ensuite pour la réplication en PDMS.

Étape 1 : Préparation du masque SiO_2



Étape 2 : Préparation de moule en SU8-2075

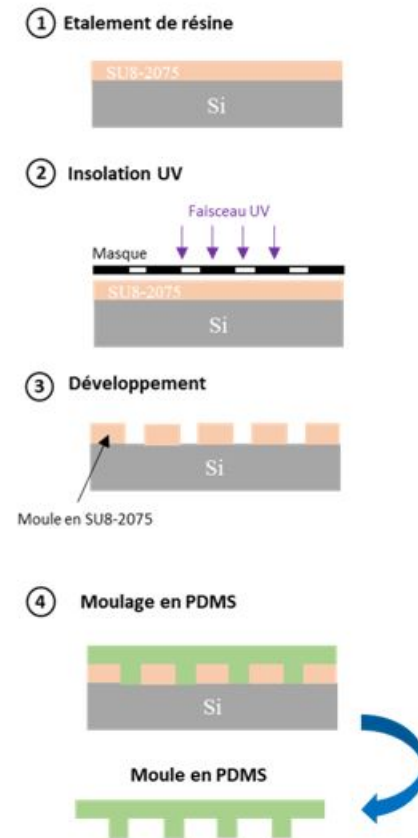


FIGURE 2.21 – Protocole de fabrication des micro-canaux microfluidiques. (Gauche) Étape 1 : Préparation du masque SiO_2 pour la texturation et la gravure anisotrope du silicium. (Droite) Étape 2 : Préparation du moule en SU8-2075 pour la réplication PDMS.

Ces deux voies parallèles aboutissent finalement à l'assemblage des deux composants : le substrat de silicium gravé (contenant les cavités) ou texturé et le capot en PDMS (répli-

qué à partir du moule) pour constituer le dispositif microfluidique complet. Le protocole expérimental suivi est présenté en détail dans les sections suivantes, en distinguant : d’une part, la préparation des micro-canaux ; d’autre part, la fabrication du moule en SU8-2075 ; et enfin, l’assemblage et l’activation des surfaces pour le collage final.

4.1 Géométries des micro-canaux

Le design des canaux est réalisé sur le logiciel LayoutEditor, puis transféré sur un masque quartz-chrome (ou verre borosilicaté-chrome) via la lithographie laser ou sur un masque en plastique à l’aide d’un flash laser. Le masque sert à la fabrication du moule contenant le relief des canaux en positif, en utilisant la méthode de photolithographie (voir la section 4.2). Un capot en PDMS est préparé en coulant du PDMS sur un moule (voir la section 4.3). En parallèle, un masque de SiO_2 est élaboré pour définir le microcanal en silicium. Le micromodèle final résulte de l’assemblage du capot en PDMS et du microcanal en silicium.

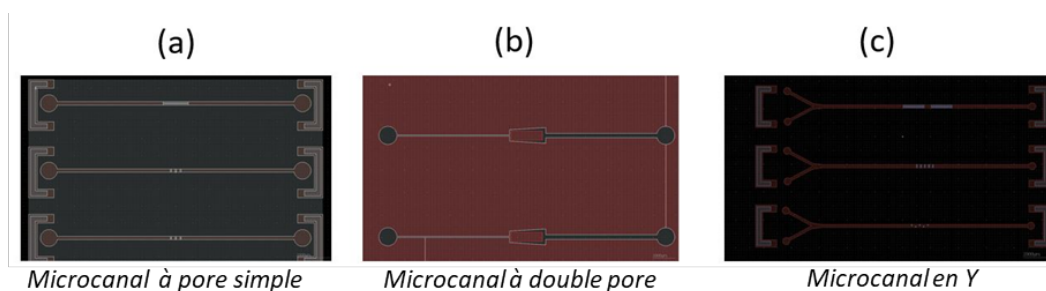


FIGURE 2.22 – Dessin de microcanaux à l’aide du logiciel LayoutEditor. (a) microcanal droit, (b) microcanal à double pore et (c) microcanal en Y.

Au cours de cette thèse, nous avons conçu et fabriqué trois géométries de micro-canaux distinctes, chacune optimisée pour un objectif expérimental spécifique. La première géométrie consiste en des canaux droits de 4 cm de longueur avec des largeurs comprises entre $50\ \mu\text{m}$ et $1400\ \mu\text{m}$. Ces canaux présentent des motifs de surface localisés au centre du micro canal, traités par plasma pour moduler la mouillabilité (voir la figure 2.22.a). La deuxième géométrie utilise des canaux à double pore (voir la figure 2.22.b) de 2,4 mm de longueur (largeurs de $80\ \mu\text{m}$ à $250\ \mu\text{m}$). Cette configuration, caractérisée par une section transversale réduite suivie d’une section élargie, permet d’étudier les effets de la rugosité géométrique sur la dynamique de l’interface d’invasion et de comportement du front. La troisième géométrie adopte une forme en Y de 4 cm de longueur (largeurs variant

de 100 μm à 1500 μm), combinée avec des motifs de surface traités par plasma. Cette configuration en Y, avec deux canaux d'entrée et un canal de sortie, est conçue pour analyser les mécanismes de mélange et l'influence de la mouillabilité sur la dynamique d'interaction des fluides (voir la figure 2.22.c).

4.2 Réalisation des moules par lithographie UV

La lithographie UV est un procédé employé en microélectronique pour délimiter précisément sur un substrat les zones qui nécessiteront un traitement ultérieur spécifique, tel que la gravure, le dépôt ou l'implantation ionique [140]. Cette technique permet de transférer un motif défini depuis un masque vers le substrat avec une résolution micrométrique. Ce procédé repose sur la modification de la solubilité d'une photorésine soumise à une exposition aux rayonnements ultraviolets (UV) à une longueur d'onde définie. La figure 2.22 illustre l'ensemble des étapes de photolithographie UV employées pour la microstructuration des microcanaux sur la surface de substrats en silicium de 4 pouces de diamètre. Celui-ci se compose de trois étapes principales : l'enrésinement, l'exposition (insolation) et le développement de la résine exposée. L'enrésinement consiste à déposer une petite quantité de résine photosensible sur le substrat en silicium, puis à utiliser une centrifugeuse (technique du spin coating) pour l'étaler uniformément et de manière contrôlée par rotation à vitesse élevée. L'insolation est le processus qui expose certaines zones de la résine photosensible à un rayonnement ultraviolet en masquant la lumière UV au moyen d'un masque de quartz ou de verre transparent contenant des motifs réfléchissants, souvent en chrome. Dans notre application, nous avons utilisé une résine époxy photosensible négative (SU-8-2075) en raison de sa bonne aptitude à réaliser des structures épaisses à fort rapport d'aspect, nécessaires à la fabrication des microcanaux. Il est important de souligner que la résine est un polymère, elle nécessite donc d'être chauffée pour finaliser la réticulation. Effectuer un pré-recuit de la résine avant l'exposition aux UV, puis un post-recuit après l'exposition, contribue à éliminer le solvant résiduel contenu dans la résine. Ensuite, le processus de développement consiste à retirer la résine photosensible qui n'a pas été exposée aux rayonnements UV en la dissolvant dans une solution de développeur chimique appropriée.

Les différentes étapes du protocole de lithographie UV, schématisées sur la figure 2.23, sont décrites en détail ci-dessous :

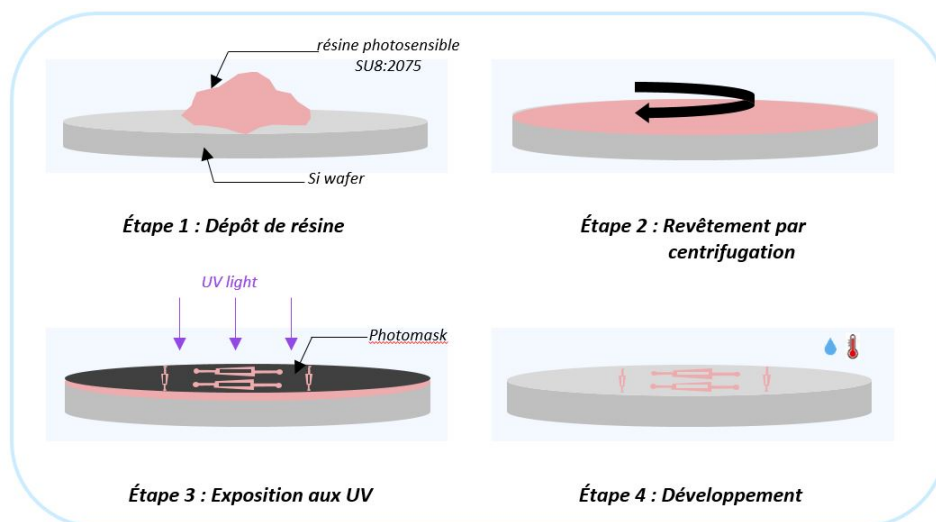


FIGURE 2.23 – *Étapes de fabrication des moules en utilisant la technique de la lithographie UV.*

1- Nettoyage du substrat

La première étape consiste à nettoyer le substrat avec des solvants. Le substrat en silicium est en effet d'abord rincé avec de l'acétone pendant 3 min dans le bac à ultrason puis rincé avec l'isopropanol pendant 1 min. Il est ensuite séché à l'azote gazeux. Cette étape sert à éliminer les résidus organiques sur le substrat.

2- Dépôt de la résine

La deuxième étape est le dépôt d'un film de résine photosensible sur le substrat en silicium par un procédé d'enduction centrifuge (voir l'étape 1 de la figure 2.23). Une résine est constituée d'un polymère et d'un composé photosensible, l'ensemble étant mis en solution dans un solvant. Les résines n'adhèrent généralement pas correctement aux surfaces de silicium non désoxydées et aux matériaux contenant du silicium tels que le dioxyde de silicium et le nitrure de silicium. Pour garantir une bonne adhésion, la surface de la plaque de silicium est traitée avant le revêtement de la résine en déposant une couche mince de promoteur d'adhérence, l'hexaméthylidisilazane (HMDS), qui permet de renforcer le caractère hydrophobe de la surface du substrat [141]. En effet, les substrats possèdent une couche d'oxyde de silicium natif qui absorbe l'humidité de l'air ambiant et favorise la création d'hydroxydes (surface hydrophile). Ainsi, le promoteur d'adhérence (HMDS) permet de remplacer les groupements hydrophiles à la surface par des groupements hydrophobes

qui sont plus favorables à l'interaction avec la résine. La résine photosensible SU-8-2075 est ensuite versée au centre du substrat en silicium. Le substrat est préalablement posé sur une tournette, et fixé à l'aide d'une aspiration. Le mouvement rotationnel de la tournette va permettre de former une couche mince de résine photosensible sur le substrat en silicium par enduction centrifuge. La vitesse, l'accélération et la durée de rotation de la tournette, sont les paramètres qui déterminent l'épaisseur de la résine. Cette technique est appelée « spin-coating » (voir l'étape 2 de la figure 2.23).

TABLEAU 2.3 – Résine SU8-2075 : Paramètres utilisés en photolithographie pour obtenir une hauteur de microcanal de 120 μm .

Tournette			Temps de pré-recuit (min)		Puissance d'insolation UV (mJ/cm²)	Temps de post-recuit (min)		Temps de développement (min)
Accélération (tr/min/s)	Vitesse (tr/min)	Temps (s)	65°C	95°C	300 en mode proximité	65°C	95°C	20
5	500	10	5	40		2	15	
4	1300	30						

L'épaisseur de résine retenue pour nos dispositifs est de l'ordre de 120 μm . Cette épaisseur correspondra à la hauteur des microcanaux (gamme d'épaisseur entre 60 et 240 μm [142]). Les paramètres du protocole de lithographie UV (paramètres de la tournette, temps de pré recuit, puissance d'exposition UV, temps de post-recuit et temps de développement), identiques pour l'ensemble des moules réalisés dans ces travaux de thèse, sont donnés dans le tableau 2.3.

3- Recuit après dépôt (SoftBake SB)

Après avoir déposé la résine SU8-2075 sur le substrat, le film a une concentration de solvant résiduelle typiquement de 10 % - 30 %. Pour éliminer cette concentration, nous appliquons un recuit après dépôt qui sera appelé pré-recuit (Soft Bake SB) dans la suite de ce document. Outre l'évaporation des solvants, ce recuit permet également d'améliorer l'adhérence de la résine sur le substrat [141]. L'énergie thermique apportée permet une meilleure mobilité des chaînes macromoléculaires et donc de densifier le polymère. À cet effet, le substrat et la résine sont placés sur des plaques chauffantes horizontales dont la température est fixée à 65°C puis à 95°C afin de réduire les contraintes au sein de la couche de résine. La durée des recuits est variable selon l'épaisseur de la résine (voir le tableau 2.3). Cependant, la fabrication des moules avec des épaisseurs de résine importantes

(entre $80\text{ }\mu\text{m}$ et $120\text{ }\mu\text{m}$) peut créer des effets de bords qui provoquent une surépaisseur sur la partie externe du moule. Cela peut induire un mauvais contact entre le masque et la résine SU-8-2075 et par conséquent réduire la résolution des motifs au moment de l'exposition UV. Afin d'éviter ces effets, un temps de relaxation de 30 à 45 min entre le dépôt de résine et le pré-recuit sur une surface horizontale permet de diminuer significativement les effets de bords et d'homogénéiser l'épaisseur de résine sur toute la plaque en silicium.

4- Exposition aux UV

La résine est exposée localement aux ultraviolets (UV) à l'aide d'un masque en quartz dont certaines zones représentant les motifs à définir sont rendues opaques par un film de chrome tel que présenté sur l'étape 3 de la Figure 2.23. Au cours de cette thèse, un équipement de photolithographie du GREMI a été utilisé : un aligneur double face MA/BA6 Gen. 4 de SUSS MicroTec dont la lampe à une longueur d'onde de 365 nm a une puissance d'éclairement de 12 mW/cm^2 (voir la figure 2.24).



FIGURE 2.24 – Photographie de l'équipement de photolithographie utilisé au cours de cette thèse : MA6 de SUSS MicroTec en salle blanche au GREMI.

L'exposition aux UV provoque une modification chimique de la photorésine, conduisant soit à une augmentation de sa solubilité dans le cas d'une résine positive, soit à une diminution de sa solubilité dans le cas d'une résine négative. Ainsi, si les zones exposées deviennent solubles, on désigne cela comme une résine positive, tandis que si les zones

exposées perdent leur solubilité, on l'appelle résine négative (voir la figure 2.25).

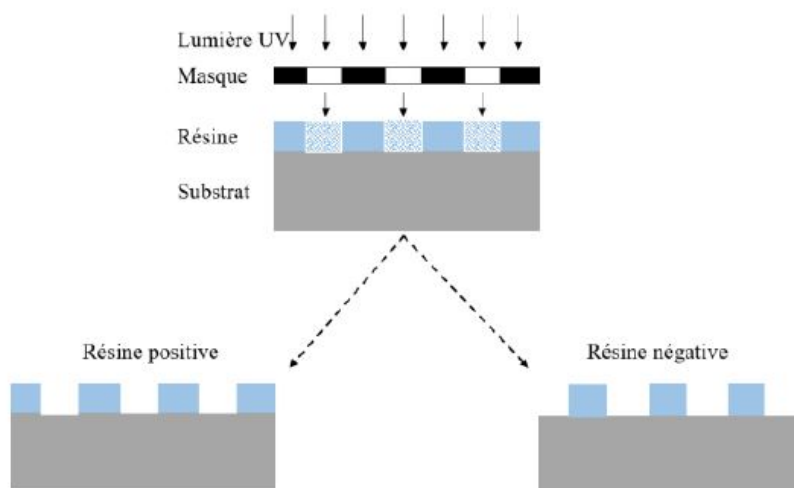


FIGURE 2.25 – Création des motifs dans une résine positive et négative.

Le temps et la dose d'insolation UV dépendent également de l'épaisseur de la résine initiale nécessitant une certaine énergie (en mJ/cm^2) [142, 143]. Cette énergie est égale à l'intensité de la lampe (en mW/cm^2) multipliée par le temps d'exposition (en secondes). L'énergie utilisée pour réaliser la réticulation complète est de $300 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (voir le tableau 2.3). De plus, les temps d'exposition doivent également être ajustés, car l'exposition joue un rôle très important non seulement dans le contrôle de la hauteur des structures réticulées après développement pour obtenir l'épaisseur de $120 \mu\text{m}$ mais aussi dans l'obtention d'une grande résolution des structures. La résolution (aussi désignée comme dimension critique CD en microélectronique) est directement affectée par la longueur d'onde de la source lumineuse. Plus la longueur d'onde est courte, meilleure est la résolution obtenue, permettant ainsi de graver des motifs plus fins et plus précis.

5- Recuit après exposition (Post Exposure Bake PEB)

Après l'exposition aux UV, et afin de rendre la résine plus adhérente au substrat, un autre recuit qu'on appelle post-recuit (ou Post-Exposure Bake) est appliqué sur le substrat à une température de 65°C puis de 95°C à des durées qui dépendent de l'épaisseur (voir le tableau 2.3). Cette étape de recuit permet de déclencher des réactions chimiques supplémentaires au sein de la résine SU-8-2075 exposée par activation thermique. Comme résine à amplification chimique, la SU-8-2075 nécessite ce PEB pour que se produisent une diffusion de composants photoactifs ou une réaction catalytique en chaîne [141]. Le

recuit post-exposition est donc essentiel pour finaliser la polymérisation et assurer le durcissement complet de la couche de résine SU 8-2075.

6- Développement

Le développement vient en dernier pour finir les étapes de réalisation d'un moule par photolithographie (voir l'étape 4 de la figure 2.21). Le substrat est plongé dans un cristallisateur qui contient un développeur basique : une solution aqueuse nommée Dev-SU8 à base de NaOH (hydroxyde de sodium), de KOH (hydroxyde de potassium), ou de TMAH (Hydroxyde de TetraMéthylAmmonium) [143]. Ce développement est réalisé sous agitation et pendant un temps dépendant de l'épaisseur de la résine (voir le tableau 2.3).

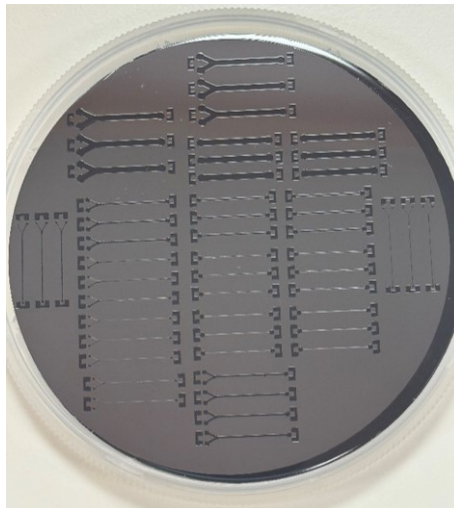


FIGURE 2.26 – Image du moule en SU8-2075. On peut voir que les microcanaux sont bien définis et que la résine SU8-2075 entre les motifs est complètement éliminée.

La résine photosensible SU-8-2075 (négative), non insolée, est alors dissoute, ce qui permet d'obtenir une image négative du modèle du masque sur le substrat (voir l'étape 4 de la figure 2.23). Notons qu'il est important de choisir un temps de développement adapté en fonction de l'épaisseur de la résine, car un surdéveloppement provoque un gonflement des zones réticulées et un décollement des motifs. Enfin, le substrat est rincé quelques minutes à l'isopropanol avant d'être séché sous flux d'azote. Nous obtenons ainsi un moule avec des motifs en résine SU8-2075 sur le substrat en silicium de 4 pouces de diamètre (voir figure 2.26).

4.3 Fabrication des dispositifs en PDMS : Capot en PDMS

Historiquement, l'utilisation du PDMS pour la fabrication de structures microfluidiques a été popularisée par le groupe de Georges Whitesides à Harvard [144, 145, 146]. Le PDMS est un polymère à base de silicone peu onéreux ; il présente de bonnes propriétés physico-chimiques (c'est un matériau hydrophobe par exemple, transparent aux UV-A et NIR) et est surtout biocompatible. Sa formule chimique est $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, n étant le nombre de répétitions du monomère. Les blocs de PDMS sont préparés à partir d'un mélange comprenant une base prépolymère et un agent réticulant, appelé « activateur ». Cet agent réticulant offre au polymère de bonnes propriétés mécaniques comme l'élasticité, l'amortissement, la résistance au déchirement et permet également au PDMS de réticuler après l'échauffement. La base prépolymère est constituée de chaînes de polyméthylsiloxane tandis que l'agent réticulant est une solution de copolymère de méthylhydrosiloxane et de diméthylsiloxane et d'un catalyseur organométallique [147].

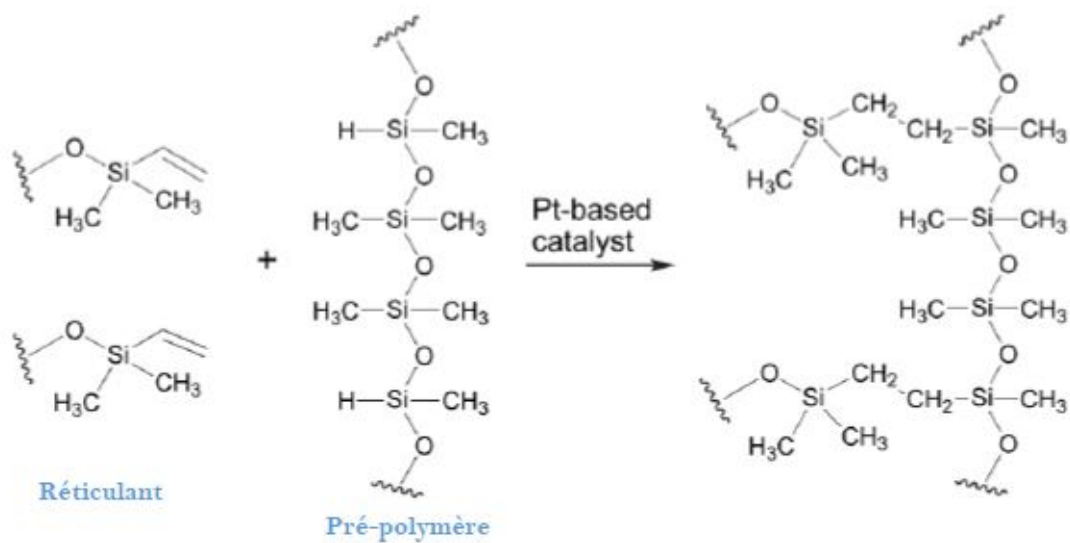


FIGURE 2.27 – Réaction de l'agent réticulant et du pré-polymère formant le PDMS [147].

Lorsque le mélange est soumis à la température de recuit, une réaction d'hydrosilylation permet de former le PDMS solide par création de liaisons covalentes Si-C entre l'agent réticulant et le pré-polymère, sous catalyse au platine (voir la Figure 2.27). Cette réaction crée un réseau polymère tridimensionnel réticulé. La proportion d'agent réticulant détermine les propriétés élastiques et mécaniques du PDMS : une concentration plus élevée en réticulant produit un réseau plus densément maillé, rendant le PDMS moins

élastique et plus rigide.

Tout d'abord, le moule réalisé en SU-8-2075 est placé dans une boîte de Pétri et scotché sur une feuille d'aluminium déposée au fond (voir la figure 2.28). La feuille d'aluminium joue un rôle de support imperméable qui prévient l'infiltration du PDMS liquide sous le moule, garantissant que seule la surface supérieure structurée du moule entre en contact avec le PDMS pendant le coulage.

Dans notre expérience, un ratio massique de 1 :10 (réticulant :prépolymère) a été choisi soit 3 grammes de réticulant pour 30 grammes de prépolymère afin d'obtenir un PDMS présentant la plus grande flexibilité possible [148, 149]. Le prépolymère PDMS est d'abord placé et pesé dans un gobelet. L'agent réticulant est ensuite ajouté au centre du mélange, puis le tout est mélangé manuellement pendant 1 minute pour assurer une homogénéisation complète. Ce processus de mélange introduit inévitablement de petites bulles d'air au sein du mélange PDMS/réticulant. Pour éliminer ces bulles, le mélange homogénéisé est placé dans une cloche à vide (pendant environ 50 minutes) jusqu'à disparition complète de l'air infiltré.

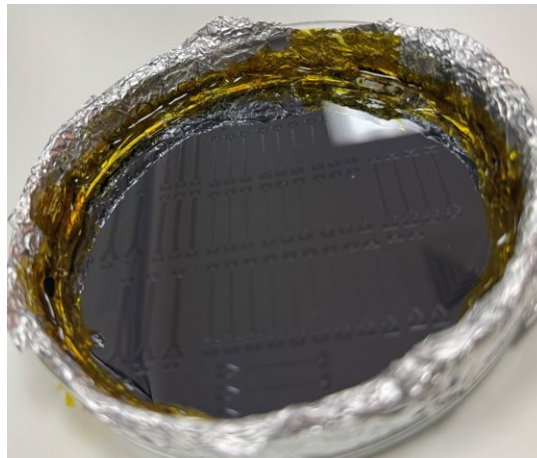


FIGURE 2.28 – Photographie du moule en SU-8-2075 scotché sur une feuille d'aluminium et placé dans une boîte de Pétri avant moulage du PDMS.

Tout d'abord on dépose une goutte de perfluorooctyltriéthoxysilane (PFOTES) sur le bord du moule. Le PFOTES a pour but de rendre le moule plus hydrophobe et de garantir ainsi de pouvoir enlever le PDMS facilement. Celui-ci est réparti sur la surface du moule en faisant le vide sous cloche, avant de verser le PDMS sur le moule. Les différentes étapes de cette fabrication du capot en PDMS sont schématisées à la figure 2.29. Une fois le mélange PDMS/réticulant homogénéisé et dégazé, il est soigneusement

versé dans la boîte de Pétri préalablement préparée contenant le moule en SU8-2075 (voir l'étape 1 de la figure 2.29). La boîte est ensuite placée dans une cloche à vide où elle est maintenue pendant deux jours, permettant au PDMS de solidifier progressivement et de se transformer en un polymère siliconé souple (voir l'étape 2 de la figure 2.29).

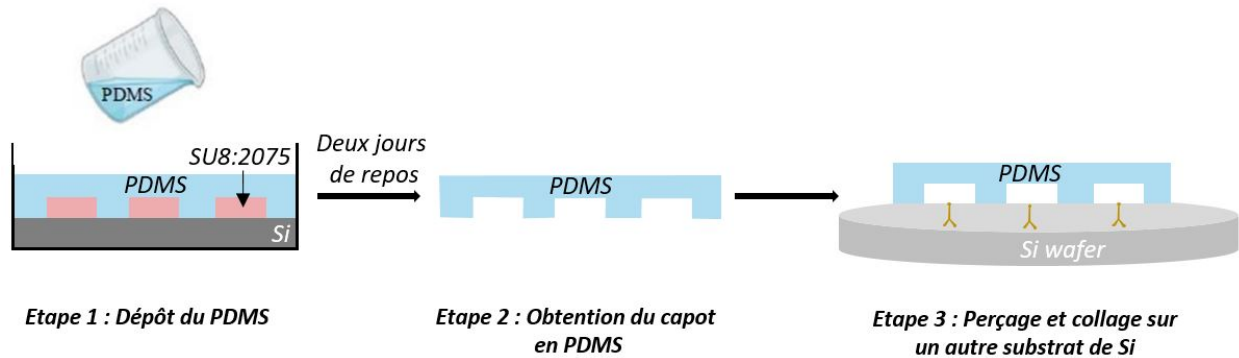


FIGURE 2.29 – Etapes de fabrication d'un module microstructuré de PDMS.

Dans notre cas, l'épaisseur du moule n'est pas contrôlée directement pendant le coulage. Elle résulte du volume de mélange PDMS/réticulant versé dans la boîte de Pétri, choisi de façon à obtenir une épaisseur finale d'environ 4 mm. Une fois le PDMS réticulé, on décolle le capot en PDMS devenu solide à la base duquel le moule a laissé son empreinte. On peut donc utiliser ce morceau de PDMS en tant que réseau de circulation pour les fluides. On découpe ensuite les parties inutiles de la pièce sur une lame de verre à l'aide d'un scalpel, de façon à obtenir un Capot en PDMS aux dimensions minimales nécessaires pour assurer un bon alignement et un collage homogène avec le microcanal en silicium correspondant (voir l'étape 3 de la figure 2.29). Pour permettre la connexion des canaux, le PDMS est percé à l'aide d'un emporte-pièce « PDMS puncher » pour faire des trous de 0,5 mm de diamètre au niveau des entrées et des sorties du circuit.

4.4 Collage des dispositifs : Collage de type plasma oxygène

Dans notre application, pour coller le capot en PDMS sur du silicium, nous employons un plasma d'oxygène. Cette méthode permet de réaliser une liaison covalente entre ces deux surfaces à l'échelle atomique. Ce type de collage nécessite l'oxydation des surfaces qui vont être mises en contact (ici, PDMS et surface de silicium). Une oxydation du PDMS par plasma d' O_2 modifie la chimie de surface du PDMS et produit des terminaisons silanol ($SiOH$) à sa surface comme l'illustre le schéma de la Figure 2.30. Le plasma

d'oxygène génère des espèces réactives (radicaux O^*) qui rompent les liaisons Si-C et créent des groupes hydroxyle Si-OH à la surface du PDMS. Cela rend le PDMS hydrophile et crée une surface réactive capable de former des liaisons covalentes ultérieures. Cette transformation chimique rend aussi la surface résistante à l'adsorption de molécules hydrophobes et chargées négativement. De même, l'oxydation par plasma d'une surface de silicium recouverte d'oxyde (Si/SiO₂) active les groupements silanol existants et en génère de nouveaux. Le plasma O₂ attaque les liaisons Si-O-Si superficielles, créant des terminaisons Si-OH réactives. Lors du collage ultérieur, ces groupes Si-OH de la surface oxydée réagissent par déshydratation avec ceux du PDMS pour former des liaisons Si-O-Si covalentes entre les deux substrats, assurant une adhésion permanente.

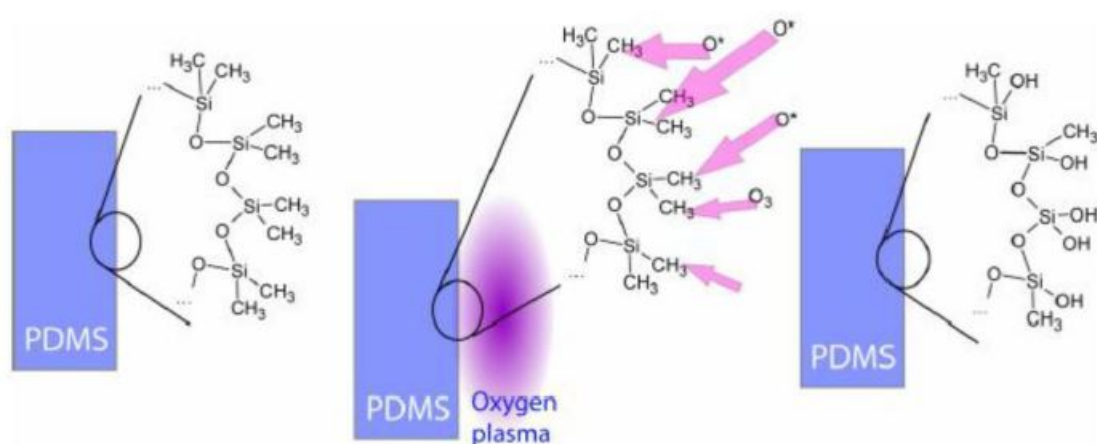


FIGURE 2.30 – Mécanisme d'oxydation du PDMS et formation de Silice SiOH [150] .

L'activation des surfaces de PDMS et de SiO₂ a été effectuée à l'aide d'un réacteur plasma standard Pico (Diener electronic), fonctionnant à une puissance de 40 W, une pression de 0,32 mbar, et générant un plasma d'oxygène (O₂) pendant 30 secondes (voir la figure 2.31 a). Pour plus de détails sur l'effet du plasma sur le procédé de collage PDMS/SiO₂, le lecteur est renvoyé au chapitre 4, section 1.1.

Immédiatement après la fin du traitement plasma O₂, l'assemblage des deux pièces activées PDMS/SiO₂ s'effectue par contact direct, dans les 30 secondes suivant la sortie du réacteur plasma, afin de préserver la réactivité des surfaces avant qu'elles ne se désactivent par réaction avec l'humidité atmosphérique. Pour assurer et consolider le collage covalent, l'ensemble est placé sur une plaque chauffante à 115 °C pendant deux heures, ce qui favorise la condensation des groupes silanol et la formation complète des liaisons Si-O-Si

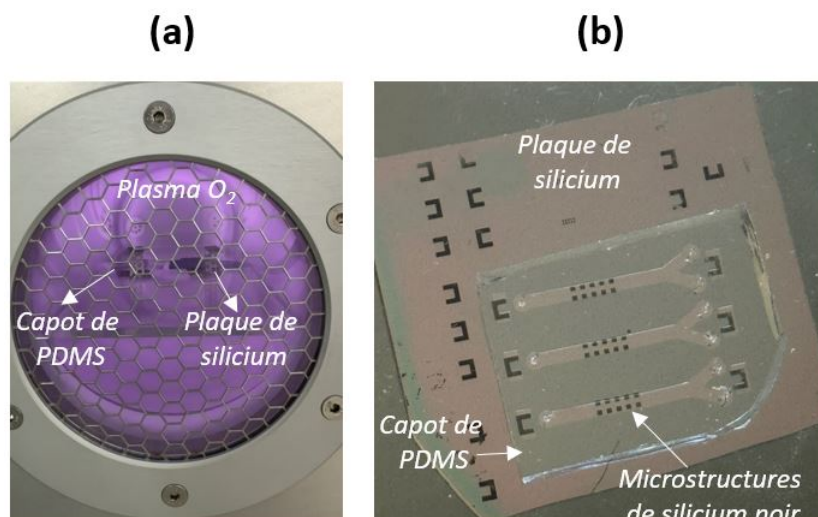


FIGURE 2.31 – (a) Photographie de la chambre Plasma O₂. (b) Photographie du dispositif microfluidique.

à l'interface. Un exemple de dispositif microfluidique ainsi obtenu est présenté en figure 2.31b, où le capot de PDMS transparent est collé de manière irréversible sur le substrat d'oxyde de silicium contenant les microstructures de silicium noir.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les moyens expérimentaux qui nous ont permis de préparer et de caractériser les échantillons étudiés tout au long de ces travaux de thèse : les réacteurs de gravure et de dépôt, les techniques de caractérisation physico-chimique des surfaces, les méthodes de caractérisation des écoulements dans les microcanaux, ainsi que le protocole expérimental suivi pour la fabrication des dispositifs microfluidiques. En particulier, les réacteurs de dépôt et de gravure utilisés, à savoir le réacteur Oxford Instruments PlasmaPro 80, le réacteur Corial 200 IL et le réacteur Alcatel A601E, ont été décrits.

Les outils essentiels à la caractérisation des surfaces et leurs principes de fonctionnement ont également été présentés. Le choix de ces techniques de caractérisation répond à la nécessité d'analyser de manière complémentaire la morphologie, la composition chimique, la rugosité et les propriétés de mouillabilité des surfaces élaborées. Cette approche multi-technique permet d'établir un lien entre les paramètres de fabrication, les caractéristiques des surfaces de silicium noir et leur comportement lors des écoulements multiphasiques.

La microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) a été utilisée pour caractériser la morphologie des surfaces et obtenir des informations sur leur composition élémentaire. Le MEB a ainsi été retenu pour observer directement la forme, la densité, la hauteur et l'organisation des micro- et nanostructures, tandis que l'analyse EDX permet de vérifier la composition chimique des échantillons et de détecter la présence éventuelle d'éléments résiduels issus des procédés de fabrication. Les mesures d'angle de contact ont permis d'évaluer les propriétés de mouillabilité des surfaces. Cette technique a été choisie en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de sa pertinence pour quantifier l'état hydrophile ou hydrophobe des surfaces, paramètre essentiel pour l'étude des phénomènes de déplacement des fluides dans les microcanaux.

La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée pour mesurer la rugosité des surfaces micro- et nanostructurées de silicium. Cette technique complète les observations MEB en fournissant une caractérisation quantitative de la topographie de surface et des paramètres de rugosité, qui peuvent influencer les interactions fluide-surface ainsi que la dynamique des films résiduels. Les techniques de vélocimétrie par images de particules (PIV) et de calorimétrie ont été utilisées pour caractériser les écoulements multiphasiques dans les dispositifs microfluidiques. La PIV a été choisie pour mesurer localement et quantitativement les champs de vitesse au sein des microcanaux, tandis que la calorimétrie permet d'estimer les variations de concentration à partir d'une relation d'étalonnage. L'utilisation conjointe de ces deux techniques permet ainsi de relier la dynamique des écoulements aux phénomènes de transport observés dans les dispositifs microfluidiques.

Ces techniques complémentaires fournissent une quantification des paramètres clés, tels que la morphologie et la rugosité des surfaces, leur composition chimique, leur mouillabilité, la dynamique des vitesses et les échanges de concentration, contribuant ainsi à une meilleure compréhension des mécanismes propres à chaque régime d'écoulement. Le recours à plusieurs méthodes est donc nécessaire pour éviter une interprétation fondée sur un seul paramètre et pour établir une corrélation entre les propriétés de surface et le comportement des écoulements multiphasiques.

Enfin, la méthode de fabrication du capot en PDMS par lithographie UV et le procédé de collage sur silicium par plasma d'oxygène ont été décrits pour la fabrication des dispositifs microfluidiques à base de SiO_2 /PDMS. Le choix du PDMS est notamment lié à sa facilité de mise en œuvre par lithographie, à sa transparence optique, indispensable pour

les observations par microscopie et par PIV, ainsi qu'à sa compatibilité avec le collage plasma sur les substrats de silicium oxydé. L'ensemble des méthodes présentées dans ce chapitre constitue ainsi la base expérimentale nécessaire à l'élaboration, à la caractérisation et à l'étude des dispositifs microfluidiques développés dans la suite de ce travail.

CHAPITRE 3

MICROSTRUCTURATION DE LA SURFACE DE SILICIUM PAR LE PROCÉDÉ CRYOGÉNIQUE POUR DES APPLICATIONS MICROFLUIDIQUES EN GÉOSCIENCES

Dans ce troisième chapitre, nous nous intéresserons à la micro- et nanostructuration de la surface de silicium par des procédés de gravure plasma à température cryogénique, en comparant le procédé standard avec le procédé STiGer optimisé pour la fabrication de surfaces micro-nanostructurées. La première partie sera consacrée à l'étude de l'influence des paramètres clés de la cryogravure SF_6/O_2 : proportion d'oxygène, puissance bias et durée de gravure sur la morphologie des surfaces et sur leurs propriétés de mouillabilité. Cela permettra de mettre en évidence un seuil de formation du silicium noir lors de la gravure cryogénique standard par plasma SF_6/O_2 . Nous analyserons ensuite l'impact de l'introduction de SiF_4 dans ce plasma sur la formation des microstructures, avant de discuter plus spécifiquement le rôle de l'étape de passivation SiF_4/O_2 propre au procédé STiGer sur la croissance et la morphologie des nano microstructures obtenues. Cette section mettra en évidence le rôle combiné du ratio des débits de gaz et de la puissance bias dans le contrôle de la rugosité et des propriétés hydrophobes des surfaces, avant de proposer une comparaison directe entre les échantillons préparés par STiGer et ceux issus de la cryogravure standard, à travers des analyses de mouillabilité et de composition chimique EDS/MEB.

Dans une seconde partie, nous introduirons la problématique spécifique de la microstructuration des parois internes des canaux microfluidiques. Nous discuterons d'abord le rôle de l'électronégativité et de la distorsion de la gaine plasma dans la déviation des ions, puis nous montrerons comment ces effets influencent la formation de microstructures de silicium noir sur les surfaces internes et verticales des microcanaux. À travers cette étude, nous mettrons en évidence les paramètres opératoires critiques permettant de reproduire des morphologies rugueuses et hiérarchisées adaptées aux dispositifs microfluidiques appliqués aux géosciences. Enfin, nous conclurons ce chapitre en soulignant les apports de cette approche dans la conception de surfaces microfluidiques mimant les milieux poreux naturels et ouvrant de nouvelles perspectives pour l'étude des phénomènes multiphasiques dans les systèmes géologiques.

1 Micro-nanostructuration de la surface de silicium par procédés de gravure par plasma

La géométrie et les propriétés de surface des structures créées à la surface du silicium dépendent de la méthode de fabrication utilisée, ce qui influence les propriétés de la mouillabilité de la surface des dispositifs microfluidiques. Dans cette section, nous avons utilisé l'une des techniques les plus courantes parmi les approches de type « top down » pour la nano et microstructuration du silicium, à savoir la gravure ionique réactive par plasma à couplage inductif (ICP RIE) [109, 151], mise en œuvre ici dans le cadre d'un procédé de gravure cryogénique (voir section 3.1.2 du chapitre 1). Cette approche vise à préparer, au sein d'un même canal microfluidique, des surfaces comportant à la fois des régions hydrophiles et des régions hydrophobes, afin de créer une hétérogénéité contrôlée de mouillabilité.

1.1 Micro-nanostructuration de la surface de silicium à l'aide du procédé cryogravure standard

Au début de cette thèse, nous nous sommes appuyés sur des travaux antérieurs de micro structuration du silicium [109] afin de maîtriser la morphologie de surface et, par conséquent, sa mouillabilité. Pour permettre l'intégration des microstructures dans un canal microfluidique, deux géométries comportant trois motifs rectangulaires ont été définies sur une plaque de silicium recouverte d'une couche de $1\ \mu\text{m}$ de SiO_2 utilisée comme

masque de gravure. La longueur des motifs, fixée à 1,40 mm, correspond à la dimension longitudinale des canaux. Les deux largeurs étudiées sont respectivement de 695 μm et de 255 μm (voir la figure 3.1). L'objectif de cette section est de décrire la mise en œuvre du procédé de gravure cryogénique standard et de caractériser les micro nanostructures obtenues en termes de morphologie de surface et de propriétés de mouillabilité. Comme illustré sur la figure 3.1, chaque géométrie de canal est réalisée sur un échantillon de silicium masqué, les trois zones rectangulaires correspondant aux futurs motifs de canal microfluidique ; plusieurs motifs identiques sont répétés sur la plaquette de silicium de 4 pouce afin de permettre la réalisation de micromodèles parallèles. Dans un premier temps, les motifs rectangulaires sont définis par photolithographie et gravure de la couche de SiO_2 sur la plaquette entière. Les plaques de silicium masqué ont ensuite été clivées en plusieurs échantillons unitaires de 5 x 2 cm^2 (dimension de la partie basse du micromodèle) qui sont collés sur le substrat support pour la suite des opérations de gravure plasma et ainsi modifier la morphologie de surface du silicium et ses propriétés de mouillabilité. Ces gravures ont été réalisées dans le réacteur Alcatel 601E de la salle blanche du GREMI présenté dans le Chapitre 2 (voir la section 1.3).

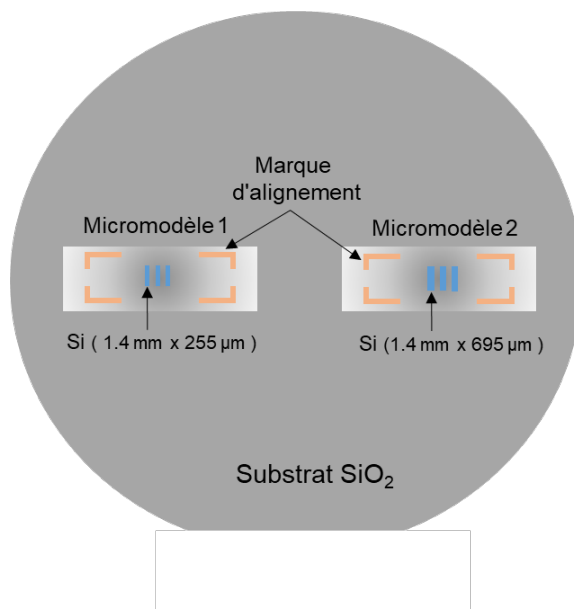


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de la disposition des échantillons unitaires en silicium (partie basse du micromodèle) collés sur un substrat circulaire de SiO_2 de 6 pouces, avant gravure cryogénique.

Pour cette étude, nous avons fait le choix de travailler avec des substrats supports (« carrier wafer ») de Silicium de 150 mm de diamètre recouverts de SiO_2 sur lesquels sont

collés les échantillons unitaires de silicium masqué (voir la figure 3.1). Ce type de wafer support sera nommé « substrat SiO_2 » par la suite. Les échantillons sont collés sur la plaque de SiO_2 à l'aide d'une colle PEG (polyéthylène glycol), qui assure un bon contact thermique entre l'échantillon et le porte échantillon aux températures cryogéniques.

Dans le réacteur de gravure Alcatel 601E, la composition chimique du plasma est fortement influencée par l'état des parois. Par conséquent, pour garantir des conditions de parois identiques et de favoriser la reproductibilité des procédés, une procédure de nettoyage et de conditionnement du réacteur est systématiquement effectuée toutes les trois plaques avant la gravure suivante. Le processus de gravure s'effectue en enchaînant les étapes suivantes :

- Nettoyage du réacteur par plasma O_2 (puissance source : 1500 W) sur substrat SiO_2 en deux phases de 5 min chacune : d'abord à haute pression (10 Pa), puis à basse pression (1 Pa).
- Conditionnement des parois du réacteur avec un plasma identique à celui qui sera utilisé pour le procédé de gravure sur un substrat SiO_2 pendant 1 min.
- Réalisation du procédé de gravure sur les échantillons unitaires de silicium masqué collés sur le substrat SiO_2 .

Dans la partie suivante, nous présentons l'optimisation du processus de gravure en analysant l'impact des gaz utilisés et d'autres paramètres du plasma comme la durée de gravure et la puissance RF appliquée au porte-substrat (puissance bias) sur la morphologie de la surface et sur les caractéristiques de mouillabilité de ces échantillons.

1.2 Influence de la proportion d'oxygène

Ce paragraphe est consacré à la présentation de l'influence de la proportion d'oxygène sur la formation des microstructures de surface. La première recette de gravure est inspirée d'études antérieures [109], et est basée sur un mélange SF_6/O_2 avec les conditions suivantes :

La Figure 3.2 présente les structures des échantillons obtenues par la chimie SF_6/O_2 pour 2 min et 10 min sur la surface de silicium de (100). Nous pouvons remarquer que, dans ces conditions, la surface est rugueuse, mais ne présente pas des structurations importantes comme dans le cas du silicium noir obtenu dans la littérature. Par ailleurs, la surface n'est visuellement pas noire. Ceci est probablement dû au fait que la couche de passivation

TABLEAU 3.1 – Premier procédé plasma SF_6/O_2 utilisé pour structurer la surface de silicium (100).

Température	Débit de gaz	Puissance source	Puissance bias et tension d'autopolarisation	Pression	Temps
-115°C	SF_6 : 100 sccm et O_2 : 7 sccm	1000 W	25 W –30 V	3 Pa	2 min et 10 min

SiO_xF_y formée n'est pas assez résistante pour assurer le micromasquage et la poursuite de la formation de microstructures sur la surface. Nous pouvons conclure que le procédé plasma donné dans le tableau 3.1, utilisant un rapport O_2/SF_6 de 0.07 est insuffisant pour attendre un régime de surpassivation permettant l'apparition de BSi.

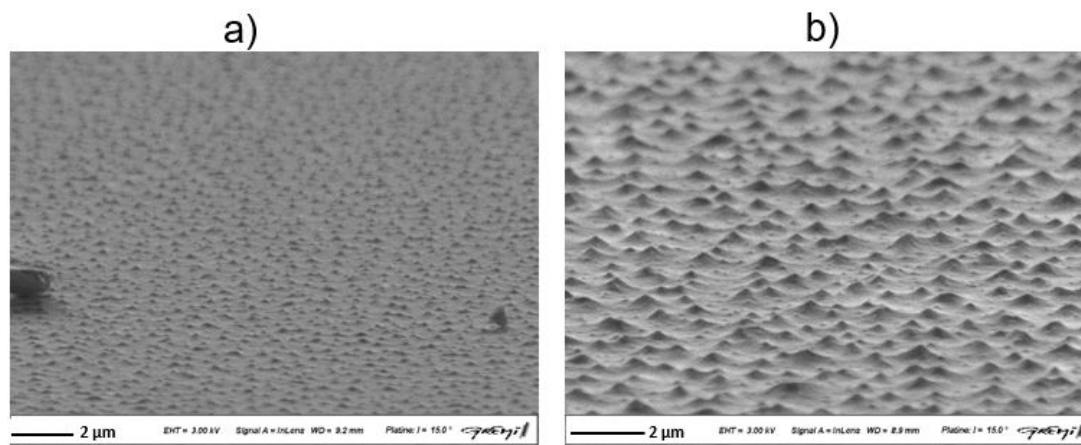


FIGURE 3.2 – Images MEB obtenues après traitement plasma SF_6/O_2 de 2min a) et 10min b) sur la surface de silicium (100).

Nous avons augmenté le ratio O_2/SF_6 à 0.125 afin d'accentuer l'effet de passivation en surface. Le tableau suivant récapitule les paramètres de ce nouveau procédé :

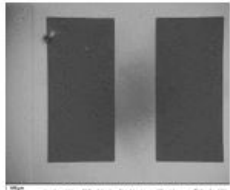
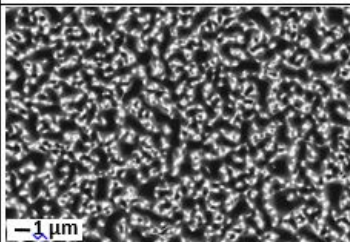
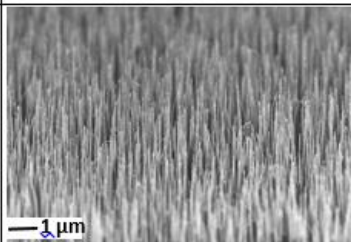
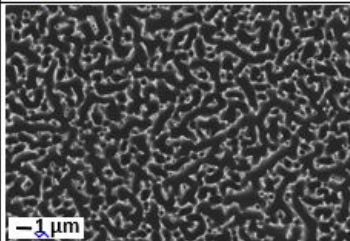
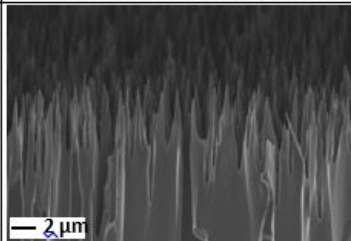
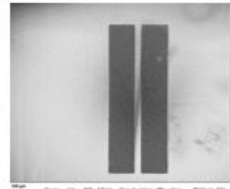
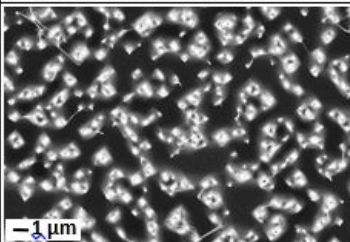
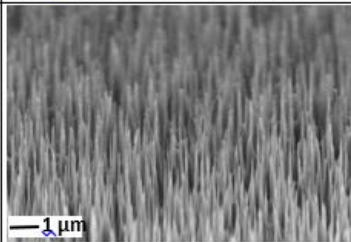
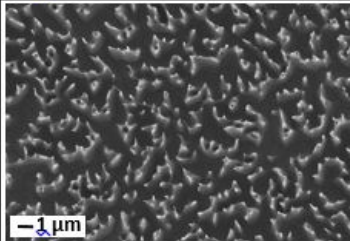
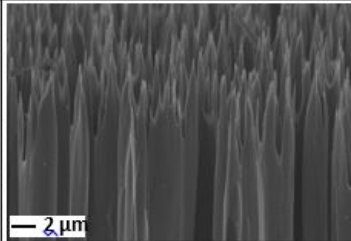
TABLEAU 3.2 – Second procédé plasma SF_6/O_2 utilisé pour structurer la surface de silicium (100).

Température	Débit de gaz	Puissance source	Puissance bias et tension d'autopolarisation	Pression	Temps
-115°C	SF_6 : 100 sccm et O_2 : 12.5 sccm	1000 W	25 W –30 V	3 Pa	2 min et 10 min

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 3.3. Les surfaces des échantillons présentent des microstructures en forme d'aiguille. Elles apparaissent noires à l'œil nu, ce qui montre que l'absorption dans le domaine visible est très forte. Nous pouvons remarquer

que la densité et la morphologie des structures varient en fonction de la dimension de motif de silicium ; pour le motif $1,4 \text{ mm} \times 695 \text{ }\mu\text{m}$, les aiguilles sont denses et rapprochées, tandis que pour le motif $1,4 \text{ mm} \times 255 \text{ }\mu\text{m}$, elles sont plus espacées avec une base plus large. La hauteur des microstructures augmente également avec la durée d'application du plasma. Pour le motif $1,4 \text{ mm} \times 695 \text{ }\mu\text{m}$, après une gravure de 10 min, les microstructures atteignent environ $21 \text{ }\mu\text{m}$ de hauteur (mesure MEB). Pour le motif $1,4 \text{ mm} \times 255 \text{ }\mu\text{m}$, après 10 min de plasma, les aiguilles sont très hautes ($h = 31 \text{ }\mu\text{m}$) avec une densité beaucoup plus faible. À 2 min de traitement plasma, les aiguilles sont plus denses et moins espacées, mais présentent une base plus large, avec une hauteur de $10 \text{ }\mu\text{m}$.

TABLEAU 3.3 – Images MEB illustrant la microstructuration de surface induite dans deux motifs de silicium de dimensions $1.4 \text{ mm} \times 695 \text{ }\mu\text{m}$ et $1.4 \text{ mm} \times 255 \text{ }\mu\text{m}$ en fonction du temps de gravure avec un plasma SF_6/O_2 .

Dimension de motifs	Temps de gravure	Vue de dessus	Vue inclinée de 15°
 $1.4 \text{ mm} \times 695 \text{ }\mu\text{m}$	2 min		
	10 min		
 $1.4 \text{ mm} \times 255 \text{ }\mu\text{m}$	2 min		
	10 min		

La formation des microstructures, initiées en régime de surpassivation sur toute la

surface, est liée au comportement de la couche de passivation SiO_xF_y . En effet, cette couche de passivation mince couvre toute la surface en début de procédé et protège le silicium de la réaction de gravure avec les radicaux de fluor. Après un certain temps, la couche de passivation SiO_xF_y est éliminée localement en plusieurs points de la surface par le bombardement ionique, ce qui permet l'attaque localisée du silicium par le fluor avec formation de SiF_4 . Cependant, contrairement aux mécanismes de formation du silicium noir (BSi) sur des surfaces plus larges utilisant du SF_6/O_2 décrits dans la littérature, ces résultats confirment l'influence de la taille de la surface du motif sur la passivation. On pourrait attribuer cet effet à une certaine dimension critique. L'augmentation de la surface entraîne une production accrue de SiF_4 , le produit de gravure volatile qui interagit avec les radicaux O_2 et les sites de Si pour générer la couche de passivation SiO_xF_y . La passivation est donc renforcée lorsqu'elle est appliquée sur des motifs plus larges, ce qui favorise la création de microstructures en forme d'aiguilles plus denses, comme illustré dans le Tableau 3.3. Ces résultats s'accordent avec les conclusions de Dussart et al [108], soulignant que la taille des motifs circulaires influence la formation des microstructures du silicium noir.

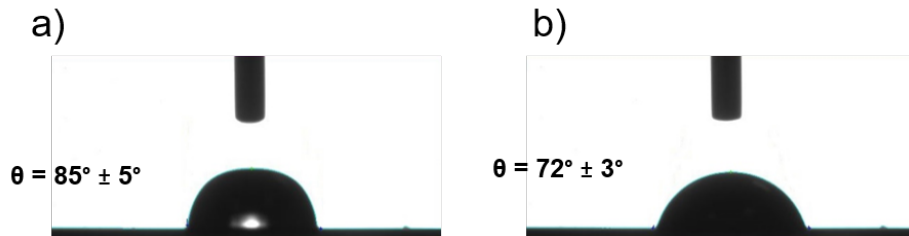


FIGURE 3.3 – Mouillabilité des motifs de taille ($1.4\text{ mm} \times 695\text{ }\mu\text{m}$) avec un plasma SF_6/O_2 et présentés dans le tableau 3.3 a) Après traitement plasma SF_6/O_2 de 2 min a) et b) Après traitement plasma SF_6/O_2 de 10 min sur la surface de silicium (100).

Nous avons mesuré la mouillabilité de ces échantillons en utilisant le dispositif d'angle de goutte décrit dans le chapitre 2 section 2.3 (voir la figure 3.3 a et b). Un volume d'eau ultrapure de $0.2\text{ }\mu\text{l}$ a été utilisé comme milieu de travail expérimental, et la température ambiante était de $20\text{ }^\circ\text{C}$. Afin de réduire les erreurs accidentelles liées à l'endommagement de la surface de l'échantillon ou à l'hétérogénéité de sa structure, l'angle de contact a été mesuré sur trois échantillons distincts pour chaque condition. Malgré les différences morphologiques observées en microscopie (aiguilles denses et fines à 2 min versus aiguilles plus espacées et hautes à 10 min), bien que l'angle de contact présente une légère diminution,

les mesures montrent que l'angle de goutte reste dans la même gamme de valeurs : $\theta = 85^\circ \pm 5^\circ$ à 2 min et $\theta = 72^\circ \pm 3^\circ$ à 10 min (voir la figure 3.3).

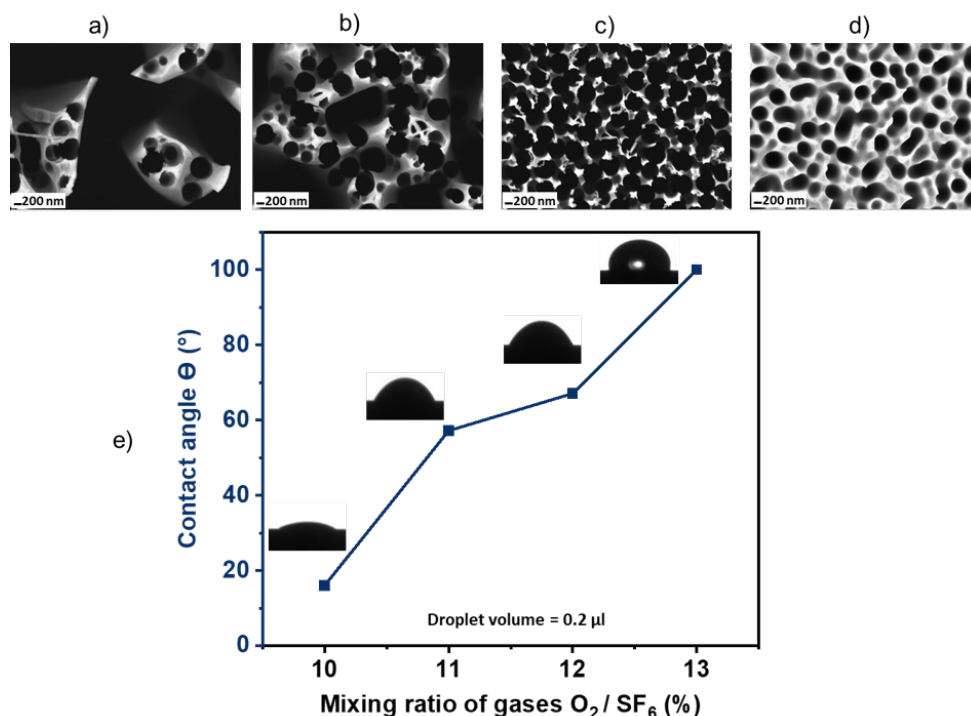


FIGURE 3.4 – Images MEB des surfaces des échantillons - surface traitée par plasma SF_6/O_2 avec différents rapports de mélange gazeux : (a) O_2/SF_6 : 10%, (b) O_2/SF_6 : 11%, (c) O_2/SF_6 : 12% et (d) O_2/SF_6 : 13%. e) Variation de l'angle de contact en fonction du rapport de mélange des gaz.

Dans la continuité de notre étude, pour une durée de procédé de 5 min et les conditions du tableau 3.2, le rapport de débit O_2/SF_6 a été varié de 10% à 13% afin de préparer des surfaces de silicium de morphologies différentes et d'analyser leur influence sur leur mouillabilité. Les résultats obtenus concernant la morphologie des surfaces et de l'angle de contact statique pour chaque rapport de débit de gaz sont présentés en figure 3.4. À mesure que le pourcentage d'oxygène augmente, on observe une densification et une complexification nette de la morphologie, chaque surface étant plus texturée et rugueuse. La figure 3.4 met en évidence une augmentation marquée de l'angle de contact, passant de 16° à 97° en fonction de l'augmentation du rapport O_2/SF_6 , confirmant le passage progressif d'un état hydrophile à un état hydrophobe lorsque l'angle dépasse 90° . Cette transition traduit une modification fondamentale des propriétés de mouillabilité de la surface et reflète une évolution importante de la microstructuration de surface. Pour les faibles proportions d' O_2 , la passivation est moindre : la formation de microstructures de silicium

noir est moins dense et la figure 3.4 montre un comportement d'hydrophile. À mesure que le rapport O_2/SF_6 augmente, une augmentation significative de l'angle de contact est observée, corrélée directement à l'évolution de la rugosité et à la densité des microstructures observée sur les images MEB (voir les figures 3.5.c-d). Ce comportement démontre que l'augmentation du rapport de mélange O_2/SF_6 permet d'amplifier la rugosité de surface, ce qui se corréle à l'augmentation de l'hydrophobie. Toutefois, il est important de noter que cette hydrophobie reste limitée ($\theta < 100^\circ$) : une augmentation supplémentaire de la rugosité et de la densité des pores ne permet pas d'atteindre le régime de superhydrophobie dans ces microstructures de silicium noir de la forme d'aiguilles. Par la suite, nous avons étudié l'influence d'autres paramètres du plasma O_2/SF_6 afin d'augmenter la rugosité de la surface et d'évaluer son impact sur les propriétés de mouillabilité de la surface.

1.3 Influence de la puissance bias

Il est important de noter que la puissance RF appliquée au niveau de la plaque permet de contrôler l'énergie des ions et de les diriger vers la surface du silicium. L'impact du bias appliqué à la plaque a été étudié pour un plasma SF_6/O_2 dans les conditions suivantes :

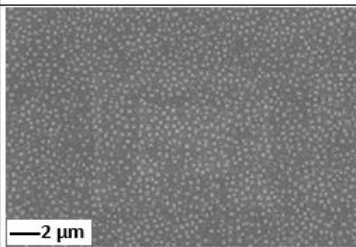
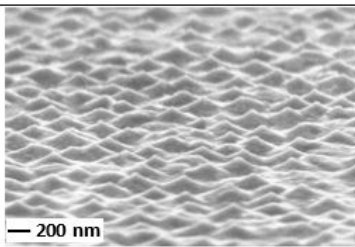
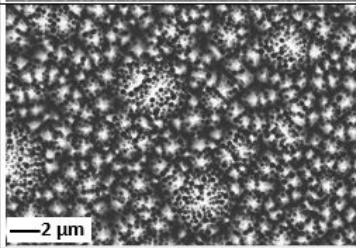
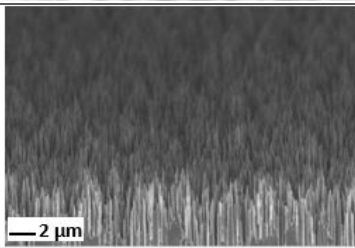
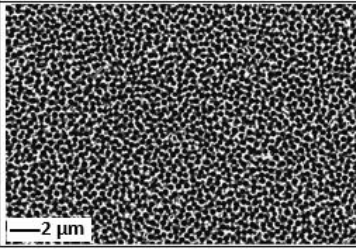
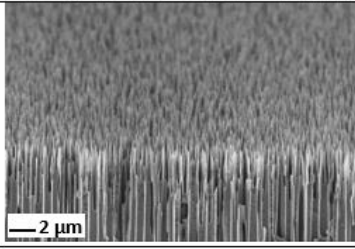
TABLEAU 3.4 – Paramètres du procédé de gravure plasma SF_6/O_2 utilisé pour étudier l'influence de la puissance RF appliquée au porte-substrat.

Température	Débit de gaz	Puissance source	Puissance bias et tension d'autopolarisation	Pression	Temps
$-115^\circ C$	SF_6 : 200 sccm et O_2 : 25 sccm	1000 W	0W, 15W et 30W 0V, -20V et -35V	3 Pa	2 min

L'influence de la puissance bias a été étudiée sur un motif de Si de dimension (1.4 mm x 695 μm). Les photos sont regroupées dans le tableau 3.5. L'échantillon réalisé sans puissance bias montre une surface plutôt grise au premier aspect. En augmentant la puissance bias à 15W et 30 W, l'aspect de surface des échantillons est, cette fois, très noir. A partir des images MEB, pour 0 W nous pouvons observer une légère gravure avec des petites structures pyramidales (≈ 185 nm de hauteur, voir le tableau 3.5) à la surface du silicium. Ces conditions n'ont donc pas permis de former du BSi. Il a été démontré dans les références [152, 153] que le silicium est gravé avec des vitesses différentes selon des plans cristallins particuliers à partir de points d'attaque (etch pits) et que cette gravure préférentielle selon des plans cristallins (111) conduit à l'apparition de pyramides dont la base

peut être carrée ou triangulaire. Au cours du procédé, les redépôts de passivation SiO_xF_y entretiennent le micromasquage. Toutefois, à 0 W de puissance bias, le bombardement ionique insuffisant ne permet pas de désorber localement cette couche de passivation, interrompant ainsi le cycle gravure/passivation essentiel à la formation de microstructures de silicium noir. C'est seulement lorsqu'une énergie d'ion adéquate est appliquée (bias $\geq$ 15 W) que la combinaison du micromasquage et de la gravure anisotrope selon les plans (100), peut favoriser la formation des microstructures observées au tableau 3.5.

TABLEAU 3.5 – images MEB des surfaces gravées par plasma SF_6/O_2 , en vue de dessus et inclinée, pour trois puissances RF appliquées au porte-substrat.

Sample	Puissance bias	Vue de dessus	Vue inclinée de 15°
S24_Pyr	0 W		
S25_BSi	15 W		
S26_BSi	30 W		

Dès que l'on applique une puissance bias de 15 W, on observe une formation significative d'aiguilles avec une hauteur moyenne de $3,5 \mu m$ (voir le tableau 3.5). Cependant, ces structures présentent une morphologie très irrégulière, la largeur des trous varie considérablement. Lorsque nous avons augmenté la puissance de polarisation à 30 W, nous avons obtenu des structures beaucoup plus homogènes et régulières : en vue de dessus, le BSi prend la forme de trous densément espacés plutôt que d'aiguilles isolées. Ces structures sont plus denses et plus hautes (hauteur moyenne de $5,2 \mu m$) que celles obtenues à 15 W, démontrant l'importance d'une énergie des ions suffisante pour efficacement désorber localement cette couche de passivation.

La mouillabilité des échantillons gravés à 0W, 15W et 30 W bias a été mesurée par la méthode d'angle de goutte présentée précédemment, pour un volume de goutte d'eau égal à 0.2 μl (voir la figure 3.5). Tout d'abord, une mesure d'angle de $58^\circ \pm 2.2$ à la surface de silicium n'ayant subi aucun traitement plasma, montre un caractère hydrophile. Dans le cas des surfaces gravées par plasma O_2/SF_6 les mesures montrent que le comportement de mouillabilité dépend de la morphologie et la distribution des microstructures. Pour les puissances bias de 0 W et 15 W, les morphologies de surface diffèrent nettement (voir le tableau 3.5) et induisent des comportements de mouillabilité contrastés :

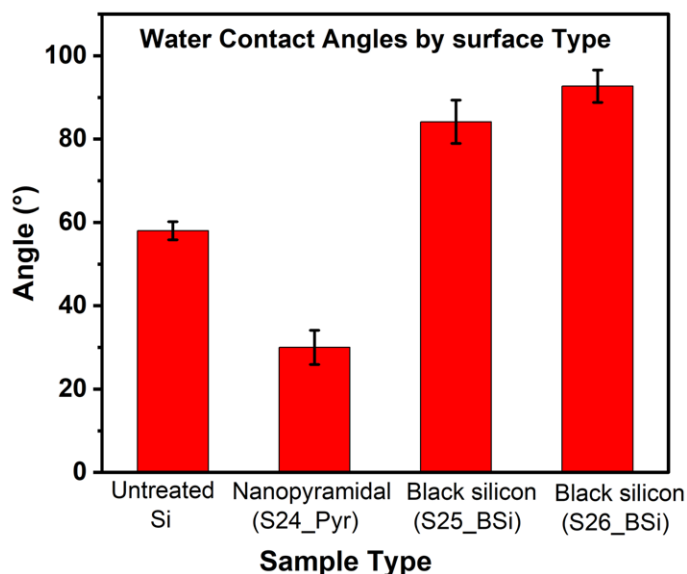


FIGURE 3.5 – Évolution de l'angle de contact en fonction de la puissance bias (0-30 W) pour les motifs $1,4 \text{ mm} \times 695 \mu\text{m}$. Échantillons S24-Pyr (0 W, micropyramides), S25-BSi (15 W, aiguilles denses) et S26-BSi (30 W, aiguilles plus denses), gravés par plasma O_2/SF_6 . Images MEB : Tableau 3.5.

À 0 W (micropyramides : $\approx 200 \text{ nm}$ de hauteur), la surface reste très hydrophile avec un angle de contact de 30° et à 15 W (aiguilles denses : $3,5 \mu\text{m}$ de hauteur), la surface présente un angle de contact de 84.15° , situant le matériau en régime intermédiaire (limite hydrophile-hydrophobe). Cette augmentation drastique de l'angle de contact est attribuée à l'accroissement de la rugosité induit par la puissance bias, qui réduit l'énergie de surface effective conformément au modèle de Cassie-Baxter. L'application d'une puissance de polarisation de 30 W conduit à la formation d'aiguilles très hautes et denses, atteignant une hauteur de $5,2 \mu\text{m}$. Une légère augmentation du caractère hydrophobe est alors observée, l'angle de contact atteignant $92,7^\circ$ (voir la figure 3.5). Néanmoins, cette hydrophobie reste insuffisante pour les applications microfluidiques envisagées en géosciences.

1.4 Influence du temps de gravure

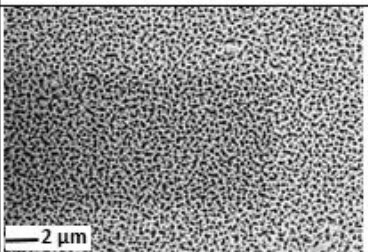
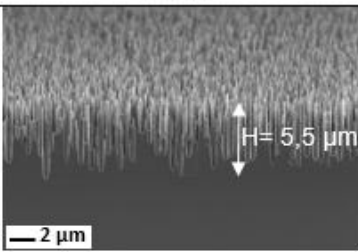
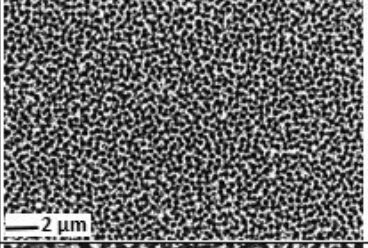
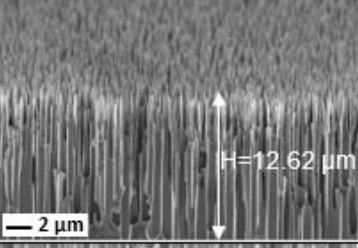
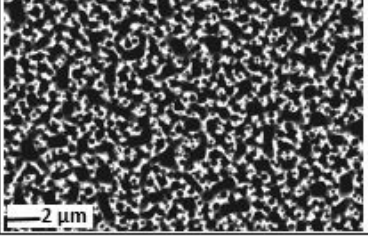
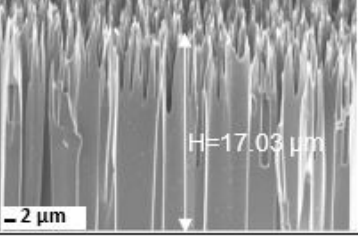
Nous avons étudié l'influence du temps de gravure. Les paramètres de gravure utilisés pour cette étude sont rappelés sur le tableau 3.6 ci-dessous :

TABLEAU 3.6 – Second procédé plasma SF₆/O₂ utilisé pour structurer la surface de silicium (100).

Température	Débit de gaz	Puissance source	Puissance bias et tension d'autopolarisation	Pression	Temps
-115°C	SF ₆ : 200 sccm et O ₂ : 25 sccm	1000 W	30 W -35 V	3 Pa	2 min, 4min et 8 min

Le tableau 3.7 présente les images MEB associées aux trois conditions étudiées. Ces images montrent la formation de structures en forme d'aiguilles, dont la densité varie selon les conditions expérimentales.

TABLEAU 3.7 – Images MEB des échantillons, en vue de dessus et inclinée en fonction du temps de la gravure et leur angle de contact.

Temps de gravure	Vue de dessus	Vue inclinée de 15°	Angle de contact θ (°)
2 min (BSi#31)			$\theta = 94.2^\circ \pm 3.9$ 
4 min (BSi#32)			$\theta = 83.3^\circ \pm 5.6$ 
8 min (BSi#33)			$\theta = 69.2^\circ \pm 4.4$ 

Afin de quantifier objectivement les dimensions latérales moyennes des structures de silicium noir, des images MEB à grand champ (22.76 µm × 15.51 µm) ont été analysées

statistiquement par autocorrélation radiale bidimensionnelle [154]. Cette méthode consiste à calculer la fonction d'autocorrélation normalisée de l'image, puis à en extraire la longueur de corrélation caractéristique (L_c) correspondant au premier minimum de la courbe d'autocorrélation 1D. Cette valeur L_c , proportionnelle au diamètre moyen des pores, est utilisée comme paramètre morphologique quantitatif (voir la figure 3.6). La profondeur des structures (H) a été mesurée directement sur les images MEB en coupe transversale (voir le tableau 3.7). L'échantillon BSi31, correspondant à un temps de gravure de 2 min, présente des structures de hauteur moyenne de $5.5 \mu\text{m}$ avec une longueur de corrélation caractéristique $L_c = 211.1 \pm 35.4 \text{ nm}$, indiquant des pores de faible diamètre densément répartis sur l'intégralité de la surface. Après 4 min de gravure (BSi32), la morphologie évolue vers des structures en forme d'aiguilles plus hautes ($H = 12.62 \mu\text{m}$) et plus espacées, caractérisées par une longueur de corrélation $L_c = 277.8 \pm 20.4 \text{ nm}$. Lorsque le temps de gravure atteint 8 min (BSi33), la profondeur des aiguilles augmente davantage ($H = 17.03 \mu\text{m}$) et les structures deviennent significativement plus espacées et moins homogènes, avec $L_c = 483.3 \pm 31.9 \text{ nm}$.

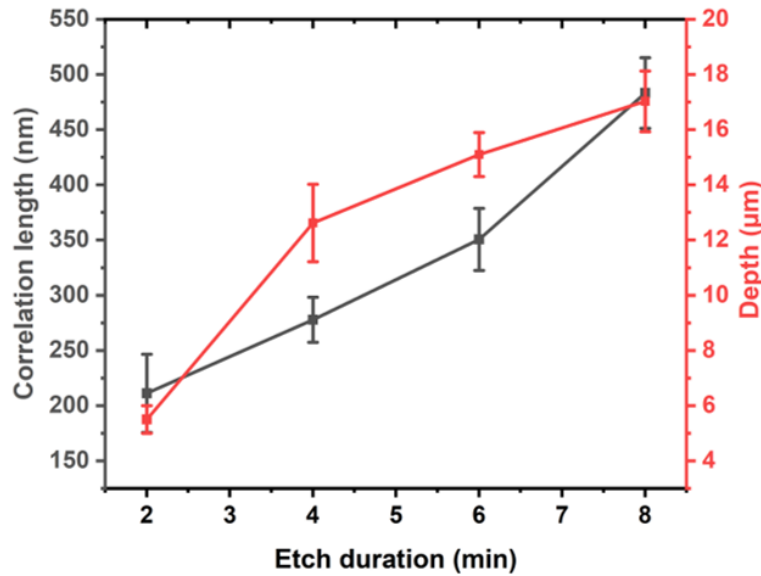


FIGURE 3.6 – Paramètres morphologiques (longueur de corrélation latérale L_c et profondeur de structure H) en fonction de la durée de gravure.

La figure 3.6 montre l'influence de la durée de gravure sur la longueur de corrélation et la profondeur de structure des paramètres morphologiques. Ces résultats indiquent qu'avec l'augmentation du temps de gravure, les structures évoluent d'un réseau dense de pores nanométriques ($L_c \approx 211.1 \text{ nm}$) vers des aiguilles plus larges et espacées ($L_c \approx 483.3$

nm), accompagnées d'une augmentation quasi linéaire de la profondeur des structures, avec une vitesse de gravure d'environ de $1.10 \mu\text{m}/\text{min}$. Cette évolution morphologique s'explique physiquement par une érosion initiale isotrope créant des pores denses ($t = 2$ min), suivie d'une croissance anisotrope préférentielle des parois des pores qui s'élargissent et se coalescent progressivement ($t = 4-8$ min), augmentant ainsi L_c par espacement inter-aiguilles. La profondeur H croît linéairement par érosion ionique verticale continue, tandis que L_c reflète l'espacement inter-aiguilles résultant de cette dynamique de coalescence, comme illustré par la corrélation observée sur la figure 3.6.

Par ailleurs, la caractérisation par mesure d'angle de contact (goutte d'eau de $0.2 \mu\text{l}$) révèle que la surface de silicium noir présente un caractère hydrophobe limité avec $\theta = 94.2^\circ \pm 3.9^\circ$ après 2 min de gravure. Cependant, l'angle de contact diminue progressivement à $\theta = 83.3^\circ \pm 5.6^\circ$ (4 min) puis $\theta = 69.2^\circ \pm 4.4^\circ$ (8 min), traduisant une transition vers un comportement hydrophile (voir le tableau 3.7). Cette évolution est cohérente avec l'augmentation de la rugosité et de l'espacement des structures, favorisant la pénétration de l'eau dans le réseau poreux selon le modèle de Wenzel [58].

Afin d'obtenir des surfaces à forte hydrophobicité, similaires aux hétérogénéités naturelles observées dans les milieux géologiques poreux, nous avons eu recours dans la section 3 de ce chapitre au procédé STiGer. Cette approche permet de fabriquer des microstructures de silicium noir présentant une morphologie différente du BSi en forme d'aiguille, en ajustant finement le rapport de débit des gaz SiF_4/O_2 , le temps de passivation et la tension de polarisation, afin d'assurer un meilleur contrôle morphologique.

2 Interactions Plasma-Paroi/Plasma-surface dans un canal microfluidique : Électronégativité, distortion de la gaine et microstructuration

Cette étude présente une méthode de fabrication de microstructures en silicium noir (BSi) sur le fond de gravure et les parois internes des microcanaux. Cela permet de créer des micromodèles dont la rugosité et la mouillabilité sont contrôlées avec précision sur toute la surface interne du microcanal, reproduisant ainsi les conditions caractéristiques des milieux poreux naturels présentent des hétérogénéités de surface tels que les roches minérales. Cette approche apportera des connaissances fondamentales sur les effets couplés de la rugosité de surface et de la mouillabilité sur : (1) la dynamique des écoulements

diphasiques (systèmes eau/huile, eau/air et CO_2 /salin), (2) la distribution des fluides dans les environnements multiphasiques, et (3) les mécanismes de transfert de masse et la cinétique des réactions pour des applications géoscientifiques dans le domaine de la séquestration et du captage du CO_2 [8].

2.1 Déviation des ions et distorsion de la gaine dans un plasma électronégatif

Pour assurer cette structuration des parois interne du microcanal, il est essentiel de dévier le flux ionique du plasma vers les flancs du microcanal, permettant ainsi un bombardement efficace sur l'ensemble de la surface interne. Dans la littérature, plusieurs mécanismes pouvant dévier les ions vers les parois latérales ont été identifiés. Les collisions dans la gaine et la distribution angulaire initiale des ions conduisent à un élargissement de la distribution d'angles d'incidence [155, 156], mais leur contribution reste limitée à basse pression (entre 2.5 Pa et 3 Pa). La gaine est plutôt faiblement collisionnelle où le mécanisme existe, mais sa contribution à la déviation latérale reste limitée [167]. La réflexion des ions sur les pentes latérales du masque peut également générer une déviation des ions vers les parois [157, 158], mais ce mécanisme devient surtout important lorsque les flancs du masque sont fortement inclinés ou érodés, ce qui n'est pas le cas ici où les canaux ont été préparés par gravure anisotrope à travers un masque SiO_2 parfaitement vertical sans inclinaison significative des flancs. Enfin, plusieurs études ont montré que ni l'épaisseur ni la nature du masque (en particulier son effet de charge électrique) n'ont d'impact significatif sur la déviation des ions [159], et que, pour un rapport d'aspect du masque (défini comme l'épaisseur/ouverture du masque) inférieur à 1 comme dans notre configuration (0,2 à 0,01) l'effet de charge du masque est négligeable [160]. Dans ces conditions, les mécanismes purement collisionnels ou géométriques apparaissent donc secondaires, et c'est la distorsion de la gaine dans un plasma électronégatif qui constitue le candidat le plus pertinent pour expliquer une déviation organisée du flux ionique vers les parois latérales. Nous nous sommes donc concentrés sur le mécanisme de déviation ionique dû à la distorsion de la gaine, afin d'exposer efficacement les parois latérales du microcanal au bombardement ionique et de structurer l'ensemble de la surface verticale interne du microcanal.

Le mécanisme de distorsion de la gaine constitue une solution crédible dans notre

approche de microstructuration : contrairement aux procédés de gravure conventionnels où cette distorsion doit être minimisée pour assurer l'anisotropie, nous l'exploitons ici pour dévier les ions vers les parois latérales du microcanal. La gaine est une zone de charge d'espace qui se forme entre une surface, comme le substrat, et le plasma. En gravure plasma, le substrat est porté à un potentiel négatif par autopolarisation, ce qui accélère les ions positifs à une énergie dépendant de la différence de potentiel entre le plasma et le substrat. Pour un substrat plan ou sans motifs larges, la gaine reste parallèle au plan du wafer et les ions sont dirigés selon la normale (en l'absence de collisions dans la gaine). Cependant, lorsque le substrat comporte des motifs d'une largeur L de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la gaine l_s ($l_s \leq L$), la gaine se déforme pour épouser la géométrie du motif, et les lignes de champ électrique se courbent considérablement (voir la figure 3.7).

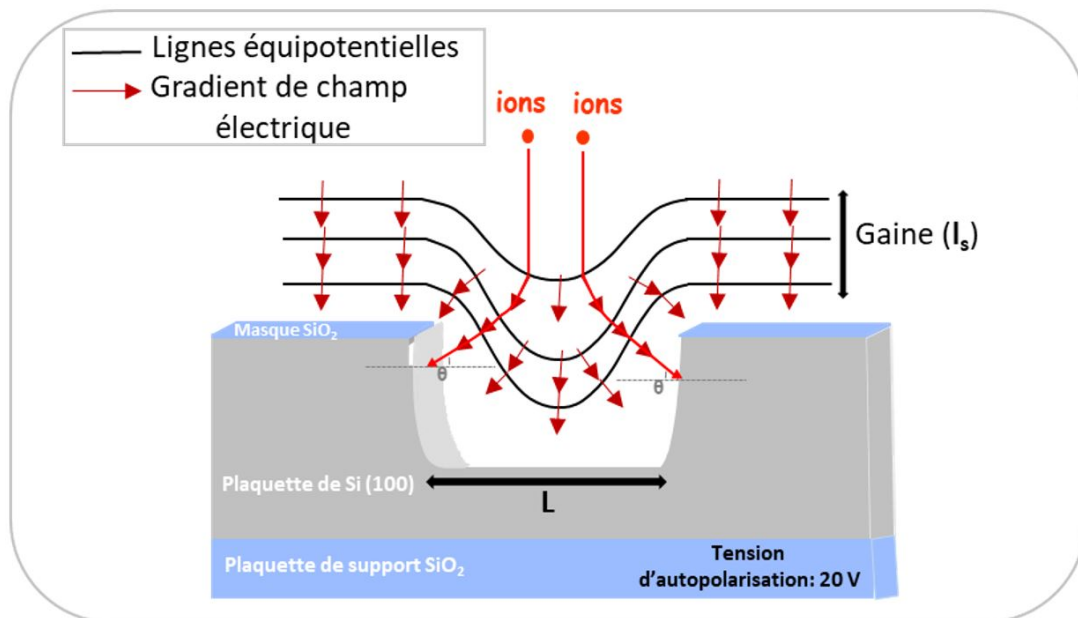


FIGURE 3.7 – Influence du profil de gravure des microcanaux anisotropes en silicium sur la gaine au-dessus du substrat dans le cas $l_s < L$, où l_s est l'épaisseur de la gaine et L la largeur de la tranchée. Les trajectoires ioniques (en rouge) résultent de leur accélération le long du champ électrique, générant ainsi des angles d'impact (θ) différents s'écartant par rapport à la normale de la surface.

Cette déformation crée des composantes latérales du champ électrique qui dévient les trajectoires ioniques et les dirigent vers les parois latérales, plutôt que strictement selon la normale. C'est cet effet que nous mettons à profit pour structurer les surfaces verticales internes du microcanal [157, 161]. Ce comportement a été confirmé par des simulations numériques : Kubota et al. [162] ont développé un système combiné de mesure et de

simulation pour prédire explicitement la distorsion de la gaine et son impact sur les angles d'incidence des ions pendant la gravure des tranchées, démontrant qu'une gaine déformée peut conduire à des anomalies de profil de gravure sur les parois latérales à quelques micromètres des marches verticales. De même, Džafić et al. [163] ont fourni une modélisation quantitative montrant comment la déformation de la gaine à proximité de structures à rapport d'aspect élevé contribue au mouvement latéral des ions et au bombardement des parois latérales. Comme l'illustre la figure 3.7, la déformation des lignes de champ électrique autour de l'ouverture du microcanal dévie les ions de leur trajectoire verticale initiale. Cet effet est particulièrement pertinent pour l'objectif poursuivi dans cette thèse, car il permet aux ions d'atteindre et de bombarder les parois verticales. En conditions de surpassivation, cette déviation latérale des ions permet la formation de microstructures de silicium noir (BSi) non seulement sur le front de gravure, mais aussi sur les parois internes des microcanaux, ce qui est essentiel pour obtenir la rugosité de surface souhaitée. Ce mécanisme diffère des effets de déviation par collision ou de réflexion de masque, car il repose uniquement sur les forces électrostatiques créées par la distorsion géométrique de la distribution du champ électrique de la gaine du plasma.

Outre les mécanismes de déviation des ions et les effets détaillés de distorsion de la gaine, il est important de connaître les dimensions caractéristiques de la gaine dans les environnements électronégatifs. L'épaisseur de la gaine l_s contrôle directement l'ampleur de la courbure de déviation ionique : elle détermine à quelle distance du substrat les ions acquièrent leur énergie finale et subissent la déformation du champ électrique. Dans un plasma électronégatif O_2/SF_6 , la gaine a tendance à être plus fine que dans les plasmas électropositifs en raison de la présence supplémentaire d'ions négatifs, qui modifient l'équilibre de charge et la chute de potentiel. Cette gaine plus fine, permettant une meilleure pénétration dans les motifs, favorise l'accès des ions aux parois verticales. Une estimation largement utilisée pour l'épaisseur de la gaine l_s , basée sur la loi de Child-Langmuir basse pression, implique la longueur de Debye λ_D et la tension de bias V_b [164] :

$$l_s = \lambda_D \left(\frac{e V_b}{k_B T_e} \right)^{3/4} \quad \text{et} \quad \lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{T_e}{T_n} \frac{n_n}{n_e}}} \quad (3.1)$$

Où T_e est la température des électrons, n_e la densité des électrons, e la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, ε_0 la permittivité du vide, T_n la température des

ions négatifs, n_n la densité des ions négatifs.

2.2 Microstructuration de la paroi verticale d'un canal microfluidique

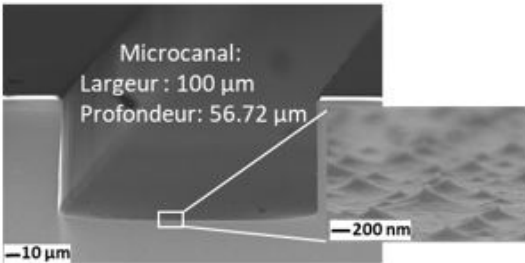
Pour assurer la structuration complète des parois internes du canal, il est crucial d'optimiser les conditions de cryogravure. Premièrement, l'épaisseur de la gaine doit être petite devant l'ouverture du microcanal (épaisseur de gaine $l_s \ll$ ouverture du microcanal L) afin d'y pénétrer profondément et avec une bonne conformité [165]. Cela permettra de dévier la trajectoire des ions à l'intérieur de la structure de manière à atteindre la paroi verticale du canal microfluidique (voir la figure 3.7).

Compte tenu du rôle déterminant du bombardement ionique dans la formation des microstructures de silicium noir en régime de surpassivation des surfaces planes, notre objectif est d'identifier les conditions permettant de créer du BSi non seulement au fond, mais aussi sur les parois latérales des microcanaux. Cet objectif soulève deux défis interconnectés : d'abord, amincir la gaine pour qu'elle pénètre dans le microcanal. Ensuite, assurer une passivation et une énergie ionique suffisante pour maintenir le régime de surpassivation sur les parois verticales où se forment les microstructures de silicium noir. Pour que la distorsion de la gaine permette de dévier efficacement les ions vers les parois verticales, l'épaisseur de la gaine l_s doit rester très inférieure à l'ouverture du canal ($l_s \ll L$). Selon la loi de Child-Langmuir, l'épaisseur de la gaine dépend directement de la tension d'autopolarisation : réduire la puissance RF (donc le bias) permet d'affiner la gaine et d'assurer sa pénétration complète dans le microcanal. Cependant, réduire le bias pour amincir la gaine risque de diminuer l'énergie ionique et, par conséquent, de sortir du régime de surpassivation où se forment les microstructures de silicium noir. Il faut donc faire un compromis : une gaine fine (bias réduit) tout en restant dans la plage de conditions où la surpassivation persiste à la fois au fond du microcanal et sur les parois latérales pour la formation de BSi.

En première étape, nous avons gravé des microcanaux avec un profil anisotrope bien maîtrisé en utilisant les conditions de cryogravure standard. Le tableau 3.8 présente un microcanal gravé en une seule étape (5 minutes) sans BSi par le procédé cryogénique standard. Pour ce faire, nous avons utilisé un rapport O_2 / SF_6 avec de 0.064, une pression totale de 3 Pa, une puissance RF de 1 000 W, une puissance bias de 30 W et une tem-

pérature de -100°C . Avec une vitesse de gravure de $11,3\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$, un microcanal d'une profondeur de $56,7\text{ }\mu\text{m}$ a été obtenu. L'image MEB en coupe révèle une surface inférieure moins rugueuse (de l'ordre de centaines de nanomètres) et des parois latérales verticales présentant les caractéristiques d'une gravure anisotrope bien contrôlée. Ces microcanaux servent de base expérimentale pour analyser, dans une deuxième étape, comment une modulation du bias affecte l'épaisseur de la gaine et, par conséquent, la microstructuration des parois latérales du microcanal.

TABLEAU 3.8 – Paramètres du procédé de cryogravure standard SF_6/O_2 et image MEB d'un microcanal silicium gravé en une seule étape.

Paramètres		
Durée du cycle de gravure	5 min	Microcanal: Largeur : $100\text{ }\mu\text{m}$ Profondeur : $56.72\text{ }\mu\text{m}$ Image MEB microcanal gravé de manière anisotrope
Débit de gaz (sccm) (sccm)	$\text{O}_2/\text{SF}_6 = 16/250$	
Pression totale	3 Pa	
Puissance source RF	1000W	
Auto-polarisation-bias	30 W	
Température	-100°C	
Vitesse de gravure	$11.34\text{ }\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$	

Des expériences ciblées ont été menées pour amincir la gaine en plasma O_2/SF_6 afin de structurer les parois verticales et la surface interne du microcanal. Le bombardement ionique joue un rôle déterminant dans la formation de microstructures de silicium noir dans des conditions de surpassivation (comme cela a été documenté pour les surfaces planes surfaces [109, 166]). Ces défis identifiés, amincir la gaine sans sortir du régime de surpassivation, ont guidé notre démarche expérimentale. Nous avons donc mené une série d'expériences à deux tensions d'autopolarisation pour identifier les conditions permettant cette microstructuration des parois latérales. Le tableau 3.9 résume les paramètres et résultats de deux expériences distinctes, menées pour explorer la fenêtre critique entre surpassivation et pénétration de la gaine.

TABLEAU 3.9 – Paramètres de la microstructuration verticale des parois latérales des micro-canaux.

	Paramètres initiaux	Paramètres optimisés
	(a)	(b)
Durée du cycle de gravure	8 min	8 min
Débit de gaz (sccm)	O ₂ /SF ₆ = 18/200	O ₂ /SF ₆ = 18/200
Pression totale	3 Pa	3 Pa
Puissance RF source	1000 W	1000 W
Tension de polarisation	40 V	15 V
Température	-115 °C	-115 °C
Vitesse de gravure verticale	4.72 µm.min ⁻¹	3.3 µm.min ⁻¹
Vitesse de gravure latérale	16.5 nm.min ⁻¹	1188 nm.min ⁻¹
Hauteur moyenne du BSi sur la surface interne	37.78 µm	32.34 µm
Profondeur moyenne du BSi dans la paroi latérale verticale	132 nm	9.51 µm

Un cycle de gravure de 8 minutes a été appliqué en utilisant un plasma O₂ /SF₆ (rapport 18/200 sccm, soit O₂ /SF₆ ≈ 0,09), une pression totale de 3 Pa, une puissance RF de 1 000 W, une température de -115 °C. Ces paramètres favorisent la surpassivation, comme confirmé par nos résultats antérieurs sur les surfaces planes. Avec une vitesse de gravure verticale de 4,72 µm/min et une vitesse latérale très faible (16.5 nm/min), un microcanal de profondeur 94,5 µm et largeur 100 µm a été obtenu. Cependant, comme l'illustre la figure 3.8(a), le BSi s'est formé uniquement au fond du microcanal, avec une hauteur moyenne de 37,78 µm et une profondeur de rugosité sur les parois latérales d'environ 132 nm. Aucune microstructure de silicium noir n'apparaît sur les parois latérales verticales. Ce résultat indique que, malgré des conditions de plasma favorables à la surpassivation, l'épaisseur de la gaine à -40 V reste trop importante pour pénétrer efficacement dans le microcanal et dévier les ions vers les parois latérales. Les ions arrivent principalement au fond (perpendiculairement), tandis que les parois latérales ne reçoivent qu'un flux minoritaire et insuffisant pour déclencher la formation de BSi. Ce constat a guidé notre stratégie d'optimisation : réduire davantage la tension de polarisation pour amincir la gaine.

Nous avons donc réduit la tension de polarisation à -15 V, tout en maintenant tous les autres paramètres identiques (composition du plasma, pression, puissance RF, température). Selon la loi de Child-Langmuir : $l_s^* \propto V_{\text{bias}}^{3/4}$, cette réduction de -40 V à -15 V diminue théoriquement l'épaisseur de la gaine d'environ 47%, permettant une pénétration

bien plus profonde et uniforme dans la structure du microcanal.

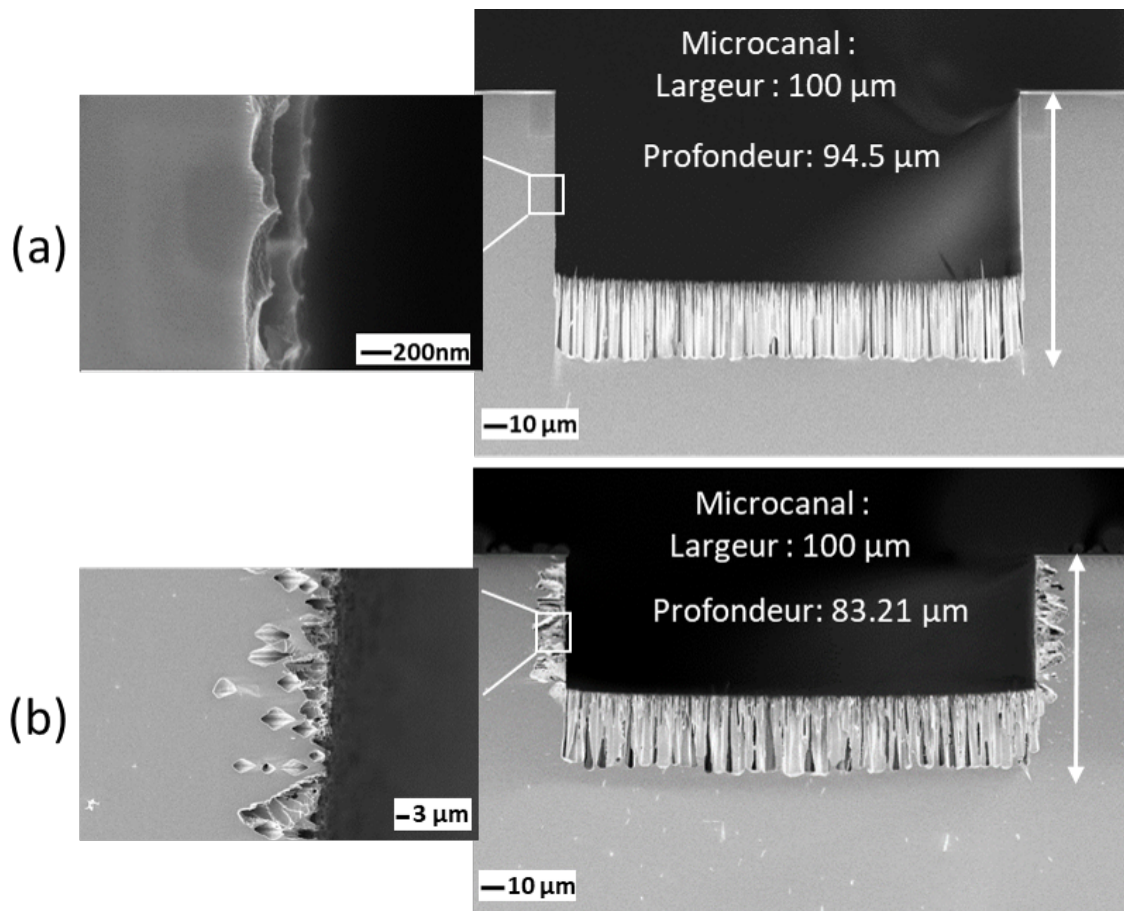


FIGURE 3.8 – Image MEB montrant la section transversale de la paroi latérale verticale microstructurée pour deux cas : (a) Cas tension de bias 15 V et (b) Cas tension de bias 40V.

Les résultats, présentés à la figure 3.8(b), montrent une microstructuration marquée des parois latérales et du fond du microcanal. Avec une vitesse de gravure verticale de 3,3 μm/min (quasi-identique au cas (a)) et une vitesse latérale accrue à 1,18 μm/min (72 fois plus élevée que la première expérience), le microcanal atteint une profondeur de 83,21 μm. Plus significativement, le BSi apparaît maintenant sur toutes les surfaces : hauteur moyenne de 32,34 μm au fond (14.4% plus faible qu'en première expérience), ainsi qu'une rugosité moyenne de 9,51 μm de profondeur sur les parois latérales, indiquant une structuration homogène de l'ensemble de la surface interne du microcanal.

Les résultats expérimentaux (Tableau 3.9 et Figure 3.8(b)) confirment que : la structuration des parois latérales devient possible et manifeste uniquement lorsque le bias est suffisamment réduit. La hauteur moyenne du BSi au fond diminué de 37.78 μm (cas (a))

à $32,34 \mu\text{m}$ (cas (b)), et surtout, une rugosité significative de $9.51 \mu\text{m}$ apparaît sur les parois latérales, une signature directe de la microstructuration réussie en régime de surpassivation. Ces résultats valident notre stratégie : amincir la gaine par réduction du bias, tout en préservant les conditions de surpassivation, est effectivement le mécanisme clé pour structurer l'intégralité de la surface interne du microcanal.

La figure 3.9 présente l'évolution de la profondeur de gravure latérale en fonction du temps pour différentes ouvertures de microcanaux. Une transition nette de régime est observée entre les ouvertures étroites ($10\text{-}30 \mu\text{m}$), où la gravure latérale est négligeable, et les ouvertures larges ($50\text{-}100 \mu\text{m}$), où elle devient prédominante (atteignant $15 \mu\text{m}$ pour le canal de $100 \mu\text{m}$).

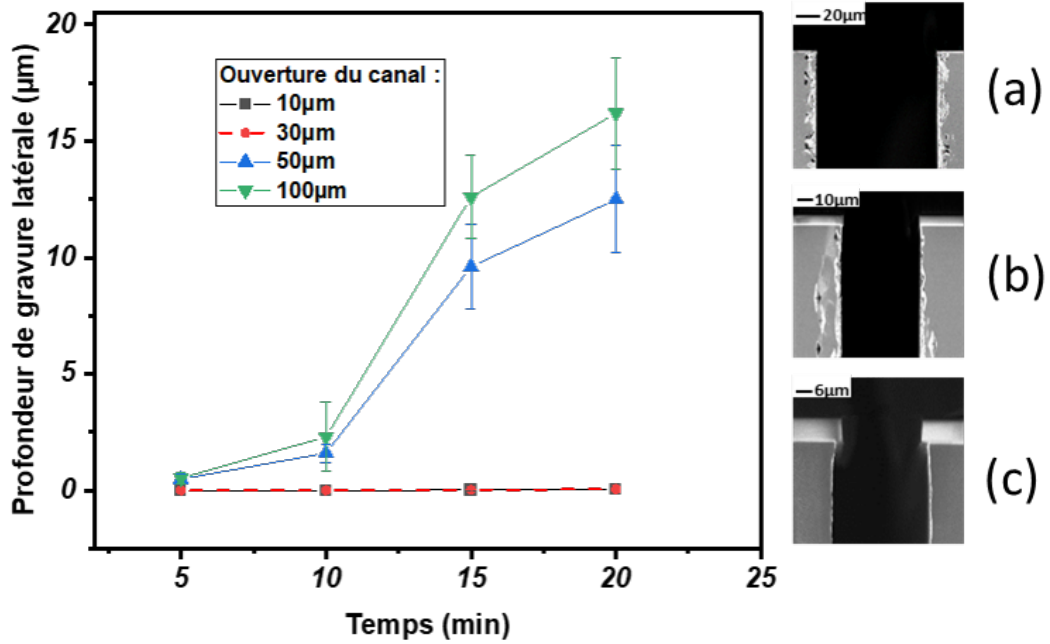


FIGURE 3.9 – Épaisseur de gravure latérale en fonction du temps pour différentes ouvertures de canal : a) $100 \mu\text{m}$, b) $50 \mu\text{m}$ et c) $30 \mu\text{m}$.

Pour interpréter ce phénomène, nous avons estimé l'épaisseur de la gaine du plasma (l_s) dans nos conditions expérimentales (voir le tableau 3.13). En nous basant sur les simulations du modèle cinétique global de Haidar et al.[167] pour un plasma O_2/SF_6 similaire, nous considérons un régime électronégatif avec un ratio d'électronégativité $\alpha \approx 15\text{-}20$ et une température électronique $T_e \approx 2.7 \text{ eV}$ (voir le tableau 3.10). De plus, les mesures de spectroscopie d'absorption laser de Cunge et al.[168] indiquent une température des ions

à la bordure de gaine à $T_n \approx 350$ K (0.03 eV). En appliquant la loi de Child-Langmuir décrite dans la section précédente pour les plasmas électronégatifs, le calcul théorique aboutit à une épaisseur de gaine estimée à $l_s \approx 20\text{-}25$ μm . Cette valeur théorique est en parfaite corrélation avec nos observations expérimentales :

TABLEAU 3.10 – Estimation théorique de l'épaisseur de la gaine l_s du plasma SF_6/O_2 (1000 W, 3 Pa, -115°C).

	Valeur	Référence / Justification
Température électronique (T_e)	2.7 eV	Haidar et al. [167] (Simulation ICP SF_6/O_2)
Densité électronique (n_e)	10^9 cm^{-3}	Haidar et al. [167] (Estimé à 20 mTorr)
Électronégativité ($\alpha = n_n/n_e$)	15 – 20	Haidar et al. [167] (Régime électronégatif)
Température des ions (T_n)	~ 350 K (0.03 eV)	Cunge et al. [168]
Longueur de Debye effective (λ_D)	~ 4.6 μm	Calcul incluant le facteur α
Épaisseur de gaine estimée (l_s)	$\sim 20 - 25$ μm	Loi Child-Langmuir

En effet, pour $L_{\text{canal}} \approx 10\text{-}30$ μm ($L \approx l_s$) : L'ouverture est comparable ou inférieure à l'épaisseur de la gaine. La gaine ne peut pas épouser la topographie et reste plane ou presque au-dessus du motif ("sheath bridging"). Les ions sont accélérés verticalement sans déviation angulaire significative vers les parois, empêchant la gravure latérale. Cette observation est confirmée expérimentalement par l'images MEB (3.9.c), montrant une rugosité de quelques centaines de nanomètres seulement sur les flancs.

Pour $L_{\text{canal}} \geq 50$ μm ($L \succ 2 l_s$) : L'ouverture est suffisamment large par rapport à l'épaisseur de la gaine pour permettre à celle-ci de fléchir et de pénétrer partiellement dans le canal. Cette courbure locale des lignes de champ électrique modifie la trajectoire des ions, augmentant le bombardement ionique sur les flancs et favorisant ainsi la formation du silicium noir (BSi) horizontal et la gravure latérale observée. L'image MEB (3.9.a) pour le canal de 100 μm montre clairement les parois latérales gravées et la formation du BSi, consistant avec la pénétration de la gaine.

Cette analyse établit un lien physique direct entre la théorie du plasma : la loi de Child-Langmuir (modèle de gaine modifiée pour électronégativité) et les observations expérimentales des profils de gravure. En particulier, l'absence de gravure latérale pour le canal de 30 μm et l'augmentation significative pour celui de 50 μm permettent d'affiner notre estimation de l'épaisseur de la gaine. En effet, si la gaine était inférieure à 30 μm , une gravure latérale notable aurait dû être observée pour $L = 30$ μm et $L = 10$

μm , ce qui n'est pas le cas. La transition claire vers une gravure importante à $L = 50 \mu\text{m}$ suggère que l'épaisseur réelle de la gaine du plasma pour nos conditions expérimentales est estimée à $l_s \geq 30 \mu\text{m}$, légèrement supérieure à notre calcul initial. Cette valeur plus élevée peut être attribuée à la variabilité des paramètres d'électronégativité et aux gradients de température locaux au voisinage du substrat cryogénique, qui modifient la densité et la mobilité des espèces chargées et conduisent à un épaissement effectif de la gaine. Cette corrélation entre prédiction théorique et comportement expérimental du "sheath bridging" démontre que le contrôle de l'épaisseur de la gaine par les paramètres du plasma est un mécanisme clé pour texturer les parois verticales dans les microcanaux.

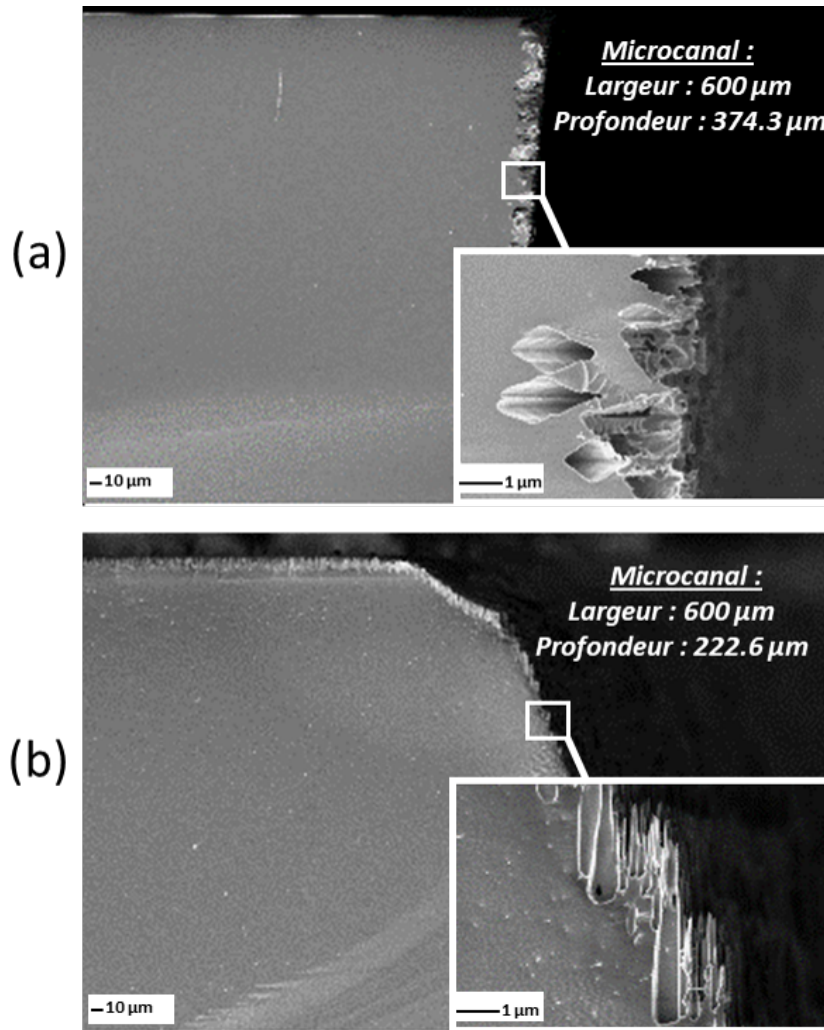


FIGURE 3.10 – Microstructuration de la paroi latérale verticale d'un canal microfluidique avec (a) un profil anisotrope et (b) un profil positif $\theta = 76,23^\circ$. (Puissance RF 1000 W, tension de polarisation 15 V, $\text{O}_2 / \text{SF}_6 = 0.09$, $T = -115^\circ\text{C}$, pression 3 Pa).

Les résultats présentés à la Figure 3.10 montrent comment la géométrie des microca-

naux (angle de pente des parois) influence directement l'orientation et la morphologie des microstructures de silicium noir formées sur les parois latérales. Cette observation révèle un couplage fort entre le profil de microcanal et la déformation de la gaine. La Figure 3.10.a présente un microcanal de $600\ \mu\text{m}$ de largeur et $374.3\ \mu\text{m}$ de profondeur avec un profil anisotrope remarquablement vertical ($\theta \approx 90^\circ$). Étant donné que cette largeur ($600\ \mu\text{m}$) est bien supérieure à l'épaisseur estimée de la gaine ($l_s \approx 20\text{-}25\ \mu\text{m}$, voir Tableau 3.10), la gaine du plasma pénètre profondément et uniformément le long de l'intégralité des parois verticales du microcanal. Ceci peut être démontré par le fait que, dans ces conditions géométriques, le champ électrique de la gaine s'ajuste à la topographie : les lignes de potentiel se déforment pour suivre la surface verticale, créant une composante de champ électrique quasi-horizontale dirigée aux parois.

En conséquence, les ions arrivent sur les parois latérales avec des angles d'incidence proches de 90° par rapport à la normale, représentant une déviation maximale de $\approx 90^\circ$ par rapport à la direction verticale initiale. Cette gravure latérale favorise la pulvérisation d'une partie de la couche de passivation SiO_xF_y sur les parois, permettant la formation de microstructures de silicium noir (BSi) alignées horizontalement (voir la Figure 3.10.a, profondeur de rugosité : $\approx 1.4\ \mu\text{m}$). À titre de contraste, la figure 3.10.b montre un microcanal avec une pente positive des parois latérales de $\theta \approx 76.23^\circ$ soit une déviation de seulement $\approx 14^\circ$ par rapport à la verticale. Dans ce cas, la géométrie du profil de gravure à pente positive joue un rôle déterminant dans la répartition spatiale du plasma et dans la nature du bombardement ionique sur les parois latérales. Dans ce type de motif, la section transversale du canal diminue progressivement lorsqu'on s'approche du fond. Bien que les conditions de plasma soient identiques aux cas précédent ($1000\ \text{W}$, $15\ \text{V}$ bias, $\text{O}_2/\text{SF}_6 = 0.09$, $3\ \text{Pa}$, -115°C), ce rétrécissement de la section de microcanal favorise un bombardement ionique dominé par la direction verticale, c'est à dire par le flux d'ions provenant directement de la gaine frontale, au lieu du flux ionique résultant de la distorsion de la gaine près des parois latérales. En d'autres termes, la diminution de la largeur du canal limite la capacité de la gaine à se déformer profondément dans le motif, ce qui réduit la contribution des composantes ioniques latérales issues de la courbure des lignes de champ près des flancs. On peut donc émettre l'hypothèse que, dans un motif à pente positive, la gaine rentrerait moins profondément que dans un profil anisotrope strictement vertical, conduisant à une déformation moins prononcée des lignes de potentiel le long des parois.

Cette configuration favorise un flux ionique majoritairement vertical, plus efficace pour la pulvérisation latérale de la couche de passivation SiO_xF_y sur les parois, et conduit à la formation de microstructures orientées principalement dans la direction verticale. L'observation de microstructures verticales sur les parois des microcanaux à pente positive (voir la figure 3.10.b) est ainsi cohérente avec l'hypothèse d'un bombardement ionique dominé par la géométrie convergente du motif, qui limite à la fois l'extension de la gaine dans le profil et la contribution des ions venant de la distorsion latérale du champ électrique

Nos résultats concordent fortement avec les travaux théoriques et numériques d'Economou et al. [169], qui ont démontré que des parois latérales plus raides génèrent des composantes de champ électrique horizontales significatives, incurvant les trajectoires des ions de plus de 50° par rapport à la verticale. De même, Kim et al.[170] ont souligné que l'inclinaison des parois latérales des motifs joue un rôle déterminant dans la déformation de la gaine en réponse à la topographie de la surface. Les simulations ont montré que, lorsque la paroi latérale est abrupte, une déformation prononcée est observée, entraînant une courbure significative des lignes de champ électrique près de la marche, ce qui génère de fortes composantes de champ électrique latérales (horizontales).

Nos résultats expérimentaux montrent cet effet pour la première fois dans un régime de cryogravure O_2 / SF_6 avec surpassivation : la différence morphologique entre les deux profils (microstructures horizontales vs. verticales) démontre directement l'impact géométrique sur la déformation de la gaine et, en cascade, sur la microstructuration interne des microcanaux.

2.3 Seuil de formation de silicium noir dans le procédé cryogravure par plasma SF_6/O_2

Dans cette partie le principale objective présente dans cette étude se concentre sur d'établir le seuil de formation du silicium noir dans des surface plans lors de la gravure cryogénique standard par plasma SF_6/O_2 , afin de servir de référence de comparaison avec le procédé STiGer. Comme cela a expliqué en première partie de ce chapitre, la formation de microstructures de silicium noir lors de la gravure cryogénique par plasma SF_6/O_2 se produit dans des conditions de surpassivation spécifiques caractérisées par trois paramètres clés : (1) des débits d'oxygène élevés, qui favorisent la formation de couches de passivation SiO_xF_y ; (2) une température de substrat cryogénique comprise

entre -115°C et -73°C [151], ralentissant la désorption de la couche de passivation ; et (3) une faible tension de polarisation [109], limitant le bombardement ionique. Dans ces conditions, la passivation domine la gravure, créant un équilibre où la couche SiO_xF_y agit comme un micromasque, protégeant sélectivement la surface et générant les structures micro-nanotexturées caractéristiques du silicium noir (BSi).

Dans cette étude, nous avons cherché à déterminer les conditions au seuil de formation de silicium noir. À cette fin, une série d'expériences ciblées a été réalisée en faisant varier systématiquement le rapport O_2 / SF_6 (0,07 à 0,085) et la tension de polarisation (-20 V à -50 V) tout en maintenant une température cryogénique constante (-115°C). Les autres paramètres fixes pendant la gravure plasma cryogénique standard SF_6/O_2 de 5 minutes comprenaient : une puissance RF de 1 000 W et une pression dans la chambre de 3 Pa.

TABLEAU 3.11 – Fenêtre de procédé pour la formation de silicium noir – Effet du rapport O_2 / SF_6 (0,07 – 0,085) et de la tension d'autopolarisation (20 V à 50 V) dans des conditions de plasma fixes (-115°C , 1 000 W, 3 Pa, 5 min).

<i>Bias</i> O_2 / SF_6	-20 V	-30V	-40V	-50V
0.085	✓ BSi	✓ BSi	✓ BSi	X No BSi
0.08	✓ BSi	✓ BSi	✓ BSi	X No BSi
0.075	✓ BSi	✓ BSi	X No BSi	X No BSi
0.07	X No BSi	X No BSi	X No BSi	X No BSi

Le tableau 3.11 résume les résultats de la formation de BSi en fonction du rapport O_2 / SF_6 et de la tension de polarisation. Les données révèlent une dépendance critique de la formation de BSi à ces paramètres. Pour $\text{O}_2 / \text{SF}_6 = 0,075$, le BSi ne se forme qu'à des tensions de polarisation modérées (-20 V et -30 V). Cette observation est confirmée par l'images MEB de la figure 3.11(a), qui montre une morphologie caractéristique de silicium noir à -30 V , avec une texture micro-nanotexturée limitée résultant du régime de surpassivation atteint, tandis que des polarisations plus élevées (-40 V et -50 V) ne produisent aucune micro-nanostructure. Cela signifie que le régime de surpassivation n'est pas atteint, car le bombardement ionique est suffisamment énergétique pour désorber la couche de passivation. À des rapports O_2 / SF_6 plus faibles (0,07-0,06), le BSi ne

se forme pour aucune polarisation entre -20 V et -50 V comme l'illustrent les figures 3.11(b) et 3.11(c), en raison d'une passivation insuffisante pour créer une couche résistante

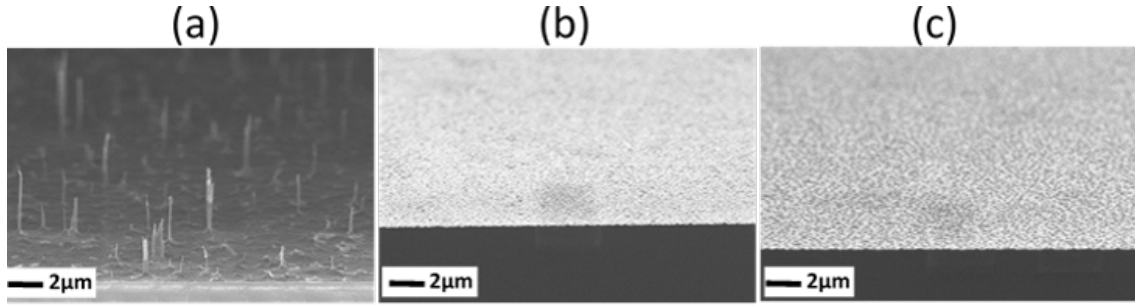


FIGURE 3.11 – Images de microscopie électronique à balayage (vue inclinée à 15°) de la morphologie de surface pour trois cas : (a) $O_2 / SF_6 : 0,075$ et polarisation : -30 V, (b) $O_2 / SF_6 : 0,07$ et polarisation : -30 V et (c) : $O_2 / SF_6 : 0,06$ et polarisation : -30 V dans des conditions de plasma fixes ($115^\circ C$, 1000 W, 3 Pa, 5 min).

de SiO_xF_y . Au lieu de cela, des nanostructures pyramidales apparaissent, comme on peut l'observer clairement sur les images SEM (voir les figures 3.11.b et c), résultant d'une gravure dépendante de l'orientation cristallographique sur des plans de Si (111). Dans ces conditions, un effet qui a déjà été observé pour des procédés cryogéniques dans d'autres études [106, 109, 153], la surface présente une morphologie distincte dominée par des nanostructures pyramidales plutôt que par la texture aléatoire et dense du silicium noir véritable.

Ces résultats démontrent que la formation de BSi dans un plasma cryogénique O_2 / SF_6 nécessite une fenêtre de paramètres étroite dans nos conditions : $O_2 / SF_6 \geq 0,075$ et des tensions de polarisation ≤ -30 V. En dehors de cette plage, la nanostructuration caractéristique observée en (voir la figure 3.11 a) ne se produit pas. Ces seuils critiques concordent bien avec les études antérieures sur la gravure cryogénique [109, 166].

3 Microstructuration de la surface de silicium à l'aide du procédé STiGer

La présente étude se concentre sur la formation de microstructures de silicium noir en utilisant le procédé de gravure STiGer. Développé à l'origine pour la gravure profonde du silicium, ce procédé plasma cryogénique alterne entre une étape de gravure plasma SF_6/O_2 et une étape de dépôt/passivation plasma SiF_4/O_2 . A chaque étape de passivation, une couche de passivation SiO_xF_y se forme sur les parois latérales, limitant la gravure latérale et permettant la création de profils hautement anisotropes [171]. Nos principaux objectifs

sont : (i) Quantifier l'impact de l'introduction de SiF_4 lors de la gravure cryogénique : évaluer comment l'ajout de SiF_4 au mélange SF_6/O_2 modifie la formation des microstructures et la passivation de surface (section 3.2), et déterminer si cet ajout permet de déclencher la formation de silicium noir dans des régimes où le procédé SF_6/O_2 seul n'y parvient pas. (ii) Analyser le rôle de l'étape dédiée SiF_4/O_2 du procédé STiGer : démontrer comment l'alternance gravure SF_6/O_2 / dépôt SiF_4/O_2 crée un régime de surpassivasion contrôlé (voir la section 3.2), où la croissance sélective de la couche SiO_xF_y entre les étapes de gravure permet de former des microstructures de silicium noir hautement anisotropes et de morphologie contrôlée.

3.1 Effet de l'ajout de SiF_4 sur la formation des nano-microstructures de silicium noir

Cette section explore l'impact de l'ajout de SiF_4 au plasma SF_6/O_2 pour des conditions situées en dessous du seuil critique identifié précédemment, sur la formation des micro- et nanostructures de silicium noir (BSi). Inspirée d'études antérieures [109], notre méthode repose sur un plasma SF_6/O_2 dont les paramètres, en dessous du seuil critique, sont donnés dans le tableau 3.12.

TABLEAU 3.12 – Paramètres du plasma SF_6/O_2 en dessous du seuil critique.

Température	Débit de gaz	Puissance source	Puissance Bias	Pression	Temps
-115°C	SF_6 : 200 sccm et O_2 : 12 sccm	1000 W	15W -20 V	3 Pa	5 min

Dans ces conditions, qui n'atteignent pas le seuil de formation caractéristique du silicium noir dans un plasma cryogénique SF_6/O_2 , une question importante se pose : l'introduction de SiF_4 peut-elle induire un régime de surpassivasion favorisant la formation de microstructures BSi à fort rapport d'aspect ? Le SiF_4 est ajouté à flux constant via une vanne d'ouverture fixe, ce qui permet de maintenir les pressions partielles de SF_6 et O_2 constantes tout au long de l'expérience en ajustant la pression totale de la chambre de réaction selon le taux d'ouverture de la vanne. Pour répondre à cette interrogation, une mesure in-situ de la réflectance a été réalisée pendant la gravure plasma $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{SiF}_4$. La détermination quantitative de la réflectance $R(t)$ suit la méthodologie présentée au chapitre 2, section 2.5, où tous les éléments nécessaires à la compréhension de cette tech-

nique de mesure ont été détaillés, notamment la formule de normalisation et le protocole d'enregistrement.

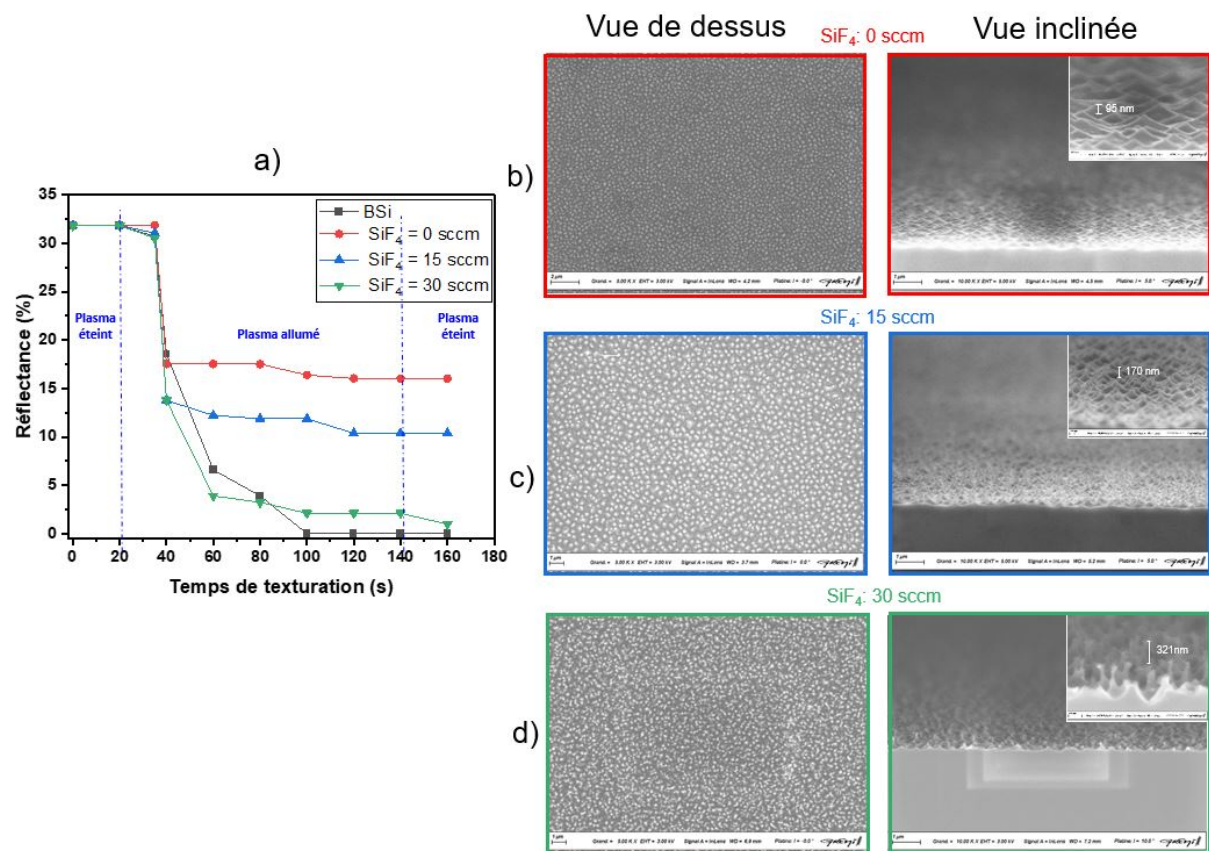


FIGURE 3.12 – Influence du débit de SiF_4 sur la réflectance et images MEB de la morphologie de surface de silicium. (a) mesure in-situ de réflectance, (b) sans SiF_4 , (c) $\text{SiF}_4 = 15$ sccm et (d) $\text{SiF}_4 = 30$ sccm.

La figure 3.12 illustre une étude systématique de l'effet du débit de SiF_4 sur le processus de texturation de la surface de silicium après 5 minutes de gravure plasma $\text{SF}_6\text{-O}_2\text{-SiF}_4$, en comparaison avec une courbe de référence de silicium noir (BSi) obtenu en cryogravure standard. Cette étude met en relation la variation in-situ de la réflectance en fonction du temps ($\lambda = 632,8$ nm) et les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) pour trois débits distincts de SiF_4 : 0, 15 et 30 sccm. La référence BSi correspond à l'échantillon BSi#31 (voir le tableau 3.7)(courbe noire) : Cette courbe de référence montre une chute rapide et prononcée de la réflectance dès les premières 60 secondes de gravure, atteignant rapidement des valeurs inférieures à 3%, et se maintenant à ce niveau très bas tout au long du processus. Cette signature réflectométrique caractéristique correspond à la formation de nanopiliers denses et profonds ($5\text{ }\mu\text{m}$), propres au silicium noir obtenu en

régime de surpassivation classique des procédés cryogravure standard SF_6/O_2 . Les images MEB (voir le tableau 3.7, cas 2 min) associées montrent une morphologie hautement régulière avec un rapport d'aspect élevé et un excellent piégeage optique. Cette courbe de référence servira de point de comparaison pour évaluer l'efficacité des structures formées avec ajout de SiF_4 .

En l'absence de SiF_4 (0 sccm, encadré rouge), la réflectance demeure élevée pendant l'ensemble du processus. Le saut observé dans le signal à environ 120 s de texturation marque la fin du régime transitoire de gravure, où la surface érodée passe d'une surface polie quasi-miroir à une surface rugueuse, atteignant un équilibre entre la gravure chimique par le fluor et la légère passivation par les espèces oxygénées. Après cette transition, la morphologie de surface se stabilise sans évolution optique majeure supplémentaire. La réflectance se stabilise autour de 15-16%, valeur élevée caractéristique du silicium peu texturé, bien inférieure à celle du silicium massif intrinsèque de référence à $t=0$ du BSi ($R \approx 32\text{-}35\%$ à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Cette correspondance entre la valeur stable de réflectance élevée et les structures peu profondes observées en MEB confirme que le saut observé ne marque pas l'amorçage d'une texturation efficace, mais plutôt l'apparition d'une rugosité de surface absorbant peu la lumière. Les images MEB (3.12.b) confirment cette observation : la surface présente des microstructures pyramidales peu profondes (hauteur mesurée $\approx 95 \text{ nm}$, visible dans l'encart tilted view), caractéristiques d'une gravure cristallographiquement orientée $\langle 111 \rangle$, sans mécanisme de surpassivation efficace. Ces structures peu profondes n'absorbent pas efficacement la lumière incidente, expliquant la réflectance élevée par rapport aux autres cas et stable en fin de gravure. À un débit intermédiaire de SiF_4 (15 sccm, encadré bleu), la réflectance chute rapidement dans les 60 premières secondes et se maintient à un niveau intermédiaire ($\approx 10\text{-}11\%$), indiquant l'émergence de structures absorbantes et plus régulières en surface. Les images MEB (3.12.c) révèlent la formation de nanostructures coniques de profondeur intermédiaire (hauteur mesurée $\approx 170 \text{ nm}$, visible dans l'encart tilted view), résultant d'un nano-masquage efficace dû à la formation d'une couche passivante de SiO_xF_y favorisant la gravure anisotrope dans le régime de surpassivation modérée. La morphologie de la surface observée en vue de dessus (top view) montre une densité très élevée et une texture très fine, indiquant la formation d'une nanotexture homogène. Bien que moins profondes que le BSi de référence ($\approx 170 \text{ nm}$ vs $5 \mu\text{m}$), ces microstructures coniques présentent une morphologie bien plus régulière

et ordonnée que celle observée à 0 sccm, et leur profondeur accrue permet un piégeage optique sensiblement amélioré, expliquant la chute de réflectance vers 10-11%.

Enfin, à un débit plus élevé (30 sccm, encadré vert), la réflectance chute très rapidement, les plus rapides au sein de cette série atteignant des valeurs comparables à la référence BSi ($\approx 1-2\%$) en moins de 40 secondes, puis se stabilisant à ce niveau très bas. Cependant, cette chute très rapide suivie d'une stabilisation prématurée de la courbe signale un blocage de la gravure plutôt qu'une poursuite de la texturation en profondeur. Les images MEB (3.12 d) révèlent une morphologie fondamentalement différente : la vue de dessus (top view) montre une texture superficielle granuleuse très fine, tandis que la vue en coupe (tilted view) révèle des nanocones dont la partie supérieure est composée de nanograins se situant en tête des nanocones (hauteur mesurée ≈ 321 nm, visible dans l'encart). Cette configuration résulte d'une surpassivation excessive, où le débit élevé de SiF_4 génère une couche de passivation SiO_xF_y robuste sur les têtes des nanocones, qui protège rapidement les nanostructures par le nanomasquage. En conséquence, des nanostructures coniques avec des nanograins en haut superficiels se forme. La réflectance basse observée ($\approx 1-2\%$) n'est donc pas due à un piégeage optique structural efficace (comme pour le BSi avec des rapport d'aspect élevé), mais plutôt à la diffusion de la lumière par la rugosité fine des nanostructures coniques. Cette morphologie ne correspond absolument pas aux nanopiliers denses et hautement aspectés du vrai silicium noir (BSi de référence, $> 1 \mu\text{m}$). Cette analyse comparative révèle un dilemme fondamental : l'introduction contrôlée de SiF_4 au plasma SF_6/O_2 permet effectivement d'amorcer une surpassivation visible sous des conditions plasma sous-optimales, générant des structures texturées dont la réflectance baisse sensiblement. Cependant, l'efficacité de ce processus est limitée par une fenêtre d'optimisation très étroite. En conclusion, l'ajout maîtrisé de SiF_4 n'ouvre pas un chemin vers le vrai silicium noir (BSi) caractérisé par les nanopiliers denses et profonds de la référence, mais génère plutôt un régime intermédiaire de nanostructures coniques un domaine morphologique distinct. Ce régime pourrait être adapté à d'autres applications nécessitant des structures nanoconiques régulièrement espacées plutôt qu'un piégeage optique maximal ou des nanostructures de très haute rapport d'aspect.

Des mesures AFM ont été réalisées pour quantifier la rugosité de surface du silicium après gravure sous différents débits de SiF_4 . La figure 3.13 présente des images AFM ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) correspondant aux surfaces gravées sans SiF_4 , avec 15 sccm puis 30 sccm de

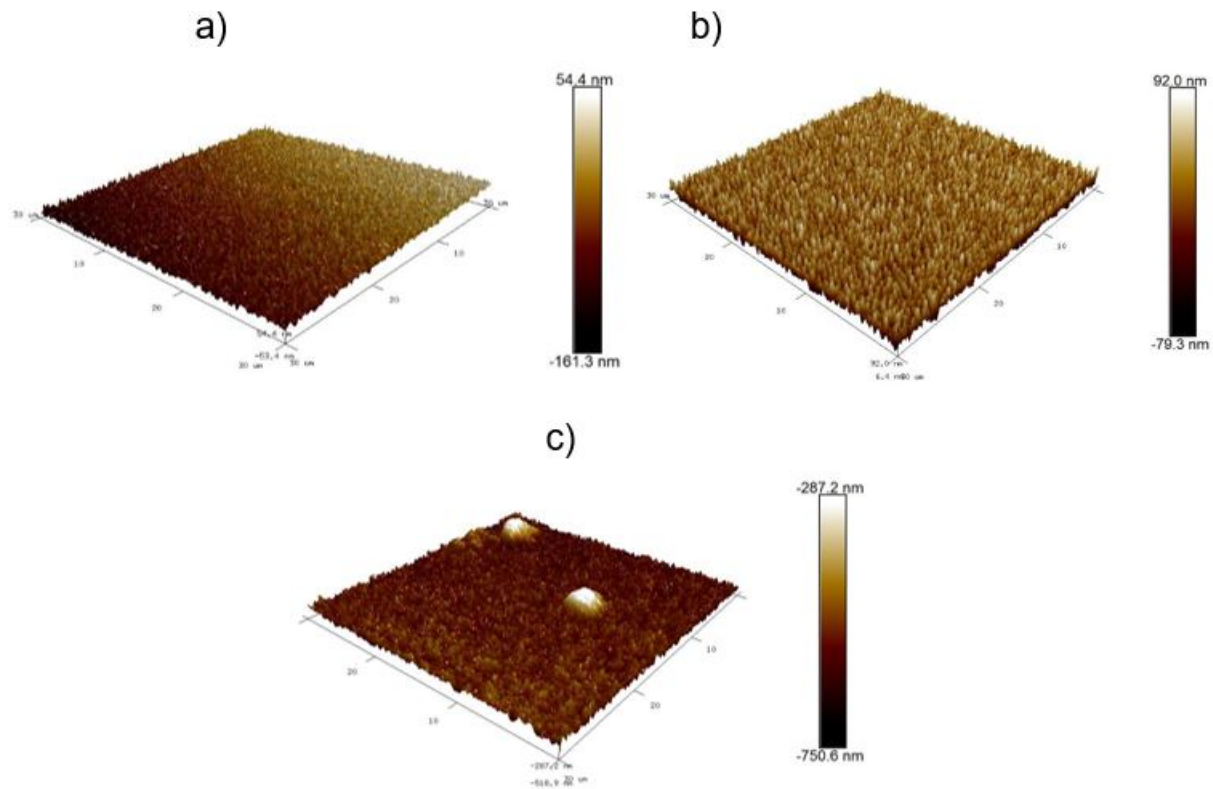


FIGURE 3.13 – Image AFM de la surface de silicium gravé avec une chimie $O_2/SF_6/SiF_4$ à différent débit de SiF_4 : a) sans SiF_4 , b) $SiF_4 = 15$ sccm et c) $SiF_4 = 30$ sccm. et une tension de bias de 20 V.

SiF_4 . La rugosité RMS est de 16,1 nm en l'absence de SiF_4 , 26,5 nm pour un débit de 15 sccm et 53,3 nm pour un débit plus élevé de 30 sccm. Ces résultats confirment les tendances observées par réflectance et par MEB : sans SiF_4 , la surface reste peu rugueuse avec de faibles microstructures pyramidales, tandis qu'un ajout progressif de SiF_4 accroît significativement la rugosité, en lien direct avec la densification et l'augmentation de la profondeur des nanocônes. Cette plus forte rugosité traduit le rôle clé de la couche de passivation SiOF, qui favorise le mécanisme de nano-masquage et l'émergence de nanostructures de type cône, plus denses et mieux définies lorsque le débit de SiF_4 atteint 30 sccm. Par conséquent, l'étude du procédé avec une injection continue de SiF_4 montre que ce gaz seul peut déclencher la surpassivation et générer des nanostructures régulières. Cependant, cette configuration révèle également des limitations intrinsèques en termes de profondeur gravée et de rapport d'aspect. Cette démonstration pose donc les bases scientifiques justifiant pourquoi seule une approche alternée peut atteindre les objectifs visés pour la microstructuration du silicium.

La section suivante explorera précisément cette stratégie en profondeur : l'analyse approfondie du procédé STiGer alterné, combinant des étapes de gravure SF_6/O_2 avec des phases de passivation SiF_4/O_2 séquentielles et contrôlées. Cette investigation vise à obtenir des micro-nanostructures avec un rapport d'aspect élevé et une morphologie robuste, objectifs inaccessibles avec SiF_4 seul en apport continu.

3.2 Effet d'un plasma SiF_4/O_2 sur la formation des microstructures de silicium noir

Dans des conditions inférieures au seuil de formation de silicium noir (BSi) par plasma SF_6/O_2 à température cryogénique, l'ajout SiF_4 dans le plasma SF_6/O_2 révèle ses limites comme cité précédemment. Pour surmonter ces limitations, nous mettons en œuvre le procédé STiGer (Gravure et Passivation Séquentielles), une approche radicalement différente basée sur l'alternance temporelle des étapes critiques. Le cycling STiGer découple physiquement ces deux phases : dans l'étape de gravure, le plasma SF_6/O_2 seul grave le silicium avec une légère passivation, tandis que dans l'étape de passivation, le plasma SiF_4/O_2 seul dépose une couche contrôlée de SiO_xF_y . Ces deux étapes sont alors répétées en alternance rapide entre elles de façon à augmenter le rapport d'aspect [171].

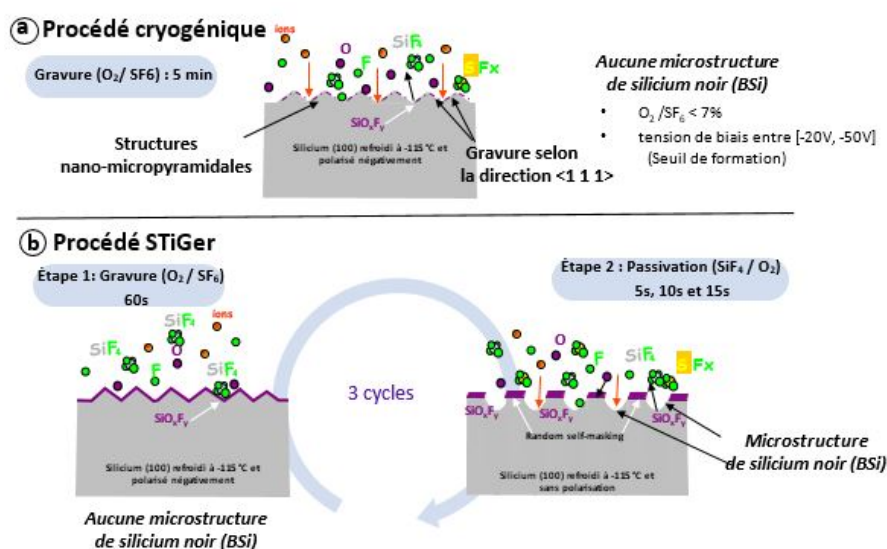


FIGURE 3.14 – Schéma du procédé STiGer en régime de surpassivation (O_2 : 50 sccm débit élevé à l'étape de passivation) pour la formation de silicium noir nanostructuré (BSi).

Pour analyser l'efficacité de ce procédé STiGer alterné dans la formation de silicium noir (BSi) micro-nanostructuré nous avons employé un procédé STiGer en régime de surpassivation, illustré en figure 3.14. Ce procédé repose sur la répétition de plusieurs

cycles de gravure SF_6/O_2 et de passivation SiF_4/O_2 , accompagnés d'une caractérisation systématique de la morphologie de la surface après trois nombres de cycles, afin d'observer comment chaque cycle contribue à la formation et à la croissance des nanostructures.

Pour étudier l'impact de la surpassivation sur la morphologie de surface, une série d'expériences a été réalisée (voir la figure 3.15) pour étudier l'impact du rapport SiF_4/O_2 et de la durée de cette étape de passivation lors de l'étape de passivation sur la formation de micro-nanostructures de silicium noir (BSi) au cours de 3 cycles STiGer successifs.

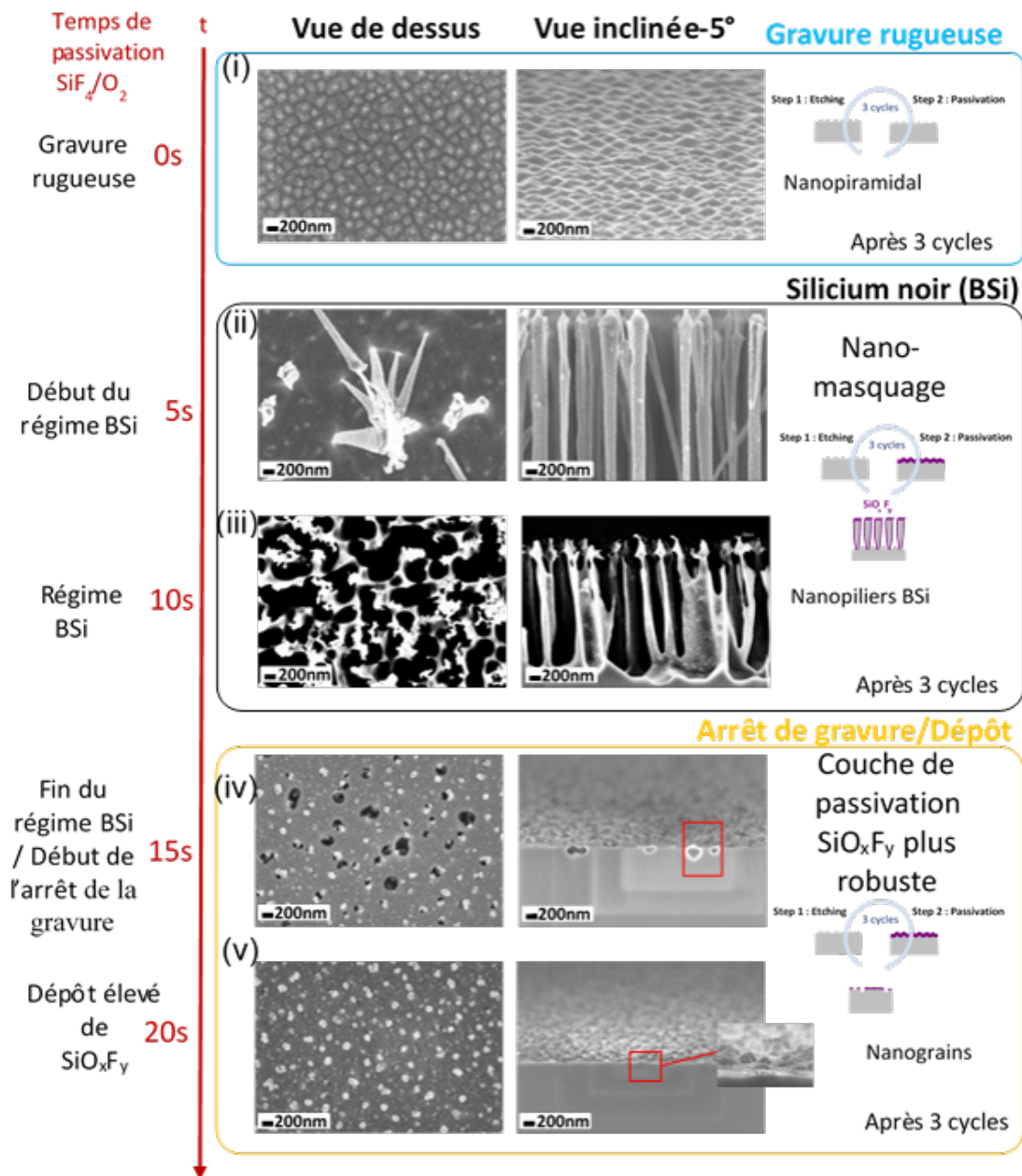


FIGURE 3.15 – Évolution des régimes de gravure et de formation de surface en fonction du temps de passivation SiF_4/O_2 dans le procédé STiGer (3 cycles).

Le rapport SiF_4/O_2 a été ajusté entre 0,2 et 1 et le temps de passivation entre 0 et 20 secondes, tout en maintenant une température cryogénique fixe de -115°C , une puissance RF de 1 000 W et une pression de 2 Pa sans tension d'autopolarisation. Les paramètres de l'étape de gravure O_2/SF_6 ont été maintenus constants tout au long des trois cycles, avec une durée d'une minute, un rapport O_2/SF_6 de 0,6, une puissance RF de 1 000 W, une tension de polarisation de -30 V et une pression de 3 Pa. Chaque séquence composée d'une étape de gravure suivie d'une étape de passivation constitue un cycle, et ce cycle est répété trois fois. Cette étude (voir la figure. 3.15) démontre que l'introduction d'une étape de passivation SiF_4/O_2 en régime de surpassivation permet de contourner le seuil critique de formation de silicium noir (BSi) dans un plasma SF_6/O_2 sous-optimal ($\text{O}_2/\text{SF}_6 = 0,6$ et Bias : -30 V). Trois régimes distincts de gravure et de nanostructuration ont été identifiés en fonction du temps de passivation t :

Le premier régime, comme montré dans la section précédente, l'absence d'étape de passivation au SiF_4/O_2 ($t = 0$ s) entraîne, pour des conditions inférieures au seuil de surpassivation, une gravure rugueuse et peu contrôlée du silicium. La formation de structures nanopyramidales est alors observée sur les images MEB de la figure 3.15 (cas i).

Le second régime, observable pour des temps de passivation courts (5–10 s) et un rapport SiF_4/O_2 de 0,6, correspond à la formation de silicium noir nanostructuré (n-BSi) (Fig 3.15 cas ii et cas iii). Dans cette fenêtre de procédé étroite, la couche de passivation SiO_xF_y agit comme un nanomasque efficace, permettant la gravure anisotrope et produisant des nanopiliers denses bien définis. À $t = 10$ s, ce régime optimal prend fin.

Le troisième régime, débutant à $t = 15$ s, est caractérisé par un dépôt excessif de SiO_xF_y qui bloque progressivement la gravure sur la majeure partie de la surface. Une gravure localisée persiste cependant dans certaines zones où la couche de passivation SiO_xF_y présente une épaisseur réduite et offre une résistance diminuée à la gravure par le plasma SF_6/O_2 , comme l'indiquent les zones marquées (boîtes rouges) sur les images MEB inclinées (Fig 3.15 cas iv). À un temps de passivation de $t = 20$ s, le dépôt de SiO_xF_y était si épais qu'aucune gravure du silicium n'a eu lieu, entraînant la formation d'une couche continue de nanograins de 75 nm d'épaisseur (Fig 3.15 cas v), où l'interface $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{F}_y$ demeure inactive vis-à-vis de la gravure.

En conclusion, ce travail démontre que le procédé STiGer en régime de surpassivation contrôlée permet la fabrication de silicium noir nanostructuré avec un contrôle morpho-

logique précis. L'identification d'une fenêtre de procédé étroite mais accessible (5–10 s à $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0,6$) suggère que des optimisations supplémentaires — notamment l'ajustement du rapport SiF_4/O_2 , la variation du temps de passivation, ou la tension de bias du plasma de gravure pourraient permettre d'élargir cette fenêtre et d'accéder à des architectures de surface encore plus sophistiquées pour des applications en microfluidique.

La figure 3.16.a illustre l'évolution de la hauteur moyenne des nanostructures en fonction du temps de passivation pour trois rapports de débits de gaz SiF_4/O_2 (0,2, 0,6, 1), révélant trois régimes distincts.

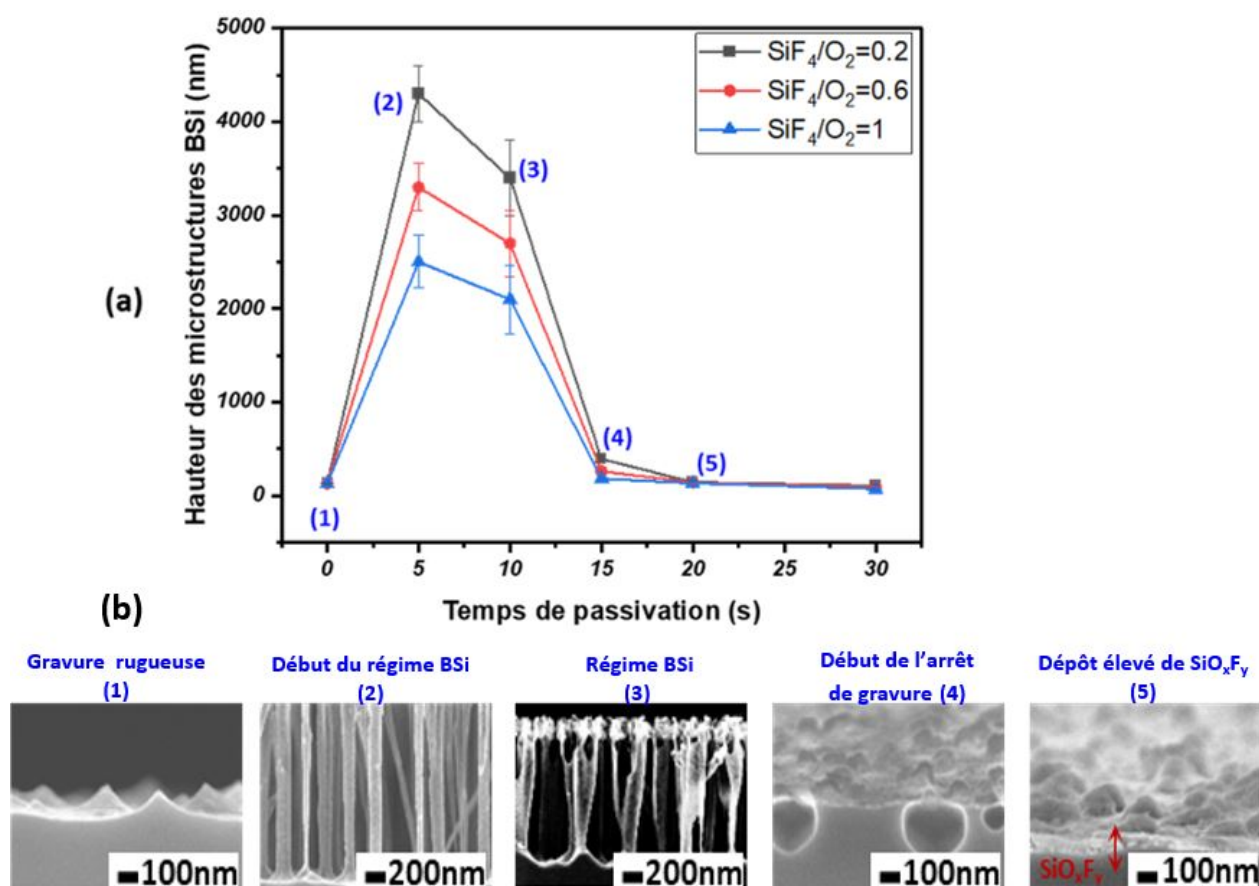


FIGURE 3.16 – a) Impact du rapport de débits de gaz SiF_4/O_2 sur la hauteur et la morphologie des nanostructures au cours du procédé STiGer (3 cycles) et b) Évolution de la morphologie de surface observée par MEB en fonction de la durée de passivation pour un rapport SiF_4/O_2 de 0,2.

Pour de courtes durées ($0 \text{ s} < t < 5 \text{ s}$), le régime de gravure rugueuse (1) domine, caractérisé par une croissance initiale modérée de structures nanopyramidales (voir la figure 3.16.b) de hauteur $\approx 200\text{--}300 \text{ nm}$). Ce comportement reflète les mécanismes élémentaires

du procédé STiGer : au cours de l'étape de gravure SF_6/O_2 , les radicaux fluorés attaquent le silicium de manière anisotrope, tandis que l'étape de passivation SiF_4/O_2 dépose une fine couche de SiO_xF_y . Lors des premiers cycles, cet équilibre entre gravure et passivation reste peu contrôlé, produisant des morphologies de surface rugueuses avec des structures pyramidales peu organisées, donc la passivation est insuffisante pour créer du BSi, mais génère tout de même cette rugosité (qui a déjà été mentionnée précédemment).

La transition vers le régime BSi établi (2–3) à des temps intermédiaires (5–15 s), où le rapport de débits de gaz SiF_4/O_2 dans les trois cas (0,2, 0,6 et 1) favorise une nanostructuration homogène avec des nanopiliers denses. Ces derniers atteignent une hauteur moyenne maximale de $4,4\text{ }\mu\text{m}$ pour un rapport $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0,2$. Cette hauteur de pic résulte d'un équilibre optimal entre le dépôt de la couche de passivation SiO_xF_y (agissant comme un nano-masque) et la gravure. La différence de hauteur des nanostructures observée entre les trois rapports de débits de gaz SiF_4/O_2 s'explique par l'influence de ce paramètre sur la cinétique de formation et de stabilité de la couche SiO_xF_y . Nous émettons l'hypothèse que cette variation provient d'un compromis cinétique entre la densité et la composition de la couche SiO_xF_y et sa résistance à la gravure lors des cycles STiGer successifs : un rapport de débits de gaz élevé ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$) favorise le dépôt d'une couche de passivation SiO_xF_y plus dense et robuste [196], limitant la pénétration des radicaux fluorés et conduisant à une gravure moins anisotrope avec des piliers plus courts ; inversement, un rapport de débits de gaz faible ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0,2$) génère une couche de passivation SiO_xF_y moins épaisse, permettant une érosion localisée par les radicaux F et favorisant une gravure verticale accrue avec des structures plus élancées. Pour des temps supérieurs à 15 s (régime 4–5), une accumulation excessive de SiO_xF_y bloque la gravure sur la majeure partie de la surface, comme en témoigne la forte diminution de la hauteur des nanostructures ($\leq 100\text{ nm}$). Les images MEB (Figure 3.16.b) corroborent cette transition : les nanopyramides (1) évoluent vers des nanopiliers denses (2), suivis d'une surface de nanograins (4–5), où à $t = 20\text{ s}$, le dépôt épais de SiO_xF_y ($\approx 75\text{ nm}$) inhibe complètement la gravure du silicium à l'exception des zones où des défauts ou des ruptures dans le film de passivation permettent une attaque résiduelle localisée du silicium sous-jacent.

Cette étude démontre que l'étape de passivation SiF_4/O_2 , intégrée au procédé STiGer, permet de dépasser le seuil critique de formation de silicium noir (BSi) dans un plasma SF_6/O_2 sous-optimal, facilitant ainsi la croissance contrôlée de nanostructures de BSi dans

des conditions optimisées. En modulant le rapport SiF_4/O_2 et le temps de passivation, la transition entre la gravure, la formation de BSi et le dépôt de SiO_xF_y peut être contrôlée avec précision, produisant diverses microstructures (structures nanopyramidales, nanopiliers denses, surfaces de nanograins). Les conditions optimales ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0,2$, 5–10 s) correspondent à un équilibre où la couche SiO_xF_y agit comme un nano-masque efficace, permettant une nanostructuration verticale contrôlée. À l'inverse, une passivation excessive (> 15 s) déplace le système vers un régime de dépôt dominant, ce qui limite la gravure tout en ouvrant des perspectives pour des applications nécessitant des films nanoporeux. Ces résultats confirment l'hypothèse initiale : l'introduction contrôlée d'une étape de passivation SiF_4/O_2 permet la formation de structures de silicium noir (BSi), élargissant ainsi la gamme des morphologies de BSi réalisables. Il s'agit d'un facteur critique pour l'ingénierie de surface destinée aux applications microfluidiques en géosciences, où la morphologie de surface est un paramètre clé.

3.3 Effet de la tension d'autopolarisation et du rapport de débits SiF_4/O_2 sur la morphologie du BSi

S'appuyant sur les résultats de la section précédente, où nous avons identifié les conditions de formation de BSi par le procédé STiGer, cette étude vise à déterminer l'influence synergique du rapport SiF_4/O_2 et de la tension de polarisation sur la morphologie et la hauteur des microstructures de BSi. Ces paramètres sont essentiels pour adapter les propriétés de mouillage et la fonctionnalité des surfaces destinées aux applications microfluidiques en géosciences. À cette fin, une série d'expériences a été menée sur le procédé STiGer. Lors de l'étape de gravure, les paramètres du procédé ont été maintenus constants : rapport $\text{O}_2/\text{SF}_6 = 0,6$ (inférieur au seuil critique), puissance de la source = 1 000 W, température du substrat = -115°C , pression dans la chambre = 3 Pa et durée du cycle de gravure = 1 minute. Pour l'étape de passivation, une condition sans polarisation a été appliquée, avec une durée de cycle de 10 secondes et une puissance de la source de 1 000 W, conformément aux conditions optimales identifiées précédemment (voir section précédente). Le nombre total de cycles a été limité à trois, correspondant à une durée totale de traitement par plasma de 3 minutes et 20 secondes.

La figure 3.17 présente une analyse comparative de la morphologie de surface du silicium noir en fonction du rapport de débits SiF_4/O_2 et de la tension d'autopolarisation.

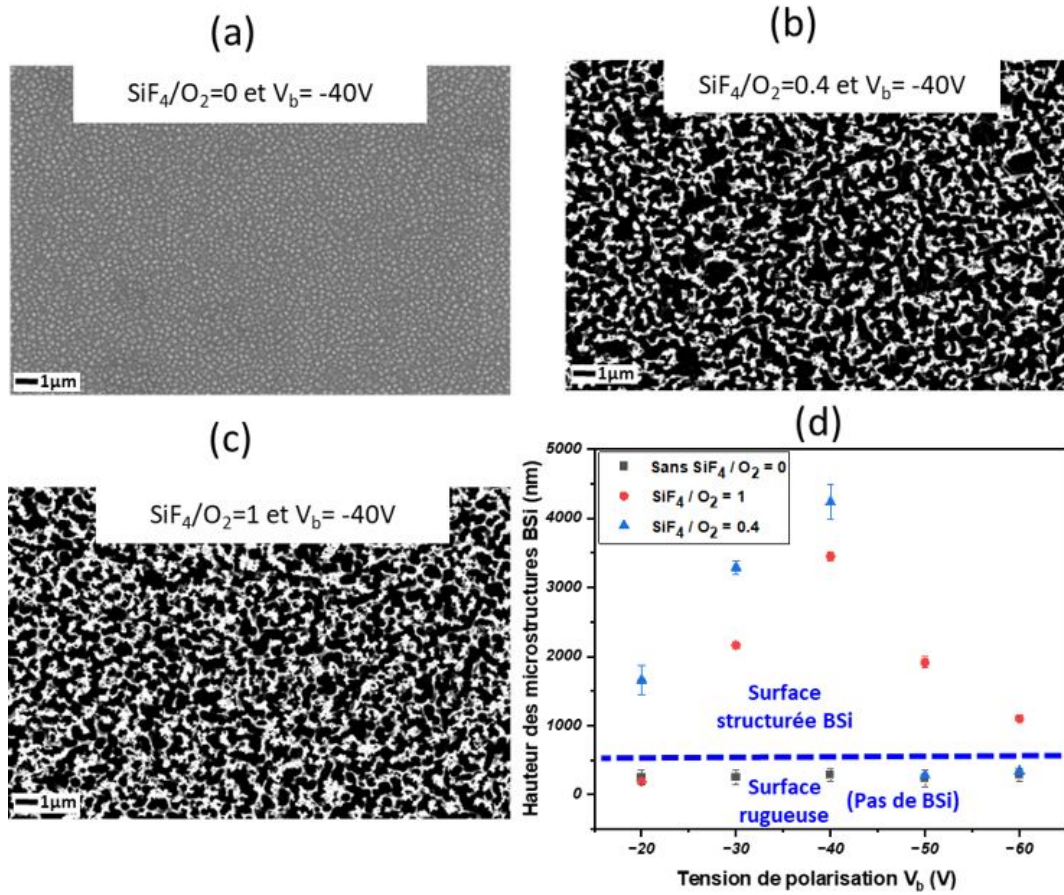


FIGURE 3.17 – Influence synergique du rapport de débits SiF_4/O_2 et de la tension d'autopolarisation sur la morphologie et la hauteur des nanostructures de silicium noir : (a) ($\text{SiF}_4/\text{O}_2=0$), (b) ($\text{SiF}_4/\text{O}_2=0.4$), (c) ($\text{SiF}_4/\text{O}_2=1$). (d) Hauteur moyenne des microstructures de surface en fonction de la tension d'autopolarisation appliquée pendant l'étape de gravure pour différents rapports SiF_4/O_2 .

Les images MEB en (a), (b) et (c) affichent la morphologie de surface obtenue sous une tension d'autopolarisation (V_b) fixe de -40 V appliquée uniquement pendant l'étape de gravure pour trois rapports de débits SiF_4/O_2 différents. Tous les traitements sont réalisés selon le procédé STiGer avec les paramètres de gravure et de passivation décrits précédemment. La figure 3.17 met en évidence l'influence du rapport SiF_4/O_2 et de la tension d'autopolarisation appliquée pendant l'étape de gravure sur la morphologie et la hauteur des microstructures de silicium noir (BSi). Ces observations complètent les résultats de la section précédente, où l'effet du temps de passivation SiF_4/O_2 avait déjà démontré l'importance du rapport de débits de gaz pour contrôler la formation et la stabilité de la couche de passivation SiO_xF_y . En l'absence de passivation ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0$, Fig. 3.17.a), la surface présente une rugosité nanopyramidale, sans toutefois conduire à la

formation de microstructures caractéristiques du silicium noir. En revanche, un rapport SiF_4/O_2 de 0,4 (figure 3.17.b) permet d'obtenir une passivation partielle, conduisant à la formation de microstructures de silicium noir de densité modérée.

Ceci s'explique par le fait que, dans ces conditions, la couche de passivation SiO_xF_y est moins robuste et moins stable que pour un rapport $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$. Cette couche moins dense offre une résistance réduite au bombardement ionique et à l'attaque par les radicaux fluorés ($\text{F} \cdot$) lors de l'étape de gravure, ce qui limite la formation d'un nano-masque efficace. En revanche, un rapport SiF_4/O_2 de 1 (Fig. 3.17.c) induit une passivation plus robuste, produisant une couche SiO_xF_y plus épaisse et/ou plus dense, agissant comme un nano-masque efficace pour la gravure anisotrope, produisant des nanostructures denses et régulières (≈ 5000 nm de hauteur). La courbe de la figure 3.17.d complète ces observations en révélant l'interaction entre le rapport de débits SiF_4/O_2 et la tension d'autopolarisation. Pour $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$, la hauteur des structures augmente avec la tension d'autopolarisation (en valeur absolue) jusqu'à un maximum à -40 V, puis diminue pour des polarisations plus négatives (jusqu'à -60 V). Cette tendance reflète deux mécanismes antagonistes : (i) une augmentation de la tension d'autopolarisation accroît l'énergie des ions bombardant la surface, ce qui améliore la gravure verticale et l'élimination contrôlée de la couche de passivation, favorisant ainsi une nanostructuration anisotrope ; (ii) cependant, une tension excessive peut endommager ou déstabiliser la couche de passivation SiO_xF_y , réduisant son efficacité en tant que nano-masque et conduisant à une gravure latérale indésirable. Pour $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0,4$, la hauteur des structures reste plus importante (≈ 3500 nm maximum) même à des polarisations optimales (-30 V à -40 V). Ces résultats montrent le rôle crucial de SiF_4 dans la croissance de la couche de passivation SiO_xF_y et, par conséquent, la formation de microstructures de silicium noir. Cette observation corrobore les travaux antérieurs [108, 109, 111], montrant que les produits de gravure du silicium (notamment les espèces SiF_x) sont essentiels à la formation de couches d'oxyfluorure SiO_xF_y stables et efficaces en plasmas SF_6/O_2 cryogéniques. De plus, l'effet bénéfique d'une tension d'autopolarisation modérée sur la formation de BSi est cohérent avec les mécanismes rapportés pour les plasmas SF_6/O_2 conventionnels, où un équilibre entre gravure et passivation est requis pour produire des nanostructures contrôlées.

Cette étude démontre que le contrôle simultané du rapport SiF_4/O_2 et de la tension de polarisation lors de l'étape de gravure permet de contrôler la morphologie du BSi.

Des conditions optimales ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$, tension de polarisation = -40 V) produisent des nanostructures denses et hautes, essentielles à la modulation de la mouillabilité de surface dans les applications microfluidiques en géosciences. Ces avancées valident le potentiel du procédé STiGer pour produire des surfaces BSi adaptables. Cependant, comme indiqué dans la section suivante, une évaluation des propriétés de mouillabilité est nécessaire pour vérifier si le caractère hydrophobe de ces surfaces surpasse celui du BSi produit par procédé cryogénique standard.

3.4 Comparaison de la mouillabilité et de la morphologie de la surface des micro-nanostructures de silicium : STiGer vs Cryogravure standard

3.4.1 Caractérisation de la mouillabilité de surface

Pour évaluer l'effet de la morphologie de surface et de la composition chimique sur les propriétés de mouillabilité, nous avons mesuré l'angle de contact statique sur quatre surfaces de silicium traitées selon différents protocoles expérimentaux : (i) silicium cristallin vierge avec sa couche d'oxyde natif, (ii) silicium gravé sans étape de passivation SiF_4/O_2 , (iii) silicium traité par le procédé STiGer optimisé ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0,6$, 5–10 s), et (iv) silicium noir obtenu par cryogravure standard. Les résultats sont synthétisés à la Figure 3.18, qui montre la morphologie de surface (images MEB) et les angles de contact mesurés pour chacune de ces conditions.

L'angle de contact intrinsèque sur une surface lisse de silicium cristallin vierge avec sa couche d'oxyde de silicium natif était de 58° , comme illustré dans la Figure 3.18.m. L'échantillon gravé en utilisant des paramètres similaires à ceux décrits dans la section précédente, présente des structures nanopyramidales (NPS) d'une profondeur moyenne de 137,6 nm et d'une largeur de 180 nm. Cette surface présente également une hydrophilie élevée (angle de contact égal à 25°), comme illustré dans la Figure 3.18.e. Le comportement de mouillabilité des échantillons présentant des structures nanopyramidales de surface (Figure 3.18.e) contraste avec les études précédentes rapportant des propriétés hydrophobes pour les structures nanopyramidales intégrées avec des nanofils [172]. Cet écart provient probablement de différences structurales fondamentales : les structures nanopyramidales hydrophobes rapportées dans la littérature présentent généralement une morphologie hiérarchique, où des nanofils ou des nanostructures secondaires décorent

les nanopyramides primaires[172]. Cette architecture multi-échelle amplifie la rugosité de surface et favorise le piégeage d'air, deux facteurs essentiels pour l'émergence de propriétés hydrophobes. En contraste, nos surfaces nanopyramidales présentent une morphologie simplifiée sans nanostructures hiérarchiques secondaires, conduisant à une rugosité réduite. Outre la morphologie, le régime de mouillage dominant diffère probablement entre

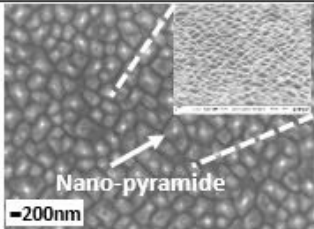
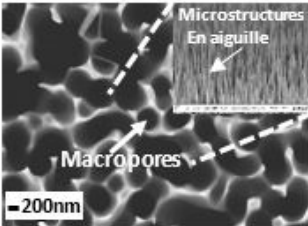
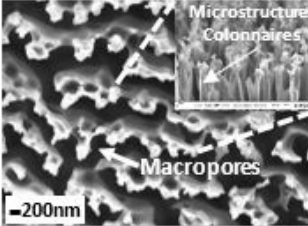
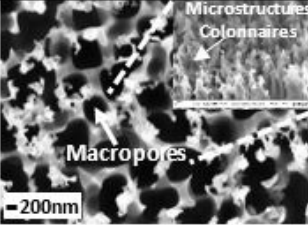
	morphologie de surface MEB	Angle de contact $\theta_E(^{\circ})$
surface de Si	Surface lisse avec oxyde natif	$\theta_E = 58^{\circ} \pm 2.2$  (m)
Surface préparée par cryo-gravure en dessous du seuil ($O_2/SF_6 < 7\%$)	 Nano-pyramide 200nm (a)	$\theta_E = 25^{\circ} \pm 3.5$  (e)
Surface préparée par cryo-gravure au-dessus du seuil ($O_2/SF_6 > 7\%$)	 Microstructures En aiguille Macropores 200nm (b)	$\theta_E = 92^{\circ} \pm 3.2$  (f)
Surface préparée par le procédé STiGer ($SiF_4/O_2 = 0,4$)	 Microstructures Colonnaires Macropores 200nm (c)	$\theta_E = 115^{\circ} \pm 4$  (g)
Surface préparée par le procédé STiGer $SiF_4/O_2 = 1$	 Microstructures Colonnaires Macropores 200nm (d)	$\theta_E = 138^{\circ} \pm 6$  (h)

FIGURE 3.18 – Structuration de surfaces de silicium par cryogravure plasma O_2 / SF_6 et STiGer : caractérisation morphologique et propriétés de mouillabilité.

ces systèmes. Les structures nanopyramidales densément texturées avec nanofils favo-

risent un état de mouillage métastable de Cassie-Baxter (où l'eau s'appuie sur les aspérités de surface avec piégeage d'air aux interfaces), amplifiant l'hydrophobicité.

À l'inverse, nos surfaces avec nanopyramides plus lisses favorisent probablement un régime de mouillage de type Wenzel (où le liquide pénètre complètement les aspérités de surface), ce qui, en l'absence de nano-textures supplémentaires, conduit à une hydrophilie. De plus, le comportement hydrophobe observé dans des études antérieures utilisant le procédé de gravure chimique KOH/IPA (hydroxyde de potassium/alcool isopropylique) pourrait également résulter de modifications chimiques de surface induites par ce solvant. Le traitement KOH/IPA peut modifier la composition chimique de la couche d'oxyde superficiel et potentiellement laisser des résidus carbonés ou des groupes hydrocarbonés, altérant ainsi la chimie de surface et influençant les propriétés de mouillabilité indépendamment de la topographie.

Au cours du procédé STiGer, des microstructures colonnaires se forment lors du phénomène de micromasquage, causé par la pulvérisation localisée de la couche de passivation SiO_xF_y sous les effets combinés du bombardement ionique et de la gravure chimique par les radicaux F^* . Il en résulte une densité élevée de microstructures (Figures 3.18.b-c), ce qui augmente la rugosité de surface à l'échelle submicronique et améliore l'hydrophobie (angle de contact statique $> 90^\circ$). De plus, la densité et la morphologie des microstructures peuvent être optimisées en augmentant le rapport SiF_4/O_2 de 0,6 à 1,0 lors de l'étape de passivation et en ajustant la tension d'autopolarisation de -30 V lors de l'étape de gravure (Figure 3.17), améliorant significativement l'effet hydrophobe, l'angle de contact passant de 115° à 138° (Figures 3.18.g et 3.18.h). Avec ces paramètres optimisés (rapport $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$ et polarisation -30 V), après une alternance d'étapes de gravure SF_6/O_2 et de passivation, des microstructures colonnaires plus denses se forment. La surface présente une porosité notable, bien que les pores soient isolés, serrés et moins interconnectés, avec des ouvertures généralement plus petites.

En revanche, la surface produite avec un rapport SiF_4/O_2 de 0,4 est plus rugueuse et plus poreuse, présentant de larges pores interconnectés, des microstructures colonnaires espacées et des vides plus profonds, créant des volumes de vides internes plus importants (Figures 3.18.c et 3.18.d). Ces différences morphologiques influencent directement les interactions goutte d'eau-surface, soit en repoussant, soit en piégeant la goutte d'eau. De plus, les microstructures de silicium noir produites par le procédé STiGer diffèrent

de celles obtenues par gravure cryogénique standard, qui présentent des morphologies en forme d'aiguilles (Figure 3.18.f). L'angle de contact mesuré sur ces dernières (92°) indique une hydrophobicité limitée par rapport aux surfaces gravées par STiGer. Pour élucider l'origine de cette différence, une analyse comparative des structures obtenues par chacun des deux procédés a été réalisée. Les surfaces de silicium noir préparées par le procédé STiGer optimisé présentent un caractère significativement plus hydrophobe (angle de contact 138°) que les surfaces obtenues par cryogravure standard (angle de contact 92°). Cette supériorité résulte de différences fondamentales dans l'architecture morphologique des deux approches.

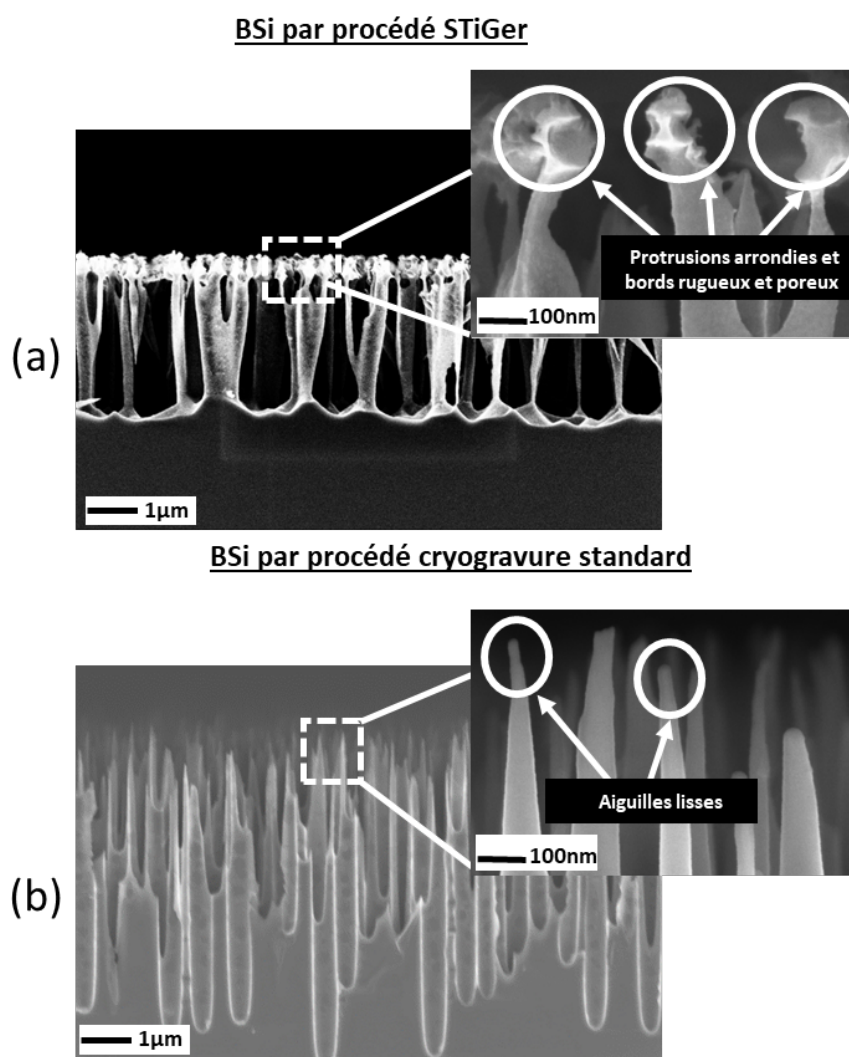


FIGURE 3.19 – Images MEB (vue en coupe transversale) de la morphologie de surface du silicium noir obtenu par les deux procédés : (a) STiGer (cas $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$) et (b) Cryogravure standard.

Dans le procédé STiGer, la microstructure colonnaire à forte rugosité et à porosité multi-échelle crée une hiérarchie de motifs micro-nano-structurés. Les protubérances résultantes présentent des sommets arrondis et des bords rugueux et poreux (Fig. 3.19.a), ce qui optimise le piégeage de l'air et réduit la fraction de contact solide-liquide, augmentant ainsi significativement l'angle de contact avec l'eau. Une étude précédente a montré que les protubérances macroporeuses jouent un rôle clé dans la capacité des surfaces à repousser efficacement l'eau [173] .

En contraste, le procédé de cryogravure standard génère des structures en aiguilles lisses et régulières (Fig 3.19.b) présentant une morphologie moins hiérarchisée. L'absence de nanostructures secondaires et de porosité multi-échelle à la surface des aiguilles limite le piégeage d'air. De plus, la surface des aiguilles lisses présente une fraction de contact solide-liquide plus élevée, ce qui résulte en un caractère hydrophobe limité (92°). Cette morphologie régulière et lisse ne favorise pas suffisamment l'établissement d'un régime de mouillage de type Cassie-Baxter, restant plutôt dans un régime de Wenzel modéré avec une mouillabilité partiellement améliorée.

En revanche, les microstructures colonnaires illustrées dans les figures 3.20.a-b, préparées par les procédés STiGer (formées par une alternance d'étapes de gravure et de passivation), suivent le modèle de Cassie-Baxter. Ce modèle décrit comment la micro-

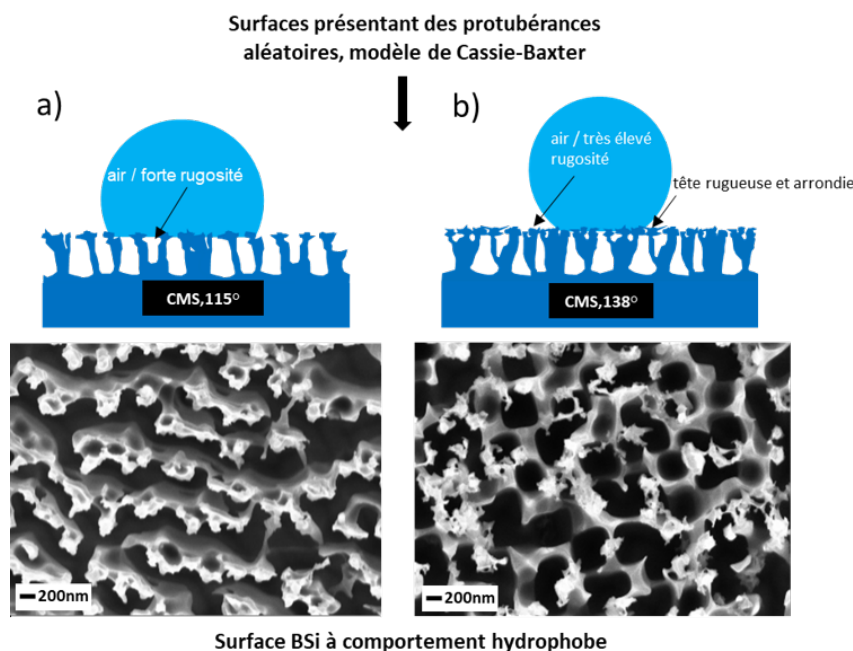


FIGURE 3.20 – Images MEB et représentations schématiques de microstructures colonnaires gravées par le procédé STiGer, a) cas $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0,4$, et b) cas $\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$.

et la nanostructuration peuvent modifier la mouillabilité de la surface, permettant ainsi d'obtenir un état hydrophobe sans dopants ni revêtements chimiques [59, 174]. Selon ce modèle :

$$\cos \theta_c = f_c \cdot \cos \theta - f_p \quad (3.2)$$

où θ_c est l'angle de contact apparent sur la surface rugueuse/poreuse, f_c est la fraction de surface de contact solide-liquide, $f_p = f_c - 1$ est la fraction air-liquide et θ est l'angle de contact intrinsèque sur une surface lisse (angle de contact de Young)[175, 176].

Dans les figures 3.20.a–b, la surface de contact effective est considérablement réduite en raison : (1) d'une rugosité de surface élevée induite par des microstructures colonnaires denses et compactes et des protubérances arrondies ; et (2) de l'emprisonnement d'air dans les extrémités arrondies des protubérances et les bords rugueux et poreux (Fig. 3.19.a et Fig. 3.20). Ces effets combinés améliorent l'angle de contact solide-liquide, améliorant ainsi considérablement le comportement hydrophobe de la surface du silicium noir. Les surfaces traitées par procédé STiGer présentent des microstructures de dimensions variées, allant de colonnes d'une hauteur moyenne de $2,35 \mu\text{m}$ ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 1$) à $3,5 \mu\text{m}$ ($\text{SiF}_4/\text{O}_2 = 0,4$). Ces structures se caractérisent par une rugosité accrue, une densité de microstructure élevée et des sommets rugueux et arrondis après gravure plasma. Cette morphologie maximise l'hydrophobicité tout en minimisant la surface de contact solide-liquide.

Les paramètres structuraux correspondant à ce modèle théorique de l'angle de contact ont été extraits des résultats de caractérisation MEB. Selon la théorie de Cassie-Baxter, l'angle de contact θ_c sur les surfaces microstructurales peut être calculé à partir de l'équation (1). L'angle de contact de Young était de 58° , tel qu'obtenu à partir de la mesure avec une surface de silicium vierge (voir figure 3.18.m).

Pour quantifier les paramètres f_c (fraction de surface solide-liquide) et f_p (fraction air-liquide) intervenant dans le modèle de Cassie-Baxter, une analyse d'images MEB a été réalisée. Le logiciel ImageJ 1.54g a été utilisé pour traiter les images MEB de la figure 3.20. Une méthode de seuillage global (binaire) a été appliquée pour distinguer les régions saillantes (structures colonnaires en contact avec l'eau) et les espaces vides (pores et cavités piégeant l'air), comme illustré schématiquement à la Figure 3.21. Spécifiquement, les pixels sombres de l'image, correspondant aux protubérances structurales, ont été sélectionnés par seuillage automatique. Le rapport entre la surface occupée par ces

structures saillantes (pixels seuillés) et la surface totale de l'image a été calculé, donnant ainsi la fraction de surface de contact solide-liquide (f_c). La fraction d'air-liquide (f_p) a été déduite par complémentarité ($f_p = 1 - f_c$).

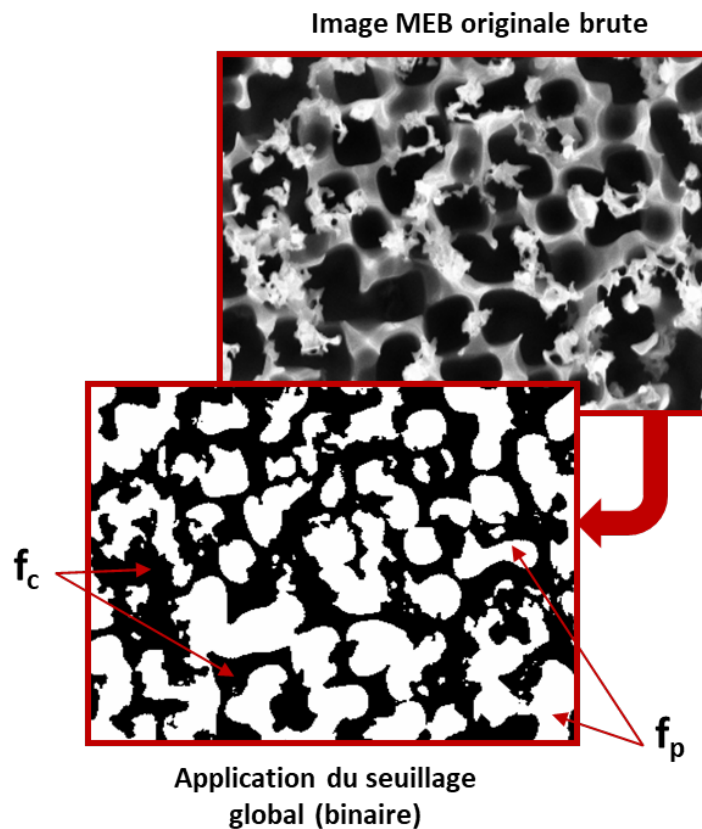


FIGURE 3.21 – Schéma du traitement d'image pour l'extraction des paramètres de Cassie-Baxter.

Le tableau 3.13 présente les paramètres caractéristiques microstructuraux des surfaces préparées par le procédé STiGer avec deux rapports de gaz (SiF_4/O_2), ainsi que les angles de contact correspondant à l'angle théorique du modèle Cassie-Baxter θ_c et aux mesures expérimentales θ_E .

TABEAU 3.13 – Paramètres de surface en fonction du rapport de mélange gazeux

Rapport de mélange (SiF_4/O_2)	0.4	1
f_c	0.418	0.451
f_p	0.581	0.548
θ_c	111.1°	107.9°
θ_E	115°	135°

La valeur théorique de l'angle de contact Cassie Baxter θ_c (111,1°) est très proche de

la valeur expérimentale θ_E (115°) pour un rapport SiF_4/O_2 de 0,4. Cependant, alors que l'angle de contact expérimental augmente à 135° pour un rapport gazeux de 1, la valeur théorique reste à $107,9^\circ$.

Cette différence peut s'expliquer par des structures hiérarchiques à haute densité (de forme arrondie) mesurant environ 100 nm (voir figure 3.19.a), que nous n'avons probablement pas pu quantifier avec précision par la méthode de seuillage dans la fraction de surface de contact solide-liquide f_c . En effet, les nanostructures secondaires de cette dimension (voir la figure 3.19.a) sont souvent au-dessous ou à la limite de résolution de l'extraction par seuillage sur images MEB conventionnelles, ce qui conduit à une sous-estimation de f_c (fraction de surface solide-liquide) et, par conséquent, à une sous-estimation de l'angle de contact théorique.

D'une part, cette observation souligne une limitation méthodologique : le calcul de f_c par analyse d'images MEB sous-estime la contribution réelle des surfaces solides en contact, notamment en raison de l'impossibilité de résoudre précisément les nanostructures secondaires de très petite taille. D'autre part, ce résultat démontre que f_c seul n'explique pas la totalité de l'augmentation de l'angle de contact statique observée expérimentalement. Selon l'analyse des mesures expérimentales de la dernière section, l'angle de contact était co-influencé par la forte rugosité multi-échelle des structures de silicium noir et des nanostructures à protrusions arrondies créées à l'aide du procédé STiGer (voir la figure 3.19.a). La rugosité de surface, caractérisée par le facteur de rugosité f_c dans l'équation de Cassie-Baxter, joue également un rôle déterminant : une augmentation de f_c amplifie l'effet hydrophobe en augmentant le cosinus du terme ($f_c \cos \theta$), ce qui élève considérablement l'angle de contact théorique θ_c . Cependant, le paramètre f_c est difficile à extraire précisément expérimentalement par seuillage d'images MEB, car il dépend de la hauteur, de l'espacement et de la géométrie des micro- et nanostructures, y compris des nanostructures arrondies de ≈ 100 nm qui échappent à la quantification directe. En conséquence, l'angle de contact théorique, calculé à l'aide de valeurs de f_c , est sous-estimé. Néanmoins, ce point met en évidence le rôle critique des structures hiérarchiques multi-échelles dans l'amélioration de l'hydrophobicité : seules les surfaces combinant une forte densité de microstructures primaires et une nanostructuration secondaire fine parviennent à atteindre des angles de contact aussi élevés.

3.4.2 Composition chimique MEB et EDS

Des tests supplémentaires ont été réalisés pour compléter l'explication du mécanisme par lequel les propriétés de mouillabilité des surfaces traitées par STiGer dans cette étude sont plus hydrophobes que celles de la surface traitée par cryogravure. La composition chimique élémentaire des échantillons de silicium a été analysée par cartographie EDX au microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX (EDX, Bruker Quantax). La figure 3.22.a montre la composition chimique élémentaire en profondeur de la surface des structures nanopyramidales obtenues après l'étape de gravure seule. Il apparaît que les échantillons gravés par plasma O_2/SF_6 avec un rapport $O_2/SF_6 < 7\%$ (O_2 : 12 sccm et SF_6 : 200 sccm), une puissance RF de 1 000 W, une tension d'autopolarisation de -30 V et une pression de 3 Pa ne présentent aucun signe d'oxydation significative.

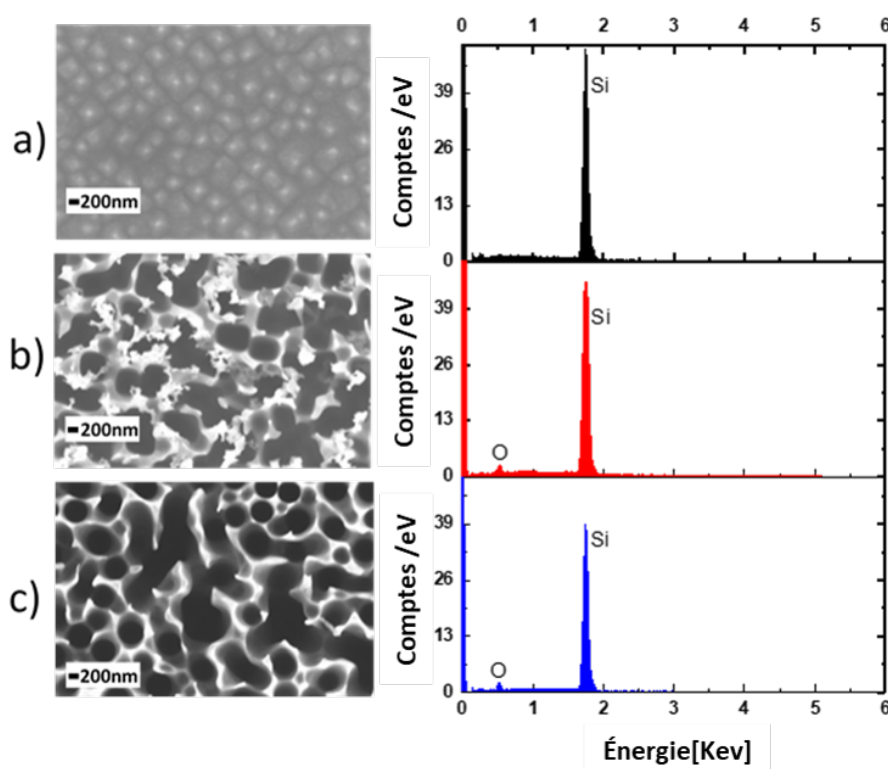


FIGURE 3.22 – EDS de surfaces microstructurées : a) Microstructures pyramidales, b) microstructures colonnaires préparées par le procédé STiGer ($SiF_4/O_2 = 1$ cas), et c) Microstructures en aiguilles préparées par le procédé de cryogravure standard.

L'analyse EDS (voir la figure 3.22) montre une teneur en oxygène à l'état de traces aux côtés du silicium, avec des spectres similaires pour les surfaces préparées par procédés

STiGer et cryogénique standard (voir les figures 3.22.b–c). Il est important de noter que l’EDS sonde une profondeur d’interaction dépendante de l’énergie des électrons et de la densité de l’échantillon (la « poire d’interaction »), typiquement de 1 à 2 μm pour le silicium. Par conséquent, cette analyse reflète la composition chimique non seulement de l’extrême surface, mais également des couches sous-jacentes, ce qui peut inclure du silicium massif partiellement oxydé. Cependant, la formation d’une fine couche d’oxyde de silicium après analyse EDS, due à l’exposition à l’air ambiant, ne peut être exclue. Cette oxydation pourrait contribuer à une réduction prononcée de l’énergie libre de surface [176].

Le procédé STiGer génère des surfaces aux propriétés superhydrophobes supérieures à celles du silicium noir obtenu par cryogravure standard. Dans cette étude, ainsi que dans des travaux précédemment rapportés dans la littérature, toutes les surfaces de silicium noir préparées par gravure plasma O_2/SF_6 seule sans revêtement présentaient un comportement hydrophobe limité [63, 164, 177].

L’analyse EDS ne révèle aucune différence significative dans la composition chimique des surfaces de silicium noir préparées par STiGer et les procédés de cryogravure standard. Cependant, les structures colonnaires distinctes à têtes arrondies et à porosité multi-échelle formées par la méthode STiGer entraînent une hydrophobicité nettement améliorée par rapport aux caractéristiques plus lisses et aciculaires produites par cryogravure. Cela démontre que la morphologie de la surface, plutôt que sa composition chimique, est le facteur dominant régissant l’amélioration de la mouillabilité vers l’hydrophobicité. Toutefois, cette hypothèse devra être confirmée par des analyses de surface plus sensibles, telles que la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS), qui permettraient de comparer précisément la composition chimique et l’état des liaisons dans les premières couches atomiques des surfaces étudiées.

Plus précisément, il existe deux niveaux hiérarchiques de rugosité qui gouvernent conjointement l’hydrophobicité observée : (i) la rugosité primaire due aux grandes structures colonnaires du BSi (hauteur 2–3 μm), qui crée une hydrophobicité modérée, telle que celle observée dans les surfaces préparées par des procédés de gravure cryogénique standard (voir la figure 3.18.f avec un angle de contact de 92°) ; (ii) la rugosité secondaire ajoutée par les nanostructures hiérarchiques aux pics arrondis de moins de 100 nm, exclusives aux surfaces préparées par le procédé STiGer, qui amplifient significativement le comportement hydrophobe. La synergie de ces deux niveaux de rugosité, associant des

structures primaires de grande dimension à des nanostructures secondaires fines entraîne la superhydrophobicité observée, avec des angles de contact atteignant 135–138° (voir les figures 3.18.g–h), démontrant que la combinaison de la densité microstructurale et de la hiérarchie morphologique multi-échelle est essentielle pour maximiser l’hydrophobicité.

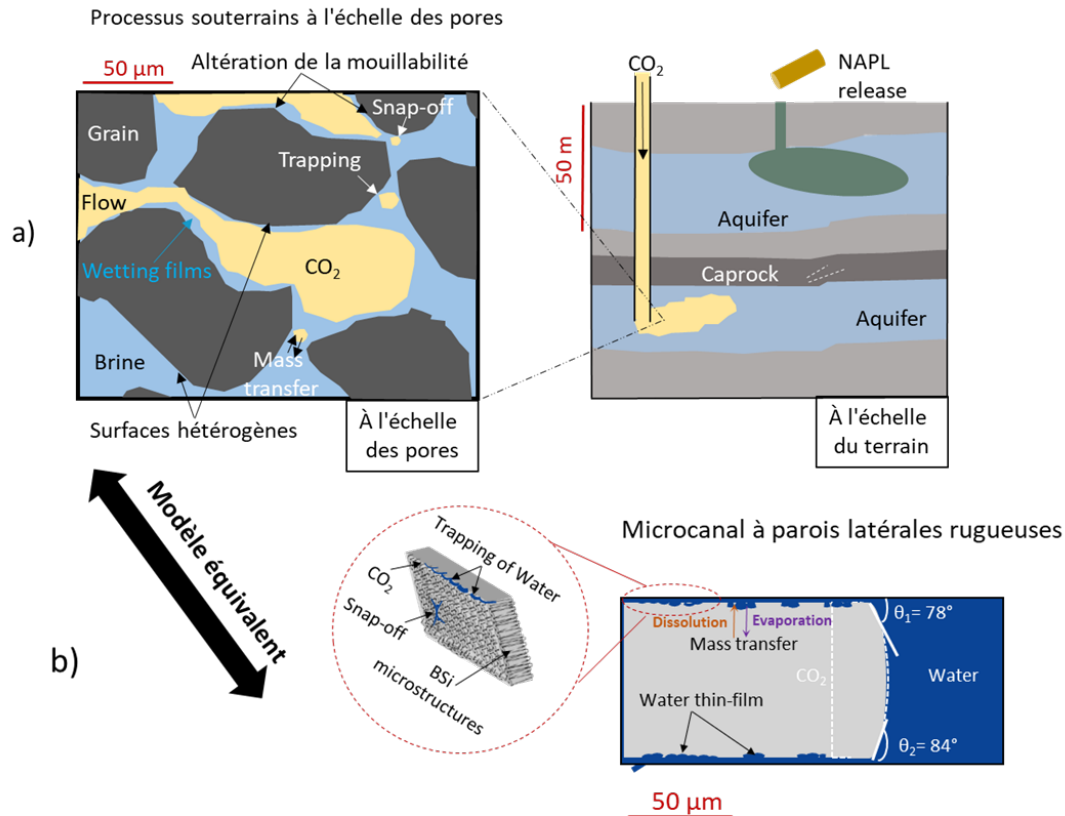
Par conséquent, les surfaces produites ici, dont le comportement hydrophile à hydrophobe dépend uniquement de la forme et de la morphologie de la surface sans modification chimique intentionnelle, pourraient être exploitées pour des applications telles que les dispositifs microfluidiques dans des contextes géologiques ou les surfaces antibactériennes.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré de manière approfondie la micro et nanostructuration du silicium par gravure plasma cryogénique, en comparant le procédé standard SF₆/O₂ et le procédé STiGer. Les résultats ont montré que la morphologie des surfaces et leurs propriétés de mouillabilité peuvent être modulées en ajustant finement les paramètres de gravure tels que le rapport des débits de gaz, la puissance de polarisation et le temps de traitement. Alors que la cryogravure classique permet la formation d’aiguilles de silicium noir présentant une hydrophobicité limitée, le procédé STiGer s’avère capable de générer des structures colonnaires hiérarchiques, à forte rugosité multi-échelle, conduisant à des surfaces nettement plus hydrophobes, voire superhydrophobes, sans recourir à des revêtements supplémentaires.

Nous avons également démontré que l’échelle et la géométrie des canaux microfluidiques influencent fortement la cinétique de gravure et la densité des microstructures formées, en lien avec la production et le rôle des espèces volatiles comme SiF₄ dans le régime de surpassivation. Enfin, pour la première fois, nous proposons une méthode pour texturer les parois verticales des canaux à l’intérieur de dispositifs microfluidiques. La morphologie des parois latérales influençant fortement les processus de mouillage, de transport de fluides et de piégeage capillaire à l’échelle des pores, la figure 3.23 montre comment un microcanal à parois latérales rugueuses peut servir de modèle équivalent à la représentation physique de systèmes poreux naturels, en termes d’hétérogénéité de surface. Ce modèle illustre les phénomènes essentiels qui influencent fortement les écoulements multiphasiques en milieux poreux souterrains : le piégeage capillaire, qui détermine la distribution et la persistance des phases non-mouillantes ; la formation de couches minces

de liquide mouillant le long des parois rugueuses ; et le transfert de masse interfacial autour de bulles de CO_2 piégées dans les pores texturés. Cette capacité clé du modèle, à capturer la complexité à l'échelle des pores souterrains, ouvre la voie à une modélisation plus réaliste et précise des écoulements multiphasiques en géosciences.



Capacités clés :

- Capture la complexité à l'échelle des pores souterrains
- Permet l'étude en laboratoire des principaux phénomènes en géosciences.

FIGURE 3.23 – Illustration schématique de la manière dont la microstructuration des microcanaux pourrait améliorer la modélisation de la séquestration de CO_2 dans des formations géologiques.

En définitive, la combinaison de parois verticales structurées (par le procédé STiGer) et d'une mouillabilité réglable (variant de l'hydrophilie à la superhydrophobicité en fonction des paramètres de gravure) établit un cadre de fabrication évolutif qui rapproche considérablement les dispositifs microfluidiques de la complexité des roches réelles. Il est important de noter que dans cette étude, les structures superhydrophobes optimisées ont été caractérisées sur des surfaces planes ; l'application de ces paramètres optimaux aux parois verticales de canaux microfluidiques constituera une étape ultérieure de validation et d'optimisation. Cette avancée permet non seulement d'approfondir la compréhension

à l'échelle des pores de l'écoulement multiphasique, du transfert de masse interfacial, de l'hétérogénéité du mouillage et de la dynamique de piégeage, mais ouvre également de nouvelles perspectives pour l'étude des processus souterrains fondamentaux pour la séquestration du CO₂, la gestion des eaux souterraines et la récupération des hydrocarbures.

CHAPITRE 4

FABRICATION DE PUCE MICROFLUIDIQUE À MOUILLABILITÉ MIXTE ET SES APPLICATIONS

Ce chapitre s'inscrit dans une continuité directe des travaux précédents sur le silicium noir (BSi) et ses propriétés de surface, en explorant les applications pratiques de ces matériaux dans des dispositifs microfluidiques sophistiqués. En effet, la compréhension et le contrôle des propriétés de mouillabilité des surfaces à l'échelle micrométrique constituent des enjeux majeurs en microfluidique et dans des applications en géoscience. L'objectif est donc de démontrer comment la fabrication contrôlée de surfaces à mouillabilité mixte peut être mise en œuvre en prenant comme exemple la manipulation des interfaces fluide-fluide pour améliorer les performances de mélange passif au sein de canaux microfluidiques. Nous étudierons donc les mécanismes fondamentaux des écoulements multiphasiques en milieu poreux.

Le présent chapitre s'articule autour de trois axes de recherche complémentaires : (1) la fabrication et la caractérisation d'un micro-mélangeur passif en forme de Y intégrant des surfaces hybrides (hydrophobe/hydrophile) alternées, (2) le développement d'une nouvelle méthodologie de fabrication de micromodèles à mouillabilité mixte, et (3) l'investigation expérimentale de la dynamique des interfaces d'invasion dans des géométries de pores simplifiées (doublets de pores) pour comprendre l'impact de la mouillabilité sur la stabilité de l'écoulement diphasique.

Dans la première section, nous commencerons par détailler les techniques de microfa-

brication employées pour élaborer les puces microfluidiques : la photolithographie, la gravure cryogénique par plasma SF_6/O_2 et le scellement par activation par plasma d'oxygène. Ensuite, une attention particulière sera portée aux performances du micro-mélangeur en Y hybride, caractérisées par des mesures optiques par colorimétrie. La deuxième section présentera une approche innovante pour la création contrôlée de surfaces à mouillabilité mixte et démontrera la stabilité temporelle de ces modifications de surface. Enfin, la dernière section approfondira la compréhension des mécanismes pore-par-pore en utilisant un micromodèle à doublet de pores, explorant comment la variation de la mouillabilité influence la préférence d'invasion d'un canal et la stabilité de la dynamique d'écoulement diphasique. Ces trois approches convergent vers un objectif commun : élucider et maîtriser le rôle fondamental de la mouillabilité de surface dans la conception de dispositifs microfluidiques adaptés aux applications en géoscience et en ingénierie des procédés.

1 Microfabrication et performances du micromélangeur passif de type Y à surface hybride (Hydrophile/Hydrophobe)

Dans un contexte d'ingénierie microfluidique, la conception de micro-mélangeurs efficaces demeure un défi technologique important, notamment pour les applications nécessitant un mélange rapide de faibles volumes. Les approches passives, qui ne requièrent pas d'énergie externe, présentent des avantages significatifs en termes de simplicité de fabrication, de coût et de portabilité. Dans cette section nous présentons la conception d'un micro-mélangeur Y hybride et ses performances.

1.1 Fabrication de puces microfluidiques

Nous appellerons « puce microfluidique » l'assemblage d'une surface portant la structuration et d'un capot moulé représentant le canal. La surface est ici principalement constituée de motifs carrés contenant des microstructures de silicium noir (BSi) réalisés sur un substrat de silicium, masqué par une couche mince d'oxyde de silicium SiO_2 d'une épaisseur de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$. Le capot est lui réalisé en PDMS par moulage du microcanal en forme de Y. Ce moule est lui-même réalisé sur silicium par photolithographie. Nous présentons ici la conception des motifs avec des microstructures de silicium noir et du canal Y, leurs fabrications, ainsi que les étapes d'assemblage.

1.1.1 Conception de la puce

Le module de micro-mélangeur passif Y utilisé dans nos expériences de mixage est un simple canal en forme de Y composé de deux entrées : une entrée 1 (inlet 1), une entrée 2 (inlet 2) et d'une sortie. La partie longitudinale de ce canal a été dimensionnée de la manière suivante : une section de 1,4 mm de largeur sur 40 mm de longueur avec des zones rectangulaires de 250 μm de longueur et 60 μm de largeur à base des microstructures de silicium noir. La figure 4.1 montre le premier type de conception de canal développé pour cette application de mixage.

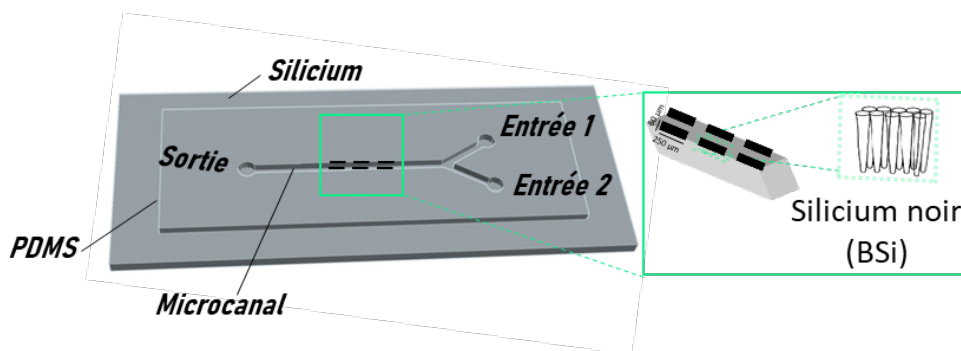


FIGURE 4.1 – Schéma du micro-mélangeur passif Y à surfaces microstructurées hydrophobes.

On distingue bien ici les deux entrées se rejoignant en Y dans le canal décrit. Les zones contenant des motifs de BSi présenteront des propriétés hydrophobes, similaires à celles présentées au chapitre 3 par procédé de cryogravure par plasma.

1.1.2 Conception du réseau des motifs de silicium noir à surface hydrophobe

La fabrication des motifs sur le substrat inférieur de silicium à base de microstructures de silicium noir est réalisée par le procédé suivant :

a. Fabrication du masque d'oxyde de silicium SiO_2 pour la gravure plasma (Figure 4.2) : Sur une plaque de 6 pouces de Silicium d'orientation (100), une couche mince de SiO_2 d'épaisseur 1 μm est déposée par PECVD (Figure 4.2.a), technique déjà décrite dans chapitre 2 (voir la section 2.1). Une couche de résine photosensible positive Shipley 1813 (S1813) de 1,5 μm d'épaisseur est ensuite déposée par centrifugation à une vitesse de 3000 tr/min pendant 30 s. Après enduction, la couche de résine photosensible S1813 est recuite (SoftBake, SB) à 115 $^\circ\text{C}$ pendant 1 minute (Figure 4.2.b). L'étape d'insolation

est réalisée sous rayonnement UV au travers d'un masque à une longueur d'onde de 365 nm et avec une dose de 180 mJ/cm² (Figure 4.2.c). La révélation des motifs du masque est réalisée par développement dans une solution de MF-319 pendant au moins 1 minutes (Figure 4.2.d). Un recuit de stabilisation (hardbake, HB) à 115 °C pendant 5 min de la surface du masque en résine photosensible S1813 termine cette étape de photolithographie. La surface libre de SiO₂ est alors gravée par une solution de Buffered Oxide Etch 7 :1 (BOE - oxyde gravant tamponné) pendant 8 min (Figure 4.2.e) pour s'assurer du retrait de toute l'épaisseur ; la résine est enfin enlevée par une solution de SVC-14 pendant 1 min et la plaque est séchée sous flux d'azote (Figure 4.2.f).

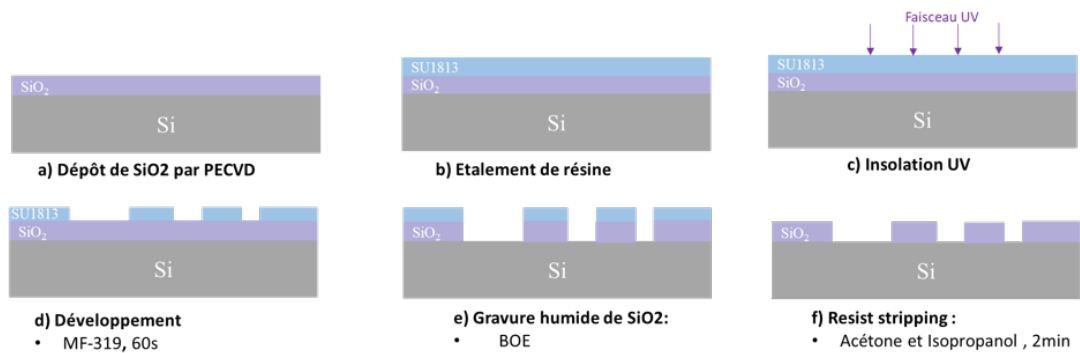


FIGURE 4.2 – *Procédés de préparation du masque SiO₂ d'épaisseur de 1µm.*

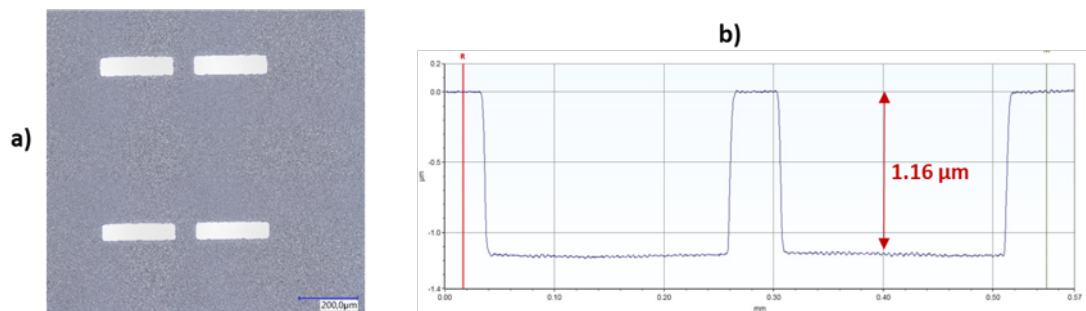


FIGURE 4.3 – *a) Images au microscope optique et b) profil du motif gravé sur SiO₂.*

Une étude au microscope optique permet de caractériser la géométrie du motif gravé sur la surface de SiO₂. Sur la figure 4.3 (a), la géométrie du motifs obtenue après fabrication est bien de 250 µm de longueur sur 60 µm de largeur. L'utilisation d'un profilomètre mécanique en figure 4.3 (b) permet alors d'extraire la profondeur des gravures dans la couche de SiO₂ de l'ordre de 1,2 µm ; montrant donc une légère sur-gravure au BOE. Ces zones ouvertes sur la surface du SiO₂ seront donc bien celles structurées en silicium noir.

b. Fabrication des surfaces hydrophobes à base de silicium noir (BSi) (Figure 4.4) : un procédé de gravure plasma SF_6/O_2 à température cryogénique a été mis en œuvre pour préparer des surfaces hydrophobes avec des nanostructures de silicium noir.

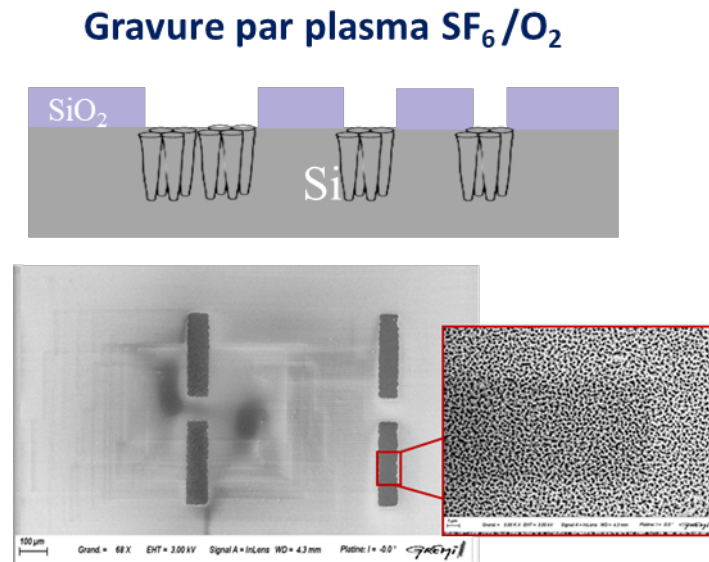


FIGURE 4.4 – Procédés de préparation des surfaces hydrophobes à base des nanostructures de silicium noir.

La recette de gravure est inspirée d'études antérieures décrites au chapitre 3 et se base sur un mélange SF_6/O_2 avec les conditions données en tableau 4.1.

TABEAU 4.1 – Conditions de la recette de gravure plasma à base de SF_6/O_2 appliquée.

Température	Débit de gaz	Puissance source	Puissance Bias	Pression	Temps
-115°C	SF_6 : 200 sccm et O_2 : 25 sccm	1000 W	30 W	3 Pa	1 min

1.1.3 Réalisation du capot de PDMS contenant le canal

La fabrication des canaux en PDMS est réalisée par un procédé de moulage par réplique.

a. Fabrication du moule de canal (Figure 4.5) : une couche de résine photosensible négative SU-8 2075 (Microchem) de $130\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur est déposée par centrifugation en deux étapes sur une plaque de silicium de 6 pouces. La première étape de centrifugation se déroule à 500 tr/min pendant 10 s ; la seconde étape se déroule à 1500 tr/min pendant 30 s. Après centrifugation, la couche de résine photosensible est recuite (SoftBake, SB)

sur une plaque chauffante à 65 °C pendant 15 minutes puis à 95 °C pendant 40 minutes (Figure 4.5.a) pour éviter les stress mécaniques. L'insolation est réalisée aux UV à travers un masque à une longueur d'onde de 365 nm et à une dose de 280 mJ/cm² (Figure 4.5.b). Un second recuit (post exposure bake, PEB) à 65 °C pendant 2 minutes et à 95 °C pendant 15 minutes terminent le procédé de photolithographie. Le développement est réalisé dans une solution révélatrice SU-8 (SU8-developper) pendant 20 minutes. Le moule est ensuite rincé à l'isopropanol et séché sous flux d'azote (Figure 4.5.c). Un recuit de stabilisation (hardbake, HB) à 150 °C pendant 15 min est réalisé pour finir de relâcher les contraintes dans le matériau.

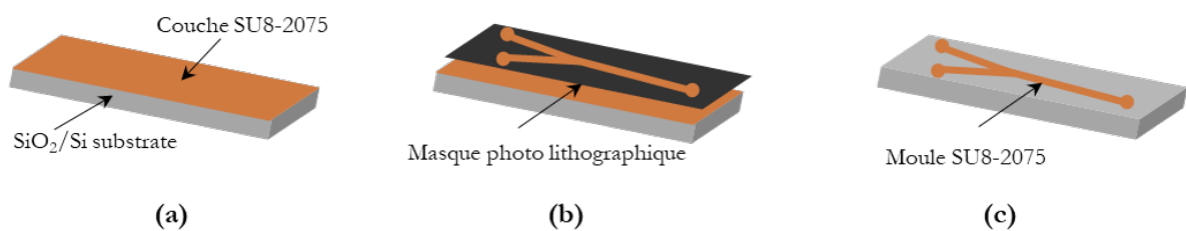


FIGURE 4.5 – *Procédé de moulage de résine photosensible SU-8 2075.*

Un contrôle des dimensions du moule ou du canal peut être réalisé par microscopie optique. La figure 4.6.a montre une vue de dessus du moule SU8 sur silicium après fabrication où la largeur est de 1,5 mm. La hauteur du moule est, elle, mesurable par profilométrie mécanique avec ici un dénivelé de l'ordre de 128 µm (Figure 4.6.b).

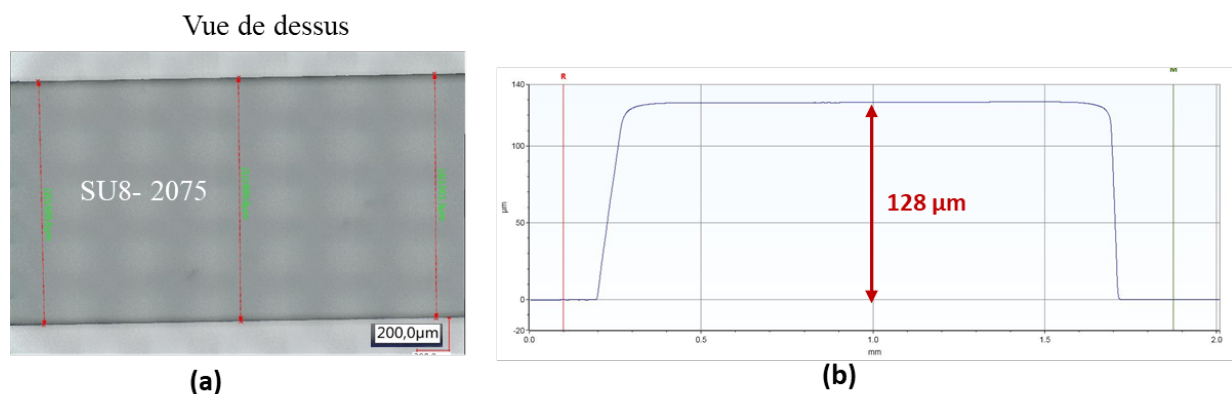


FIGURE 4.6 – *a) Image au microscope optique du canal en SU-8 2075 et b) Hauteur du canal par profilométrie mécanique.*

b. Préparation de la plaque avec le moule pour la coulée de PDMS (Figure 4.7) : La plaque est préalablement nettoyée pour éviter la présence de poussières, rincée brièvement à l'eau déionisée et séchée soigneusement sous un jet d'azote. Elle est déposée sur un film d'aluminium au fond d'une boîte de Pétri. L'étape cruciale qui suit est de la scotcher fermement, non seulement à l'aluminium, mais également sur les bords de la boîte elle-même pour s'assurer qu'il n'y ait aucun passage possible pour le PDMS liquide. L'étanchéité doit être parfaite pour éviter au PDMS de couler sous la plaque ; ce qui pourrait engendrer son soulèvement ou des difficultés au démoulage.

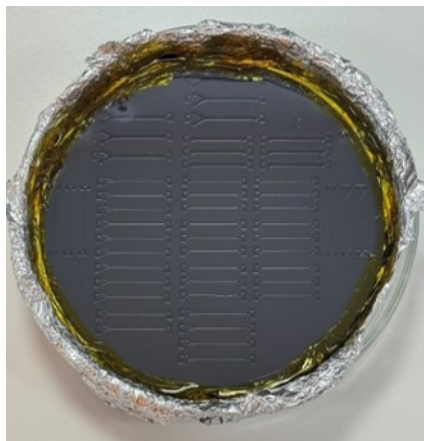


FIGURE 4.7 – *Préparation du wafer avec le moule SU8 2075 et le couvercle en PDMS.*

On applique enfin une petite goutte de perfluorooctyltriéthoxysilane (PFOTES) sur les bords de la plaque, laquelle est immédiatement placée sous une cloche à vide. Sous l'effet de la dépression, le PFOTES se vaporise et se dépose en une fine couche uniforme sur toute la surface du moule. Ce traitement a pour but de rendre le wafer fortement hydrophobe, ce qui empêchera par la suite une trop forte adhésion du PDMS et garantira un démoulage propre et facile.

c. Prototypage rapide de PDMS par moulage de réplique (Figure 4.8) : le PDMS frais est préparé en mélangeant uniformément une base élastomère de silicone et un agent de durcissement (kit élastomère de silicone Sylgard® 184, Dow Chemical) dans un rapport de 10 :1 (35 g/3,5 g). Le mélange est ensuite dégazé dans une cloche à vide pendant 50 min. Il est ensuite coulé sur le moule SU8/Silicium et durci dans une cloche sous vide pendant deux jours (Figure 4.8.a). L'empreinte du canal est ensuite soigneusement démoulée (Figure 4.8.b) et découpée à la forme souhaitée. Enfin, les entrées et sorties du canal sont percées directement à l'aide des kits d'outillage PDMS (Figure

4.8.c).

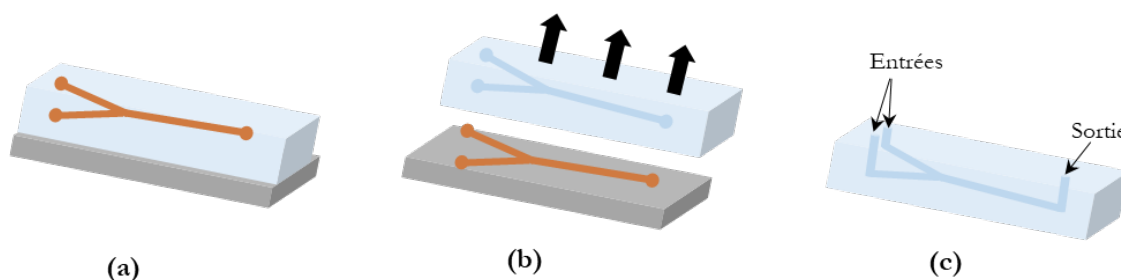


FIGURE 4.8 – Procédé de prototypage rapide PDMS par moulage de répliques.

1.1.4 Scellement/assemblage des puces microfluidiques

La première étape consiste à nettoyer le substrat inférieur contenant les microstructures de silicium noir et le canal microfluidique du PDMS avec des solvants : le capot de PDMS est d'abord rincé avec de l'éthanol pendant 5 min dans un bain à ultrasons puis rincé avec l'isopropanol pendant 1 min. Le capot de PDMS et le substrat en silicium sont ensuite séchés à l'azote gazeux puis rincés avec de l'acétone et l'isopropanol, et enfin séchés une deuxième fois à l'azote gazeux. Cette étape sert à éliminer les résidus sur les deux substrats.

Le capot en PDMS contenant le canal et le substrat inférieur de silicium sont ensuite traités par plasma oxygène (Diener electronics, modèle PICO) à 40 W pendant 30 s à une pression de 0,32 mbar (Figure 4.9). Ils sont alors mis en contact immédiatement après

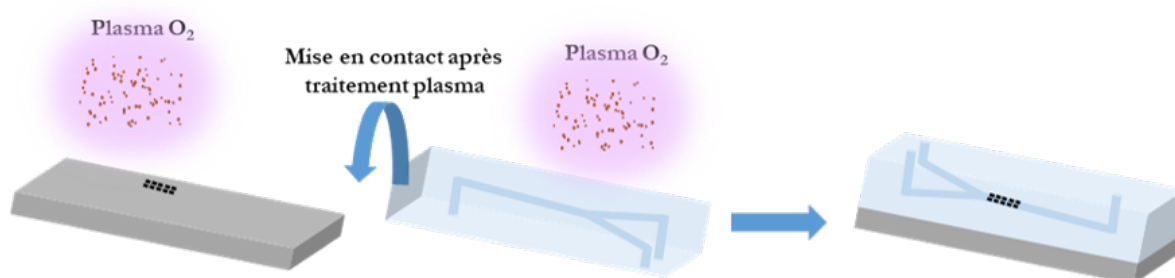


FIGURE 4.9 – Procédé de scellement/assemblage des puces microfluidiques.

leur sortie du réacteur. Il est important de noter que le capot contenant le canal doit être aligné manuellement, à l'aide d'une loupe binoculaire éclairée, en superposant les marques d'alignement présentes sur le substrat inférieur de silicium et sur le capot en PDMS afin de placer les zones de la surface hydrophobe juste sous le canal microfluidique

de PDMS. Enfin, l'ensemble de la puce est placé dans une étuve à 150°C pendant 3 heures, favorisant ainsi la stabilité du collage dans le temps.

1.1.5 Étude de l'efficacité de collage du capot PDMS sur le substrat de SiO_2

Différentes conditions d'activation plasma ont été testées pour évaluer l'efficacité de collage. Le capot de PDMS et le substrat de SiO_2/Si sont toujours traités simultanément dans l'enceinte. Une première série d'essai de collage a été réalisée afin d'avoir les conditions les plus favorables au scellement en faisant varier le temps d'exposition au plasma. Pour une pression de 0,32 mbar et une puissance de 40 W, l'augmentation du temps de 30 secondes à 1 minute démontre que l'augmentation du temps détériore la qualité du collage.

La force de scellement a été qualifiée par décollement manuellement du capot de PDMS en insérant une pince entre le substrat et le PDMS (Figure 4.10) : le collage est alors jugé fort, moyen ou faible. Dans le cas où les échantillons ont pu être décollés, ceux-ci sont immédiatement remis en contact et laissés toute la nuit au repos, puis retestés le lendemain.

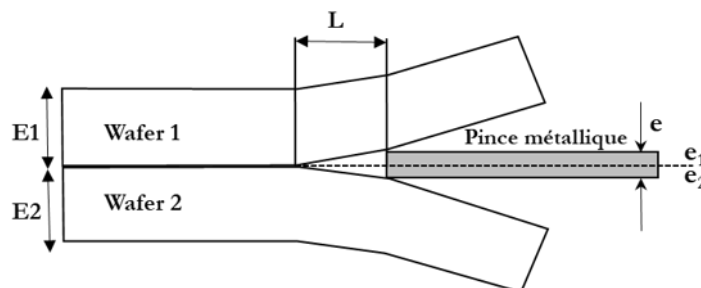


FIGURE 4.10 – Schéma du test d'adhérence d'un scellement.

Pour un temps d'exposition très court au plasma, typiquement 10 secondes, le scellement est moyen. Néanmoins, nous avons remarqué qu'un temps d'exposition court implique une instabilité du plasma dans le réacteur utilisé : les tests avec un temps d'exposition de 10 secondes et moins n'ont donc pas été poursuivis. Ce traitement plasma prolongé à 60 secondes entraînant une dégradation progressive de la structure interfaciale, qui a empêché tout collage, contrairement à la durée optimale de 30 secondes. En effet, lors de l'activation plasma, le traitement oxydant génère des groupements silanols (Si-OH) sur les surfaces du capot PDMS et du substrat SiO_2 [144]. Ces groupements hydroxyle

sont hautement réactifs et peuvent former des liaisons hydrogène. Au repos, en particulier pendant 24 heures, ces paires liées par hydrogène se condensent progressivement en liaisons covalentes Si–O–Si robustes formant un réseau siloxane (Si–O–Si) irréversible [178]. Cependant, l'exposition prolongée au plasma oxydant au-delà du temps optimal provoque une suroxydation des surfaces, qui crée une couche interfaciale fragile, riche en espèces oxydées lâches, empêchant l'établissement de liaisons Si–O–Si efficaces [179]. Cette couche dégradée n'offre pas les conditions d'interface nécessaires pour que la condensation des silanols en liaisons covalentes puisse se produire correctement.

Concernant le temps d'exposition de 30 secondes, le scellement est fort au bout de quelques heures comme après 24 heures de repos. Ce phénomène confirme qu'une surface contenant une densité optimale de groupements silanols (Si–OH) implique des conditions de collage favorables, permettant une condensation progressive et complète des liaisons hydroxyle en réseau covalent siloxane robuste [180]. Le temps d'exposition de ce procédé de collage ont ainsi été conservés (en gras dans le tableau 4.2).

TABLEAU 4.2 – Qualité du scellement en fonction du temps d'exposition

Substrat	Temps d'exposition (s)	Qualité de scellement	Qualité du scellement au bout 16h à 24h de repos
SiO ₂	10	Moyen	Moyen
SiO₂	30	Fort	Fort
SiO ₂	60	Faible	Faible

En conclusion de ce procédé de fabrication des puces, la figure 4.11 présente une puce microfluidique finale avec des surfaces hydrophobes à base des microstructures de silicium noir intégrées au sein du canal. Des tests d'étanchéité ont montré que toutes les puces microfluidiques fabriquées résistent à une pression de 300 $\mu\text{L}/\text{min}$, sans aucune fuite. Elles sont donc prêtes à être utilisées pour les expériences de mixage de fluides.

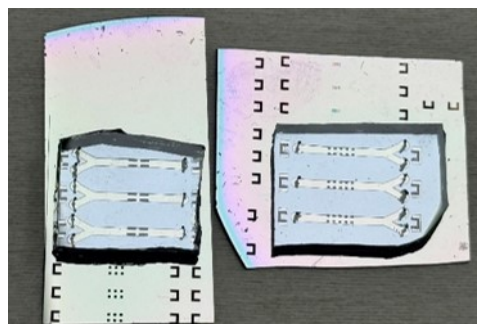


FIGURE 4.11 – Puce microfluidique finale.

1.2 Premières expériences de mixage microfluidique via une surface hybride

1.2.1 Système expérimental

La figure 4.12.a présente une photographie du système expérimental de l'ISTO avec un zoom sur la puce en figure 4.12.b. Les microcanaux en Y, dont la fabrication vient d'être décrite, ont été utilisés dans ces expériences. Les dimensions du canal étaient d'environ $1,4 \text{ mm} \times 130 \text{ }\mu\text{m}$ (L x H) avec une surface hybride présentant des caractéristiques hydrophobes/hydrophiles alternées. Des micro-aiguilles métalliques permettent de raccorder les entrées et sorties du canal en Y à des tubes en Polytetrafluoroéthylène (PTFE, Elveflow). Les liquides sont poussés dans ces tubes vers les entrées (inlet) des microcanaux par un pousse-seringue (syringe pump). La sortie (outlet) est reliée à un réservoir poubelle. Les images des écoulements ont été capturées à travers le microscope par une caméra (Andor Neo sCMOS 5, 50 Mégapixels, Nikon) à une fréquence de 10 images par seconde. La résolution spatiale correspondante est de $1,31 \text{ }\mu\text{m}/\text{pix}$.

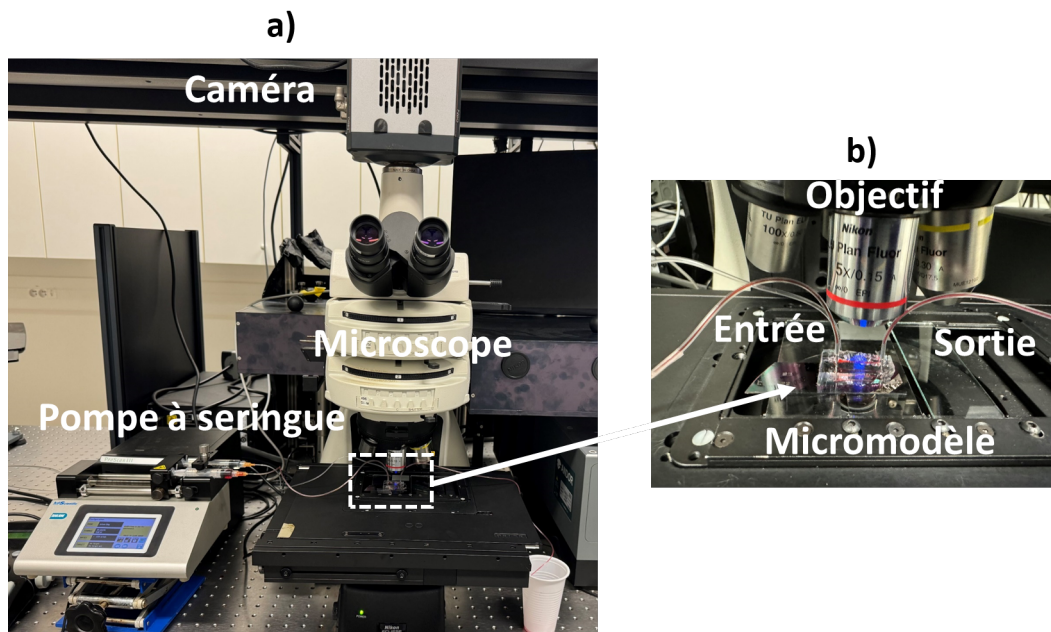


FIGURE 4.12 – (a) Photographie du système expérimental. (b) Zoom sur la puce microfluidique.

De l'eau déionisée et de l'éthanol ont été utilisés pour les expériences de mélange dont les coefficients de diffusion et les viscosités sont données en tableau 4.3. Du colorant rouge a été ajouté à l'eau pour être utilisée comme traceur fournissant un niveau de gris

proportionnel à la concentration dans le canal, ce qui permet de déduire les concentrations à l'intérieur du microcanal et de calculer l'indice de mélange (MI) par la méthode calorimétrie décrit dans le chapitre 2 (voir la section 3.3)

TABLEAU 4.3 – Propriétés physiques et chimiques des fluides de travail

Soluté	Coefficient de diffusion (D, en m ² /s)	Densité (ρ, en kg/m ³)	Viscosité (μ, en Pa.s)
Ethanol	1,2 10 ⁻⁹	789	1,2 10 ⁻³
Eau	1,2 10 ⁻⁹	998	0,9 10 ⁻³

1.2.2 Caractérisation des performances de mélange

Nous utilisons l'indice de mélange (MI) pour caractériser les performances de mélange. Celui-ci est calculé à l'aide des contrastes de gris des sections transversales le long du canal comme suit [181] :

$$MI = 1 - \sqrt{\frac{\sigma^2}{\sigma_{\max}^2}} = 1 - \sqrt{\frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2}{\sigma_{\max}^2}}, \quad (4.1)$$

où σ est la variance de la fraction massique du mélange sur un plan transversal normal à la direction de l'écoulement et $\sigma_{\max}$ est la variance maximale sur la plage de données. C_i désigne la valeur locale de la concentration (ou fraction volumique, massique, molaire, etc.) au point i et $\bar{C}$ désigne la concentration moyenne sur l'ensemble des N points. Une valeur MI de 1 indique un mélange complet, tandis qu'une valeur MI de 0 indique l'absence de mélange.

1.2.3 Calibration de l'expérience de colorimétrie

Pour mesurer le champ de concentration dans le canal, on rappelle que de l'eau colorée rouge est utilisée comme traceur. L'absorbance A à une longueur d'onde λ traversant un capillaire de rayon R est donnée par la loi de Beer-Lambert [139], qui en présence de plusieurs espèces atténuantes (i) dans l'échantillon, s'écrit :

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \sum_i \varepsilon_i \int_{-R}^R C_i(z) dz \quad (4.2)$$

où I est l'intensité lumineuse mesurée, I_0 l'intensité sans colorant, ε_i est le coefficient d'atténuation de l'espèce i , et $C_i(z)$ est la concentration de cette espèce à la position z dans

le capillaire. Les espèces atténuantes considérées ici sont le fluide (mélange eau/éthanol), le colorant et le matériau du capillaire (PDMS ou verre).

Des expériences d'étalonnage ont été réalisées ex situ sur le système expérimental. Tout d'abord, cinq solutions de colorant pour l'eau à différentes concentrations ont été préparées et injectées dans une puce microfluidique de $128\mu\text{m}$ de hauteur de canal. Un objectif de microscope avec un grossissement de $2\times$ et une ouverture numérique de 0,1 a été sélectionné comme étant le mieux adapté aux dimensions du micromodèle, et le temps d'exposition a également été fixé à 20 s. Ces mêmes réglages seront conservés pour les expériences suivantes. En traçant l'absorbance moyenne, calculée à partir des niveaux de gris des images des solutions témoins (gauche de la figure 4.13), en fonction de la concentration du colorant (C_i), la courbe d'étalonnage $A = f(C_i)$ a été obtenue dans notre plage de concentrations ($0-0,9 \text{ g/cm}^3$), comme illustré à droite de la figure 4.13. L'intensité du niveau de gris y est directement proportionnelle à l'absorbance du colorant rouge. La relation entre l'absorbance et la concentration de colorant rouge est linéaire dans l'eau. Le coefficient de pente extrait, $\varepsilon_{\text{dye}} l = 4,12 \text{ cm}^3/\text{g}$, est cohérent avec les coefficients d'extinction typiques ($2-10 \text{ cm}^3/\text{g}$) rapportés pour les colorants en solution aqueuse, validant ainsi notre protocole d'étalonnage.

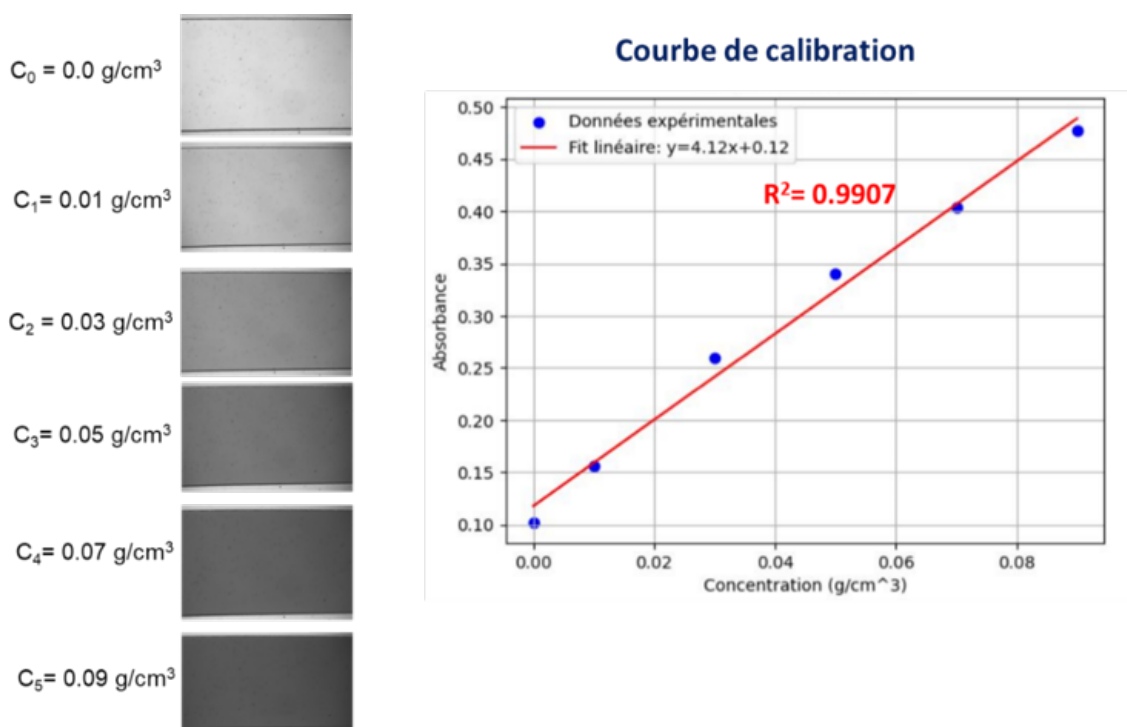


FIGURE 4.13 – Relation entre l'absorbance moyenne (en niveau de gris) et la concentration de colorant rouge pour l'étalonnage avant le mélange eau-éthanol.

1.2.4 Résultats et discussion

À un débit total de $4 \mu\text{l}/\text{min}$, lorsque les deux flux sont injectés au niveau des deux entrées du micro-mixeur en Y, trois zones d'analyse ont été observées et sont présentées en figure 4.14. A une première distance de $100 \mu\text{m}$ de l'embrauchement en Y, les deux liquides de couleurs différentes montrent des écoulements laminaires, conservant respectivement un contraste de concentration élevé pour l'eau (chargée en colorant) et faible pour l'éthanol (Figure 4.14(a)). Dans cette zone, le microcanal est totalement hydrophile, sans motifs hydrophobes. Le développement de la couche de diffusion à l'interface est indiqué par des flèches noires. Après un écoulement d'environ $2300 \mu\text{m}$ le long du microcanal, un mélange important et stable est observé entre les zones microstructurées par black silicon, se caractérisant par une interface floue entre les flux, visible sur la figure 4.14(b). Le mélange est ici caractérisé par la variation de la distribution de concentration (flèches noires). Celle-ci est affectée par l'un des motifs sur la paroi inférieure, indiqué par un cercle pointillé noir. Ce mélange est encore plus visible en fin de canal, sur la figure 4.14(c).

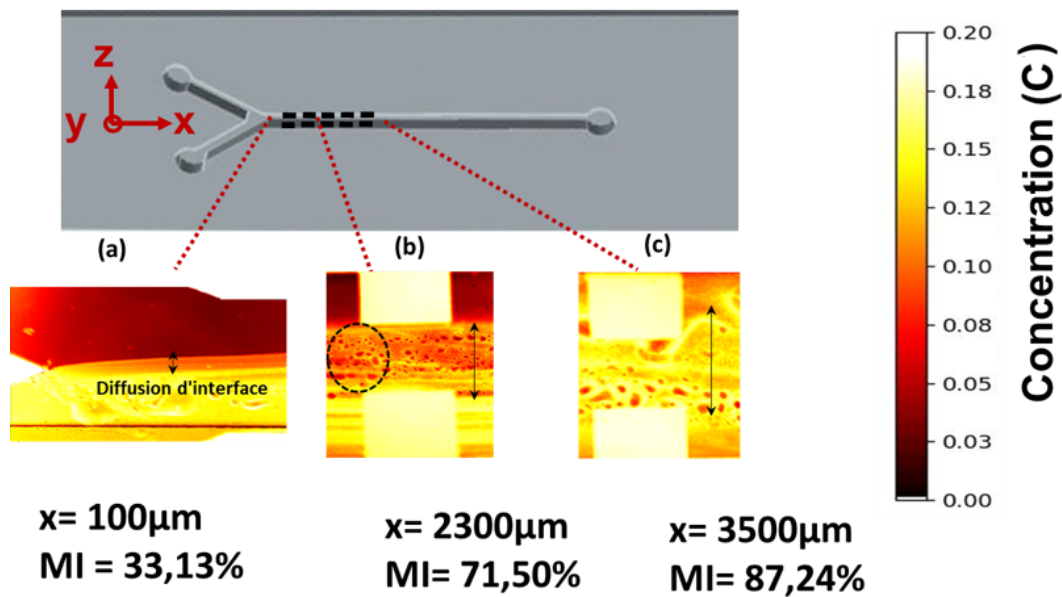


FIGURE 4.14 – Traitements d'image sur le mélange eau/éthanol dans le microcanal hydrophile avec motifs hydrophobes. (a) Comportement laminaire en amont des motifs. (b) et (c) Mélange des deux liquides provoqué par les motifs hydrophobes.

Ces résultats démontrent qu'une couche de mélange par diffusion s'est développée à l'interface des deux fluides dans les deux derniers cas, lors de la mise en contact de deux

fluides de concentrations initiales différentes autour des motifs hydrophobes. En raison des zones hydrophiles et hydrophobes, la perturbation induite par les motifs force les deux écoulements à former un mélange tourbillonnaire dans le microcanal. Par conséquent, la présence de motifs hybrides dans le microcanal induit une advection à l'intérieur du fluide, ce qui crée une composante transversale de la vitesse, améliore la pénétration des fluides l'un dans l'autre et renforce l'effet de mélange.

L'analyse des images acquises lors des expériences a été réalisée à l'aide du logiciel ImageJ pour extraire l'indice de mélange. À partir de la distribution de concentration du colorant rouge lié à l'absorbance, un code développé sous Python évalue l'indice de mélange MI à l'aide de l'équation (1) décrit dans la partie précédente. La figure 4.15 présente les résultats du calcul de MI le long du canal. Comme déjà présenté en figure 4.14(a) pour le cas avec motifs hybrides (courbe en rouge), la valeur de MI est faible à la jonction du Y, de l'ordre de 0,15, indiquant la séparation complète des deux fluides. A une distance de 2300 μm (relatif à la figure 4.14(b)), les constriction par les motifs hydrophobes entraîne une augmentation considérable de la valeur de MI, avec une valeur de l'ordre de 0,73. En fin de canal, la valeur de MI est proche de 0,90.

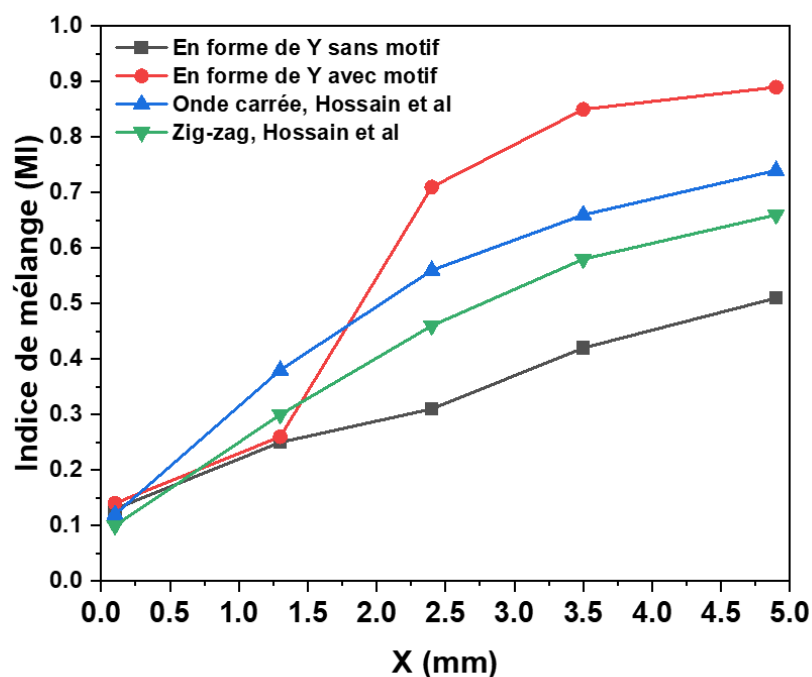


FIGURE 4.15 – Comparaison de l'indice de mélange dans un microcanal hydrophile avec/sans motif hydrophobe.

En comparaison, en l'absence de motifs de surface hydrophobe/hydrophile (courbe en noir), la valeur de MI est restée inférieure à 0,50 sur l'ensemble du canal. Ces résultats indiquent sans ambiguïté l'amélioration remarquable du mélange à l'aide des surfaces hydrophobes.

Sur cette même figure 4.15, deux résultats issus des travaux de Hossain et al. [182], ont été ajoutés à nos mesures expérimentales. Ils correspondent à des micromélangeurs présentant des motifs hydrophobes/hydrophiles, les motifs hydrophobes étant structurés uniquement sur la paroi inférieure et supérieure du microcanal. Dans cette configuration, un mélange efficace a été observé après un écoulement sur une distance de 4,7 mm dans le microcanal. Cependant, un phénomène de mélange stable n'a été clairement observé que sur 3,5 mm dans notre conception, ce qui indique une réduction significative de la longueur de mélange. Cette approche augmente efficacement le contact entre les écoulements et les motifs de surface, en particulier lorsque le rapport surface/volume est élevé dans le microcanal. Pour de futurs travaux, il est possible d'améliorer les performances de mélange en diminuant la profondeur du microcanal afin d'accroître la domination des phénomènes de surface et d'atteindre ainsi un indice de mélange élevé à une distance de mélange très réduite. La limitation, cependant, pourrait provenir de l'étape d'assemblage en raison du manque de précision lié à l'alignement de la partie basse du substrat avec les motifs des hydrophobes/hydrophile et la partie haute microcanal en PDMS.

Nous avons ici démontré le fonctionnement d'un mélangeur microfluidique en utilisant des motifs hydrophobes alternés sur les parois inférieure et les côtés d'un microcanal. Ce micromélangeur offre des performances de mélange intéressantes avec des valeurs de MI proches de 0,9 et ce sur des longueurs plus courtes que des micromélangeurs existants de type zig-zag et square wave dans la littérature [182]. Notre approche offre une conception et un procédé simples pour le mélange microfluidique, ce qui devrait constituer un candidat prometteur pour la fabrication contrôlée de micromélangeurs plus sophistiqués.

2 Nouvelle méthode de fabrication de micromodèles à mouillabilité mixte

Afin d'évaluer l'efficacité de la méthode de microstructuration introduite en microfluidique, une expérience de base en flux continu a été menée pour observer son influence sur le comportement du fluide et de l'angle de contact. Deux types de canaux ont été prépa-

rés selon le protocole de fabrication proposé dans la section précédente et utilisés : des canaux capillaires de $100\ \mu\text{m}$ de hauteur et de $500\ \mu\text{m}$ de hauteur à différentes surfaces (lisse, micro pyramidale, microstructures de silicium noir BSi). La méthodologie proposée présente une approche novatrice pour la fabrication de micromodèles à mouillabilité mixte le long du canal.

2.1 Fabrication de micromodèles à mouillabilité mixte

La fabrication de ces nouvelles puces microfluidiques combine la photolithographie et la gravure plasma selon une approche de microfabrication top-down des microstructures de silicium noir (BSi) et donc de modification de la mouillabilité par gravure des surfaces (Figure 4.16). La modification de la mouillabilité est obtenue par les microstructures de silicium noir (BSi) dans les conditions qui ont été développées dans le chapitre 3. La forme, de la taille et de l'espacement des microstructures gravées dépend directement des paramètres de gravure plasma contrôlés lors du procédé de gravure cryogénique standard ou STiGer. Des procédés de microfabrication similaires à ceux décrits précédemment dans la première section de ce chapitre 4 (voir la section 1.1) ont été utilisés.

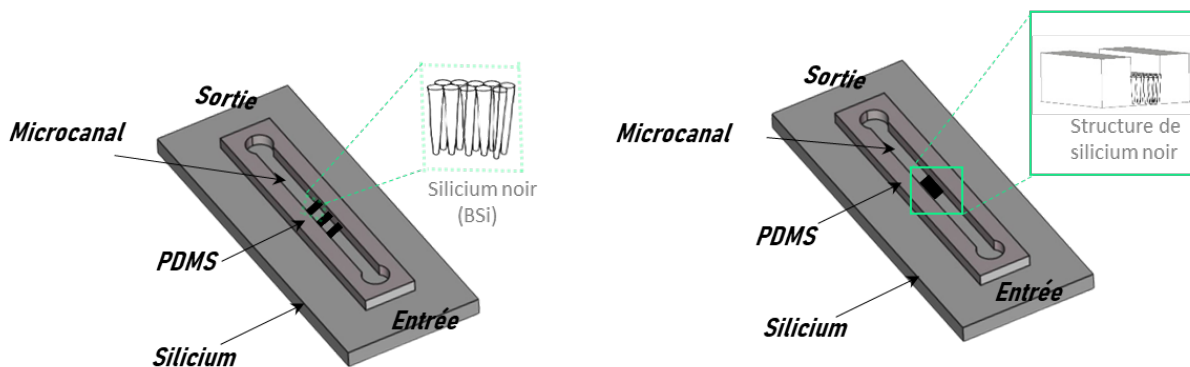


FIGURE 4.16 – *Designs des micromodèles à mouillabilité mixte.*

2.2 Résultats et discussion

2.2.1 Évaluation de la mouillabilité : Écoulement dans un canal à mouillabilité simple et mixte

La mouillabilité des microcanaux est vérifiée avant et périodiquement après le traitement plasma sous une caméra et un microscope. À l'aide d'une vanne à quatre voies

assurant un système fermé à l'entrée, l'air et l'eau déionisée sont injectés successivement dans le tube d'entrée afin de former un petit volume d'eau pris en sandwich entre deux volumes d'air plus importants (Figure 4.17).

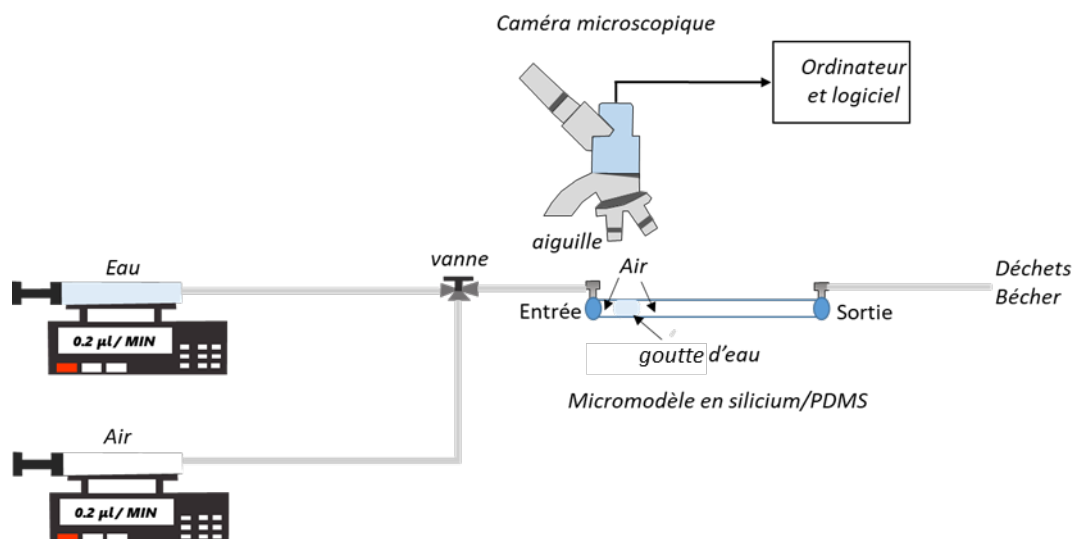


FIGURE 4.17 – Séquence d'injection de fluide pour la mesure *in situ* de l'angle de contact. Une goutte de d'eau est injectée par une vanne acheminée vers le large canal du dispositif microfluidique, situé dans la fenêtre de la caméra, pour l'acquisition d'images.

Par injection à un débit de $5 \mu\text{l}/\text{min}$ d'air, l'interface air-eau est amenée du tube jusqu'à l'entrée du canal de $100 \mu\text{m}$, où les images sont prises. Lorsque l'interface air-eau est arrivée dans le champ de vision de la caméra, les images sont acquises, puis sont prétraitées avec le logiciel ImageJ. Elles sont d'abord converties en niveaux de gris 8 bits, puis la luminosité et le contraste sont ajustés pour améliorer la visibilité de l'interface et des points de contact. Le traitement plasma a été réalisé pendant 3 minutes avec deux rapports de gaz O_2/SF_6 distincts (0,04 et 0,10) afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur les propriétés de mouillage des trois surfaces : une surface lisse (Figure 4.18.d), une surface micro-pyramidale (Figure 4.18.e) et une surface avec des microstructures de silicium noir (Figure 4.18.f), toutes illustrées par des images MEB. Les images au microscope optique (Figure 4.18.a-c) montrent le front de déplacement de l'eau dans ces différentes zones. L'angle de contact dynamique mesuré sur le ménisque d'eau varie significativement selon la morphologie de la surface, révélant un changement notable du comportement du front de fluide.

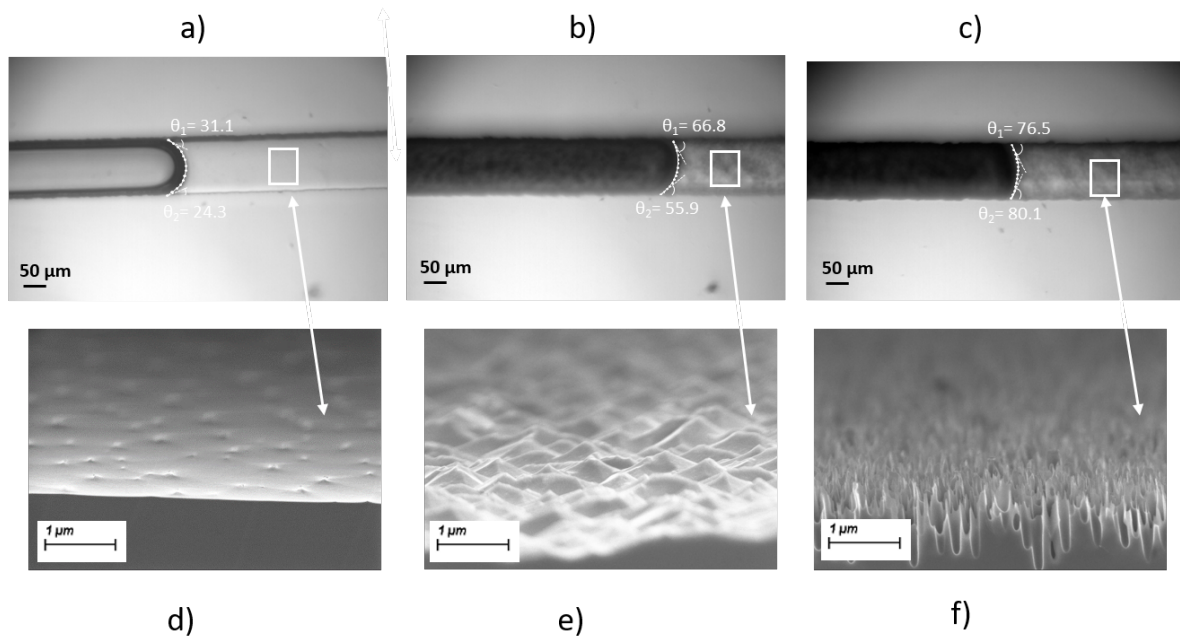


FIGURE 4.18 – (a-c) Micromodèle capillaire simple et images MEB de la surface du micromodèle fabriqué, montrant les trois différentes surfaces sélectionnées : d) surface lisse, e) structures micro-pyramidale et f) microstructures de silicium noir.

Pour la détermination de l'angle de contact, le plugin DropSnake d'imageJ est utilisé et basé sur l'algorithme du contour actif [183]. Son principe consiste à positionner des points correspondant à l'interface, lesquels sont ensuite interpolés par l'algorithme. En moyenne, 15 points ont été utilisés pour décrire l'interface, soit plus que les 10 points recommandés par les créateurs de DropSnake. Deux mesures d'angle de contact (θ_1 et θ_2) sont obtenues pour chaque image (Figure 4.18 a-c).

L'angle de contact et le front de déplacement de l'eau montrent un changement de comportement du ménisque : une forme convexe avec $\theta_1 = 31,1^\circ$ et $\theta_2 = 24,3^\circ$ dans la région lisse (Figure 4.18 a) indiquant une mouillabilité relativement élevée, ces angles deviennent $\theta_1 = 66,8^\circ$ et $\theta_2 = 55,9^\circ$ dans le cas de la surface comportant des structures micropyramidales (Figure 4.18 b) traduisant une réduction de la mouillabilité. Enfin, pour les microstructures de BSi (Figure 4.18 c), le ménisque change de forme en devenant moins convexe avec des angles plus élevés $\theta_1 = 76,5^\circ$ et $\theta_2 = 80,1^\circ$, témoignant d'une modification importante des propriétés de mouillage liées à la rugosité et à la nature des microstructures de silicium noir. Ces résultats démontrent clairement l'influence majeure des textures de surface à base de nano-microstructures de silicium noir sur la mouillabilité de la surface et sur la dynamique du front liquide. En parallèle avec la littérature, l'augmentation progres-

sive des angles de contact ($31,1^\circ \rightarrow 76,5^\circ$ pour θ_1) reflète une transition de comportement de mouillage décrite par le modèle théorique fondamental de Cassie-Baxter, où la rugosité amplifie l'angle de contact intrinsèque du matériau [59]. Ces observations expérimentales soutiennent l'hypothèse que la géométrie des nanostructures de silicium noir, en combinaison avec la chimie de surface dans certaine condition celle qu'on a utilisé, gouverne à la fois l'angle de contact statique et le comportement dynamique du ménisque lors de l'écoulement diphasique dans les microcanaux [184].

Pour une analyse statistique significative, au moins 4 images sont utilisées pour calculer chaque point de données d'angle de contact. La dispersion des résultats mesurés est attribuée à l'état avancé et reculé de l'interface (hystérésis de l'angle de contact) [185, 186, 187], à la saisie manuelle des points (affectée par la visibilité de l'interface et du point de contact) et à la précision de l'outil lui-même. Les valeurs d'angle de contact présentées dans cette étude correspondent à des valeurs moyennes calculées à partir de l'ensemble des mesures. En général, les mesures d'angle de contact oscillent entre $\pm 5^\circ$, ce qui correspond à la précision des mesures d'angle de contact dans les dispositifs microfluidiques [188].

La figure 4.19 présente une vue schématique du canal microfluide (du bas vers le haut correspondant au sens d'écoulement) à l'échelle micrométrique, divisé en deux régions distinctes : des zones en noir pour les surfaces des microstructures de silicium noir (BSi) aux propriétés hydrophobes, et des zones plus claires pour les surfaces de SiO_2 , hydrophiles.

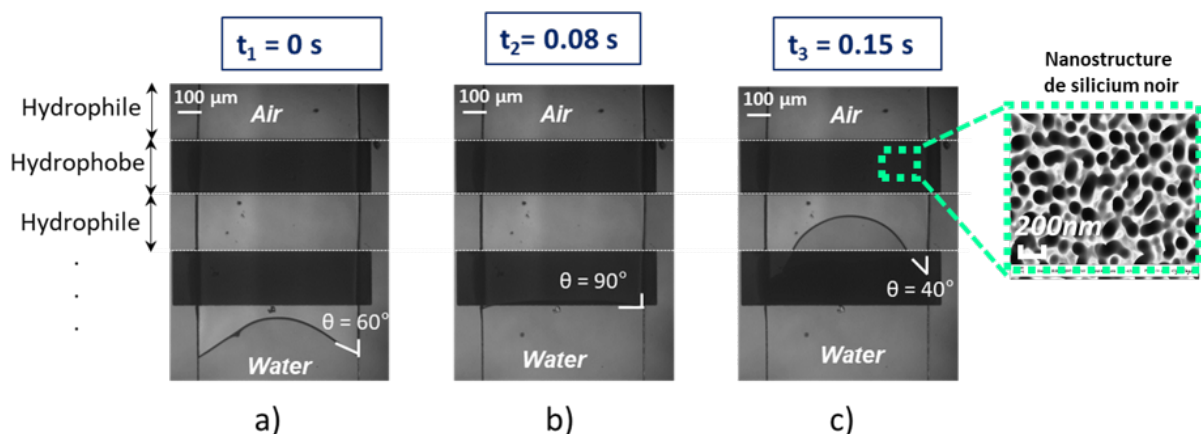


FIGURE 4.19 – *Micromodèle capillaire avec des zones de microstructures de silicium noir hydrophobe (rectangles noirs); le reste de la surface est celle de SiO_2 , non structurée et hydrophile.*

De l'eau désionisée, colorée pour une meilleure visualisation, a été introduite dans les canaux. Des observations ont été effectuées à différents intervalles de temps (t_1 , t_2 et t_3) pour suivre la progression du fluide.

À t_1 , le fluide se trouve encore dans la région hydrophile (Figure 4.19.a). L'angle de contact dynamique du front de déplacement de l'eau montre un ménisque de forme convexe avec $\theta = 60^\circ$. À t_2 , le fluide se trouve dans la première région hydrophobe (Figure 4.19.b) où le ménisque s'écrase sur la zone hydrophobe et $\theta = 90^\circ$. À t_3 , le fluide est approximativement à l'interface entre les régions hydrophobe et hydrophile (Figure 4.19.c). Au cours de ces trois étapes, le ménisque d'eau subit donc des transitions : d'une forme convexe ($\theta = 60^\circ$) dans la région hydrophile, à une forme quasi neutre ($\theta = 90^\circ$) dans la région hydrophobe, puis à une nouvelle forme convexe ($\theta = 40^\circ$) à l'interface en sortie de la zone hydrophobe. Bien que le ménisque présente une forme transitoire à l'interface entre les régions hydrophobe et hydrophile en raison des changements d'état de mouillage, la variation notable de l'angle de contact apparent de l'eau témoigne d'une influence manifeste de la mouillabilité de la surface sur le comportement du front de déplacement du fluide dans le ménisque. Ces observations soulignent l'efficacité de la méthode pour contrôler précisément la mouillabilité du micromodèle.

2.2.2 Effet de la durée du traitement plasma sur la modification de la mouillabilité

Afin d'obtenir un contrôle de la mouillabilité par texturation par plasma SF_6/O_2 , une étude paramétrique en fonction du temps de traitement a été conduite à l'intérieur d'un canal microfluidique simple. Des temps entre 15 et 360 secondes ont été testés, révélant une évolution progressive de la morphologie de surface par formation de nano-rugosités visibles sur les images MEB (Figure 4.20.a) et la mouillabilité a été mesurée par angle de contact d'une goutte d'eau sur la surface (Figure 4.20.b), dans les trois jours maximum suivant le traitement.

La figure 4.20.b montre que l'angle de contact augmente de $34 \pm 4^\circ$ à $90 \pm 2^\circ$ au cours des 120 premières secondes de traitement, passant donc d'une surface hydrophile à une surface hydrophobe. L'angle de contact reste stable pour tous les temps de traitement testés (au-delà de 120 s), ce qui indique que le potentiel maximal du traitement est atteint après seulement 120 s et qu'aucune variation significative n'est observée au-delà de ce seuil. Sur la base de ces mesures, le temps de traitement optimal pour une surface hydrophobe

est pris à 120 s. Cependant, il est important que cette modification de la mouillabilité soit également stable dans le temps pour une bonne utilisation.

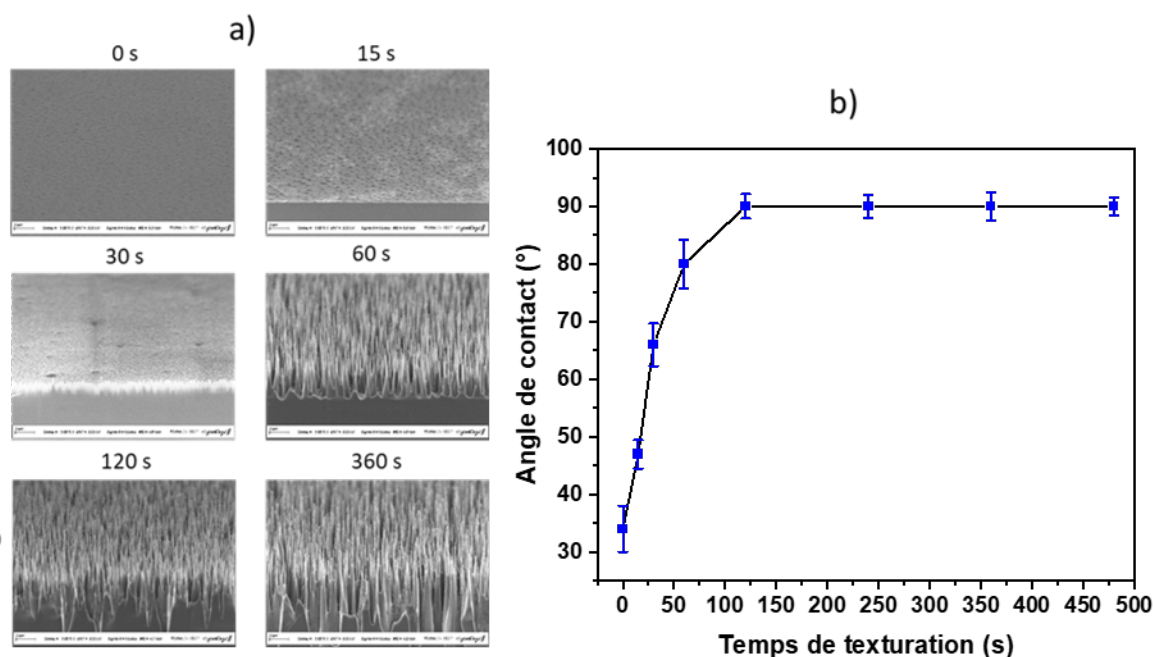


FIGURE 4.20 – a) Image MEB de la morphologie de la surface en fonction du temps de texturation. b) Évolution de l'angle de contact en fonction de la durée du traitement plasma.

2.2.3 Vieillessement de la mouillabilité modifiée par texturation au plasma

Il est attendu ici une meilleure stabilité que dans le cas de traitement de surface par voie chimique [56, 57] puisqu'il s'agit d'une modification physique de la surface. Des dispositifs microfluidiques avec trois durées de traitement permettant d'avoir une surface hydrophobe (120, 240 et 480 s) ont été stockés à l'air et l'on étudie l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps de stockage. Des données sont présentées sur la figure 4.21. Ces résultats de vieillissement sont obtenus sur les mêmes dispositifs microfluidiques au cours du temps; à chaque point de mesure, la puce est séchée après évaluation de l'angle de contact pour éliminer l'humidité résiduelle et assurer des conditions de mesures reproductibles. Les lignes noires tracées représentent uniquement des repères visuels et non des courbes de tendance. Le point de données au jour 0 correspond aux dispositifs microfluidiques non traités. Un premier palier de mouillabilité stable est observé entre 1 et 6 jours dans l'air, garantissant des conditions de mouillabilité hydrophobes avec un angle de contact de $90 \pm 5^\circ$ sur cette période. Plus précisément, les angles de contact

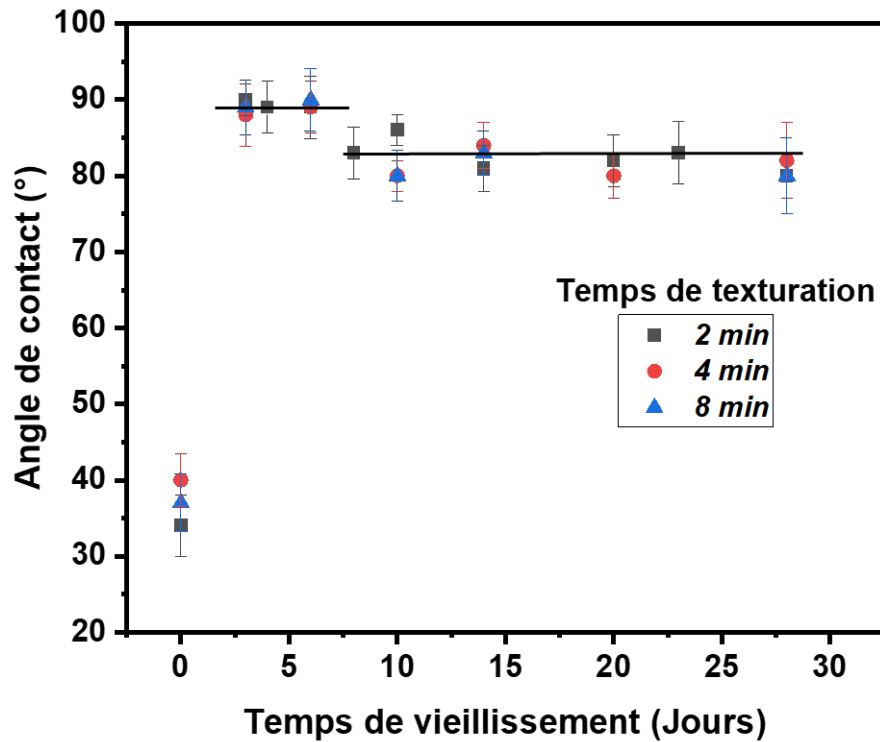


FIGURE 4.21 – Vieillessement temporel de la mouillabilité à l'air après 2, 4 ou 8 min de traitement.

mesurés à l'entrée et à la sortie du microcanal présentent des valeurs identiques dans la marge d'erreur, confirmant ainsi l'uniformité du traitement tout le long du canal. Ensuite, l'angle de contact diminue jusqu'à une valeur de $82 \pm 7^\circ$ et reste stable jusqu'au 28ième jour de stockage (fin de l'étude). Ces résultats montrent que le stockage à l'air peut être envisagé pour ces dispositifs microfluidiques en conservant un caractère hydrophobe des surfaces. L'augmentation de la durée du traitement jusqu'à 8 minutes n'a pas eu d'effet notable sur l'évolution du caractère hydrophobe au stockage dans l'air.

3 Dynamique de l'interface d'invasion et comportement du front dans un dispositif microfluidique à pores doubles

Après avoir étudié les écoulements diphasiques dans des microcanaux à mouillabilité simple et mixte, nous nous intéressons maintenant à des géométries de pores plus complexes et représentatives des milieux poreux. Bien que les écoulements multiphasiques en

milieux poreux naturels ou synthétiques soient d'une grande importance pour de nombreuses applications (stockage de CO_2 , récupération pétrolière, filtration, etc.), leur étude demeure complexe en raison de l'hétérogénéité spatiale et de l'interaction simultanée de multiples paramètres (forces visqueuses, capillarité, mouillabilité variable, tension superficielle). Pour surmonter cette complexité et identifier les mécanismes physiques fondamentaux gouvernant l'invasion des pores, il est judicieux de recourir à des modèles simplifiés avec des géométries de pores bien définies et contrôlées. En particulier, la géométrie de doublet de pores (deux cavités reliées par un étranglement) permet d'isoler les phénomènes d'invasion à l'échelle des pores individuels et d'étudier l'influence de paramètres isolés (géométrie, mouillabilité, gradient de pression) sans la superposition d'effets aléatoires propres aux milieux hétérogènes.

L'étude du déplacement des fluides dans un milieu poreux bien défini aide à comprendre les différents mécanismes d'invasion des pores impliqués dans chaque condition d'écoulement lors du processus de drainage. Le gradient de pression fait avancer les fluides et les interfaces à travers le milieu poreux. Dans le cas d'un écoulement monophasique, c'est la résistance interne – ou viscosité (la dissipation visqueuse) – qui contrôle principalement l'écoulement du fluide. Cependant, dans les écoulements multiphasiques, lorsque l'interface atteint de plus petits rétrécissements, c'est-à-dire les étranglements (les zones les plus étroites des pores), les forces capillaires augmentent et deviennent comparables aux forces visqueuses ; elles sont alors capables de modifier les conditions d'écoulement [19]. Cette interaction entre différentes forces déclenche plusieurs mécanismes d'invasion tels que l'invasion visqueuse stable, faiblement instable et l'invasion capillaire instable dans le réseau poreux. En revanche, la description des écoulements multiphasiques en milieu poreux reste complexe en raison de l'interaction des différents paramètres (forces visqueuses, capillarité, hétérogénéité, mouillabilité, tension superficielle, etc.). C'est pourquoi il est utile d'étudier des géométries de pores simplifiées qui permettent d'isoler l'effet de chaque paramètre.

Dans cette partie, une étude de la dynamique de l'interface d'invasion et du comportement du front de liquide est réalisée pour deux configurations de modèle microfluidique dits à pores doubles. Sur le premier modèle (voir la figure 4.22.a), les deux branches sont composées de surfaces hydrophiles identiques ; alors que dans le cas du deuxième modèle (voir la figure 4.22.b), l'une des branches a été structurée par plasma pour obtenir une

surface hydrophobe, la structuration étant réalisée sur la paroi et le fond du canal comme suggéré sur la figure 4.22.c.

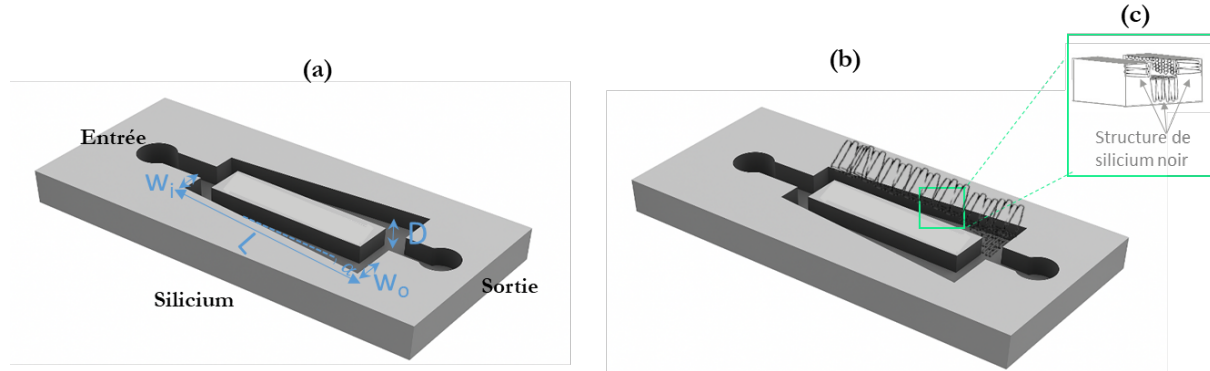


FIGURE 4.22 – *Modèle microfluidique à pores doubles en silicium (le capot de PDMS n'est pas montré)s. a) à deux surfaces hydrophiles identiques et b) à surface hydrophile et hydrophobe.*

La longueur L du doublet de pores, de la bifurcation au point de reconnexion des branches-filles, la profondeur de gravure D , ainsi que les largeurs initiale et finale du canal, w_i et w_o (correspondant à $\alpha = (w_o - w_i) / L$), sont indiquées dans le tableau 4.4.

TABLEAU 4.4 – Dimensions des micromodèles utilisés dans les expériences.

L (μm)	w_i (μm)	w_o (μm)	α	D (μm)
3200	100	300	0.0625	89

3.1 Matériel et méthodes expérimentaux

3.1.1 Fabrication d'un modèle microfluidique à pores doubles

Le procédé de microfabrication développé pour obtenir ce nouveau modèle microfluidique à pores doubles en silicium et PDMS comporte quatre grandes étapes. Il débute par le dépôt, par PECVD, d'une fine couche de SiO_2 (épaisseur $1 \mu\text{m}$, Figure 4.23.a) sur une plaquette de silicium pour constituer le masque de gravure. Une résine positive S1813 est ensuite déposée par spin-coating à une vitesse de 3000 tr/min pour une épaisseur visée de $1.6 \mu\text{m}$, recuite à 115°C , puis exposée à une longueur d'onde de 365 nm avec une dose de $180 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ à travers un photomasque portant la géométrie du doublet de pores (Figure 4.23.b-c). Après développement au MF319 (Figure 4.23.d), le motif révélé est transféré dans le SiO_2 par gravure sélective réalisée par gravure réactive ionique (RIE) utilisant le

CHF_3 comme gaz réactif. Les paramètres de gravure appliqués sont les suivants : puissance RF de 500 W, puissance Bias de 50 W, débit de CHF_3 de 40 sccm, pression de 4,1 mTorr, pendant une durée de 5 minutes (Figure 4.23.e). Enfin, la résine résiduelle est éliminée dans du SVC-14, ne laissant qu'un masque dur précisément défini (Figure 4.23.f).

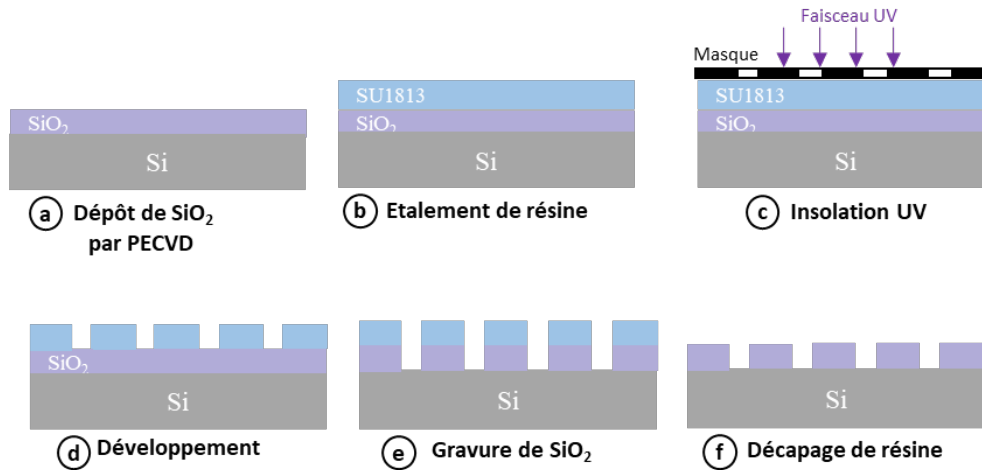


FIGURE 4.23 – Étapes technologiques de réalisation d'un masque dur en SiO_2 dans un substrat de silicium.

La réalisation des canaux microfluidiques à pores doubles comprend deux étapes de gravure distinctes : une première gravure anisotrope pour former le modèle, suivie d'une texturation des branches filles en deux temps différents. Cette gravure anisotrope initiale du canal dans le silicium est assurée par cryogravure plasma SF_6/O_2 à travers le masque SiO_2 . Après cette première étape, nous protégeons une branche fille par un ruban adhésif thermique afin de texturer par plasma SF_6/O_2 uniquement l'autre branche. L'ajustement des conditions plasma SF_6/O_2 , décrit au chapitre 3, permet ainsi d'introduire sur l'une des branches une rugosité contrôlée sous forme de microstructures de silicium noir (BSi) sur le fond et les parois internes du microcanal, et sur l'autre des structures nanopyramidales sur le fond uniquement ; ces deux temps de texturation assurent des branches filles de même profondeur de gravure mais de rugosités contrastées (voir la figure 4.26). Cette approche vise à obtenir un modèle à pores doubles présentant des mouillabilités contrastées entre les deux branches (hydrophile/hydrophobe).

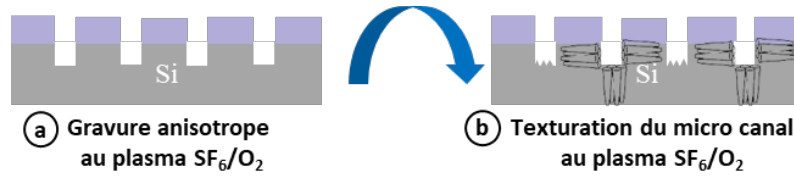


FIGURE 4.24 – Étapes technologiques de réalisation des canaux microfluidiques dans le substrat de silicium.

La figure 4.25 montre une micrographie MEB de la section du doublet de pores après la première cryogravure plasma SF_6/O_2 (puissance RF 1000 W, tension Bias 20 V, ratio $\text{O}_2/\text{SF}_6 = 0,06$, température -100°C , pression 3 Pa, durée de procédé 8 min), révélant des parois verticales et une faible rugosité latérale, caractéristiques d'une gravure fortement anisotrope.

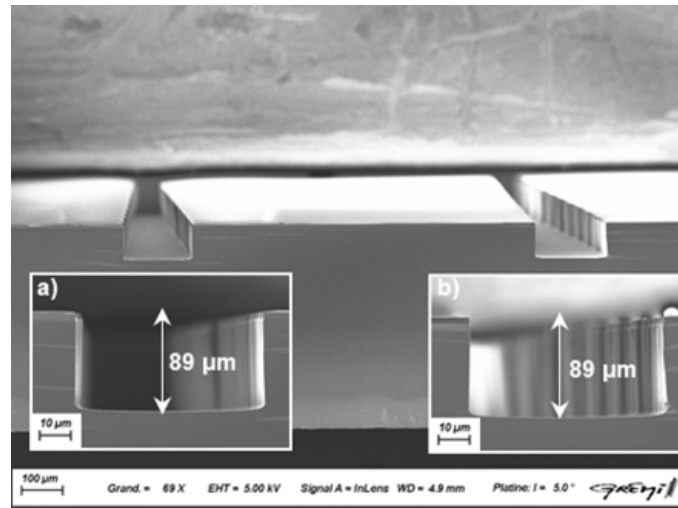


FIGURE 4.25 – Profil de gravure du modèle microfluidique à pores doubles en silicium. a) et b) les vues en coupe transversale de branches-filles du micromodèle.

La figure 4.26 montre des vues MEB en coupe transversale de deux branches-filles d'un modèle microfluidique à pores doubles en silicium (profondeur $\approx 90\ \mu\text{m}$). Sous des conditions plasma O_2/SF_6 différentes, l'état de surface évolue nettement. Pour un ratio $\text{O}_2/\text{SF}_6 = 0,065$ (Figure 4.26.a), les parois latérales et le fond du microcanal montrent un début de microstructuration de type nano-pyramidal, ce qui a déjà été identifié comme correspondant à une surface hydrophile. À l'inverse, pour un ratio $\text{O}_2/\text{SF}_6 = 0,09$ (Figure 4.26.b), une rugosité dense de type silicium noir (BSi) recouvre les parois latérales et le fond du canal, conférant à celui-ci un caractère hydrophobe.

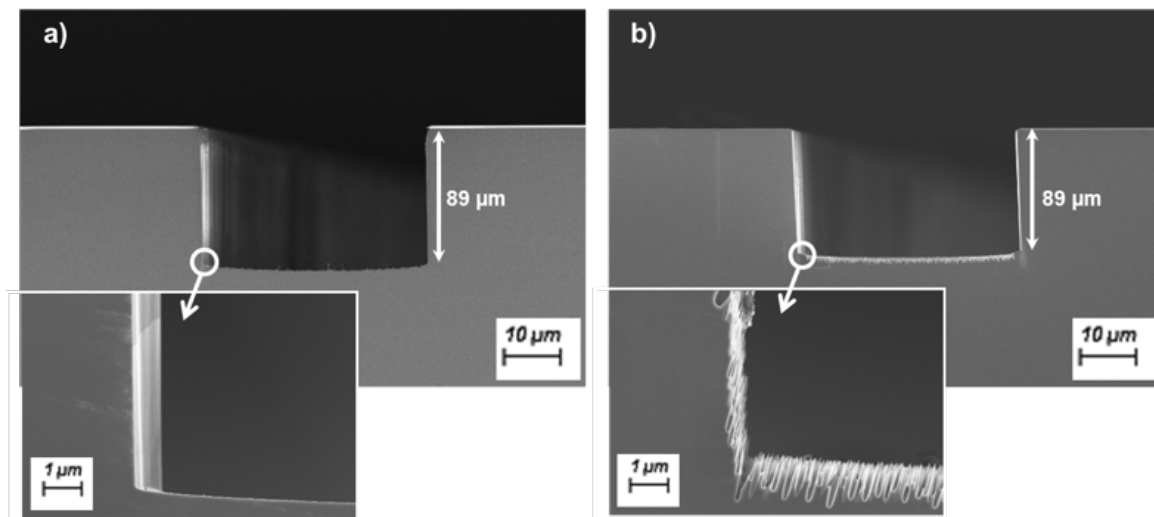


FIGURE 4.26 – Image MEB de vues en coupe transversale de branches-filles du modèle microfluidique à pores doubles en silicium. a) Branche-fille à surface hydrophile et b) Branche-fille à surface hydrophobe.

Pour mieux se rendre compte de l'évolution de l'état de surface de cette étape de structuration, la figure 4.27 présente un zoom sur le fond de canal dans les trois cas. Les autres paramètres plasmas, tels que le ratio O_2/SF_6 évoluent peu, puissance RF 1000 W, tension Bias 15V, température $-115^\circ C$, pression 3 Pa.

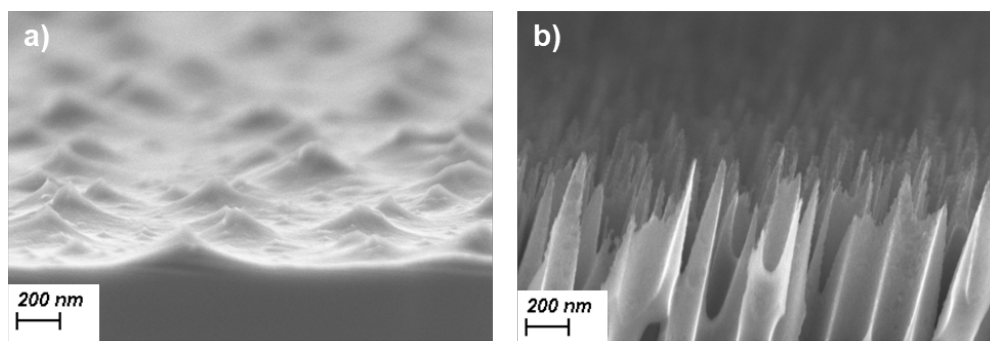


FIGURE 4.27 – Morphologies du fond de canal du modèle microfluidique à pores doubles en silicium. a) cas avec un ratio $O_2/SF_6 = 0,065$ et durée de procédé 3 min et b) cas avec un ratio $O_2/SF_6 = 0,09$ et durée de procédé 8 min.

En parallèle, le moule des canaux est réalisé par photolithographie sur résine négative SU8-2075 (Figure 4.28) : la résine est étalée, exposée et développée pour former un maître négatif d'épaisseur de $120\ \mu m$ (Figure 4.28 a-c), sur lequel du PDMS est coulé, dégazé et polymérisé avant démoulage afin d'obtenir le capot supérieur des canaux en PDMS. (Figure 4.28 d).

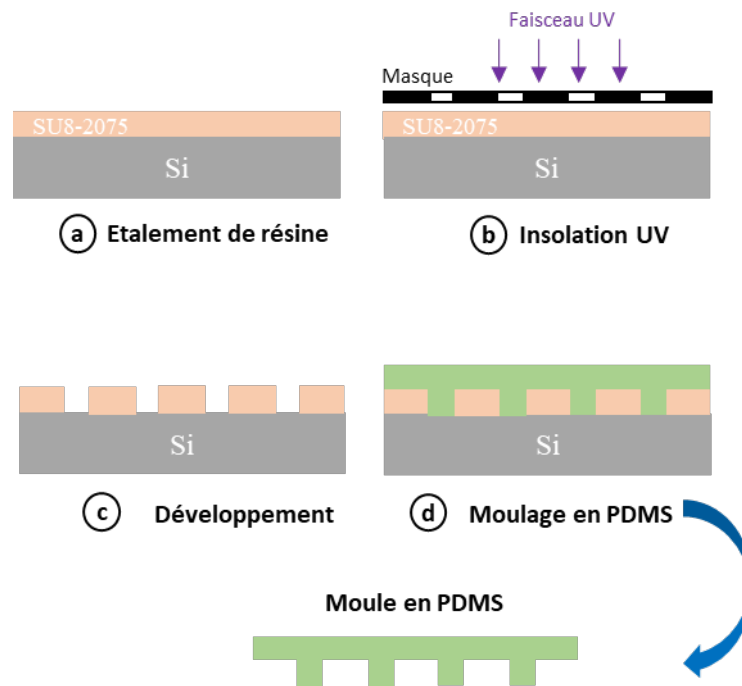


FIGURE 4.28 – Étapes technologiques de réalisation du moule des canaux microfluidiques.

Enfin, le scellement du dispositif est réalisé par collage des deux surfaces de PDMS et Si après l'activation des surfaces au plasma d'oxygène (Figure 4.29). L'alignement du PDMS sur la plaquette gravée de silicium est effectué immédiatement après l'activation et les accès fluidiques sont ouverts dans le PDMS pour permettre le raccordement au circuit fluidique expérimental.

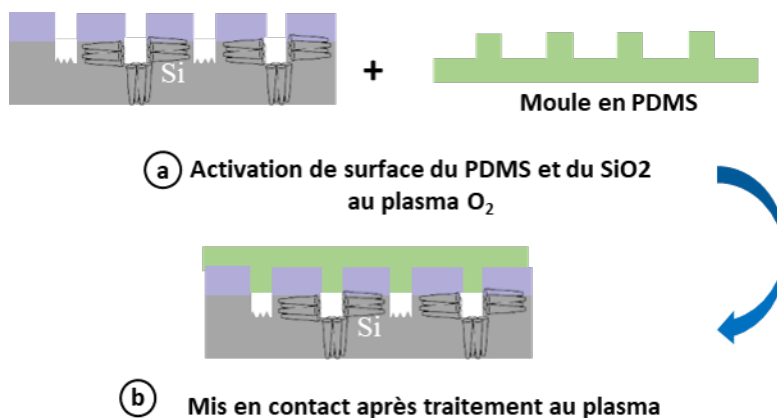


FIGURE 4.29 – Étapes technologiques de scellement des canaux sur silicium et du capot de PDMS.

La vérification du changement de mouillabilité de surface après structuration est présentée en Figure 4.30. Les mesures d'angle de contact ont été réalisées à l'entrée de chaque

branche fille. Si la surface initiale présentait un comportement relativement hydrophile avec un angle de contact $\theta \approx 65^\circ$ (Figure 4.30.a), le fond de la branche-fille présentant des structures nanopyramidales affiche un comportement hydrophile renforcé, avec son angle de contact réduit à $\theta \approx 44^\circ$ (Figure 4.30.b), tandis que la branche-fille structurée en silicium noir (BSi) est résolument hydrophobe avec $\theta \approx 93^\circ$ (Figure 4.30.c). Ces deux approches sont décrites respectivement dans nos travaux antérieurs [189].

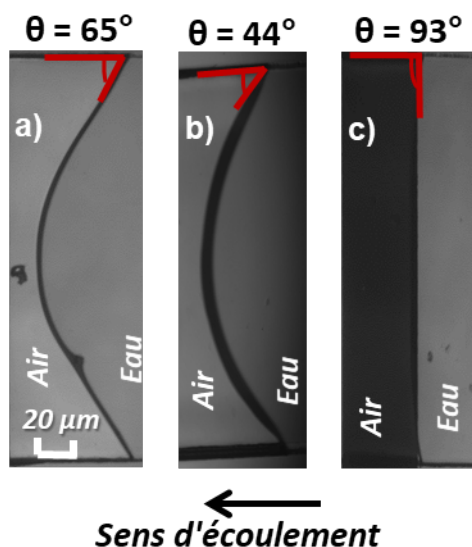


FIGURE 4.30 – Mesure de l'angle de contact. Les images représentent l'interface air-eau : a) avant traitement, b) ratio $O_2/SF_6 = 0,065$ et durée de procédé 3 min et c) ratio $O_2/SF_6 = 0,09$ et durée de procédé 8 min.

3.1.2 Sélection des fluides

Différents fluides ont été sélectionnés en fonction de leurs viscosités pour étudier la stabilité de l'invasion : l'eau, l'air et des huiles de silicone. Les viscosités de ces fluides sont données dans le tableau 4.5.

TABEAU 4.5 – Viscosités des fluides utilisés dans les expériences.

Fluide	Eau	Air	Huile silicone #1	Huile silicone #2
Viscosité (Pa · s)	$1,005 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$

Deux configurations ont été utilisées pour l'expérience d'invasion : 1) l'eau est utilisée comme fluide mouillant et est déplacée par les huiles de silicone (rapport de viscosité $M = 5$ ou $M = 10$) ou par l'air ($M = 1,84 \times 10^{-2}$). 2) l'huile de silicone est utilisée comme fluide non mouillant à une viscosité de 5 mPa · s (Huile silicone #2) et est déplacée par un

mélange de colorant et d'eau désionisée (20%/80% en poids) comme fluide mouillant avec la même viscosité que l'eau à température ambiante. Les tensions interfaciales entre les huiles de silicone et l'eau ont été mesurées à l'aide d'un tensiomètre OneAttention Theta Flex (Biolin Scientific) et sont toutes deux d'environ 47 mN.m^{-1} . La tension interfaciale entre l'air et l'eau est elle de 73 mN.m^{-1} à 20°C [190]. Au cours des expériences, un colorant rouge est ajouté à l'eau pour faciliter la distinction de l'interface des fluides.

3.1.3 Procédure expérimentale et analyse d'images

Le dispositif microfluidique a été placé sous un microscope droit Nikon Eclipse Ni-U en mode réflexion et une caméra (Andor Neo sCMOS 5,50 mégapixels, Nikon) connectée sur le dessus du microscope permet de visualiser et d'enregistrer l'écoulement (Figure 4.31).

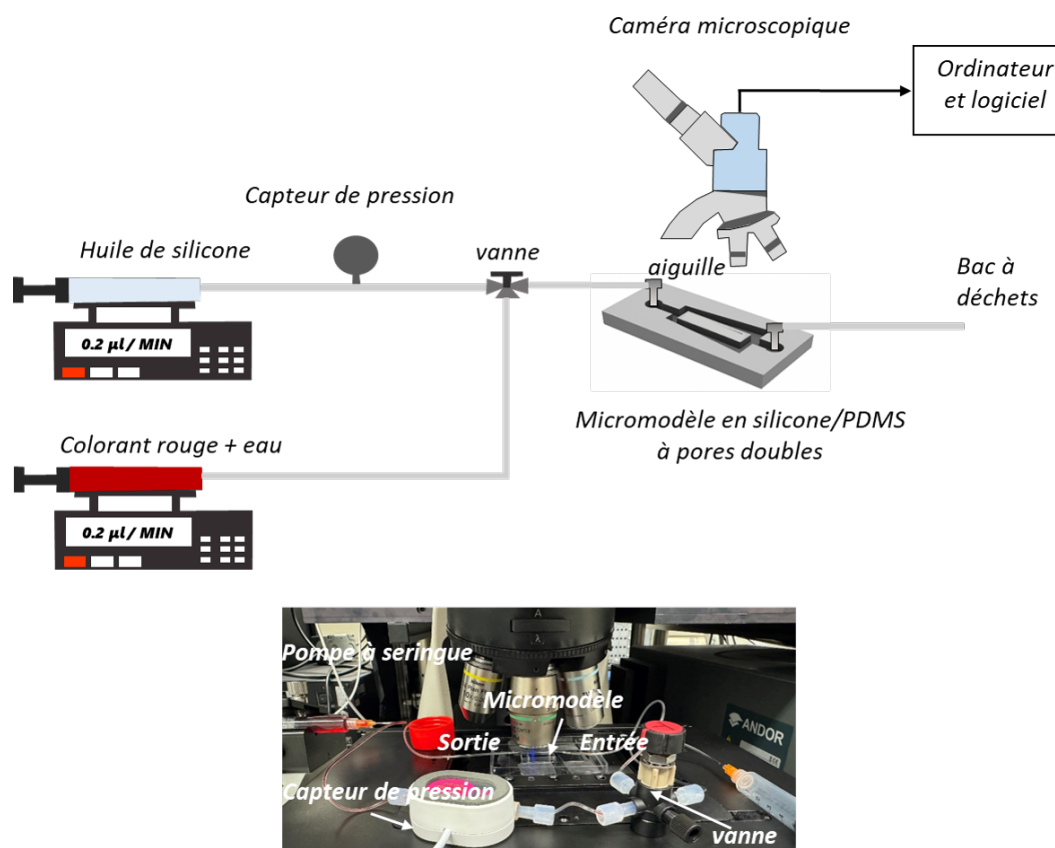


FIGURE 4.31 – Schéma et photographie du dispositif expérimental microfluidique sur la plateforme Nanolab de l'ISTO.

L'entrée du micromodèle est reliée à une vanne à quatre voies par une aiguille. L'un des accès de la vanne est fermé. Les deux autres accès sont connectés à des seringues contenant les fluides mouillant et non mouillant. Un pousse-seringue LEGATO 110 (kdScientific) est

utilisé pour injecter les fluides. Le micromodèle est d'abord saturé avec le fluide mouillant, puis la vanne est commutée et le fluide non mouillant est injecté à un débit constant entre $0,2 \mu\text{L.min}^{-1}$ et $200 \mu\text{L.min}^{-1}$. L'enregistrement commence lorsque l'interface s'approche du doublet de pores. Après l'invasion, le doublet de pores est de nouveau saturé avec le fluide mouillant avant de recommencer la procédure avec un autre débit. Les séquences d'images sont ensuite traitées pour isoler les interfaces sur chaque image. À l'aide d'un code sous Matlab développé à l'ISTO, la position des trois interfaces est suivie image par image afin d'en déduire leurs vitesses : une dans le canal d'entrée et une dans chaque branche-fille. Grâce à ces informations, le nombre capillaire de l'invasion est déterminé.

3.2 Résultats et discussion

Dans cette section, nous étudions l'effet de la mouillabilité des surfaces sur les mécanismes d'invasion lors des processus de drainage dans les doublets de pores. Différents régimes d'écoulement : stables, faiblement instables et instables sont étudiés dans le cas du modèle microfluidique à mouillabilité homogène présentant des surfaces hydrophiles identiques dans les deux branches. À partir de ces premiers résultats expérimentaux, le cas d'un modèle à mouillabilité mixte sera étudié afin d'évaluer l'effet d'un changement de mouillabilité et de rugosité dans les deux branches-filles sur la stabilité de la dynamique d'invasion.

3.2.1 Observations expérimentales à l'échelle des pores sur les mécanismes d'invasion : régimes stables, faiblement instables et instables

L'interface fluide-fluide des phases déplacée et déplaçante est suivie tout au long des expériences sur des doublets de pores couvrant une gamme de nombres capillaires et de rapports de viscosité allant pour C_a de $8,73 \times 10^{-5}$ à $8,73 \times 10^{-2}$ et pour M de 4 à 10. Pour chaque expérience, le fluide non mouillant draine le canal principal puis se divise en deux ménisques pour envahir les deux branches-filles. En fonction du rapport des forces visqueuses aux forces capillaires, indiqué par la quantité C_a , différents régimes d'écoulement sont observés pour divers rapports de viscosité M . Nous observons alors trois modes d'invasion différents : (i) des invasions visqueuses stables, si les deux branches-filles sont envahies simultanément à la même vitesse, (ii) un drainage faiblement instable, si une seule des branches-filles est partiellement envahie, et (iii) des invasions capillaires instables, si une seule branche-fille est envahie par le fluide non mouillant.

Un régime d'invasion visqueuse stable est observé aux débits les plus élevés ($C_a \geq 8,73 \cdot 10^{-3}$), quand la viscosité du fluide injecté est supérieure à celle du fluide de défense ($M = 10$) et si les forces visqueuses dominent les forces capillaires. Dans ces conditions, les deux branches-filles sont envahies simultanément et les ménisques ont la même vitesse ; l'eau colorée est déplacée à l'intérieur du micromodèle quasiment sans restriction au niveau du déplacement interfacial. La figure 4.32.a présente l'évolution spatio-temporelle du front dans le modèle. Ils se rejoignent ensuite à l'extrémité du doublet de pores. Les temps expérimentaux sont normalisés de sorte que $t = 0$ corresponde au début de l'invasion et $t = 1$ à sa fin.

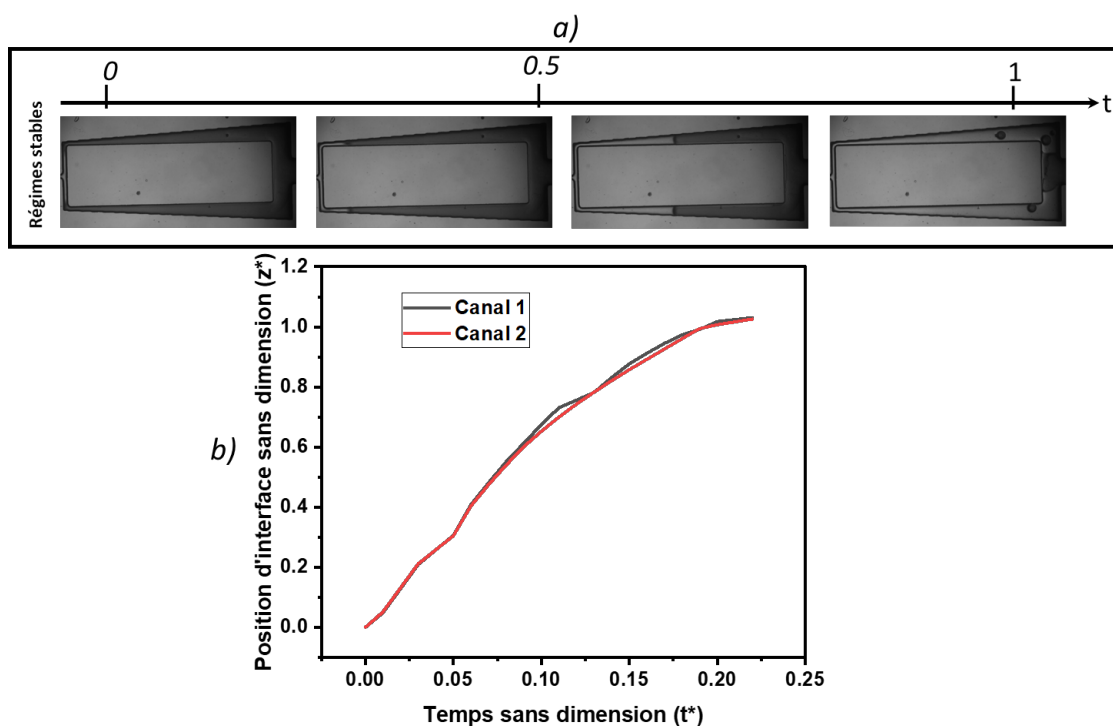


FIGURE 4.32 – a) Captures du déplacement de l'eau dans le doublet de pores ; b) Position de l'interface lors du processus de drainage ($Q_p = 20 \mu\text{L}/\text{min}$ et le rapport de viscosité $M = 10$).

L'injection se produit de gauche à droite. L'interface tend à maintenir la même vitesse dans les deux capillaires : la position de l'interface dans les deux branches-filles se superpose (Figure 4.32.b). Les forces visqueuses sont prédominantes dans ce régime et dépassent la pression d'entrée dans les deux branches-filles, amorçant ainsi le déplacement du fluide. Autrement dit, les deux capillaires contribuent de manière similaire au débit global. Dans ces conditions d'écoulement, l'augmentation des forces capillaires absolues aux rétrécis-

sements dans les deux branches-filles aux surfaces hydrophiles identiques n'affecte pas, ou très peu, le mouvement de l'interface et le retrait du fluide. Les caractéristiques de ce régime, observé ici dans un doublet de pores, correspondent à la propagation du front visqueux stable dans les milieux poreux (Lenormand et al.,1988)[19].

En cas de réduction du débit, pour des valeurs de faibles nombres capillaires ($Ca \leq 8.73 \cdot 10^{-4}$), pour lesquels les forces de tension superficielle sont prédominantes, le régime d'écoulement devient capillaire (voir la figure 4.33).

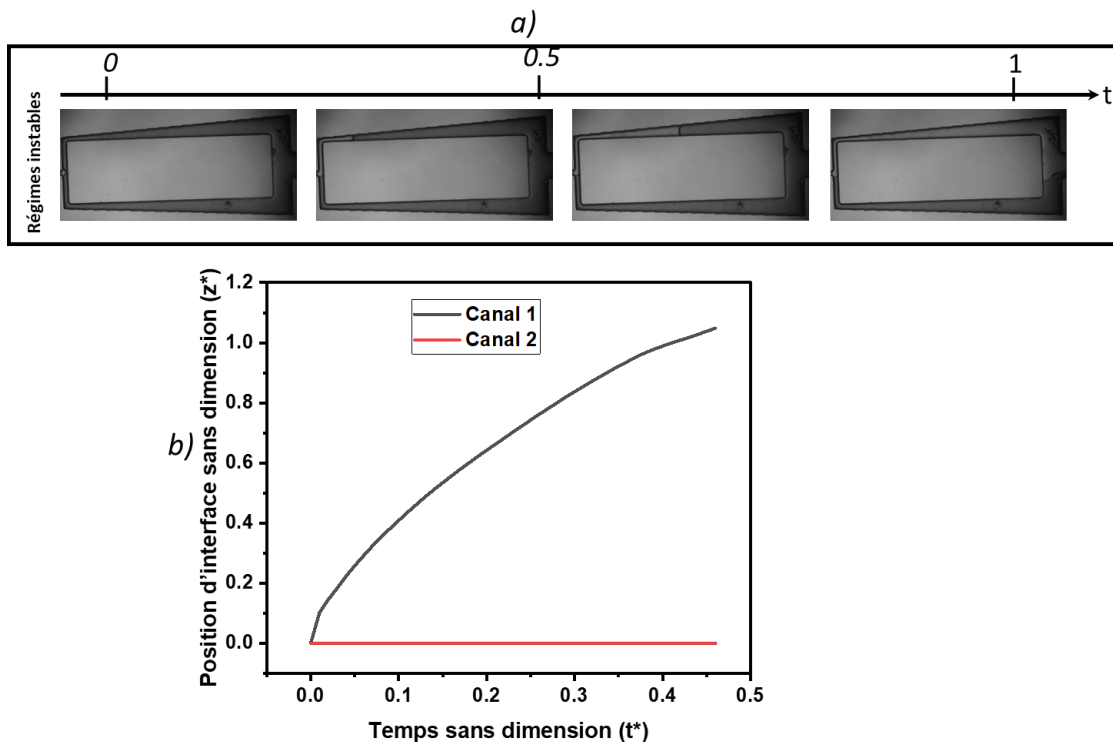


FIGURE 4.33 – a) Captures du déplacement de l'eau dans le doublet de pores ; (b) Position de l'interface lors du processus de drainage ($Q_p = 0,2 \mu\text{L}/\text{min}$ et le rapport de viscosité $M = 10$).

Les résultats présentés concerne le cas où $Ca \leq 8.73 \cdot 10^{-4}$ et $M = 10$. Les expériences sont toujours normalisées avec $t = 0$ au début de l'invasion et $t = 1$ à la fin de l'invasion. L'injection se produit de gauche à droite. Dans ce cas, seule une des branches-filles est envahie, l'autre restant complètement saturée par le fluide initial (Figure 4.33.a). La position de l'interface dans l'une des branches-filles ne bouge pas vis-à-vis du cas initial (Figure 4.33.b). Cette instabilité apparaît car le chemin de moindre résistance est la branche-fille présentant la pression capillaire la plus faible, qui est également celle où le ménisque est le plus important. Le piégeage résiduel est plus important dans ce régime car

l'une des branches-filles est encore complètement saturée par le fluide mouillant lorsque le ménisque atteint la sortie. Ce régime correspond à l'instabilité capillaire mise en évidence par Lenormand et Zarcone [193].

L'ensemble de ces résultats expérimentaux de tests de drainage dans des micromodèles à mouillabilité homogène est résumé sur la figure 4.34. Ce diagramme de phase de stabilité C_a - M se base sur le modèle théorique de doublet de pores à canaux identiques développé par Bernard *et al.* [25], qui inclut les effets des films mouillants. Ces films modifient la stabilité du drainage dans un pore-doublet et donc la prise en compte des films de mouillage permet de rapprocher les modèles théoriques avec certaines observations expérimentales.

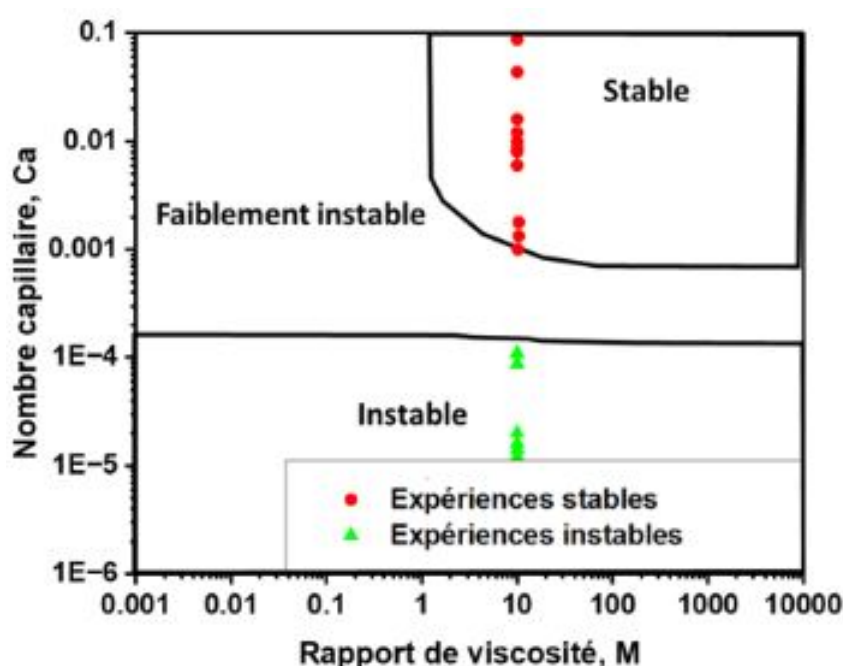


FIGURE 4.34 – Diagramme de phase de stabilité Ca - M pour un doublet de pores à canaux rectangulaires avec les domaines des régimes identifiés par le modèle avec couche mouillante développé par Bernard *et al.*

Dans la figure 4.34, nous observons que ce nouveau modèle présente un bon accord avec nos expériences pour toutes les conditions testées, notamment pour le rapport de viscosité élevé $M = 10$.

3.2.2 Impact du changement de mouillabilité d'une des deux branches-filles sur la stabilité de la dynamique d'invasion

Lors de l'écoulement des fluides, et notamment lors du drainage, la prédiction de la stabilité d'invasion est généralement décrite à l'aide du diagramme de phase de stabilité

Ca - M, défini par le nombre capillaire et le rapport de viscosité, obtenu dans les études menées en pores doublets, où la mouillabilité de surface est souvent négligée pour des raisons de simplicité. Dans ce travail, nous mettons en lumière l'impact de la mouillabilité sur l'écoulement des fluides dans les micromodèles à mouillabilité mixte fabriqués et présentés dans la section précédente (voir la section 3.1.1), et nous montrons comment elle modifie les conditions d'apparition de l'instabilité. Dans ces modèles, la mouillabilité de la première branche est de nature hydrophobe, avec des parois présentant une forte rugosité (canal 1), tandis que celle de la seconde branche est hydrophile et caractérisée par des parois lisses (canal 2). Deux expériences de drainage représentatives sont présentées dans cette section, réalisées à des nombres capillaires différents, et mettent en évidence l'influence déterminante des propriétés de mouillabilité ainsi que des conditions d'écoulement sur le mode d'invasion.

Dans cette première expérience, la puce microfluidique à double pore présente une géométrie symétrique avec deux branches-filles identiques sauf au niveau de leur mouillabilité : la branche-fille supérieure sur la figure 4.35.a est celle avec un caractère hydrophobe

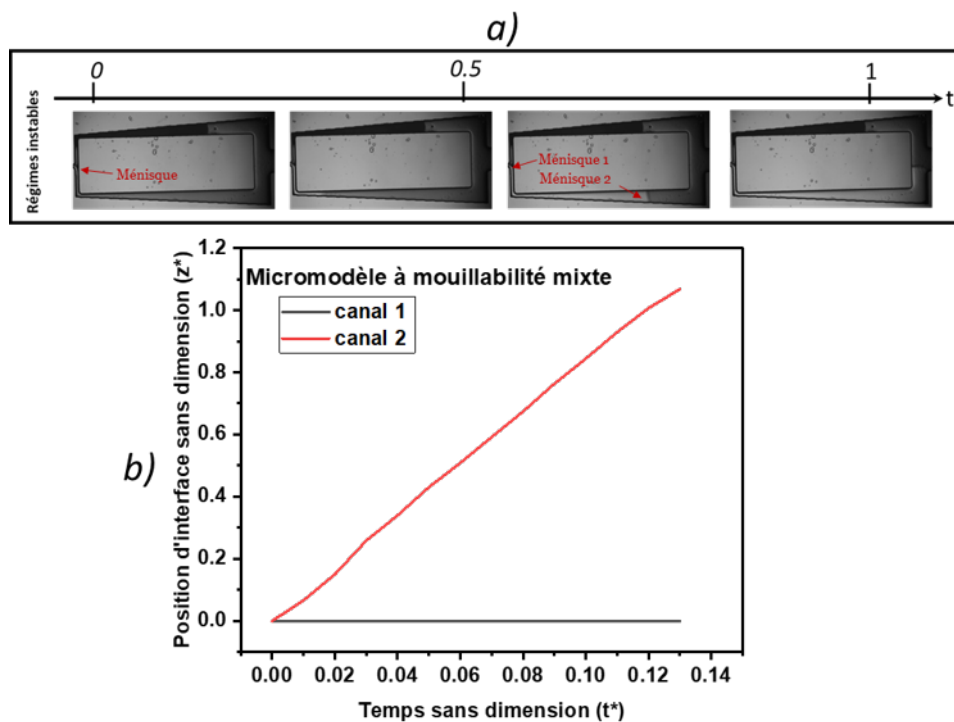


FIGURE 4.35 – a) Captures du déplacement de l'eau dans le doublet de pores; (b) Position de l'interface lors du processus de drainage ($Q_p = 20 \mu\text{L}/\text{min}$, et le rapport de viscosité $M = 10$).

avec les parois rugueuses. Le débit imposé est relativement élevé ($Q_p = 20 \mu\text{L}/\text{min}$), et le rapport de viscosité $M = 10$ indique que le fluide de la phase envahissante (non mouillante) est nettement plus visqueux que le fluide de la phase défensive (mouillante) qui sature initialement la puce. Les expériences sont encore normalisées avec $t = 0$ au début de l'invasion et $t = 1$ à la fin de l'invasion. L'injection se produit de gauche à droite. Contrairement au régime à fort débit où l'interface progresse de manière équilibrée dans les deux branches-filles sans formation d'instabilité marquée, ici l'interface progresse de manière déséquilibrée : seule la branche-fille hydrophile et lisse est envahie, l'autre demeurant complètement saturée par le fluide mouillant initial (Figure 4.35 a). La position de l'interface dans cette dernière branche reste inchangée par rapport à la configuration initiale (Figure 4.35 b).

Le nombre capillaire calculé $C_a \geq 8,73 \times 10^{-3}$ révèle une dominance des forces visqueuses. Normalement, la combinaison d'un débit élevé ($Q_p = 20 \mu\text{L}/\text{min}$) et d'un fort contraste de viscosité ($M = 10$) devrait minimiser les forces capillaires, favorisant une pénétration simultanée dans les deux branches-filles par les pressions visqueuses. Cependant, dans ce micromodèle à mouillabilité mixte, l'invasion reste déséquilibrée : seule la branche-fille hydrophile, bénéficiant d'une mouillabilité favorable et de parois lisses, est envahie de manière stable, l'autre demeurant saturée. En conclusion, l'ajout du facteur mouillabilité mixte introduit une instabilité malgré un C_a suffisamment élevé ($C_a \geq 8,73 \times 10^{-3}$). Ceci illustre parfaitement que le nombre capillaire, bien qu'essentiel, ne constitue pas le seul paramètre pertinent pour caractériser les régimes d'invasion, car il ne capture pas l'ensemble des interactions interfaciales (mouillabilité, rugosité).

À un faible débit de $0,2 \mu\text{L}/\text{min}$ et un rapport de viscosité $M = 10$, où le fluide envahissant est plus visqueux que le fluide déplacé, un régime d'invasion instable est encore observé (voir la figure 4.36). Les expériences sont toujours normalisées avec $t = 0$ au début de l'invasion et $t = 1$ à la fin de l'invasion. L'injection se produit de gauche à droite. Le ménisque se propage cette fois-ci préférentiellement à travers la branche-fille à caractère hydrophile (voir la figure 4.36 a).

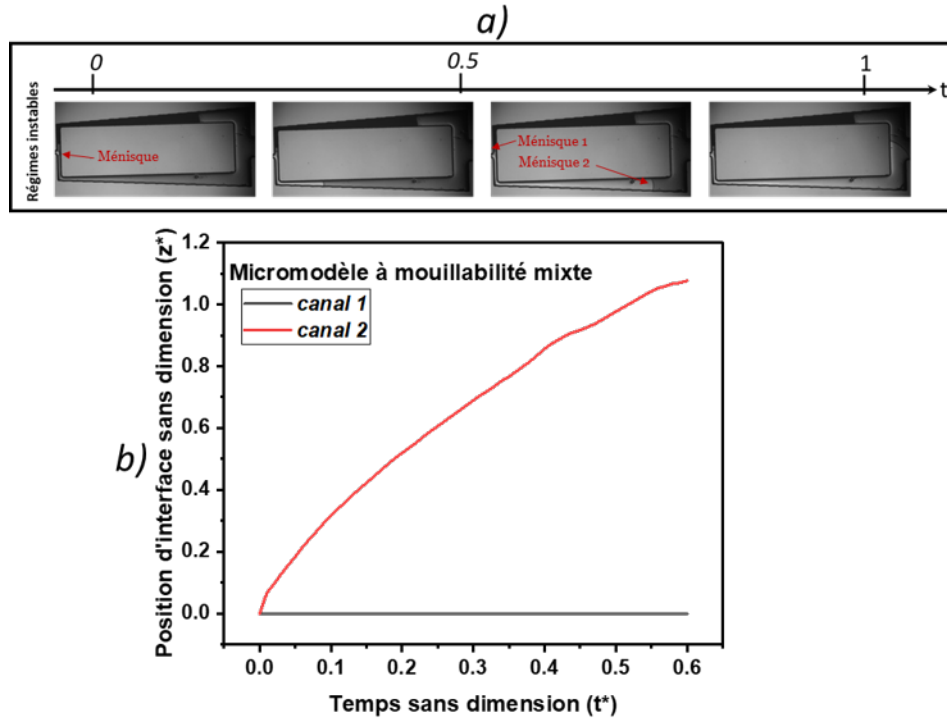


FIGURE 4.36 – a) Captures du déplacement de l'eau dans le doublet de pores ; (b) Position de l'interface lors du processus de drainage ($Q_p = 0,2 \mu\text{L}/\text{min}$ et rapport de viscosité $M = 10$).

Le faible nombre capillaire $\text{Ca} \leq 8.73 \cdot 10^{-4}$ indique une prédominance des forces capillaires, qui favorisent un déplacement stable et suppriment la formation de doigts de viscosité. En revanche le rapport de viscosité élevé signifie que la phase non mouillant injectée rencontre une résistance visqueuse plus importante, ce qui inhibe davantage l'invasion préférentielle de la branche à parois rugueuses non mouillante. La dynamique de l'interface est caractéristique d'un régime dominé par les forces capillaires, favorisant l'invasion dans la branche-fille aux parois lisses et hydrophiles.

La comparaison des résultats expérimentaux de tests de drainage dans le micromodèle à pores doubles, pour les deux configurations testées ; mouillabilité homogène (surfaces hydrophiles identiques, carrés) et mouillabilité mixte (hydrophile/hydrophobe, triangles) est résumé sur le diagramme de phase de stabilité C_a - M (voir la figure 4.37).

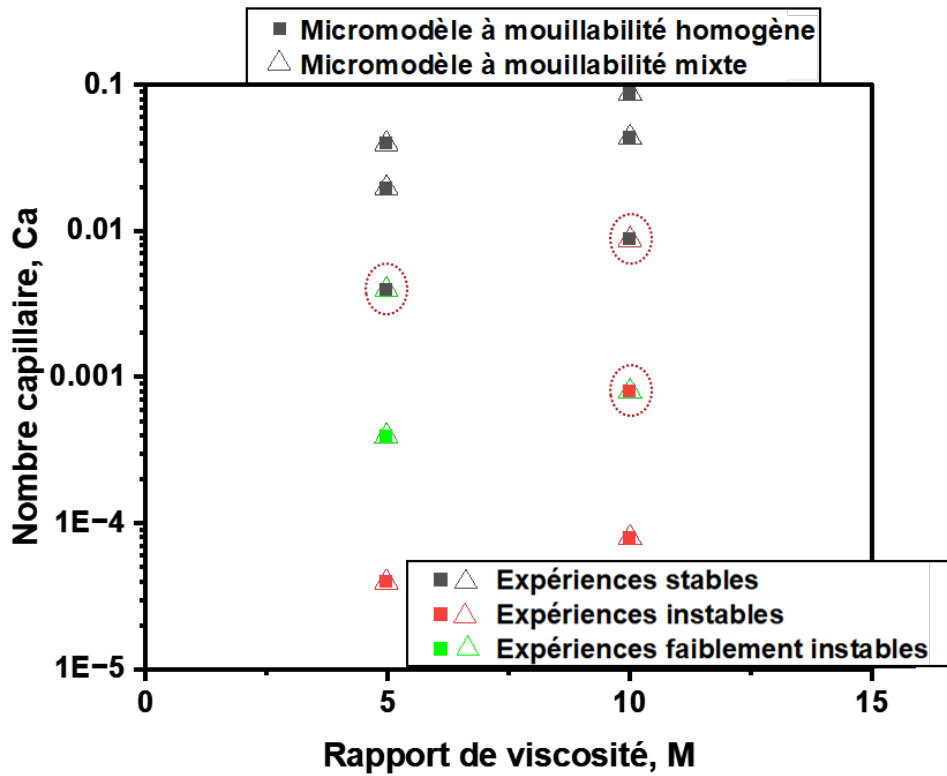


FIGURE 4.37 – Diagramme de phase Ca - M : Régimes de stabilité pore-doublet (Micromodèle à mouillabilité :homogène vs mixte).

La comparaison des résultats expérimentaux révèle des points superposés partageant le même rapport de viscosité M et le même nombre capillaire Ca , facilitant l'évaluation directe de l'influence des propriétés de surface. Dans certains régimes, le type d'invasion reste identique indépendamment des propriétés de surface, que ce soit pour le micromodèle à mouillabilité homogène ou mixte. Néanmoins, les points entourés de cercles rouges illustrent des régimes divergents : pour le micromodèle à mouillabilité mixte, le régime d'invasion (par exemple, passage de stable à instable autour de $M \approx 10$ et $Ca \approx 8.73 \cdot 10^{-3}$, ou le passage stable à faiblement instable vers $M \approx 4.97$ et $Ca \approx 3.95 \cdot 10^{-3}$) est modifiée par rapport au cas homogène (surfaces hydrophiles identiques), même à un nombre capillaire Ca équivalents, l'instabilité apparaît prématurément dans le cas mixte. Cette observation souligne que le nombre capillaire classique s'avère insuffisant pour prédire pleinement les régimes d'invasion, et il convient de considérer les propriétés de surface comme la mouillabilité et la rugosité pour une description complète.

Au-delà de ces résultats significatifs, dans le cas de notre micromodèle à mouillabilité mixte, le suivi de l'interface et des films mouillants, en particulier dans la branche-fille

hydrophobe, s'est avéré difficile. La zone contenant des microstructures en silicium noir présente une surface très absorbante, ce qui complique l'observation simultanée en temps réel de l'interface (le ménisque) et des interactions aux parois. La rapidité de la caméra intégrée au microscope ne s'est pas montrée suffisante, ce qui a limité la cadence d'acquisition et a restreint la portée de cette étude. En conséquence, la caractérisation fine de l'impact de changement de mouillabilité dans les deux branches filles sur la stabilité de la dynamique d'invasion n'est que partielle. Pour dépasser ces limites, l'utilisation de traceurs fluorescents et d'un microscope en mode fluorescence serait nécessaire, afin d'améliorer le contraste, d'assurer un suivi plus précis de l'interface et de visualiser les mécanismes de dépôt des films mouillants sur les parois du micromodèle. Cette approche permettra également d'étudier l'effet d'une rugosité hétérogène des parois de la branche-fille hydrophobe sur le dépôt des films et, in fine, sur la stabilité de la dynamique d'invasion.

3.3 Conclusion

Ce chapitre a démontré avec succès la faisabilité et l'efficacité d'une approche intégrée de microfabrication et de caractérisation pour la conception de dispositifs microfluidiques à mouillabilité contrôlée. Les trois sections du chapitre ont fourni des contributions complémentaires pour la compréhension et l'exploitation du contrôle de la mouillabilité à l'échelle micrométrique.

La première section a permis d'établir que les puces microfluidiques fabriquées par photolithographie, gravure plasma cryogénique et scellement par activation plasma offrent une intégrité mécanique et une étanchéité excellentes, validées par des tests de résistance à des débits de $300 \mu\text{l}/\text{min}$. Les expériences de mélange dans un micromélangeur Y à surface hybride ont démontré une réduction remarquable de la longueur de mélange (3,5 mm) comparée aux micromélangeurs conventionnels rapportés dans la littérature (4,7 mm), avec un indice de mélange atteignant $MI = 0,73$ à une distance de $2400 \mu\text{m}$. Ce résultat confirme que l'intégration de motifs hydrophobe/hydrophile alternés sur les parois supérieure et inférieure du microcanal génère une advection transversale qui améliore significativement les performances de mélange passif.

La deuxième section a permis de valider une méthodologie innovante pour la fabrication de micromodèles à mouillabilité mixte en exploitant la gravure plasma sélective. Les résultats ont montré un contrôle précis et reproductible de la mouillabilité, avec des angles

de contact variant de 31° (surface lisse à caractère hydrophile) à 90° (surface structurée proche du caractère hydrophobe parfait). L'étude de la stabilité temporelle de la mouillabilité modifiée a révélé la possibilité d'une utilisation sur au moins 6 jours dans l'air, avec un vieillissement graduel atteignant un plateau de $82 \pm 7^\circ$ après 28 jours, probablement en raison de la contamination progressive de la surface par des espèces présentes dans l'environnement de stockage. Cette stabilité prolongée confère une grande fiabilité aux dispositifs pour les applications expérimentales de durée intermédiaire. De plus, l'indépendance relative du vieillissement vis-à-vis de la durée du traitement plasma (jusqu'à 8 minutes) montre une robustesse du procédé.

La troisième section a apporté des faits marquants fondamentaux sur la physique de l'écoulement diphasique dans les milieux poreux en utilisant un micromodèle à doublet de pores. Pour les micromodèles à mouillabilité homogène, deux régimes d'invasion distincts ont été observés sur une gamme de Ca de $8,73 \times 10^{-5}$ à $8,73 \times 10^{-2}$ et de M de 4 à 10^1 :

- (i) les invasions visqueuses stables à hauts nombres capillaires ($Ca \geq 8,73 \times 10^{-3}$)
- (ii) les invasions capillaires instables à faibles nombres capillaires ($Ca \leq 8,73 \times 10^{-4}$).

Ces résultats expérimentaux montrent une excellente cohérence avec le diagramme de phase théorique incluant les effets des couches mouillantes résiduelles.

L'investigation du micromodèle à mouillabilité mixte a révélé que la sélection du canal d'invasion préféré résulte d'une compétition complexe entre forces visqueuses, capillaires, rugosité et mouillabilité. Les expériences en micromodèles à mouillabilité mixte (hydrophile/hydrophobe) révèlent des instabilités prématurées malgré des Ca équivalents, soulignant les limites du nombre capillaire Ca seul pour prédire les dynamiques d'écoulement et l'importance d'intégrer les interactions interfaciales locales. En conclusion, cette étude démontre que la mouillabilité et la rugosité des surfaces exercent une influence déterminante sur les régimes d'invasion dans les doublets de pores lors des processus de drainage, modifiant les frontières de stabilité au diagramme de phase $Ca-M$ par rapport aux cas homogènes classiques. Ces résultats ouvrent la voie à des études plus approfondies couvrant une large gamme de rapports de viscosité et de nombres capillaires, qui permettront d'affiner ces analyses dans les travaux futurs.

Les limitations techniques rencontrées lors de l'étude des micromodèles à mouillabilité mixte — principalement l'absorption de lumière par les microstructures de silicium noir et la résolution temporelle insuffisante de la caméra — n'ont conduit qu'à une caractérisation

partielle de l'impact de la mouillabilité sur la stabilité de l'invasion. Elles soulignent l'importance de développer des techniques d'imagerie avancées, notamment la microscopie de fluorescence avec traceurs fluorescents, pour accéder à un niveau de détails permettant une compréhension plus complète des phénomènes de dépôt de films mouillants et de l'hétérogénéité des interactions interfaciales aux parois rugueuses.

D'un point de vue applicatif, les résultats du Chapitre posent les fondations de la conception de dispositifs microfluidiques à mouillabilité contrôlée adaptés à diverses applications en géosciences, notamment la simulation de processus d'imbibition et de drainage en milieux poreux naturels ou en séquestration géologique. Ces micromodèles reproduisent fidèlement les hétérogénéités de mouillabilité et de rugosité rencontrées dans les roches réservoirs (angles de contact 30° - 90° , rapports de viscosité $M = 4$ - 10^1), permettant de tester les seuils de stabilité d'invasion observés expérimentalement ($Ca = 10^{-5}$ à 10^{-2}) qui conditionnent l'efficacité du piégeage CO_2 ou la récupération assistée des hydrocarbures. L'approche de microfabrication développée ici offre une flexibilité suffisante pour intégrer des géométries et des contrastes de mouillabilité variés, ouvrant des perspectives pour des expériences microfluidiques plus sophistiquées et pour la validation de modèles théoriques de plus en plus complexes.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette thèse s'inscrivait dans une démarche novatrice visant à explorer et maîtriser la mouillabilité des surfaces dans la microfluidique par l'intégration du silicium noir pour des applications en géosciences. À travers ces quatre chapitres, ce travail a apporté des contributions théoriques, méthodologiques et expérimentales substantielles.

Le Chapitre 1 a établi le cadre scientifique justifiant cette recherche. Il a démontré que malgré les avancées notables de la microfluidique appliquée aux géosciences, les dispositifs existants peinent à reproduire la diversité structurale et chimique des milieux naturels, particulièrement en ce qui concerne le contrôle de la mouillabilité des surfaces et la fabrication de micromodèles intégrant des microstructures hétérogènes. Cette analyse critique a mis en évidence trois axes structurants : (1) le rôle incontournable de la microfluidique pour l'exploration des phénomènes complexes à l'échelle du pore, (2) l'enjeu majeur du contrôle de la mouillabilité pour les études en géosciences, et (3) le potentiel largement sous-exploité du silicium noir. Cette caractérisation du contexte scientifique a justifié la démarche originale reposant sur la gravure plasma cryogénique pour produire des surfaces micro- et nanostructurées adaptées à la microfluidique en géosciences.

Le Chapitre 2 a présenté l'ensemble des moyens techniques mobilisés pour transformer cette vision scientifique en réalité expérimentale. Les trois réacteurs de gravure et dépôt (PlasmaPro 80, Corial 200 IL, Alcatel A601E) ont fourni les outils nécessaires pour élaborer des surfaces de silicium noir. Les techniques de caractérisation complémentaires MEB-EDX, profilométrie, mesure d'angle de contact, AFM, vélocimétrie par image de particules et calorimétrie ont permis une quantification précise et multifacette des propriétés de surface et de la dynamique des écoulements. Cette infrastructure technique

constitue une base solide et bien documentée pour la reproductibilité des travaux.

Le Chapitre 3 a constitué le cœur expérimental de la thèse, apportant des avancées décisives sur la micro- et nanostructuration du silicium par gravure plasma cryogénique. Les résultats comparatifs entre le procédé standard SF_6/O_2 et le procédé STiGer ont révélé que ce dernier génère des structures colonnaires hiérarchiques à forte rugosité multi-échelle, conduisant à des surfaces nettement plus hydrophobes, voire superhydrophobes, sans recours à des revêtements supplémentaires. Cette avancée représente un progrès significatif pour la fabrication de surfaces à mouillabilité contrôlable et reproductible. Plus innovant encore, ce chapitre a démontré pour la première fois une méthodologie complète pour texturer les parois verticales des canaux microfluidiques. Cette contribution est hautement significative, car elle adresse directement une limitation majeure des dispositifs microfluidiques conventionnels : l’incapacité à reproduire la rugosité multi-échelle des surfaces de pores naturels. Nos résultats confirment que la texturation des parois verticales internes de microcanaux en silicium noir est possible en régulant finement les conditions de cryogravure SF_6/O_2 et en exploitant la déformation de la gaine du plasma. L’optimisation de la tension de polarisation permet de réduire l’épaisseur de la gaine théoriquement d’environ 47%, favorisant sa pénétration dans les microcanaux et la déviation des ions vers les parois latérales, tout en préservant le régime de surpassivation nécessaire à la formation du silicium noir (BSi). La comparaison de différentes ouvertures de canaux (L) met en évidence un régime critique entre “sheath bridging” (l’absence de gravure latérale pour les canaux étroits, $L \leq ls$) et une gravure latérale marquée pour les canaux larges ($L \gg ls$), ce qui permet d’estimer l’épaisseur de la gaine (ls) à une valeur $ls \geq 30 \mu\text{m}$, légèrement supérieure à celle calculée par la loi de Child Langmuir ($ls \approx 20 - 25 \mu\text{m}$), en accord avec la théorie de la gaine électronégative. Enfin, la géométrie des parois latérales (profil anisotrope vertical vs. pente positive) influence directement la déformation de la gaine, la direction du bombardement ionique et, par conséquent, l’orientation des microstructures de BSi (horizontales pour des parois quasi verticales, plus verticales pour des parois inclinées), ce qui démontre, dans un régime de cryogravure SF_6/O_2 avec surpassivation, le couplage direct entre profil de gravure, comportement de la gaine et morphologie de surface interne des microcanaux. En montrant comment les paramètres de gravure (rapport des débits de gaz, puissance de polarisation) influencent la formation de microstructures sur les parois internes, ce travail établit un cadre de fabrication évolutif rapprochant

considérablement les dispositifs microfluidiques de la complexité des roches réelles.

Le chapitre 4 a démontré l'applicabilité pratique de ces avancées technologiques en intégrant les surfaces de silicium noir dans des dispositifs microfluidiques fonctionnels. Les trois volets de ce chapitre ont fourni des résultats concrets et complémentaires. La réduction remarquable de la longueur de mélange dans un micromélangeur en Y à surface hybride (3,5 mm contre 4,7 mm rapportés dans la littérature) confirme que l'intégration de motifs hydrophobes/hydrophiles alternés génère une advection transversale, améliorant significativement les performances de mélange passif. La validation d'une méthodologie de fabrication de micromodèles à mouillabilité mixte, avec un contrôle précis des angles de contact et une stabilité temporelle prolongée (d'au moins six jours), démontre la fiabilité et la robustesse de l'approche. Par ailleurs, l'investigation des mécanismes d'invasion diphasique à l'aide d'un micromodèle à doublet de pores a permis d'apporter des compréhensions fondamentales sur la compétition complexe entre les forces visqueuses, capillaires, ainsi que les propriétés de mouillabilité et de rugosité. Pour les micromodèles à mouillabilité homogène, deux régimes d'invasion distincts ont été identifiés sur une gamme de nombres capillaires Ca de $8,73 \times 10^{-5}$ à $8,73 \times 10^{-2}$ et de rapports de viscosité M de 4 à 10^1 : (i) des invasions visqueuses stables à hauts nombres capillaires ($Ca \geq 8,73 \times 10^{-3}$), et (ii) des invasions capillaires instables à faibles nombres capillaires ($Ca \leq 8,73 \times 10^{-4}$). Ces résultats expérimentaux présentent une excellente cohérence avec le diagramme de phase théorique, incluant les effets des couches mouillantes résiduelles. En conclusion, il a été démontré que les expériences menées sur des micromodèles à mouillabilité mixte (hydrophile/hydrophobe) révèlent des instabilités prématurées, malgré des nombres capillaires équivalents à ceux observés dans les cas de micromodèles à mouillabilité homogène. Cette observation met en évidence que le nombre capillaire classique ne suffit pas à prédire pleinement les régimes d'invasion ; il convient donc de prendre en compte les propriétés de surface, telles que la mouillabilité et la rugosité, pour une description plus complète. Ces résultats ouvrent des perspectives pour des études futures, couvrant une gamme plus large de rapports de viscosité et de nombres capillaires, afin d'affiner les analyses menées dans ce travail.

Cette thèse apporte une contribution intégrée et multidisciplinaire à la microfluidique en géosciences qui dépasse le cadre de simples développements techniques. Les résultats établissent de nouvelles capacités pour la conception de dispositifs microfluidiques et

élargissent les possibilités de modélisation des processus souterrains naturels.

D'un point de vue scientifique, ce travail met en lumière comment la maîtrise fine de la mouillabilité des surfaces, combinée à la création de microstructures hiérarchisées, permet de reproduire les propriétés physiques des milieux poreux naturels. La texturation des parois internes des microcanaux constitue une innovation majeure, car elle influence fortement les processus de mouillage, le transport de fluides et le piégeage capillaire à l'échelle des pores. Cette approche ouvre donc la voie à une modélisation plus réaliste et précise des écoulements multiphasiques en géosciences.

D'un point de vue technologique, l'intégration du silicium noir dans la conception de micromodèles démontre que ce matériau, jusqu'à présent réservé à d'autres domaines (photovoltaïque, photonique, applications antibactériennes), possède un potentiel significatif et largement inexploité pour la microfluidique. La possibilité de contrôler la mouillabilité en modulant les paramètres de gravure plasma offre une flexibilité et une robustesse supérieures aux approches basées sur les traitements chimiques ou les revêtements fonctionnalisés.

Plusieurs défis scientifiques et technologiques ont été adressés dans ce travail. La compréhension des mécanismes régissant la formation de structures superhydrophobes par le procédé STiGer, ainsi que l'analyse du rôle de l'amincissement de la gaine plasma dans la structuration des parois verticales, et la démonstration d'une méthodologie fiable pour fabriquer des micromodèles à mouillabilité mixte représentent autant de progrès décisifs.

Cependant, certaines limitations techniques et scientifiques persistent et méritent d'être explicitement énoncées. Lors de l'étude des micromodèles à mouillabilité mixte, l'absorption de lumière par les microstructures de silicium noir et la résolution temporelle insuffisante de la caméra ont conduit à une caractérisation partielle de l'impact de la mouillabilité sur la stabilité de l'invasion. De plus, bien que les structures superhydrophobes aient été optimisées et caractérisées sur des surfaces planes, leur application aux parois verticales de canaux microfluidiques constitue une étape ultérieure de validation et d'optimisation qui n'a pas été entièrement complétée. Enfin, certaines discordances entre les observations expérimentales et les prédictions théoriques dans l'étude des invasions diphasiques suggèrent que le rôle des couches mouillantes résiduelles mérite des développements théoriques supplémentaires.

Les résultats de cette thèse ouvrent des perspectives immédiates pour des dévelop-

pements et approfondissements directs. **En premier lieu**, l'optimisation expérimentale complète des structures superhydrophobes par procédé STiGer sur les parois verticales des canaux microfluidiques demeure une priorité. Bien que le cadre méthodologique ait été établi, la validation systématique de l'application des paramètres optimisés aux géométries tridimensionnelles des microcanaux pourrait affiner davantage le contrôle de la mouillabilité et les performances des dispositifs. **Deuxièmement**, le développement de techniques d'imagerie avancées devrait être poursuivi pour accéder à une compréhension plus complète des phénomènes observés. La microscopie de fluorescence avec traceurs fluorescents, en particulier, permettrait de surmonter les limitations actuelles liées à l'opacité des structures de silicium noir et d'obtenir une résolution temporelle suffisante pour caractériser les dépôts de films mouillants et l'hétérogénéité des interactions interfaciales aux parois rugueuses. Ces techniques améliorées faciliteraient la validation détaillée des modèles théoriques de transport multiphasique. **Troisièmement**, l'intégration de géométries de pores plus complexes dans les micromodèles à mouillabilité mixte devrait être explorée. Alors que la géométrie à doublet de pores a fourni des détails fondamentaux, l'extension à des réseaux de pores interconnectés de plus en plus proches de la réalité des formations géologiques permettrait de valider les modèles dans des configurations plus représentatives des milieux naturels. **Enfin**, l'étude systématique de la robustesse et de la dégradation des surfaces à mouillabilité mixte sous des conditions expérimentales prolongées et variées (présence de surfactants, pH extrêmes, salinité élevée) devrait être menée. Bien que ce travail ait démontré une stabilité de 26 jours en air, une compréhension approfondie du comportement à long terme dans des environnements aqueux et géochimiques réalistes est essentielle pour valider l'applicabilité des dispositifs à des expériences microfluidiques étendues.

Au-delà des développements immédiats, cette thèse pose les fondations pour des applications majeures en géosciences et en ingénierie des procédés, parmi lesquels :

La séquestration géologique du CO₂ représente une application de première importance. La maîtrise du contrôle de la mouillabilité dans des micromodèles mimant les roches réservoir permettrait une compréhension plus précise du comportement du CO₂ et des phases aqueuses dans les pores. Ceci contribuerait à optimiser les stratégies de stockage sécurisé et à évaluer les risques de fuite. Les détails fournis par les études de dynamique d'invasion sur des micromodèles à mouillabilité contrôlée pourraient directement

éclairer les prédictions des modèles numériques macro-échelle utilisés pour la conception et l'exploitation de sites de stockage.

La gestion des eaux souterraines et contamination : La compréhension des mécanismes de transport et d'imbibition en milieux poreux naturels bénéficierait considérablement des capacités fournies par les micromodèles développés ici. Des applications comme la remédiation par infiltration d'air ou le transport des contaminants pourraient être modélisées avec une fidélité accrue.

Ce travail expérimental fournit une base empirique précieuse pour le développement et la validation de modèles théoriques plus sophistiqués. Les données quantitatives sur la dynamique d'invasion à différents nombres capillaires et rapports de viscosité pourraient alimenter des modèles numériques d'écoulement multiphasique, notamment les simulations de dynamique des fluides (CFD) couplées à des modèles de mouillabilité variable. Les informations sur le rôle des couches mouillantes résiduelles et des effets de géométrie devraient inciter à des développements théoriques intégrant plus explicitement ces phénomènes. Par ailleurs, l'utilisation de micromodèles à mouillabilité mixte pour explorer les régimes de transition entre les modes d'invasion visqueux, capillaire et intermédiaire pourrait mener à une meilleure classification et paramétrisation des différents régimes d'écoulement dans les codes de simulation géologique.

Cette thèse a démontré que le silicium noir, intégré stratégiquement dans la conception de dispositifs microfluidiques par des procédés de gravure plasma cryogénique, offre une réponse concrète et innovante aux enjeux majeurs du contrôle de la mouillabilité en microfluidique appliquée aux géosciences. La combinaison de parois verticales structurées et d'une mouillabilité réglable établit un cadre de fabrication flexible et robuste qui rapproche considérablement les dispositifs microfluidiques de la complexité des roches réelles. Les contributions de ce travail tant sur le plan technique (première texturation des parois internes de microcanaux), méthodologique (approche intégrée de microfabrication et caractérisation) que scientifique (compétition entre forces visqueuses et capillaires) positionnent cette recherche comme une avancée significative dans le domaine. La démonstration d'applications pratiques en mélange passif, en micromodélisation à mouillabilité mixte, et en caractérisation d'écoulements diphasiques valide non seulement la faisabilité de l'approche, mais ouvre également des portes à des investigations plus ambitieuses et à des applications réelles en géosciences. Enfin, cette thèse souligne l'importance d'une

approche multidisciplinaire intégrant l'ingénierie des procédés plasma, la science des surfaces, la physique des fluides et l'instrumentation expérimentale. Ces synergies ont permis de transformer comme opportunité scientifique et potentiel sous-exploité du silicium noir en solutions technologiques concrètes et pertinentes pour des applications en géosciences. Les perspectives ouvertes par ce travail promettent des avancées majeures dans notre compréhension des processus souterrains et dans la conception de dispositifs de nouvelles générations pour l'étude et l'exploitation des ressources géologiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Zhu X, Wang K, Yan H, Liu C, Zhu X and Chen B 2022 Microfluidics as an Emerging Platform for Exploring Soil Environmental Processes : A Critical Review Environ. Sci. Technol. 56 711–31.*
- [2] *Roman S, Rembert F, R. Kouscek A and Poonosamy J 2025 Microfluidics for geosciences : metrological developments and future challenges Lab on a Chip 25 4273–89.*
- [3] *Mansouri-Boroujeni M, Soulaine C, Azaroual M and Roman S 2023 How interfacial dynamics controls drainage pore-invasion patterns in porous media Advances in Water Resources 171 104353.*
- [4] *Rembert F, Stolz A, Soulaine C and Roman S 2023 A microfluidic chip for geoelectrical monitoring of critical zone processes Lab on a Chip 23 3433–42.*
- [5] *Nguyen N-T, Wereley S T and Shaegh S A M 2019 Fundamentals and Applications of Microfluidics, Third Edition (Artech House).*
- [6] *Tian W-C and Finehout E 2009 Microfluidics for Biological Applications (Springer Science Business Media).*
- [7] *Buchgraber M, Al-Dossary M, Ross C M and Kouscek A R 2012 Creation of a dual-porosity micromodel for pore-level visualization of multiphase flow Journal of Petroleum Science and Engineering 86–87 27–38.*
- [8] *Soulaine C, Maes J and Roman S 2021 Computational Microfluidics for Geosciences Front. Water 3 643714.*

- [9] Roman S, Soulaine C and Kavscek A R 2020 Pore-scale visualization and characterization of viscous dissipation in porous media *Journal of Colloid and Interface Science* 558 269–79.
- [10] Roman S, Soulaine C, AlSaud M A, Kavscek A and Tchelepi H 2016 Particle velocimetry analysis of immiscible two-phase flow in micromodels *Advances in Water Resources* 95 199–211.
- [11] Yun W, Ross C M, Roman S and Kavscek A R 2017 Creation of a dual-porosity and dual-depth micromodel for the study of multiphase flow in complex porous media *Lab Chip* 17 1462–74.
- [12] Poonosamy J, Soulaine C, Burmeister A, Deissmann G, Bosbach D and Roman S 2020 Microfluidic flow-through reactor and 3D Raman imaging for in situ assessment of mineral reactivity in porous and fractured porous media *Lab Chip* 20 2562–71.
- [13] Singh R, Sivaguru M, Fried G A, Fouke B W, Sanford R A, Carrera M and Werth C J 2017 Real rock-microfluidic flow cell : A test bed for real-time in situ analysis of flow, transport, and reaction in a subsurface reactive transport environment *Journal of Contaminant Hydrology* 204 28–39.
- [14] Bernard N, Soulaine C and Roman S 2025 Impact of wetting films on the stability of two-phase flow in porous media : A pore-doublet perspective *Advances in Water Resources* 204 105060.
- [15] Rose, W., P. A. Witherspoon Jr, et al 1956 Studies of waterflood performance II. Trapping oil in a pore doublet.” In : Circular no. 224..
- [16] Al-Housseiny T T, Hernandez J and Stone H A 2014 Preferential flow penetration in a network of identical channels *Physics of Fluids* 26 042110.
- [17] Moebius F and Or D 2012 Interfacial jumps and pressure bursts during fluid displacement in interacting irregular capillaries *Journal of Colloid and Interface Science* 377 406–15.
- [18] Moore T F and Slobod R L 1955 Displacement of Oil by Water-Effect of Wettability, Rate, and Viscosity on Recovery Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME (OnePetro).
- [19] Lenormand R, Touboul E and Zarcone C 1988 Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media *J. Fluid Mech.* 189 165–87.

- [20] Lovoll G, Jankov M, Maloy K J, Toussaint R, Schmittbuhl J, Schäfer G and Méheust Y 2011 *Influence of Viscous Fingering on Dynamic Saturation-Pressure Curves in Porous Media Transp Porous Med* 86 305–24.
- [21] Zhang C, Oostrom M, Wietsma T W, Grate J W and Warner M G 2011 *Influence of Viscous and Capillary Forces on Immiscible Fluid Displacement : Pore-Scale Experimental Study in a Water-Wet Micromodel Demonstrating Viscous and Capillary Fingering Energy Fuels* 25 3493–505.
- [22] Cottin C, Bodiguel H and Colin A 2010 *Drainage in two-dimensional porous media : From capillary fingering to viscous flow Phys. Rev. E* 82 046315.
- [23] Ferer M, Ji C, Bromhal G S, Cook J, Ahmadi G and Smith D H 2004 *Crossover from capillary fingering to viscous fingering for immiscible unstable flow : Experiment and modeling Phys. Rev. E* 70 016303.
- [24] Marle C-M 2006 *Henry Darcy et les écoulements de fluides en milieu poreux Oil Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* 61.
- [25] Bear J 2013 *Dynamics of Fluids in Porous Media (Courier Corporation)*.
- [26] Bretherton F P 1961 *The motion of long bubbles in tubes Journal of Fluid Mechanics* 10 166–88.
- [27] Ransohoff T C, Gauglitz P A and Radke C J 1987 *Snap-off of gas bubbles in smoothly constricted noncircular capillaries AIChE Journal* 33 753–65.
- [28] Roman S, Abu-Al-Saud M O, Tokunaga T, Wan J, Kovscek A R and Tchelepi H A 2017 *Measurements and simulation of liquid films during drainage displacements and snap-off in constricted capillary tubes Journal of Colloid and Interface Science* 507 279–89.
- [29] De Gennes P G 1985 *Wetting : statics and dynamics Rev. Mod. Phys.* 57 827–63.
- [30] AlRatrout A, Blunt M J and Bijeljic B 2018 *Spatial Correlation of Contact Angle and Curvature in Pore-Space Images Water Resources Research* 54 6133–52.
- [31] Yesufu-Rufai S, Rücker M, Berg S, Lowe S F, Marcelis F, Georgiadis A and Luckham P 2020 *Assessing the wetting state of minerals in complex sandstone rock in-situ by Atomic Force Microscopy (AFM) Fuel* 273 117807.

- [32] Jackson M D, Al-Mahrouqi D and Vinogradov J 2016 Zeta potential in oil-water-carbonate systems and its impact on oil recovery during controlled salinity water-flooding *Sci Rep* 6 37363.
- [33] Agaoglu B, Coptly N K, Scheytt T and Hinkelmann R 2015 Interphase mass transfer between fluids in subsurface formations : A review *Advances in Water Resources* 79 162–94.
- [34] Sun L, Guo J, Chen H, Zhang D, Shang L, Zhang B and Zhao Y 2021 Tailoring Materials with Specific Wettability in Biomedical Engineering *Advanced Science* 8 2100126.
- [35] Hartatiek, Yudyanto, Wuriantika M I and Amalia S 2024 Enhancing surface morphology, mechanical, and wettability properties of PVA/chitosan/HAp nanofiber scaffold through dielectric barrier discharge plasma treatment *Mater. Res. Express* 11 065004.
- [36] Gu H, Duits M H G and Mugele F 2010 A hybrid microfluidic chip with electrowetting functionality using ultraviolet (UV)-curable polymer *Lab Chip* 10 1550–6.
- [37] Iglauer S, Salamah A, Sarmadivaleh M, Liu K and Phan C 2014 Contamination of silica surfaces : Impact on water–CO₂–quartz and glass contact angle measurements *International Journal of Greenhouse Gas Control* 22 325–8.
- [38] Bryk P, Korczeniowski E, Szymański G S, Kowalczyk P, Terpilowski K and Terzyk A P 2020 What Is the Value of Water Contact Angle on Silicon ? *Materials* 13 1554.
- [39] Anbari A, Chien H-T, Datta S S, Deng W, Weitz D A and Fan J 2018 Microfluidic Model Porous Media : Fabrication and Applications *Small* 14 1703575.
- [40] Trantidou T, Elani Y, Parsons E and Ces O 2017 Hydrophilic surface modification of PDMS for droplet microfluidics using a simple, quick, and robust method via PVA deposition *Microsyst Nanoeng* 3 16091.
- [41] Männel M J, Weigel N, Hauck N, Heida T and Thiele J 2021 Combining Hydrophilic and Hydrophobic Materials in 3D Printing for Fabricating Microfluidic Devices with Spatial Wettability *Advanced Materials Technologies* 6 2100094.
- [42] Ansari A and Imoukhuede P I 2018 Plenty more room on the glass bottom : Surface functionalization and nanobiotechnology for cell isolation *Nano Res.* 11 5107–29.
- [43] Raj M K and Chakraborty S 2020 PDMS microfluidics : A mini review *Journal of Applied Polymer Science* 137 48958.

- [44] Glass N R, Tjeung R, Chan P, Yeo L Y and Friend J R 2011 Organosilane deposition for microfluidic applications *Biomicrofluidics* 5 036501.
- [45] Ward L J, Badyal J P S, Goodwin A J and Merlin P J 2005 Solventless coupling of perfluoroalkylchlorosilanes to atmospheric plasma activated polymer surfaces *Polymer* 46 3986–91.
- [46] Holmberg K and Matthews A 2009 *Coatings Tribology : Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering* (Elsevier).
- [47] Musbah A, Eljaafari W, Fessatwi E and Elsayh Y 2022 Comparison between chemical vapor deposition cvd and physical vapor deposition pvd coating techniques a review paper. *Sci Res J Metal Eng Technol* 2(1) 79–90.
- [48] Vandenbossche M and Hegemann D 2018 Recent approaches to reduce aging phenomena in oxygen- and nitrogen-containing plasma polymer films : An overview *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 22 26–38.
- [49] Terpilowski K and Rymuszka D 2016 Surface properties of glass plates activated by air, oxygen, nitrogen and argon plasma *Glass Phys Chem* 42 535–41.
- [50] Turkoglu Sasmazel H, Alazzawi M and Kadim Abid Alsahib N 2021 Atmospheric Pressure Plasma Surface Treatment of Polymers and Influence on Cell Cultivation *Molecules* 26 1665.
- [51] Li X, Mao X, Li X, Liu C and Li J 2024 A one-step process for multi-gradient wettability modification on a polymer surface *Analyst* 149 2103–13.
- [52] Kovach K M, Capadona J R, Gupta A S and Potkay J A 2014 The effects of PEG-based surface modification of PDMS microchannels on long-term hemocompatibility *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 102 4195–205.
- [53] Massey S, Duboin A, Mantovani D, Tabeling P and Tatouliau M 2012 Stable modification of PDMS surface properties by plasma polymerization : Innovative process of allylamine PECVD deposition and microfluidic devices sealing *Surface and Coatings Technology* 206 4303–9.
- [54] Jahangiri F, Hakala T and Jokinen V 2019 Long-term hydrophilization of polydimethylsiloxane (PDMS) for capillary filling microfluidic chips *Microfluid Nanofluid* 24 2.

- [55] Kim S C, Sukovich D J and Abate A R 2015 *Patterning microfluidic device wettability with spatially-controlled plasma oxidation Lab Chip* 15 3163–9.
- [56] Tan S H, Nguyen N-T, Chua Y C and Kang T G 2010 *Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel Biomicrofluidics* 4 032204.
- [57] Primc G and Mozetič M 2022 *Hydrophobic Recovery of Plasma-Hydrophilized Polyethylene Terephthalate Polymers Polymers* 14 2496.
- [58] Wenzel R N 2002 *RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER ACS Publications*.
- [59] Cassie A B D and Baxter S 1944 *Wettability of porous surfaces Trans. Faraday Soc.* 40 546.
- [60] Chang T-W, Gartia M R, Seo S, Hsiao A and Liu G L 2014 *A wafer-scale backplane-assisted resonating nanoantenna array SERS device created by tunable thermal dewetting nanofabrication Nanotechnology* 25 145304.
- [61] Schmidt M S, Hübner J and Boisen A 2012 *Large area fabrication of leaning silicon nanopillars for surface enhanced Raman spectroscopy Adv Mater* 24 OP11-18.
- [62] Gervinskas G, Seniutinas G, Hartley J S, Kandasamy S, Stoddart P R, Fahim N F and Juodkazis S 2013 *Surface-enhanced Raman scattering sensing on black silicon Annalen der Physik* 525 907–14.
- [63] Atthi N, Supadech J, Dupuy G, Nimittrakoolchai O, Pankiew A, Supothina S, Jeamsaksiri W, Hruanun C, Poyai A and Brachais C-H 2012 *Increasing Active Surface Area to Fabricate Ultra-Hydrophobic Surface by Using “Black Silicon” with Bosch Etching Process j. nanosci. nanotech.* 12 4919–27.
- [64] Schneider L, Laustsen M, Mandsberg N and Taboryski R 2016 *The Influence of Structure Heights and Opening Angles of Micro- and Nanocones on the Macroscopic Surface Wetting Properties Sci Rep* 6 21400.
- [65] Nguyen K N, Basset P, Marty F, Leprince-Wang Y and Bourouina T 2013 *On the optical and morphological properties of microstructured Black Silicon obtained by cryogenic-enhanced plasma reactive ion etching Journal of Applied Physics* 113 194903.

- [66] *Nguyen K N, Abi-Saab D, Basset P, Richalot E, Marty F, Angelescu D, Leprince-Wang Y and Bourouina T 2011 Black silicon with sub-percent reflectivity : Influence of the 3D texturization geometry 2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference 2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference pp 354–7.*
- [67] *Jia H, Xie F, Nefzaoui E, Bourouina T, Jiang H and Zhang X 2025 Black silicon nanostructures for solar energy conversion and photonic applications : a review AP 7 034004.*
- [68] *Liu X, Coxon P R, Peters M, Hoex B, Cole J M and Fray D J 2014 Black silicon : fabrication methods, properties and solar energy applications Energy Environ. Sci. 7 3223–63.*
- [69] *Kleimann P, Badel X and Linnros J 2005 Toward the formation of three-dimensional nanostructures by electrochemical etching of silicon Applied Physics Letters 86 183108.*
- [70] *Artsemyeva K, Bandarenka H, Panarin A, Terekhov S and Bondarenko V 2013 Fabrication of SERS-Active Substrates by Electrochemical and Electroless Deposition of Metals in Macroporous Silicon Meet. Abstr. MA2013-01 1000.*
- [71] *Memming R and Schwandt G 1966 Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions Surface Science 4 109–24.*
- [72] *Sainiemi L, Keskinen H, Aromaa M, Luosujärvi L, Grigoros K, Kotiaho T, Mäkelä J M and Franssila S 2007 Rapid fabrication of high aspect ratio silicon nanopillars for chemical analysis Nanotechnology 18 505303.*
- [73] *Wali L A, Hasan K K and Alwan A M 2019 Rapid and Highly Efficient Detection of Ultra-low Concentration of Penicillin G by Gold Nanoparticles/Porous Silicon SERS Active Substrate Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 206 31–6.*
- [74] *Ali H A D and Hassan Y M 2023 Metal Assisted Stain Etched Porous Silicon for Detecting Klebsiella Bacteria EURASIAN JOURNAL OF SCIENCE AND ENGINEERING 9 353–62.*
- [75] *Vukajlović Pleština J, Đerek V, Francaviglia L, Amaduzzi F, Potts H, Ivanda M and Fontcuberta i Morral A 2017 Nanoporous silicon tubes : the role of geometry in*

- nanostructure formation and application to light emitting diodes J. Phys. D : Appl. Phys.* 50 265101.
- [76] Arafat M Y, Islam M A, Mahmood A W B, Abdullah F, Nur-E-Alam M, Kiong T S and Amin N 2021 *Fabrication of Black Silicon via Metal-Assisted Chemical Etching—A Review Sustainability* 13 10766.
- [77] Surdo S and Barillaro G 2024 *Voltage- and Metal-assisted Chemical Etching of Micro and Nano Structures in Silicon : A Comprehensive Review Small* 20 2400499.
- [78] Fan Z, Cui D, Zhang Z, Zhao Z, Chen H, Fan Y, Li P, Zhang Z, Xue C and Yan S 2021 *Recent Progress of Black Silicon : From Fabrications to Applications Nanomaterials* 11 41.
- [79] Lai R A, Hymel T M, Narasimhan V K and Cui Y 2016 *Schottky Barrier Catalysis Mechanism in Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 8875–9.
- [80] Wang Y, Liu Y, Yang L, Chen W, Du X and Kuznetsov A 2017 *Micro-structured inverted pyramid texturization of Si inspired by self-assembled Cu nanoparticles Nanoscale* 9 907–14.
- [81] Huang Z, Zhang X, Reiche M, Liu L, Lee W, Shimizu T, Senz S and Gösele U 2008 *Extended Arrays of Vertically Aligned Sub-10 nm Diameter [100] Si Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching Nano Lett.* 8 3046–51.
- [82] Akan R, Parfeniukas K, Vogt C, Toprak M S and Vogt U 2018 *Reaction control of metal-assisted chemical etching for silicon-based zone plate nanostructures RSC Adv.* 8 12628–34.
- [83] Li S, Ma W, Chen X, Xie K, Li Y, He X, Yang X and Lei Y 2016 *Structure and antireflection properties of SiNWs arrays form mc-Si wafer through Ag-catalyzed chemical etching Applied Surface Science* 369 232–40.
- [84] Li X, Gao Z, Zhang D, Tao K, Jia R, Jiang S, Wang B, Ji Z, Jin Z and Liu X 2020 *High-efficiency multi-crystalline black silicon solar cells achieved by additive assisted Ag-MACE Solar Energy* 195 176–84.
- [85] Cao Y, Zhou Y, Liu F, Zhou Y, Zhang Y, Liu Y and Guo Y 2015 *Progress and Mechanism of Cu Assisted Chemical Etching of Silicon in a Low Cu²⁺ Concentration Region ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4 P331.

- [86] Lee J-P, Choi S and Park S 2011 *Extremely Superhydrophobic Surfaces with Micro- and Nanostructures Fabricated by Copper Catalytic Etching* *Langmuir* 27 809–14.
- [87] Kong L, Chiam S Y and Chim W K 2019 *Metal-Assisted Silicon Chemical Etching Using Self-Assembled Sacrificial Nickel Nanoparticles Template for Antireflection Layers in Photovoltaic and Light-Trapping Devices* *ACS Appl. Nano Mater.* 2 7025–31.
- [88] Gao K, Shen H, Liu Y, Tang Q, Jiang Y, Yang W, Li Y and Huang C 2018 *Fabrication of black silicon by Ni assisted chemical etching* *Mater. Res. Express* 5 015020.
- [89] Yu X-Y, Lv Z-H, Li C-H, Han X and Zhao J-H 2016 *The Optical and Electrical Properties of Co-Doped Black Silicon Textured by a Femtosecond Laser and Its Application to Infrared Light Sensing* *IEEE Sensors Journal* 16 5227–31.
- [90] Her T-H, Finlay R J, Wu C, Deliwala S and Mazur E 1998 *Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses* *Applied Physics Letters* 73 1673–5.
- [91] Younkin R, Carey J E, Mazur E, Levinson J A and Friend C M 2003 *Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses* *J. Appl. Phys.* 93 2626–9.
- [92] Tull B R, Carey J E, Mazur E, McDonald J P and Yalisove S M 2006 *Silicon Surface Morphologies after Femtosecond Laser Irradiation* *MRS Bull.* 31 626–33.
- [93] JJ Nivas J, He S, Song Z, Rubano A, Vecchione A, Paparo D, Marrucci L, Bruzzese R and Amoroso S 2017 *Femtosecond laser surface structuring of silicon with Gaussian and optical vortex beams* *Applied Surface Science* 418 565–71.
- [94] Shen M, Carey J E, Crouch C H, Kandyla M, Stone H A and Mazur E 2008 *High-Density Regular Arrays of Nanometer-Scale Rods Formed on Silicon Surfaces via Femtosecond Laser Irradiation in Water* *Nano Lett.* 8 2087–91.
- [95] Barmina E V, Fotakis C, Loukakos P A, Stratakis E and Shafeev G A 2014 *Laser-assisted nanostructuring of Silicon in liquid environment* *Appl. Phys. A* 117 359–64.
- [96] Zhu J-T, Shen Y-F, Li W, Chen X, Yin G, Chen D-Y and Zhao L 2006 *Effect of polarization on femtosecond laser pulses structuring silicon surface* *Applied Surface Science* 252 2752–6.
- [97] Luo K, Chen X, Peng Y and Zhu Y 2016 *Effects of femtosecond laser pulse width on the formation of microstructured silicon* *Appl Opt* 55 6079–82.

- [98] Jansen H, de Boer M, Burger J, Legtenberg R and Elwenspoek M 1995 *The black silicon method II :The effect of mask material and loading on the reactive ion etching of deep silicon trenches Microelectronic Engineering* 27 475–80.
- [99] Mitsai E, Kuchmizhak A, Pustovalov E, Sergeev A, Mironenko A, Bratskaya S, Linklater D P, Balčytis A, Ivanova E and Juodkazis S 2018 *Chemically non-perturbing SERS detection of a catalytic reaction with black silicon Nanoscale* 10 9780–7.
- [100] Thi Hoang Nguyen V, Silvestre C, Shi P, Cork R, Jensen F, Hubner J, Ma K, Leussink P, de Boer M and Jansen H 2020 *The CORE Sequence : A Nanoscale Fluorocarbon-Free Silicon Plasma Etch Process Based on SF₆/O₂ Cycles with Excellent 3D Profile Control at Room Temperature ECS J. Solid State Sci. Technol.* 9 024002.
- [101] aerme F, Schilp A, Funk K and Offenber M 1999 *Bosch deep silicon etching : improving uniformity and etch rate for advanced MEMS applications Technical Digest. IEEE International MEMS 99 Conference. Twelfth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.99CH36291) Technical Digest. IEEE International MEMS 99 Conference. Twelfth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.99CH36291) pp 211–6.*
- [102] Wu B, Kumar A and Pamarthy S 2010 *High aspect ratio silicon etch : A review J. Appl. Phys.* 108 051101.
- [103] Zhu F, Zhang X and Zhang H 2015 *Formation mechanism of multi-functional black silicon based on optimized deep reactive ion etching technique with SF₆/C₄F₈ Sci. China Technol. Sci.* 58 381–9.
- [104] Tachi S, Tsujimoto K and Okudaira S 1988 *Low-temperature reactive ion etching and microwave plasma etching of silicon Appl. Phys. Lett.* 52 616–8.
- [105] Bartha J W, Greschner J, Puech M and Maquin P 1995 *Low temperature etching of Si in high density plasma using SF₆/O₂ Microelectronic Engineering* 27 453–6.
- [106] Craciun G, Blauw M A, Drift E van der, Sarro P M and French P J 2002 *Temperature influence on etching deep holes with SF₆/O₂ cryogenic plasma J. Micromech. Microeng.* 12 390.
- [107] De Boer M J, Gardeniers J G E, Jansen H V, Smulders E, Gilde M-J, Roelofs G, Sasserath J N and Elwenspoek M 2002 *Guidelines for etching silicon MEMS struc-*

- tures using fluorine high-density plasmas at cryogenic temperatures *Journal of Microelectromechanical Systems* 11 385–401.
- [108] Dussart R, Mellhaoui X, Tillocher T, Lefauchaux P, Boufnichel M and Ranson P 2007 The passivation layer formation in the cryo-etching plasma process *Microelectronic Engineering* 84 1128–31.
- [109] Dussart R, Mellhaoui X, Tillocher T, Lefauchaux P, Volatier M, Socquet-Clerc C, Brault P and Ranson P 2005 Silicon columnar microstructures induced by an SF₆/O₂ plasma *J. Phys. D : Appl. Phys.* 38 3395.
- [110] Dussart R, Lefauchaux P, Mellhaoui X, Overzet L J, Ranson P, Tillocher T and Boufnichel M 2011 Deep anisotropic silicon etch method.
- [111] Antoun G, Dussart R, Tillocher T, Lefauchaux P, Cardinaud C, Girard A, Tahara S, Yamazaki K, Yatsuda K, Faguet J and Maekawa K 2019 The role of physisorption in the cryogenic etching process of silicon *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 SEEB03.
- [112] Antoun, G. *Cryo-Atomic Layer Etching by Plasma : Mechanisms and Processes*. Ph.D. Thesis, University of Orleans, Orléans, France, 2020.
- [113] Tillocher T, Dussart R, Overzet L J, Mellhaoui X, Lefauchaux P, Boufnichel M and Ranson P 2008 Two Cryogenic Processes Involving SF₆, O₂, and SiF₄ for Silicon Deep Etching *J. Electrochem. Soc.* 155 D187.
- [114] Lim J W M, Huang S, Xu L, Lim Y Y, Loh Y X, Chan C S, Bazaka K, Levchenko I and Xu S 2018 Ultra-low reflective black silicon photovoltaics by high density inductively coupled plasmas *Solar Energy* 171 841–50.
- [115] Guenther K-M, Baumann A L, Gimpel T, Kontermann S and Schade W 2012 Tandem Solar Cell Concept Using Black Silicon for Enhanced Infrared Absorption Energy *Procedia* 27 555–60.
- [116] Pasanen T P, Modanese C, Vähänissi V, Laine H S, Wolny F, Oehlke A, Kusterer C, Heikkinen I T S, Wagner M and Savin H 2019 Impact of black silicon on light- and elevated temperature-induced degradation in industrial passivated emitter and rear cells *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 27 918–25.
- [117] Özkol E, Procel P, Zhao Y, Mazzarella L, Medlin R, Šutta P, Isabella O and Zeman M 2020 Effective Passivation of Black Silicon Surfaces via Plasma-Enhanced Che-

- mical Vapor Deposition Grown Conformal Hydrogenated Amorphous Silicon Layer physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 14 1900087.
- [118] Zhao Z, Li P, Wei Y, Lu C, Tan X and Liu A 2014 17.3% efficient black silicon solar cell without dielectric antireflection coating *Solar Energy* 110 714–9.
- [119] Savin H, Repo P, von Gastrow G, Ortega P, Calle E, Garín M and Alcubilla R 2015 Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency *Nature Nanotech* 10 624–8.
- [120] Zhao Z, Zhang Z, Jing J, Gao R, Liao Z, Zhang W, Liu G, Wang Y, Wang K and Xue C 2023 Black silicon for near-infrared and ultraviolet photodetection : A review *APL Materials* 11 021107.
- [121] Nan X, Lai W, Peng J, Wang H, Chen B, He H, Mo Z, Xia Z, Tan N, Liu Z, Wen L, Gao D and Chen Q 2024 In situ photoelectric biosensing based on ultranarrowband near-infrared plasmonic hot electron photodetection *AP* 6 026007.
- [122] Juntunen M A, Heinonen J, Vähänissi V, Repo P, Valluru D and Savin H 2016 Near-unity quantum efficiency of broadband black silicon photodiodes with an induced junction *Nature Photon* 10 777–81.
- [123] Hazell G, May P W, Taylor P, Nobbs A H, Welch C C and Su B 2018 Studies of black silicon and black diamond as materials for antibacterial surfaces *Biomater. Sci.* 6 1424–32.
- [124] Bhadra C M, Werner M, Baulin V A, Truong V K, Kobaisi M A, Nguyen S H, Balcytis A, Juodkazis S, Wang J Y, Mainwaring D E, Crawford R J and Ivanova E P 2018 Subtle Variations in Surface Properties of Black Silicon Surfaces Influence the Degree of Bactericidal Efficiency *Nano-Micro Lett.* 10 36.
- [125] Singh J, Jadhav S, Avasthi S and Sen P 2020 Designing Photocatalytic Nanostructured Antibacterial Surfaces : Why Is Black Silica Better than Black Silicon ? *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 20202–13.
- [126] Zhao J-H, Li X-B, Chen Q-D, Chen Z-G and Sun H-B 2020 Ultrafast laser-induced black silicon, from micro-nanostructuring, infrared absorption mechanism, to high performance detecting devices *Materials Today Nano* 11 100078.

- [127] Wang X, Bhadra C M, Dang T H Y, Buividas R, Wang J, Crawford R J, Ivanova E P and Juodkazis S 2016 A bactericidal microfluidic device constructed using nano-textured black silicon *RSC Adv.* 6 26300–6.
- [128] Lim A E, Lim C Y, Lam Y C and Taboryski R 2018 Electroosmotic Flow in Microchannel with Black Silicon Nanostructures *Micromachines (Basel)* 9 229.
- [129] Oxford Instruments Plasma Technology PlasmaPro 80 PECVD.
- [130] M. Boufnichel Gravure profonde cryogénique du silicium dans un réacteur ICP utilisant une chimie SF₆/O₂ : application pour la mise au point d'un procédé d'isolation électrique sur plaquette SOI.
- [131] T. Tillocher 2006 Gravure profonde du silicium par le procédé cryogénique.
- [132] Han W, Jiao H and Fox D 2018 *Scanning Electron Microscopy Progress in Nanoscale Characterization and Manipulation* ed R Wang, C Wang, H Zhang, J Tao and X Bai (Singapore : Springer) pp 35–68.
- [133] Anon Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement.
- [134] Binnig G, Quate C F and Gerber Ch 1986 Atomic Force Microscope *Phys. Rev. Lett.* 56 930–3.
- [135] Takamura K, Fischer H and Morrow N R 2012 Physical properties of aqueous glycerol solutions *Journal of Petroleum Science and Engineering* 98–99 50–60.
- [136] Roman S, Soulaïne C, AlSaud M A, Kavscek A and Tchelepi H 2016 Particle velocimetry analysis of immiscible two-phase flow in micromodels *Advances in Water Resources* 95 199–211.
- [137] Thielicke W and Sonntag R 2021 Particle Image Velocimetry for MATLAB : Accuracy and enhanced algorithms in PIVlab *Journal of Open Research Software* 9.
- [138] Adrian R J and Westerweel J 2011 *Particle Image Velocimetry* (Cambridge University Press).
- [139] Roman S, Abu-Al-Saud M O, Tokunaga T, Wan J, Kavscek A R and Tchelepi H A 2017 Measurements and simulation of liquid films during drainage displacements and snap-off in constricted capillary tubes *Journal of Colloid and Interface Science* 507 279–89.

- [140] L. Shon-Roy, A. Wiesnoski and W. Phillips, 1998 *Advanced semiconductor fabrication handbook ICE, Integrated circuit engineering.*
- [141] C. Koch, 2012 *Photolithography : Theory and Application of Photoresists , Etchants and Solvents by MicroChemicals.*
- [142] D SU8-2000, “Su-8 2025-75,” 2025, 2035, 2050, 2075, pp. 1–5, 2006, [Online]. Available : [https ://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/09/SU-82000DataSheet2025thru2075Ver4-3.pdf](https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/09/SU-82000DataSheet2025thru2075Ver4-3.pdf).
- [143] KayakuAM 2020 “SU-8 2000 Permanent Negative Epoxy Photoresist,” Kayak. Adv. Mater. Inc., pp. 1–6.
- [144] Duffy D C, McDonald J C, Schueller O J A and Whitesides G M 1998 *Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)* Anal. Chem. 70 4974–84.
- [145] Xia Y and Whitesides G M 1998 *Soft Lithography* Angewandte Chemie International Edition 37 550–75.
- [146] McDonald J C, Duffy D C, Anderson J R, Chiu D T, Wu H, Schueller O J A and Whitesides G M 2000 *Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)* ELECTROPHORESIS 21 27–40.
- [147] Lisensky G C, Campbell D J, Beckman K J, Calderon C E, Doolan P W, Ottosen R M and Ellis A B 1999 *Replication and Compression of Surface Structures with Polydimethylsiloxane Elastomer* J. Chem. Educ. 76 537.
- [148] Esteves A C C, Brokken-Zijp J, Laven J, Huinink H P, Reuvers N J W, Van M P and de With G 2009 *Influence of cross-linker concentration on the cross-linking of PDMS and the network structures formed* Polymer 50 3955–66.
- [149] Liu M, Sun J, Sun Y, Bock C and Chen Q 2009 *Thickness-dependent mechanical properties of polydimethylsiloxane membranes* J. Micromech. Microeng. 19 035028.
- [150] Feltrin E 2013 *Surfaces PDMS structurées et/ou décorées par des nanoparticules : vers des propriétés optiques et de mouillage modulables* phdthesis (Université Sciences et Technologies - Bordeaux I).
- [151] Jansen H, de Boer M, Wensink H, Kloeck B and Elwenspoek M 2001 *The black silicon method. VIII. A study of the performance of etching silicon using SF₆/O₂-based chemistry with cryogenical wafer cooling and a high density ICP source* Microelectron. J. 32 769–77

- [152] de Boer M J, Gardeniers J G E, Jansen H V, Smulders E, Gilde M-J, Roelofs G, Sasserath J N and Elwenspoek M 2002 *Guidelines for etching silicon MEMS structures using fluorine high-density plasmas at cryogenic temperatures J. Microelectromechanical Syst.* 11 385–401
- [153] Craciun G, Blauw M A, Drift E van der, Sarro P M and French P J 2002 *Temperature influence on etching deep holes with SF₆/O₂ cryogenic plasma J. Micromechanics Microengineering* 12 390
- [154] Steglich M, Käsebier T, Zilk M, Pertsch T, Kley E-B and Tünnermann A 2014 *The structural and optical properties of black silicon by inductively coupled plasma reactive ion etching J. Appl. Phys.* 116 173503
- [155] Westerheim A C, Labun A H, Dubash J H, Arnold J C, Sawin H H and Yu-Wang V 1995 *Substrate bias effects in high-aspect-ratio SiO₂ contact etching using an inductively coupled plasma reactor J. Vac. Sci. Technol. A* 13 853–8
- [156] Sato M and Arita Y 1987 *Etched Shape Control of Single-Crystal Silicon in Reactive Ion Etching Using Chlorine J. Electrochem. Soc.* 134 2856
- [157] Economou D J and Alkire R C 1988 *Effect of Potential Field on Ion Deflection and Shape Evolution of Trenches during Plasma-Assisted Etching J. Electrochem. Soc.* 135 941–9
- [158] Frye C D, Reinhardt C E, Donald S B, Voss L F and Harrison S E 2022 *ICP etching of GaN microstructures in a Cl₂–Ar plasma with subnanometer-scale sidewall surface roughness Mater. Sci. Semicond. Process.* 144 106564
- [159] Boufnichel M, Aachboun S, Lefaucheur P and Ranson P 2003 *Profile control of high aspect ratio trenches of silicon. II. Study of the mechanisms responsible for local bowing formation and elimination of this effect J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* 21 267–73
- [160] Giapis K P and Hwang G S 2000 *Plasma interactions with high aspect ratio patterned surfaces : ion transport, scattering, and the role of charging Thin Solid Films* 374 175–80
- [161] Kim D and Economou D J 2004 *Simulation of a two-dimensional sheath over a flat insulator–conductor interface on a radio-frequency biased electrode in a high-density plasma J. Appl. Phys.* 95 3311–8

- [162] Kubota T, Ohtake H, Araki R, Yanagisawa Y, Iwasaki T, Ono K, Miwa K and Samukawa S 2013 Prediction of etching-shape anomaly due to distortion of ion sheath around a large-scale three-dimensional structure by means of on-wafer monitoring technique and computer simulation *J. Phys. Appl. Phys.* **46** 415203
- [163] Džafić H, R Kamali M and P Venugopalan S 2021 Plasma sheath modelling to predict etch-induced overlay *J. Phys. Appl. Phys.* **55** 075201
- [164] Chabert P and Braithwaite N 2011 *Physics of Radio-Frequency Plasmas* (Cambridge University Press)
- [165] Jüngling E, Wilczek S, Mussenbrock T, Böke M and von Keudell A 2024 Plasma sheath tailoring by a magnetic field for three-dimensional plasma etching *Appl. Phys. Lett.* **124** 074101
- [166] Jansen H V, de Boer M J, Ma K, Gironès M, Unnikrishnan S, Louwerse M C and Elwenspoek M C 2010 Black silicon method XI : oxygen pulses in SF₆ plasma *J. Micromechanics Microengineering* **20** 075027
- [167] Haidar Y, Rhallabi A, Pateau A, Mokrani A, Taher F, Roqueta F and Boufnichel M 2016 Simulation of cryogenic silicon etching under SF₆/O₂/Ar plasma discharge *J. Vac. Sci. Technol. A* **34** 061306
- [168] Cunge G, Ramos R, Vempaire D, Touzeau M, Neijbauer M and Sadeghi N 2009 Gas temperature measurement in CF₄, SF₆, O₂, Cl₂, and HBr inductively coupled plasmas *J. Vac. Sci. Technol. A* **27** 471–8
- [169] Kim D and Economou D J 2002 Plasma molding over surface topography : Simulation of ion flow, and energy and angular distributions over steps in RF high-density plasmas *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30** 2048–58
- [170] Kim H J and Lee H J 2017 Effects of the wall boundary conditions of a showerhead plasma reactor on the uniformity control of RF plasma deposition *J. Appl. Phys.* **122** 053301
- [171] Tillocher T, Kafrouni W, Ladroue J, Lefaucheur P, Boufnichel M, Ranson P and Dussart R 2011 Optimization of submicron deep trench profiles with the STiGer cryoetching process : reduction of defects *J. Micromechanics Microengineering* **21** 085005

- [172] Hsiao M, Chen K-Y and Chen C-Y 2019 Tailoring the robust superhydrophobic silicon textures with stable photodetection properties *Sci. Rep.* 9 1579
- [173] Nenzi P, Giacomello A, Bolognesi G, Chinappi M, Balucani M and Casciola C 2011 Superhydrophobic Porous Silicon Surfaces *Sens. Transducers J.* 13 62–72
- [174] Robledo-Taboada L H, Jiménez-Jarquín J F, Flores-Castañeda M, Méndez-Blas A, Barranco-Cisneros J and Camacho-López S 2023 Single-step femtosecond laser-induced formation of coexisting microstructures in silicon *Bull. Mater. Sci.* 46 1–8
- [175] Gravesen P, Branebjerg J and Jensen O S 1993 Microfluidics-a review *J. Micromechanics Microengineering* 3 168
- [176] Ahmad D, van den Boogaert ,Inge, Miller ,Jeremey, Presswell ,Roy and and Jouhara H 2018 Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.* 40 2686–725
- [177] Dorrer C and Rühe J 2008 Wetting of Silicon Nanograss : From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces *Adv. Mater.* 20 159–63
- [178] BHATTACHARYA S 2005 Studies on surface wettability of poly (dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength *Journal of Microelectromechanical Systems* 14 590–7
- [179] Borók A, Laboda K, Bonyár A, Borók A, Laboda K and Bonyár A 2021 PDMS Bonding Technologies for Microfluidic Applications : A Review *Biosensors* 11
- [180] Marcoen K, Gauvin M, De Strycker J, Terryn H and Hauffman T 2020 Molecular Characterization of Multiple Bonding Interactions at the Steel Oxide–Aminopropyl triethoxysilane Interface by ToF-SIMS *ACS Omega* 5 692–700
- [181] Bayareh M, Ashani M N and Usefian A 2020 Active and passive micromixers : A comprehensive review *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 147 107771
- [182] Hossain S, Ansari M A and Kim K-Y 2009 Evaluation of the mixing performance of three passive micromixers *Chemical Engineering Journal* 150 492–501
- [183] Stalder AF, Kulik G, Sage D, Barbieri L, Hoffmann P (2006) A snakebased approach to accurate determination of both contact points and contact angles. *Colloids Surf A* 286(1–3) :92–103

- [184] Bhushan B and Jung Y C 2011 Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction *Progress in Materials Science* 56 1–108
- [185] Marmur A, Della Volpe C, Siboni S, Amirfazli A and Drelich J W 2017 Contact angles and wettability : towards common and accurate terminology *Surface Innovations* 5 3–8
- [186] Huh C and Scriven L E 1971 Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line *Journal of Colloid and Interface Science* 35 85–101
- [187] Hansen G, Hamouda A A and Denoyel R 2000 The effect of pressure on contact angles and wettability in the mica/water/n-decane system and the calcite+stearic acid/water/n-decane system *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 172 7–16
- [188] van Rooijen W, Hashemi L, Boon M, Farajzadeh R and Hajibeygi H 2022 Microfluidics-based analysis of dynamic contact angles relevant for underground hydrogen storage *Advances in Water Resources* 164 104221
- [189] Rahali A, Stolz A, Lefaucheur P, Becerra L, Dussart R and Tillocher T 2025 Black silicon microstructuring via plasma cryogenic etching for microfluidic applications in geoscience *J. Micromech. Microeng.* 35 105004
- [190] Vargaftik N B, Volkov B N and Voljak L D 1983 International Tables of the Surface Tension of Water *J. Phys. Chem. Ref. Data* 12 817–20
- [191] Saffman P G and Taylor G I 1997 The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 245 312–29
- [192] Lysy M, Ersland G and Fernø M 2022 Pore-scale dynamics for underground porous media hydrogen storage *Advances in Water Resources* 163 104167
- [193] Lenormand R and Zarcone C 1985 Invasion Percolation in an Etched Network : Measurement of a Fractal Dimension *Phys. Rev. Lett.* 54 2226–9
- [194] Saadat M, Vikse N B, Øye G and Dudek M 2021 A microfluidic study of oil displacement in porous media at elevated temperature and pressure *Sci Rep* 11 20349
- [195] Conn C A, Ma K, Hirasaki G J and Biswal S L 2014 Visualizing oil displacement with foam in a microfluidic device with permeability contrast *Lab Chip* 14 3968–77

- [196] X. Mellhaoui, R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefaucheux, P. Ranson, M. Boufnichel, and L. J. Overzet, SiO_xF_y passivation layer in silicon cryoetching, J. Appl. Phys. 98, 104901 (2005).