

Développement d'un banc microfluidique HP HT

1 Introduction

Les outils microfluidiques Haute Pression et Haute Température (HP HT) permettent l'étude de systèmes en réduisant les risques dus aux conditions opératoires, la quantité de matière utilisée et particulièrement le temps d'expérimentation.

Nous présentons dans ce chapitre le développement du banc microfluidique HP HT utilisé à IFPEN pour répondre aux objectifs de caractérisation d'équilibres de phases. Parmi les différentes solutions mentionnées dans le chapitre précédent pour atteindre des conditions de hautes pressions et hautes températures en microfluidique, la technologie des microsystèmes silicium-Pyrex® a été retenue pour ces travaux de thèse. Les microsystèmes et les connectiques développés par Trachsel *et al.*¹³⁵, Murphy *et al.*¹³⁶ et Marre *et al.*¹³⁷ possèdent les propriétés thermo-mécaniques permettant de travailler jusqu'à 400 bar et 400 °C, ce qui couvre largement les gammes de températures et de pressions qui seront considérées dans ce travail de thèse. De plus, le Pyrex® offre un accès optique permettant le couplage avec des techniques de caractérisation *in-situ* comme la microscopie couplée à une caméra, la μ PIV, ou la microscopie Raman.

L'évolution de certains composants sur le banc microfluidique IFPEN a permis de pouvoir repousser la limite maximale de température de 100 °C à 350 °C en fonction des fluides utilisés. Le développement de ce banc nous a également permis d'étendre les approches développées. Nous discuterons de ces méthodologies dans le chapitre suivant.

2 Microfabrication

La microfluidique silicium-Pyrex® est une technologie bien connue. Des microsystèmes silicium-Pyrex® sont disponibles commercialement mais nous avons fait le choix de les fabriquer en interne pour des raisons de coût, de qualité et de liberté quant au design des canaux.

Nous présentons dans cette partie les étapes de fabrication des puces microfluidiques à base de silicium et de Pyrex® utilisées dans ce travail de thèse. Le procédé est réalisé dans les laboratoires du groupe « Fluides supercritiques » de l'ICMCB et s'organise en quatre principales étapes représentées sur la Figure 51 :

- La photolithographie.
- La gravure chimique.
- L'oxydation.
- Le collage anodique.



Figure 51 : Schéma global des étapes de microfabrication.

En optimisant le temps de fabrication, il est possible de réaliser 2 wafers Silicium/Pyrex® en 2 jours, avec en moyenne 5 systèmes par wafer, soit 10 puces en deux jours. Les quatre étapes, qui ont été développées sur la base de travaux précédents¹ sont maintenant détaillées.

2.1 Photolithographie

La photolithographie permet de transférer le design des canaux d'un masque sur le matériau (ici le silicium). Le design des canaux est dessiné au préalable sur un logiciel CAO (Conception Assistée par Ordinateur), ici CleWin 5 ou AutoCAD® (Figure 52). Ces designs sont ensuite imprimés sur une feuille de plastique flexible, appelée masque, par un fournisseur extérieur avec une résolution de 50800 dpi (*dots per inch*, point d'encre par pouce), ce qui correspond à un point d'encre de 0,5 μm . L'incertitude sur la largeur d'un canal est donc de $\pm 1 \mu\text{m}$.

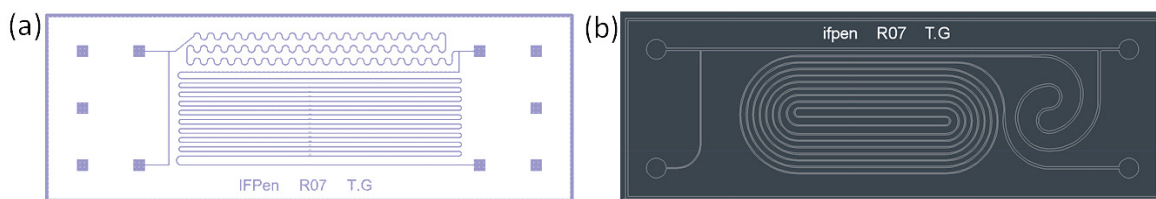


Figure 52 : Exemples de design de microsystèmes réalisés avec CleWin 5 (a) et AutoCAD® (b).

La microfabrication des puces s'effectue en salle blanche (ISO 7) afin de limiter les défauts de gravure et de collage qui pourraient subvenir à cause de poussières.

Via l'utilisation d'un spin coater (tournette), nous déposons une couche de résine photosensible (S1818, Shipley) sur un wafer de silicium d'épaisseur de 1 mm et de diamètre de 10 cm, orienté <100> et recouvert d'une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) de 500 nm (Figure 53). Cette couche d'oxyde fera office de second masque dans les étapes suivantes (gravure du silicium). Ces wafers sont disponibles commercialement et achetés chez BT electronics.



Figure 53 : Schéma représentant la coupe transverse d'un wafer de silicium.

Après avoir déposé une certaine quantité de résine photosensible sur le wafer, ce dernier est placé en rotation à 1200 rpm (*revolutions per minute*, tours par minute), ce qui permet à la résine positive d'une viscosité de 39,4 cSt de s'étaler uniformément afin d'obtenir une épaisseur

d'environ $4 \mu m$. Le wafer est ensuite placé sur une plaque chauffante à $120 \text{ }^\circ C$ durant 4 minutes pour une étape de cuisson de la résine.

La reproduction du design sur la résine se fait par exposition aux UVs (Ultra-Violets). Le masque est placé au-dessus du wafer et l'ensemble est placé dans un insolateur (UV-KUB2 de chez KLOE). La résine, visible au travers du masque, est exposée à un éclairage énergétique équivalent à 40 mW.cm^{-2} d'une longueur d'onde de 365 nm pendant 45 s . La résine exposée peut alors être éliminée par trempage dans un révélateur (MF319). Le wafer est placé dans un cristalliseur contenant le révélateur durant environ 1 min pour retirer la couche de résine exposée aux UVs. Ce temps peut varier en fonction des surfaces de résine à solubiliser. La fin de cette opération est déterminée à l'œil par l'opérateur, lorsqu'optiquement, les franges d'interférence disparaissent au niveau des zones exposées aux UVs. Le wafer est rincé à l'eau puis la résine subit un recuit de 6 min à $120 \text{ }^\circ C$ afin de s'assurer de sa solidité après l'étape de développement. A la fin de cette étape, le design des canaux est reproduit sur la résine (Figure 54).

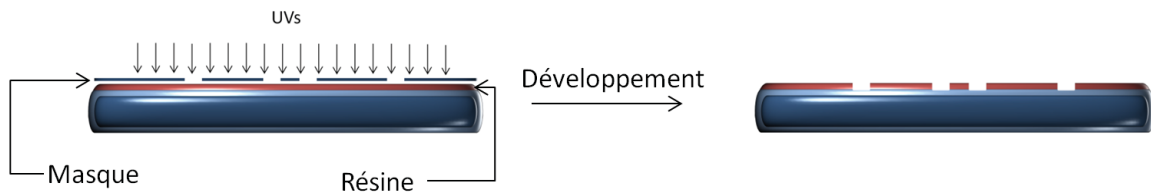
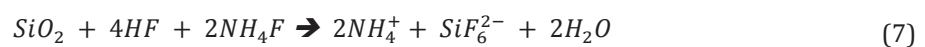


Figure 54 : Insolation et développement de la résine.

2.2 Gravure chimique de l'oxyde de silicium

Une fois la géométrie du système reproduite en négatif dans la résine, celle-ci sert maintenant de masque pour graver la couche de SiO_2 . Cette couche de 500 nm servira elle-même de masque pour la gravure du silicium.

L'élimination de la couche de SiO_2 est réalisée par traitement au BOE (*Buffered Oxide Etchant* : mélange d'acide fluorhydrique à $1 \text{ } \%$ wt (HF tamponné au NH_4F) suivant la réaction :



La solution de BOE est déposée sur le wafer. Le HF et le SiO_2 réagissent suivant l'équation (7). La vitesse de gravure de la couche d'oxyde¹³⁸ est d'environ 100 nm.min^{-1} . Afin de s'assurer que toute la couche d'oxyde de silicium a réagi, le HF est laissé en contact avec le wafer durant 8 minutes (Figure 55). Il est ensuite rincé abondamment à l'eau pour éliminer toute trace de HF et la résine est retirée à l'acétone.

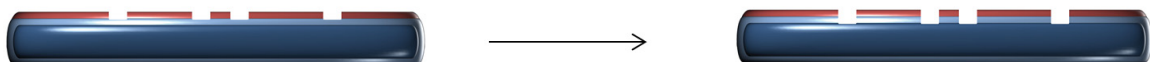
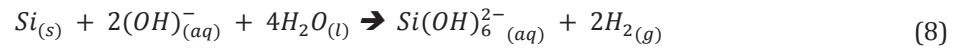


Figure 55 : Retrait de la couche d'oxyde de silicium au HF.

2.3 Gravure chimique du silicium

A ce stade, la géométrie du système est reproduite en négatif dans la couche de SiO_2 . Afin de graver le silicium « apparent », le wafer est placé dans un bain de TMAH (TetraMethyl Amonium Hydroxide) chauffé entre $80\text{ }^\circ\text{C}$ et $85\text{ }^\circ\text{C}$. Cette base alcaline, diluée à 25 % dans l'eau, réagit avec le silicium suivant¹³⁹ :



En raison du dégagement gazeux de H_2 , il est nécessaire de mettre le système sous agitation afin qu'il n'y ait pas d'interface solide/gaz empêchant la réaction (équation (8)). L'agitation permet en outre de maintenir une concentration constante en ions OH^- près du wafer car ce sont eux qui oxydent les atomes de silicium.



Figure 56 : Gravure du silicium au TMAH.

La gravure du silicium se fait de manière anisotrope^{138,139} en raison des différences de densité atomique des plans cristallins (Figure 56). La vitesse de gravure du plan $\langle 100 \rangle$ est 25 fois supérieure¹⁴⁰ à celle du plan $\langle 111 \rangle$ dans les conditions utilisées. La vitesse de gravure du plan $\langle 100 \rangle$ dans les conditions décrites est d'environ $20\text{ }\mu\text{m}/h$. Les canaux gravés sont donc de formes trapézoïdales et présentent un angle $\theta = 54,74\text{ }^\circ$ (Figure 57). On peut donc estimer la largeur w des canaux au fond de ceux-ci en connaissant la profondeur h et la largeur initiale W du masque selon la formule $w = W - \frac{2 \cdot h}{\tan(\theta)}$.

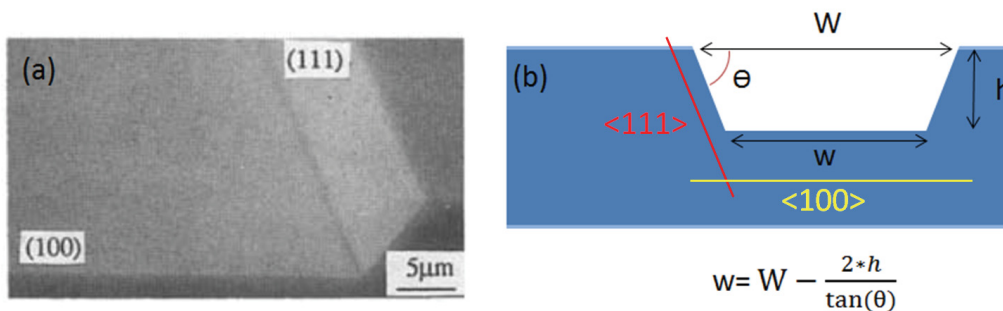


Figure 57 : (a) Photographie au MEB d'une gravure de silicium au TMAH¹⁴⁰. (b) Schéma de la gravure du silicium au TMAH.

Comme la gravure dépend de l'orientation de la structure cristalline du silicium, les géométries présentant une courbure aux petites échelles (de l'ordre de la dizaine de micromètres et moins) ne peuvent pas être gravées à l'identique du masque (Figure 58).

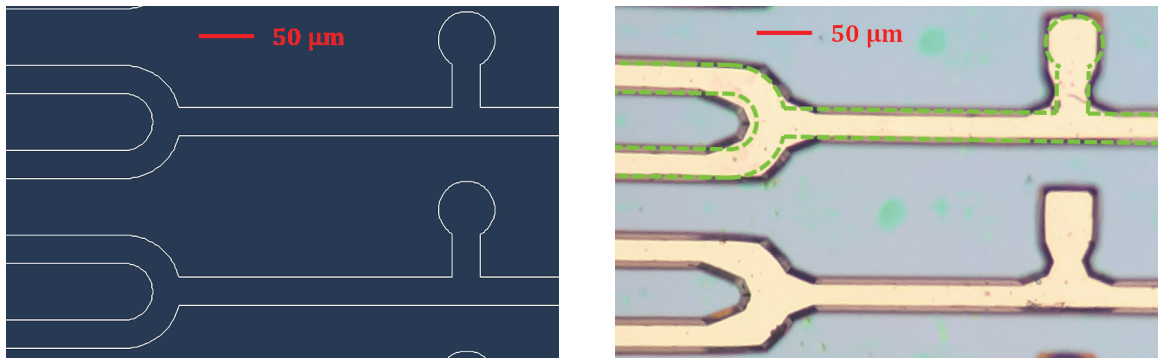


Figure 58 : A gauche : Design AutoCAD® du masque utilisé pour la fabrication de la puce de droite. A droite : Photo prise au microscope (grossissement 20x) de canaux gravés dans du silicium (profondeur de $8 \mu m$) en suivant le protocole avec le masque dont le design est sur l'image à gauche. La ligne en tirets verts représente l'emplacement initial du masque. Nous pouvons remarquer que la gravure ne respecte pas parfaitement les courbures du masque.

Un autre phénomène qui doit être pris en considération lors de la gravure de géométries de l'ordre de quelques microns est « l'under etch ». C'est la gravure du silicium selon le plan $\langle 111 \rangle$ sous la couche de masquage de SiO_2 (Figure 59).

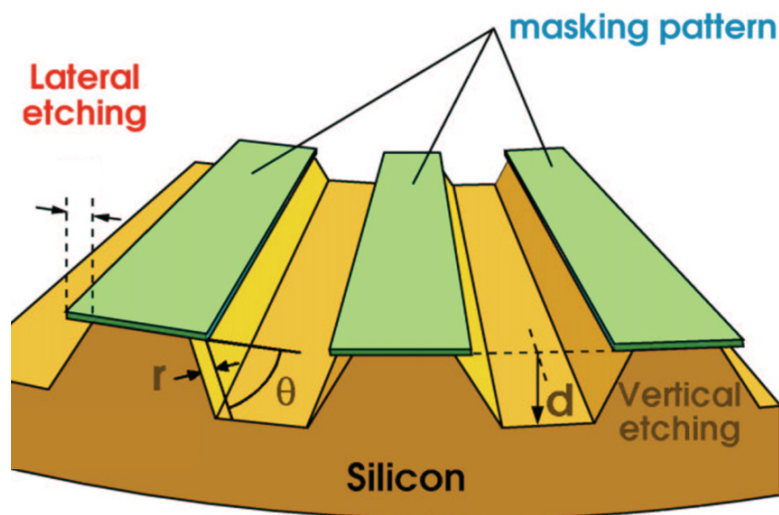


Figure 59 : Schéma du phénomène d'under etch, dû à la gravure anisotrope du silicium¹⁴¹.

Ce phénomène est mis en évidence lorsque la profondeur de gravure est trop importante par rapport à la taille des géométries des canaux (Figure 60). On remarque que le silicium a été gravé sous la couche de SiO_2 , Cette couche de SiO_2 est, dans certains cas encore apparente et n'a pas été cassée (morceaux marrons encerclés sur la Figure 60).

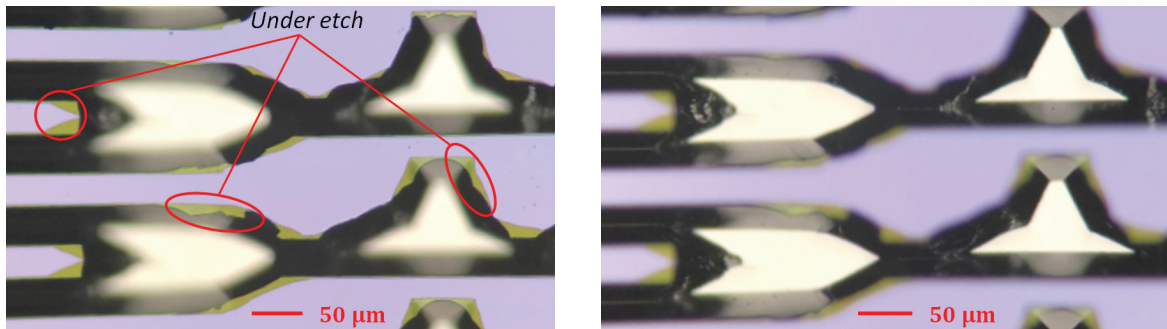


Figure 60 : Photo au microscope (grossissement 20x) de canaux en silicium, dont la géométrie est trop petite et la profondeur de gravure trop grande ($40\ \mu\text{m}$). Ces conditions mettent en évidence des zones d'under etch qui apparaissent en marron clair (entourées en rouge) où le silicium a été gravé sous la couche de SiO_2 . A gauche : la mise au point est faite sur la surface supérieure des canaux. A droite, même zone mais la mise au point est faite sur le fond des canaux.

Il s'agit donc de trouver un compromis entre le design « 2D » du masque et la profondeur souhaitée pour obtenir des géométries « propres ».

Une fois le wafer gravé, la profondeur des canaux est mesurée au profilomètre mécanique, donnant une mesure avec une précision de $\pm 1\ \mu\text{m}$. Les trous d'arrivée et de sortie de fluides sont percés dans le wafer de silicium (Figure 61) avec une micro-sableuse. Afin d'avoir une meilleure précision et un rendu de meilleure qualité, il est également possible de percer les trous avec des forets diamantés.



Figure 61 : Schéma du wafer de silicium percé à la micro-sableuse.

2.4 Oxydation

Les données sur les mesures d'angle de contact dans la littérature étant disparates, nous avons mesuré les angles de contact des différents matériaux de notre système pour une goutte d'eau de $6\ \mu\text{l}$ (déposée sur une surface de Pyrex®, de SiO_2 et de Si, dans les mêmes conditions (Figure 62)).

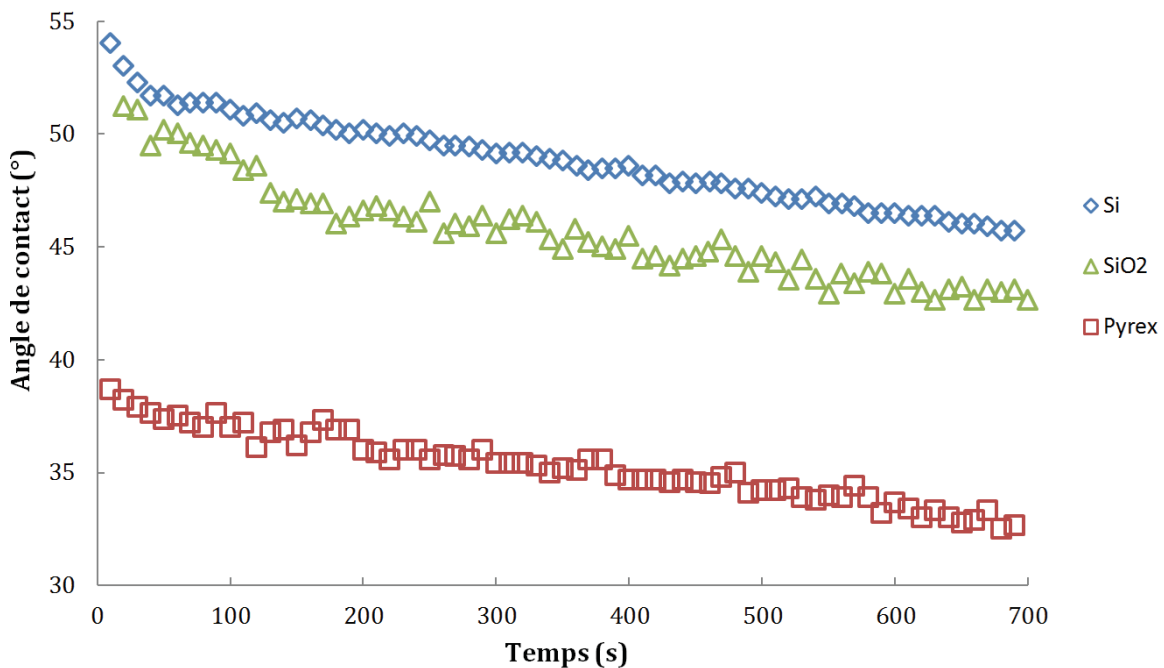
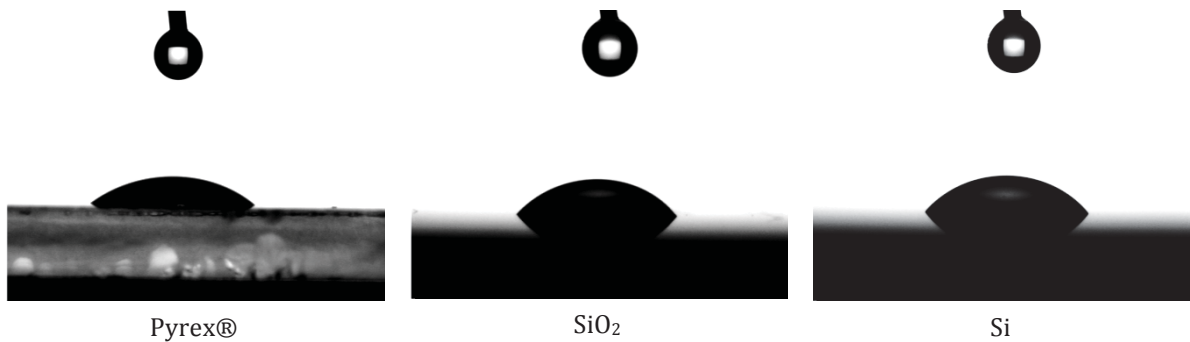


Figure 62 : Photos de gouttes déposées sur des surfaces de Pyrex®, de SiO₂ et de Si. Graphique présentant l'évolution de l'angle de contact des gouttes sur 20 minutes pour les trois surfaces citées.

Dans les trois cas, la goutte s'étale et son angle de contact avec la surface est mesuré par traitement d'image toutes les 10 secondes pendant 20 minutes (au-delà, l'évaporation de la goutte n'est plus négligeable). Nous pouvons constater que les trois surfaces sont hydrophiles et que les surfaces les plus mouillables à l'eau sont, dans l'ordre décroissant, le Pyrex® (angle de contact de 37 ° à 100 s), le SiO₂ (angle de contact de 49 ° à 100 s) et le silicium (angle de contact de 51 ° à 100 s). Afin d'avoir des canaux présentant une différence de mouillabilité la plus faible possible, nous pouvons faire croître une couche de SiO₂ à la surface du silicium.

Pour ce faire, le wafer gravé (parfaitement propre) est placé dans un four à 1000 °C sous atmosphère humide durant 2 heures. L'atmosphère est maintenue humide par injection d'eau directement dans le four avec un débit de 1 ml.h⁻¹. La couche de SiO₂ croît en suivant la réaction :



Cette réaction permet de faire croître une couche d'oxyde de 300 nm d'épaisseur en 2 heures¹. L'hydrogène gazeux est dégagé en trop faible quantité pour présenter un danger dans l'atmosphère du four à 1000 °C.

2.5 Collage anodique

Le but de cette étape est de sceller les canaux en collant une plaque de Pyrex® sur le wafer de silicium. Le collage se fait en créant des liaisons covalentes entre ces deux matériaux. Ce sont ces liaisons covalentes qui confèrent leurs propriétés mécaniques aux microsystèmes, jusqu'à 450 bar en fonction de la taille des canaux et de la température (Figure 63).

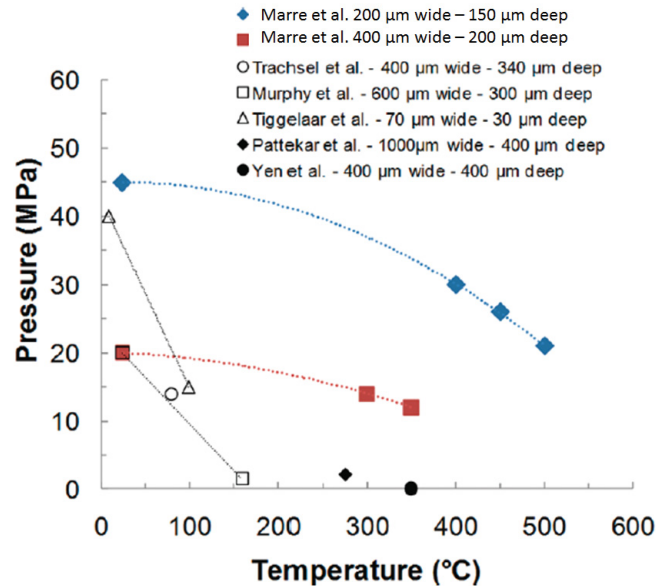


Figure 63 : Graphique issu de Marre et al.¹³⁷ présentant la pression limite acceptable pour des puces microfluidiques en silicium-Pyrex® (points en couleur) et en verre-verre (points en noir) en fonction de la largeur et de la profondeur des canaux.

Pour ce faire, les wafers sont préalablement nettoyés avec une solution de Piranha. Chaque wafer est placé dans un cristallisateur contenant 60 ml d'acide sulfurique (H₂SO₄) et 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Le mélange se transforme en acide de Caro (H₂SO₅) en suivant l'équation :



L'acide de Caro élimine toute trace organique déposée sur les wafers qui pourrait entraîner des défauts de collage et permet d'activer la surface des wafers en créant des groupements hydroxyles (-OH). Les wafers sont ensuite rincés à l'eau et mis en contact encore mouillés afin de faire un pré-collage par capillarité et de s'assurer qu'aucune impureté ne vienne se mettre entre les deux surfaces.

Les wafers pré-collés sont ensuite placés entre deux plaques conductrices en inox, elles-mêmes placées sur une plaque chauffante ou contenant des résistances chauffantes. Une plaque de graphite est placée entre le Pyrex® et la cathode pour éviter le collage anodique de ces deux parties dû au « *thermal poling*¹⁴² » (migration des ions métalliques alcalins vers la cathode sous l'effet d'un champ électrique à plus de 300 °C).

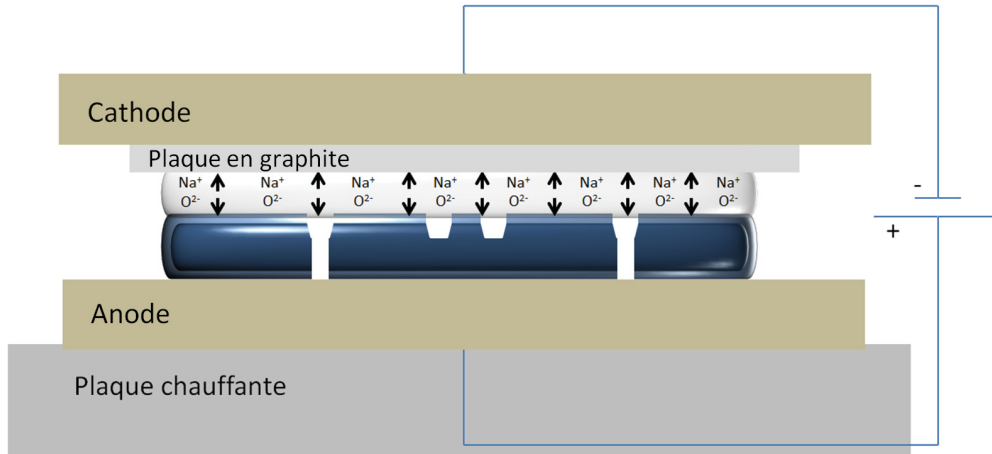


Figure 64 : Schéma du montage utilisé pour le collage anodique.

La température du système est montée à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d'améliorer la mobilité ionique tout en restant sous la température de transition vitreuse du Pyrex® (environ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Une différence de potentiel est appliquée de chaque côté des plaques d'inox (anode du côté silicium et cathode du côté Pyrex®). La tension est appliquée et augmentée en commençant à 250 V par palier de 100 V jusqu'à 1250 V en maintenant la tension quelques minutes sur chaque palier.

Lorsque la différence de potentiel est appliquée, l'oxyde de sodium contenu dans le Pyrex® se dissocie ce qui entraîne une diffusion des cations Na^+ de la surface de contact vers la cathode. L'intensité du champ électrique dans la zone de déplétion est tellement élevée que les anions O^{2-} migrent vers l'interface silicium-Pyrex® (Figure 64). Lorsqu'ils atteignent cette interface, ils réagissent avec le silicium pour former du siloxane (SiO_2 , Si-O-Si). Durant toutes ces étapes, une masse d'environ 9 kg fait office de cathode pour assurer un bon contact (la pression appliquée sur les wafers est d'environ 10^4 Pascal) et une bonne zone de conduction électrique tout le long du processus. La fine couche de liaisons siloxane entre les wafers assure le collage irréversible.

2.6 Découpe des puces microfluidiques

Le wafer obtenu est ensuite découpé afin d'avoir des puces microfluidiques individuelles. Une photo d'une puce fabriquée selon ce procédé est présentée Figure 65.



Figure 65 : Photo d'une puce microfluidique fabriquée selon le protocole décrit précédemment.

Les connectiques utilisées pour intégrer les puces microfluidiques au montage sont des pièces de compression qui seront détaillées dans la section suivante. Le montage expérimental IFPEN permet l'utilisation de ces microsystèmes dans des conditions HP HT. Dans la suite nous décrivons ces composants clés.

3 Montage expérimental

3.1 Banc microfluidique à IFPEN

Un dispositif expérimental classique permettant de travailler sur des microsystèmes est composé de pompes, de tubes, de connectiques et du système microfluidique. A IFPEN, le banc microfluidique (Figure 66) développé avec le concours de la direction « Expérimentation Procédés » permet d'avoir le contrôle sur toutes les conditions opératoires (température, pression, débit). Pour des raisons de sécurité, sa pression d'utilisation est limitée à 100 bar et la température du microsystème est limitée à 350 °C ou 10% sous la température d'auto-inflammation du fluide utilisé. Pour détailler le banc, nous décrivons le système depuis l'amont (pompes), jusqu'à l'aval (volume de collecte).

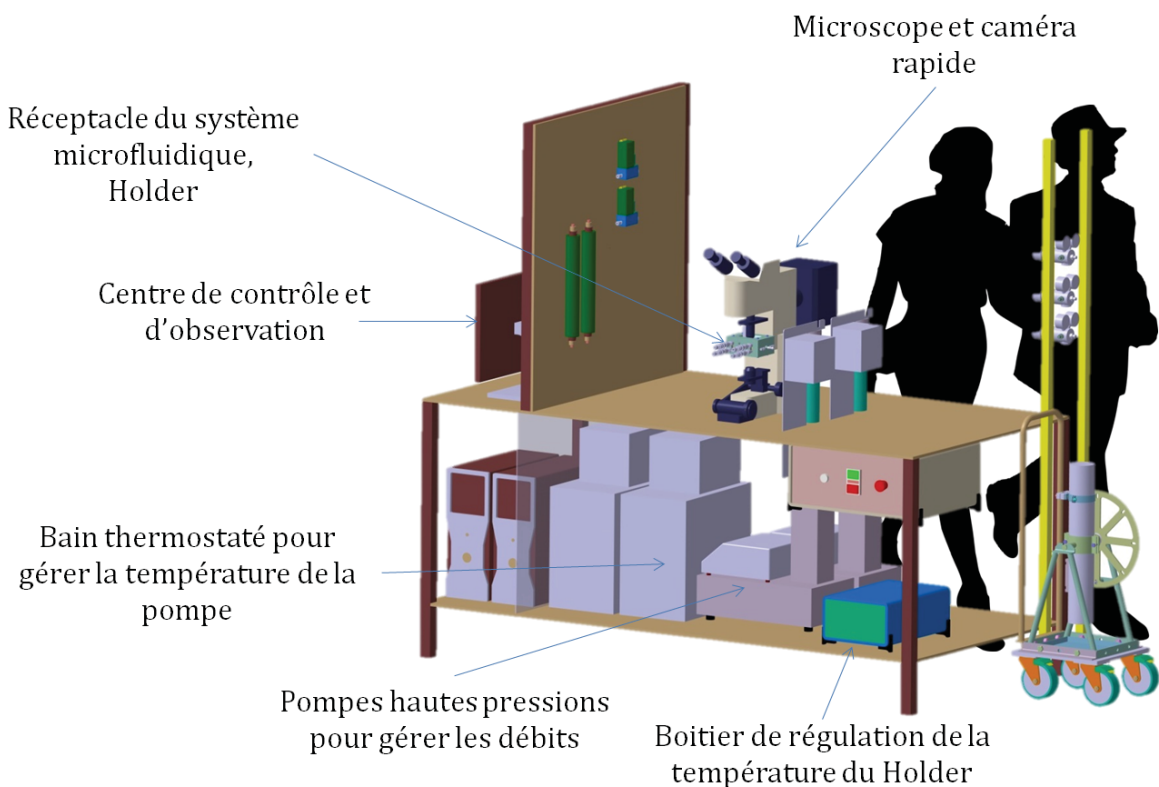


Figure 66 : Schéma du banc microfluidique hautes pressions – hautes températures mis en place à l'IFPEN.

3.1.1 Pompes

Deux pompes permettent d'alimenter en fluides le microsystème. Ces pompes sont des pompes seringue Teledyne Isco 100DM dont le volume est de 103 ml permettant de travailler jusqu'à $689,5 \text{ bar}$ de pression avec une fourchette de débit d'utilisation annoncée par le fabricant comprise entre $0,01 \mu\text{l}/\text{min}$ et $30 \text{ ml}/\text{min}$ avec une précision de $\pm 0,3 \%$ sur la valeur de consigne. Elles peuvent fonctionner en débit constant ou en pression constante. Le corps de l'une d'elles est en Hastelloy afin de pouvoir utiliser des saumures et le corps de l'autre est en acier inoxydable. La température de la pompe en acier inoxydable est contrôlée par un fluide circulant en boucle dans la double-paroi du corps de pompe et l'emploi d'un bain thermostaté (bain thermostaté VWR AP07R-20 avec recirculation de fluide, températures allant de -20 à 200 °C), ce

qui nous permet de travailler, par exemple, avec du CO₂ liquide à 0 °C pour avoir un meilleur contrôle sur le débit (nous donnerons plus de détails dans le chapitre suivant). Durant le travail de thèse, elles sont utilisées en débit constant, la pression étant régulée en aval du microsysteme par un autre moyen qui sera détaillé par la suite. La consigne du débit est rentrée sur l'interfaçage du banc. Le fabricant donne également un débit de fuite maximum sur l'étanchéité des joints de 0,25 µl/min. En prenant ces données en considération, la fourchette de débit acceptable pour notre utilisation est de 1 µl/min à 30 ml/min (nous reviendrons sur ces valeurs dans la section 3.4 dédiée aux incertitudes).

3.1.2 Tubing

Les tubes qui relient les éléments du banc entre eux sont en Hastelloy (ce qui permet de travailler avec des solutions salées), de diamètre extérieur 1/16" (1/16 de pouce, soit environ 1,59 mm) et de diamètre intérieur 0,03" (0,75 mm). L'avantage du tubing en métal est de pouvoir travailler avec une large gamme de liquides à l'exception des acides forts. Les volumes morts du banc sont d'environ 0,5 ml avant le microsysteme et 1 ml après. Ces volumes sont à prendre en considération lors d'un changement de fluide par exemple.

Les connectiques entre les différentes lignes sont commerciales, de marque Swagelok, Top Industrie et VICI, largement utilisées en HPLC par exemple.

3.1.3 Connectiques

Dans le but de simplifier la fabrication et de faciliter le remplacement des microsystemes, les connectiques utilisées durant ce travail de thèse sont non-permanentes. A l'ICMCB et IFPEN, elles se présentent sous la forme de deux pièces en inox qui compriment la puce microfluidique (Figure 67).

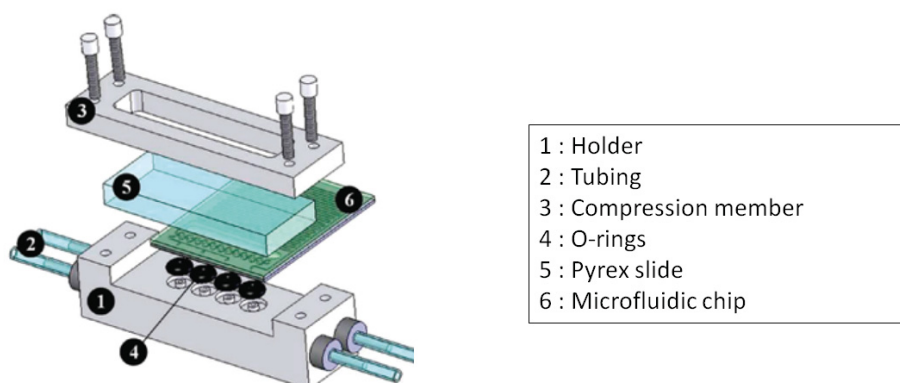


Figure 67 : Exemple de connectiques utilisées à l'ICMCB.

Les fluides arrivent par des canaux percés dans la pièce inférieure et l'étanchéité est faite par la compression du microsysteme sur les joints toriques en élastomère (Viton, silicone, etc., choisis en fonction des fluides considérés) par la pièce supérieure (Figure 68).

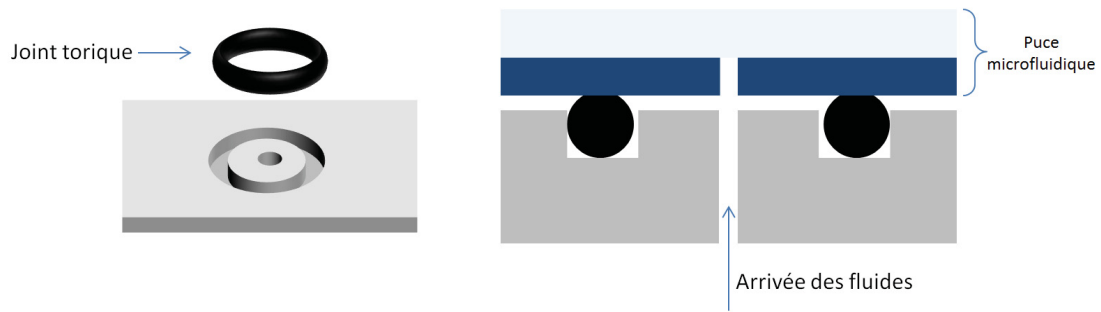


Figure 68 : Schéma du positionnement de la puce microfluidique sur le joint.

Le choix des joints et le dimensionnement des gorges de joints (tranchées dans lesquelles sont positionnés les joints) doivent être réfléchis et sont dépendants l'un de l'autre (des éléments techniques sur ces problématiques sont rassemblés en Annexe A).

3.1.4 Holder

Le holder est le nom communément donné à la pièce accueillant le microsystème, lien entre la puce microfluidique et le montage expérimental. Durant ce travail de thèse, nous avons établi que le holder initialement conçu pour le banc (en amont du travail expérimental de cette thèse) n'était pas adapté à nos besoins. Nous avons donc décidé d'en faire fabriquer un nouveau, moins complexe, en modifiant le système de chauffe.

3.1.4.1 Holder original

Le premier holder (Figure 69) a été développé en interne à IFPEN pour contrôler la température de la puce microfluidique, tenir en pression (au moins *100 bar*) et observer le comportement des fluides par transmission ou réflexion. Il est relié à un bain thermostaté afin de contrôler la température du microsystème.

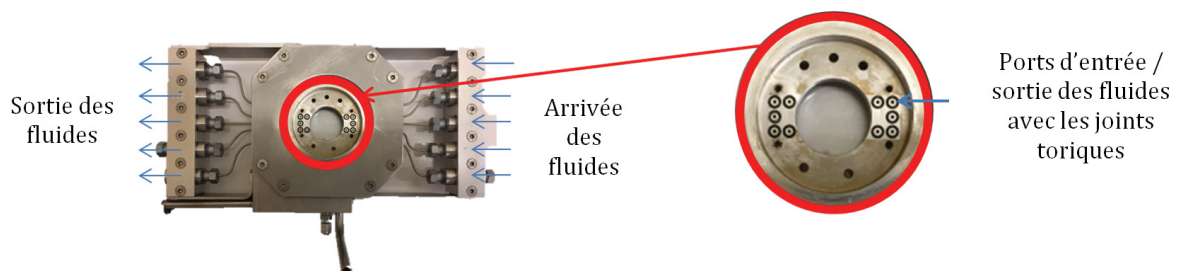


Figure 69 : Photo du Holder développé à IFPEN.

Le microsystème se pose sur le holder en alignant les entrées et sorties, puis une pièce de compression (Figure 70) le maintient en place, permet d'exercer une pression suffisante sur les joints toriques et de garantir l'étanchéité du système (Annexe A).

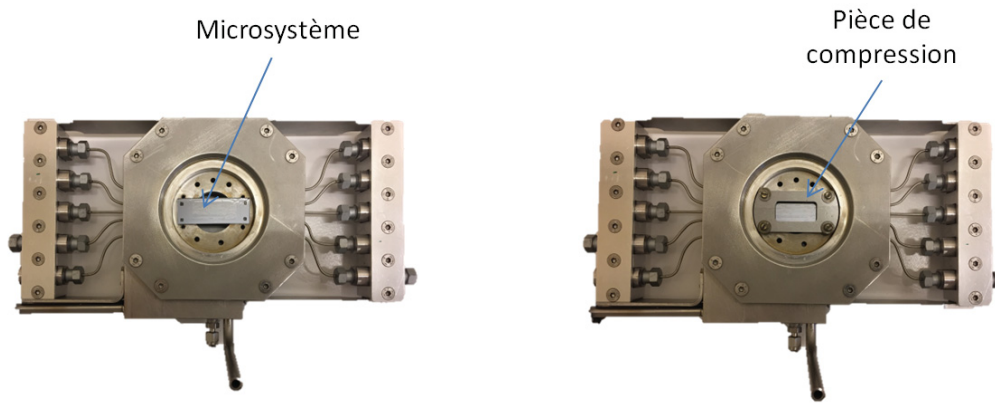


Figure 70 : Mise en place du microsystème sur le Holder.

Ce holder a été conçu pour intégrer un contrôle de température via un fluide caloporteur (Figure 71). L'huile en écoulement dans le corps du holder, provenant d'un bain thermostaté, met en température le holder, qui met lui-même en température l'huile silicone statique dans laquelle le microsystème est en immersion, et cette huile met en température la puce. Une sonde PT100 se trouvant dans le corps du holder, en contact avec l'huile statique permet de réguler la température du bain thermostaté.

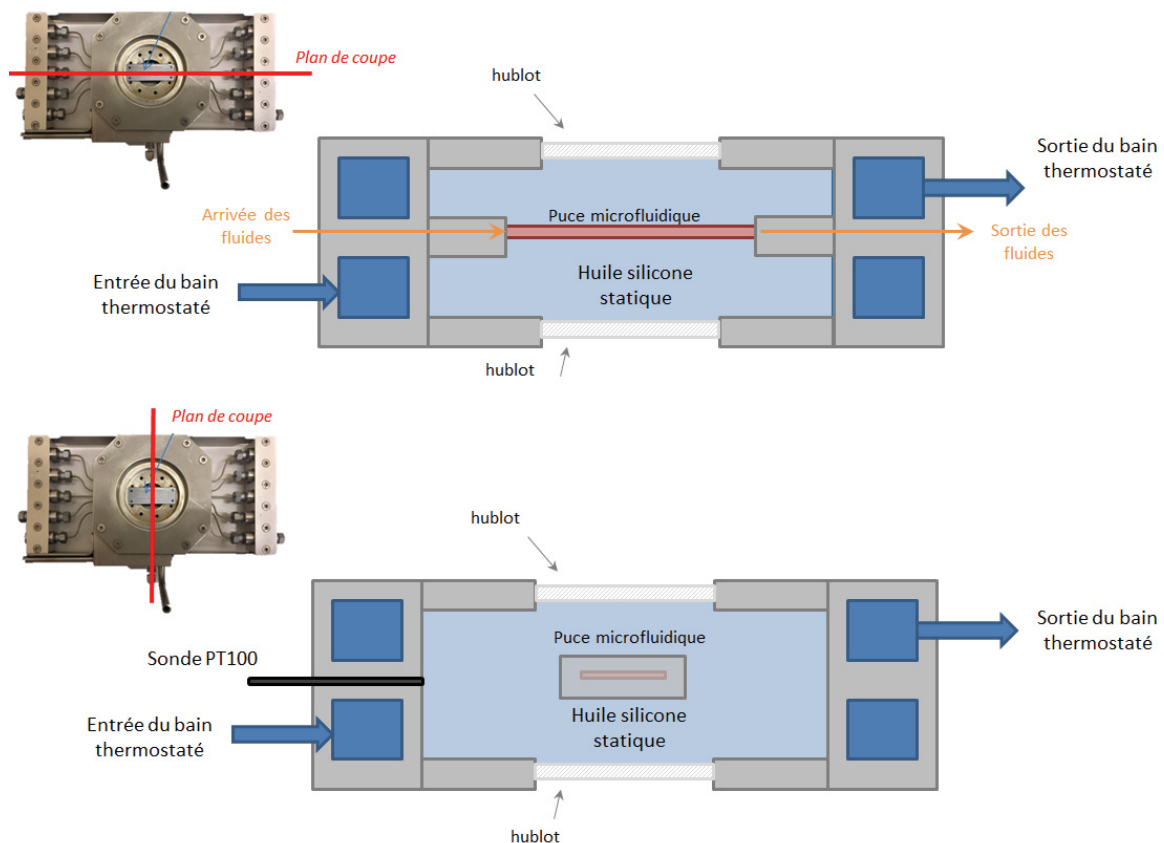


Figure 71 : Représentation schématique du holder intégrant le contrôle thermique par un fluide caloporteur.

Un premier travail sur la construction de diagrammes de phases a permis de mettre en évidence une faiblesse de ce holder concernant la gestion thermique du système. Les manipulations

concernant la détection des points de transition liquide-vapeur du pentane ont été réalisées en suivant le protocole décrit dans les travaux de Pinho *et al.*¹³². Le microsysteme est rempli de pentane liquide et, à pression fixée, la température est lentement augmentée (environ $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Avec ce systeme, la transition ne se produit pas dans la puce mais dans le canal d'injection traversant le holder (Figure 72).

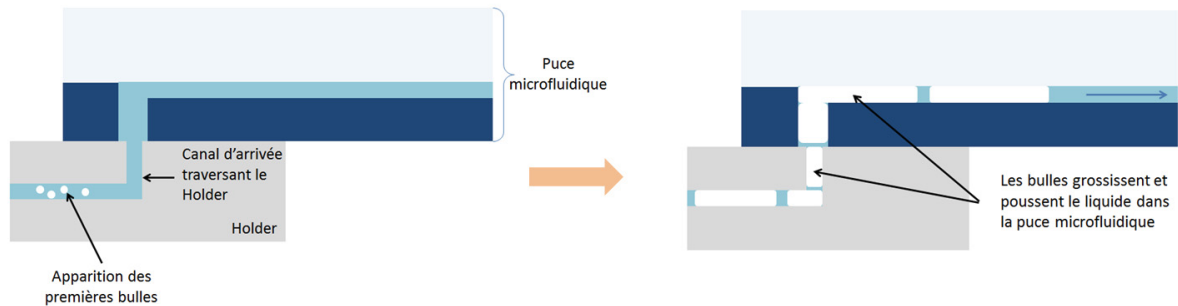


Figure 72 : Schéma représentant l'apparition des premières bulles dans le système. Ces bulles grossissent et prennent la place du liquide dans la puce microfluidique.

Nous en avons déduit que la transition a lieu en réalité dans les canaux qui traversent le holder. En effet, la température de ces canaux est plus élevée que la température du microsysteme en raison du contrôle indirect de la température décrit précédemment. Nous avons mesuré et reporté quelques valeurs de température de l'huile thermostatée en circulation et du microsysteme en immersion (Tableau 4), le systeme étant dans un état thermique stationnaire. On constate que l'écart relatif entre la température de la puce microfluidique et l'huile thermostatée en circulation n'est ni constant ni linéaire, il y a donc trop d'incertitudes en jeu.

Tableau 4 : Tableau présentant les températures mesurées de l'huile thermostatée en circulation dans le bain et le corps du holder, de la surface du microsysteme, et présentant l'écart relatif des mesures.

Température de l'huile thermostatée en circulation ($^{\circ}\text{C}$)	Température de surface du microsysteme ($^{\circ}\text{C}$)	Ecart relatif (%)
35	32	8,6
45	38	15,6
62	55	11,3
73	65	11,0

Notre volonté étant d'avoir un contrôle précis, nous avons décidé de changer de holder.

3.1.4.2 Nouveau holder

3.1.4.2.1 Configuration

La nouvelle connectique (Figure 73 (a)) est donc simplifiée et intègre un contrôle de la température par le biais de trois cartouches chauffantes placées dans le corps du holder (Figure

73 (b)). De cette manière, le point le plus chaud traversé par le fluide en écoulement dans le système se situe en plein milieu de la puce microfluidique.

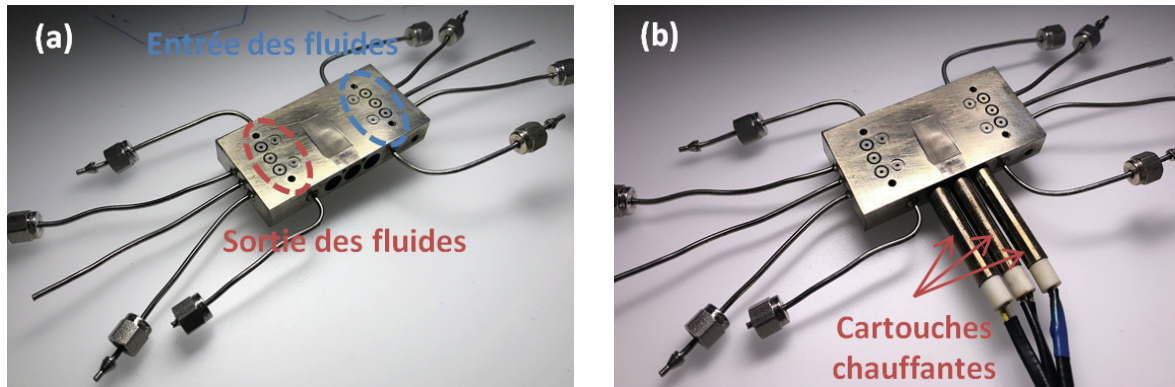


Figure 73 : (a) Photo du holder, les canaux d'arrivée et de sortie sont entourés. (b) Photo du holder et des cartouches chauffantes.

3.1.4.2.2 Gestion thermique

La température est réglée à l'aide d'un thermocouple de surface de type K placé entre le holder et la puce microfluidique (Figure 74 (b)). Nous considérerons ici que la température mesurée par le thermocouple de surface est celle de la surface du holder. Une couche de pâte thermique (de conductivité thermique de $3 W.m^{-1}.K^{-1}$) est également appliquée dans ce montage (Figure 74 (a)) pour permettre une meilleure conduction de la chaleur entre le holder et le microsysteme.

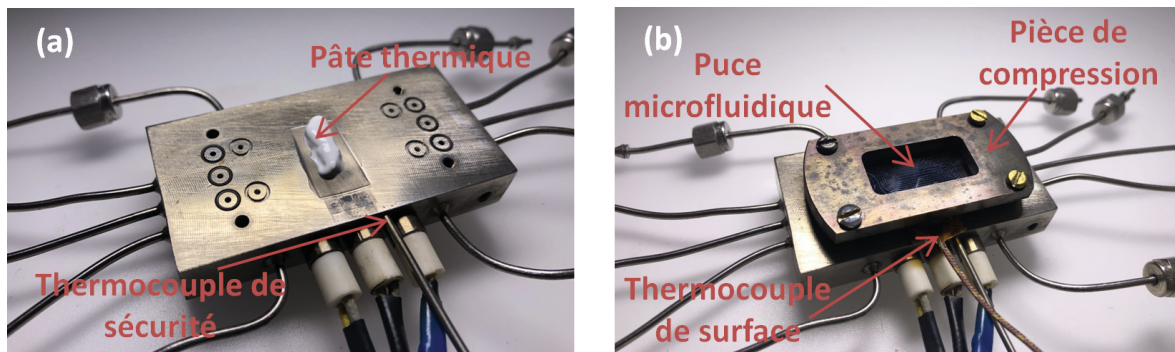


Figure 74 : (a) Photo de la pâte thermique déposée sur le holder. (b) Photo du holder prêt à être intégré sur le banc microfluidique.

Afin de déterminer les bénéfices de la pâte thermique par rapport à une couche d'air (dont la conductivité thermique est de $0,026 W.m^{-1}.K^{-1}$) d'une centaine de microns (car c'est l'épaisseur de joint dépassant de leurs gorges de joint, entraînant un mauvais contact entre la puce et le holder), nous pouvons appliquer la loi de Fourier. Nous appliquons la loi de Fourier sur un flux de chaleur traversant entre le thermocouple de surface collé sur le holder et un thermocouple de surface collé sur la lame de Pyrex® du microsysteme. On considère que la longueur et la largeur de la puce sont très grandes devant son épaisseur, donc qu'il n'y a pas de flux transverse de chaleur. Si l'épaisseur entre les points A et D (Figure 76 (a et b)) était

composée d'un matériau unique et homogène, on aurait la densité de flux de chaleur $\vec{\varphi}$ (en $W \cdot m^{-2}$) traversant les surfaces S sur l'épaisseur L :

$$\vec{\varphi} = -K \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T$$

avec le flux de chaleur Φ (en W) :

$$\Phi = -K \cdot S \cdot \frac{T_D - T_A}{L}$$

K étant la conductivité thermique et T la température (en $^{\circ}C$ ou en K). La résistance thermique R du matériau étant définie par :

$$R = \frac{L}{K \cdot S}$$

on a :

$$\Phi = \frac{T_A - T_D}{R}$$

Puisque, dans notre cas, l'épaisseur est composée de plusieurs matériaux successifs en série (Figure 75 (a et b)), la résistance thermique est définie par la somme des résistances thermiques des matériaux. On introduit R_i comme la résistance thermique (en $K \cdot W^{-1}$) du matériau i , défini par :

$$R_i = \frac{L_i}{K_i \cdot S_i}$$

Avec L_i l'épaisseur du matériau i de conductivité thermique K_i et de surface S_i . T_A , T_B , T_C et T_D sont les températures aux points A , B , C et D . Le flux de chaleur Φ (en W) traversant les surfaces comprises entre A et D est donc défini par :

$$\Phi = \frac{T_A - T_D}{\sum R_i}$$

Ayant mesuré les valeurs de T_A et T_D , on peut donc déterminer les valeurs de T_B et T_C en appliquant la loi de Fourier.

$$T_B = T_A - R_1 \cdot \Phi \quad \text{et} \quad T_C = T_B - R_2 \cdot \Phi$$

Les informations sur les paramètres sont détaillées ici :

- Le thermocouple de surface entre les points A et B (Figure 76 (a et b)) mesure une température à un point entre le holder et la puce. On considère T_A comme le cas idéalisé où la température mesurée est celle de la surface du holder. T_B est donc la température de la surface du silicium (calculée), T_C la température à l'interface silicium-Pyrex® (calculée) et T_D la température mesurée à la surface du Pyrex®.
- L_1 est l'épaisseur entre le holder et la puce ($100 \mu m$).
- L_2 est l'épaisseur du silicium ($1 mm$).
- L_3 est l'épaisseur du Pyrex ($2 mm$).

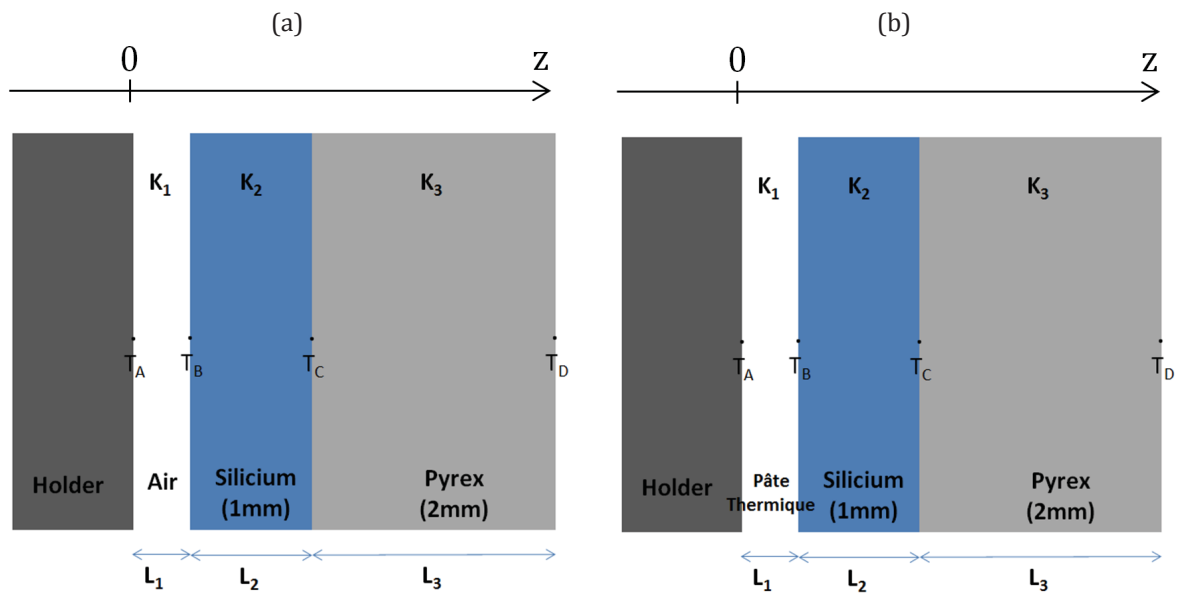


Figure 75 : Les schémas représentent les couches successives traversées par le flux de chaleur qui se dégage des cartouches chauffantes sans pâte thermique (a) et avec pâte thermique (b).

Le graphique (Figure 76) présente les profils de température en mode stationnaire modélisés à travers les épaisseurs des matériaux avec et sans pâte thermique. La température d'intérêt est T_C car c'est la température dans les canaux microfluidiques. Nous pouvons constater que l'absence de pâte thermique engendre un écart entre la température de consigne et la température des canaux pouvant atteindre $66\text{ }^\circ\text{C}$. L'utilisation de la pâte thermique nous permet donc de réduire considérablement cet écart à moins de $3\text{ }^\circ\text{C}$.

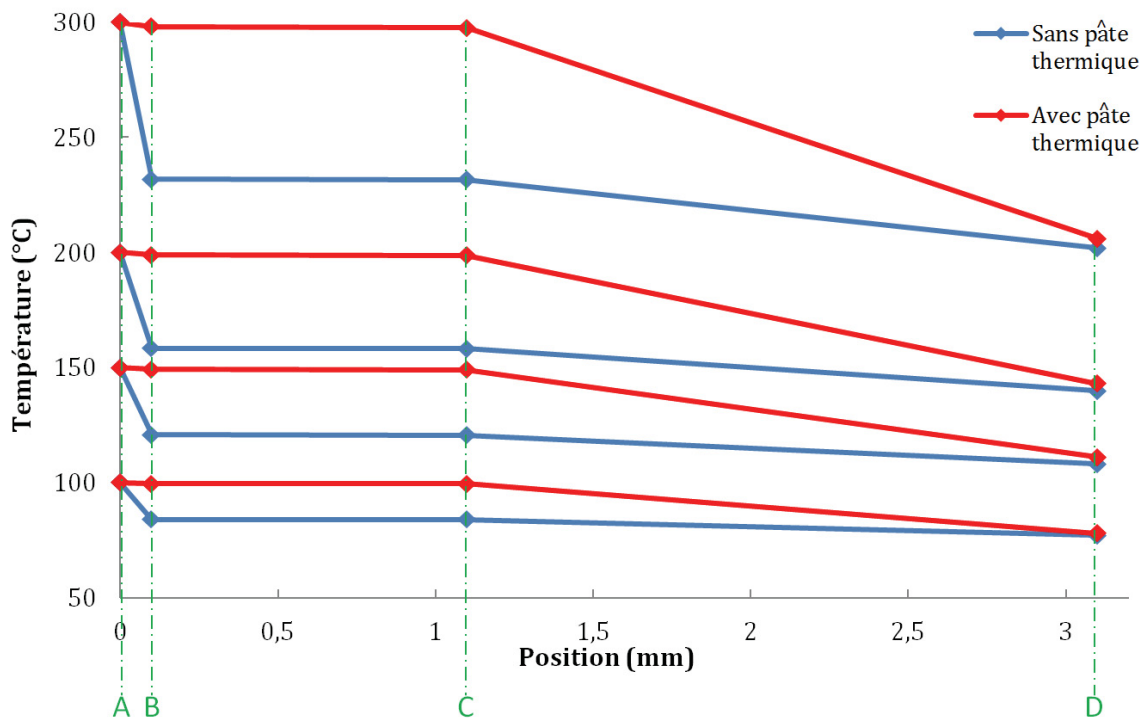


Figure 76 : Le graphique représente le profil de température dans chaque couche de matériau pour une température de surface du holder en position 0 mm .

La pâte thermique présente un avantage clair pour un meilleur contrôle de la thermique du système. Cependant, même avec son utilisation, l'écart entre la température mesurée par le thermocouple de surface sur le holder et les canaux de la puce augmente au fur et à mesure que la température de consigne augmente. L'excellente conductivité thermique du silicium permet de limiter cet écart de température, qui est linéaire avec la température de consigne (Figure 77). On constate également que jusqu'à 350 °C, cet écart relatif par rapport à la température du holder est inférieur à 1 %, ce qui est excellent.

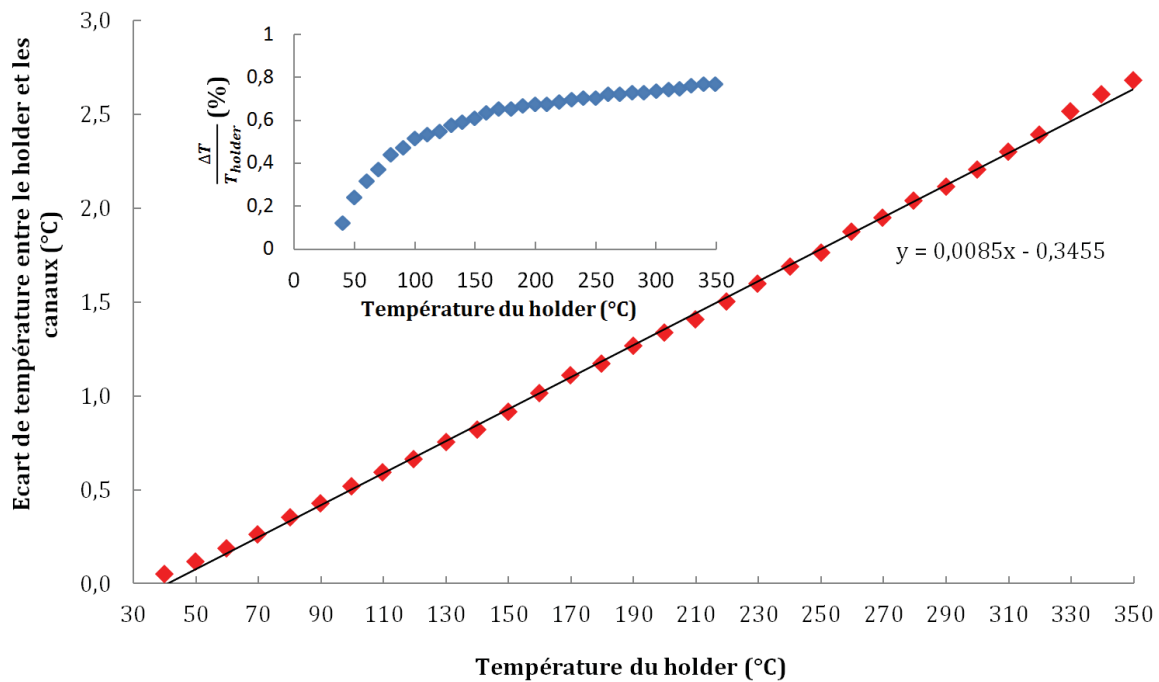


Figure 77 : Le graphique principal présente l'écart entre la température du holder mesurée au thermocouple de surface et la température calculée des canaux. Le graphique secondaire présente l'écart relatif entre la température du holder et celle des canaux (en %) par rapport à la température du holder.

Concernant le temps d'atteinte de la température de consigne au point A, elle varie selon l'écart entre la température initiale et la température de consigne. Par exemple, pour que T_A passe de 90 °C à 100 °C, il s'écoule 18 s, et il s'écoule 46 s supplémentaires pour que la température se stabilise (Figure 78). Nous considérerons donc que la température est stable dans le système au bout d'environ 1 min pour toute augmentation de la température de moins de 10 °C.

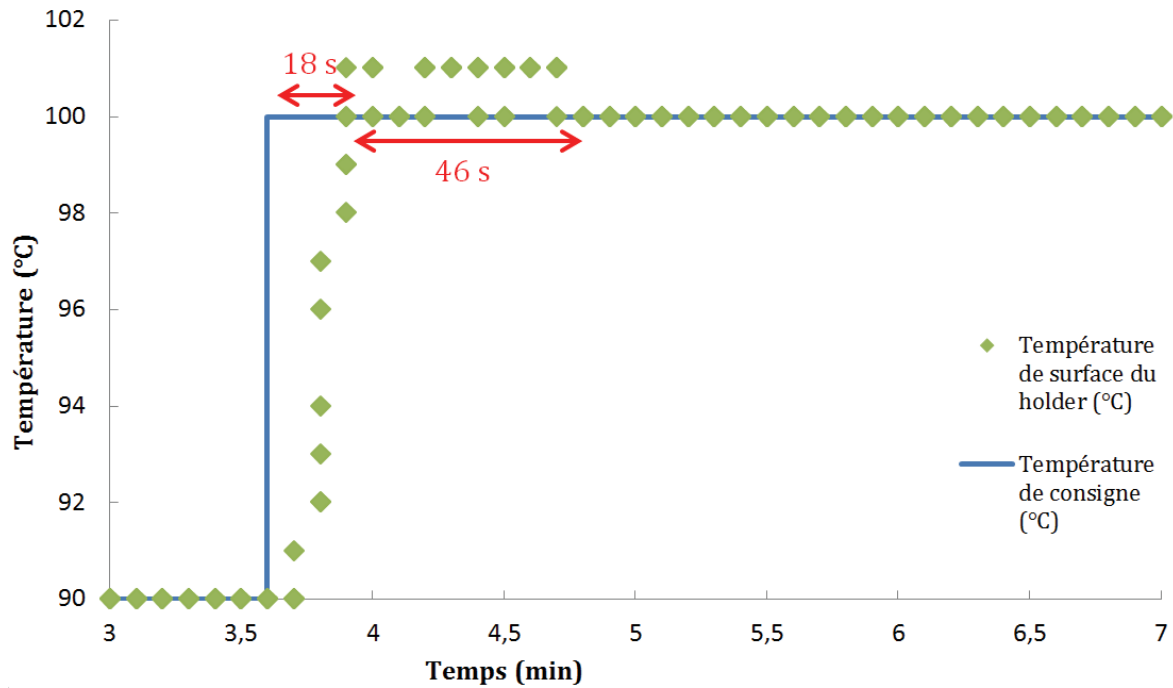


Figure 78 : Graphique représentant l'évolution de la température à la surface du holder (losanges verts) en fonction du temps pour une température de consigne (ligne bleue) passant de 90 °C à 100 °C.

3.1.5 Régulateur de pression (*Back Pressure Regulator - BPR*)

Le BPR permet de réguler la pression de l'intégralité du système. Il est constitué de deux réservoirs en Hastelloy de 0,5 l chacun positionné en série qui est mis sous pression par une bouteille d'azote. Lorsque la pression de la BPR dépasse une consigne, la pression est abaissée par évacuation de l'azote vers un événement. La pression de ces volumes est imposée via un interfaçage informatique et est régulée par un capteur de pression qui ouvre une vanne vers un événement lorsque la pression devient supérieure à la pression de consigne.

La pression limite d'utilisation des réservoirs est de 100 bar. Le BPR contient en plus, des soupapes de sécurité (systèmes détaillés dans le chapitre précédent) qui se déclenchent à 110 bar pour purger le système vers l'événement.

3.1.6 By-pass

Le by-pass est une ligne d'écoulement équipée d'une vanne manuelle réalisant un court-circuit hydraulique entre le tubing placé en amont et celui placé en aval de la puce microfluidique (Figure 79). L'utilisation du by-pass ouvert permet d'amortir les variations de volume dans la puce.

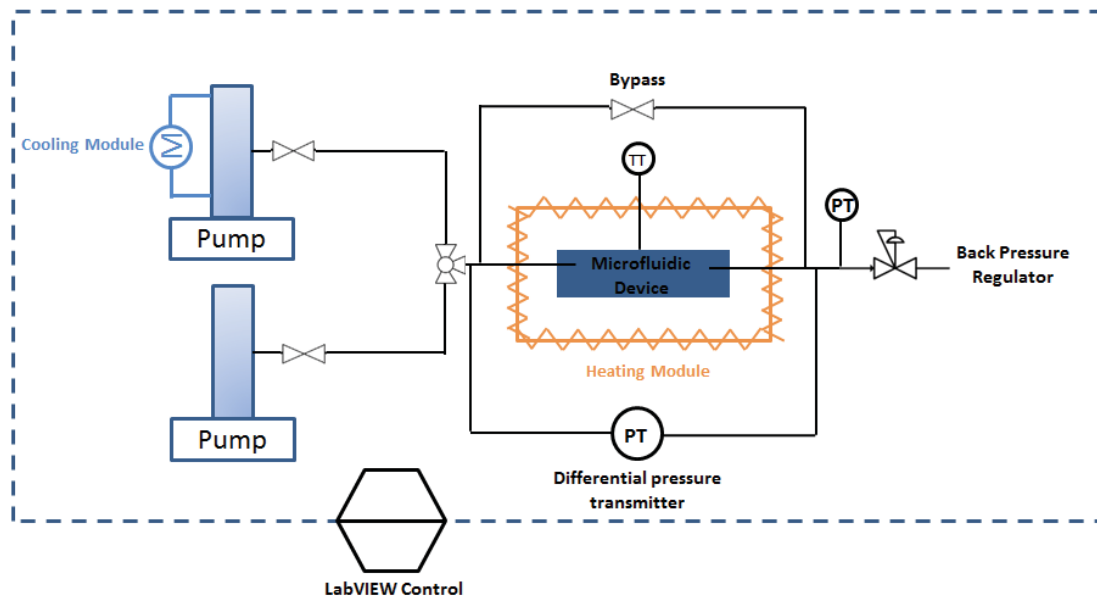


Figure 79 : Schéma simplifié du montage expérimental, intégrant le by-pass monté en parallèle avec le microsystème.

Le by-pass peut être utilisé en débit nul ou sous écoulement. En s'appuyant sur les résistances hydrodynamiques des différentes parties du montage, on montre qu'il permet, lorsqu'il est ouvert, de rediriger la quasi-totalité de l'écoulement. Le ratio de débits entre une puce microfluidique (avec des canaux d'une longueur de $L = 50 \text{ cm}$, d'une largeur de $w = 200 \mu\text{m}$ et d'une profondeur de $h = 30 \mu\text{m}$) et un by-pass (de longueur $L = 40 \text{ cm}$, de rayon $a = 375 \mu\text{m}$) peut être calculé selon l'équation de la perte de charge ΔP (vue dans le chapitre précédent) du système by-pass - microsystème monté en parallèle :

$$\Delta P = R_{hydro} * Q$$

avec Q le débit volumique total et $R_{hydro} = \frac{1}{\frac{1}{R_{\mu\text{système}}} + \frac{1}{R_{by-pass}}}$ la résistance hydrodynamique équivalente du système by-pass - microsystème monté en parallèle, incluant les résistances hydrodynamiques $R_{\mu\text{système}}$ et $R_{by-pass}$ du microsystème et du by-pass respectivement.

Le débit total est séparé en deux débits (un débit $Q_{\mu\text{système}}$ passant par la puce et un débit $Q_{by-pass}$ passant par le by-pass) selon :

$$Q_{\mu\text{système}} = \frac{\Delta P}{R_{\mu\text{système}}} \text{ et } Q_{by-pass} = \frac{\Delta P}{R_{by-pass}}$$

Ce qui donne le ratio de débits :

$$\frac{Q_{\mu\text{système}}}{Q_{by-pass}} = \frac{R_{by-pass}}{R_{\mu\text{système}}}$$

On considère ici que la section transverse des canaux du microsystème est rectangulaire, de

largeur w et de hauteur h . Celle du by-pass de longueur $L = 40 \text{ cm}$ étant circulaire de rayon a , on a :

$$\frac{Q_{\text{μsystème}}}{Q_{\text{by-pass}}} = \frac{\frac{8}{\pi} \eta l \frac{1}{a^4}}{\frac{12 \eta L}{1 - 0,63 \left(\frac{h}{w}\right) h^3 w}}$$

$$\frac{Q_{\text{μsystème}}}{Q_{\text{by-pass}}} = 6,6 * 10^{-5}$$

Lorsque le by-pass est ouvert, son débit est donc *15 000 fois* plus grand que dans la puce. Lorsqu'on travaille sous écoulement avec un débit de 1 ml/h (débit classiquement utilisé dans nos expériences), on peut donc estimer que le débit dans la puce est quasiment nul.

Sans by-pass (ou avec un by-pass fermé), sur une ligne ouverte depuis la pompe jusqu'au volume tampon, la nucléation puis la croissance de bulles gazeuses entraîne la sortie de toute la phase liquide, poussée par la phase gazeuse en expansion (Figure 80 (b)). De cette manière, la coexistence liquide-gaz ne peut pas être observée.

Lorsque le by-pass est ouvert, l'expansion des bulles est absorbée de part et d'autre de la puce. La position des bulles en expansion au milieu du microsystème ne change pas, ce qui permet d'observer la coexistence liquide-vapeur (Figure 80 (c)).

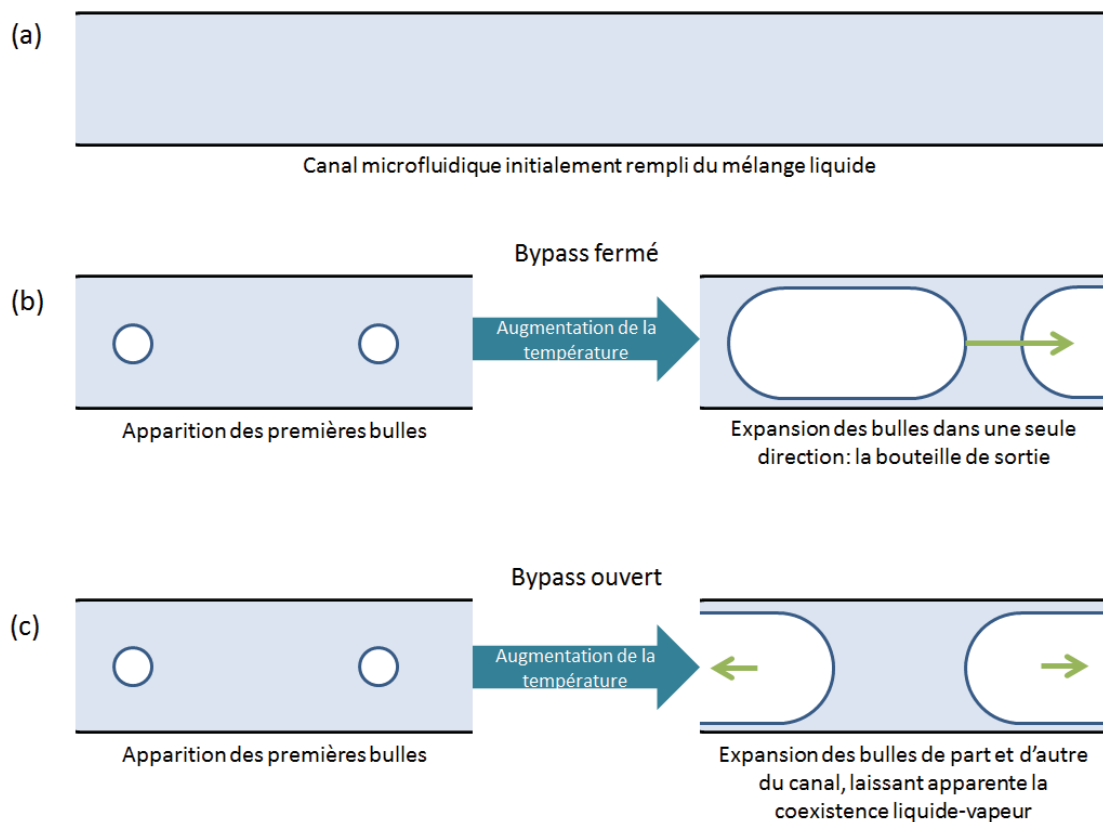


Figure 80 : (a) Schéma d'un canal rempli d'une phase liquide. (b) Schéma de l'expansion de bulles avec le by-pass fermé. L'expansion des bulles se fait en direction des bouteilles BPR. (c) Schéma de l'expansion des bulles avec le by-pass ouvert. L'expansion des bulles est absorbée de part et d'autre de la puce par le by-pass.

3.1.7 Centre de contrôle

L'intégralité du banc est connectée au centre de contrôle. Les conditions opératoires sont monitorées avec un interfaçage LabVIEW (pression, débit, température) présenté Figure 81. A tout instant, ces conditions sont affichées et enregistrées afin d'avoir un historique de l'essai en cours. La pression absolue est mesurée par des capteurs de pression positionnés en aval du holder. Trois capteurs de pression différentielle ont également été installés en parallèle du holder pour mesurer la perte de charge générée sur la puce microfluidique. Leur étendue de mesure est 250 mbar, 2,50 bar et 25,0 bar. La consigne du débit est entrée manuellement et envoyée aux pompes.

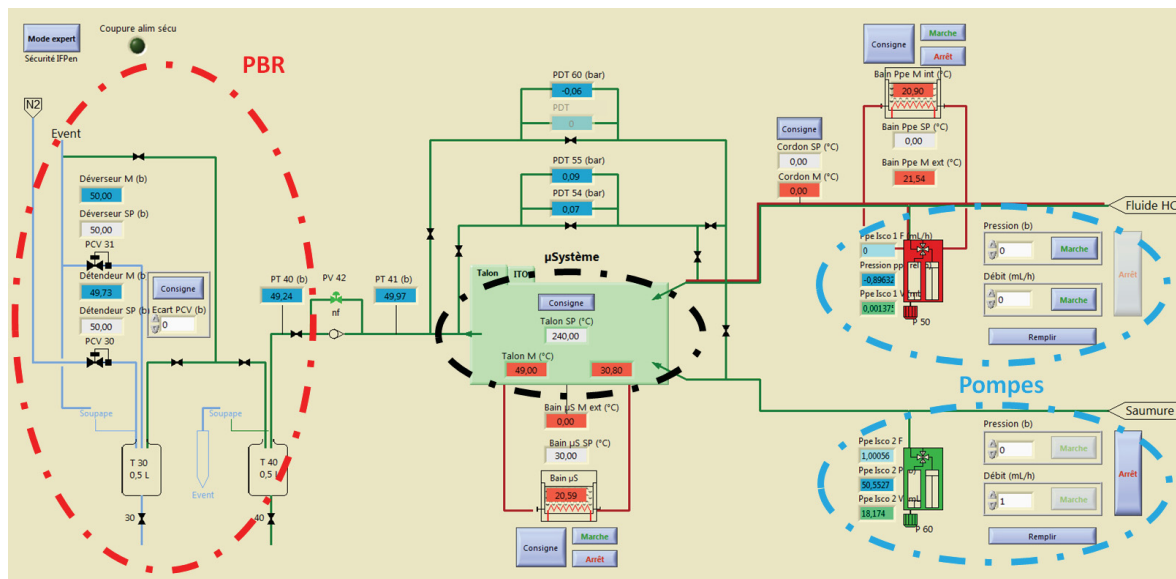


Figure 81 : Interfaçage LabVIEW utilisé sur le banc microfluidique HP-HT.

LabVIEW supporte également le lancement de séquences d'instruction, ce qui permet de répéter avec précision un protocole ou d'optimiser le temps d'expérimentation.

3.2 Gestion de l'étanchéité sous pression

Afin de détecter les fuites potentielles du montage (liées par exemple à un échange de puce microfluidique) dans des conditions de haute pression, nous avons choisi d'utiliser les deux méthodes suivantes :

- le suivi de la pression en système fermé, saturé en phase gazeuse. La phase gazeuse nous permettant de localiser la fuite à l'aide d'un fluide moussant.

- le suivi du débit d'une pompe fonctionnant en pression constante en système fermé, saturé en liquide (car l'ajustement des pressions est plus rapide et contrôlable sur une phase liquide incompressible). Sans fuite, la pompe affiche un débit nul. Lorsqu'il y a une fuite, la pompe débite pour maintenir la pression. Cette méthode, dans le cas de faibles fuites, ne permet ni de les localiser ni de les détecter (par exemple lors de cas de fuites inférieures à la valeur de fuite des joints donnée par le fabricant des pompes, 0,25 $\mu\text{l}/\text{min}$).

3.3 Influence de l'écoulement sur les propriétés mesurées

Dans les conditions actuelles d'utilisation du banc microfluidique, les équilibres de phases, solubilités, viscosités, densités et tensions de surface peuvent être déterminés jusqu'à des conditions opératoires de 100 bar et 350 °C . Il reste cependant nécessaire, lorsque la mesure se fait sous écoulement, de conserver les propriétés thermophysiques du fluide dans tout le microsystème. En effet, la pression est plus élevée en entrée de canal qu'en sortie du fait de la perte de charge générée par l'écoulement du fluide et la valeur de la propriété mesurée sera donc une moyenne. Connaître la valeur de cette perte de charge est nécessaire si on veut estimer un encadrement de la variation des propriétés d'intérêt. Par exemple, la masse volumique de l'eau¹⁴³ à 50 bar est égale à $\rho_{\text{eau}}(50 \text{ bar}) = 997,8 \text{ kg.m}^{-3}$ tandis qu'à 60 bar elle est de $\rho_{\text{eau}}(60 \text{ bar}) = 998,3 \text{ kg.m}^{-3}$.

En reprenant l'expression de la perte de charge $\Delta P = R_{\text{hydro}} * Q$, nous l'avons modélisée (Figure 82) en fonction de la viscosité du fluide et du débit imposé à travers une puce microfluidique dont le canal de section rectangulaire fait 20 cm de long, $200 \mu\text{m}$ de largeur et $50 \mu\text{m}$ de profondeur (dimensions classiques d'un microsystème considéré pour ces études). Afin de limiter l'incertitude sur des mesures, nous pouvons fixer arbitrairement que la perte de charge ne doit pas dépasser 2 bar afin de rester dans un domaine acceptable de variation de propriétés thermophysiques (plateau sur les graphiques de figures Figure 82 et Figure 83). Il est donc acceptable de travailler en débit et viscosité associés sur la surface qui apparaît en bleu sur le graphique ci-dessous.

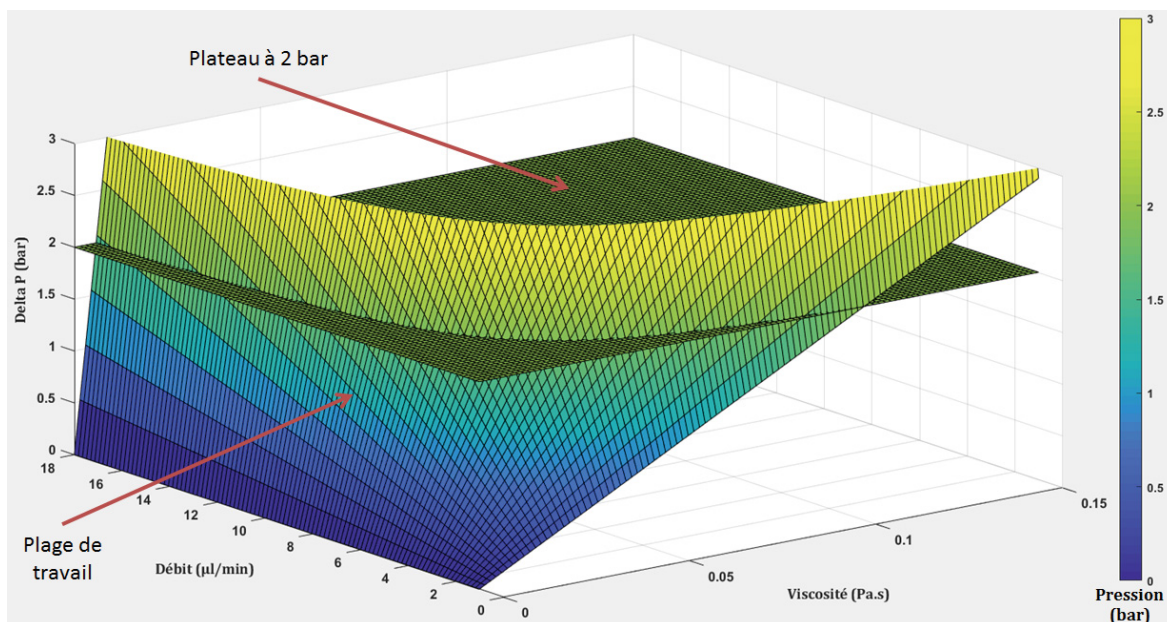


Figure 82 : Perte de charge calculée en fonction du débit et de la viscosité le long d'un canal microfluidique de section rectangulaire de longueur $L = 20 \text{ cm}$, largeur $w = 200 \mu\text{m}$ et hauteur $h = 50 \mu\text{m}$ pour des viscosités entre 0 et $0,1 \text{ Pa.s}$. Début de l'axe des débits à $1 \mu\text{l/min}$.

Dans les conditions actuelles, nous pouvons voir que les fluides ayant une viscosité supérieure à $0,1 \text{ Pa.s}$ (huile d'olive) ne permettent pas d'avoir une perte de charge inférieure à 2 bar . Cette information nous donne une première limite sur l'utilisation du banc et du microsystème sous

écoulement. En effet si le protocole utilisé nécessite de travailler sous écoulement, alors un débit de $1 \mu\text{l}/\text{min}$ entrainera une perte de charge (dans le microsysteme) supérieure à 2 bar , ce qui devient inacceptable si les propriétés thermophysiques du fluide sont trop impactées par cette différence de pression.

En faisant un zoom sur la zone des faibles viscosités entre 0 et 10^{-3} Pa.s (gaz et eau), on constate que le banc permet de travailler sur une gamme de plus hauts débits (Figure 83) pour ce type de fluides moins visqueux.

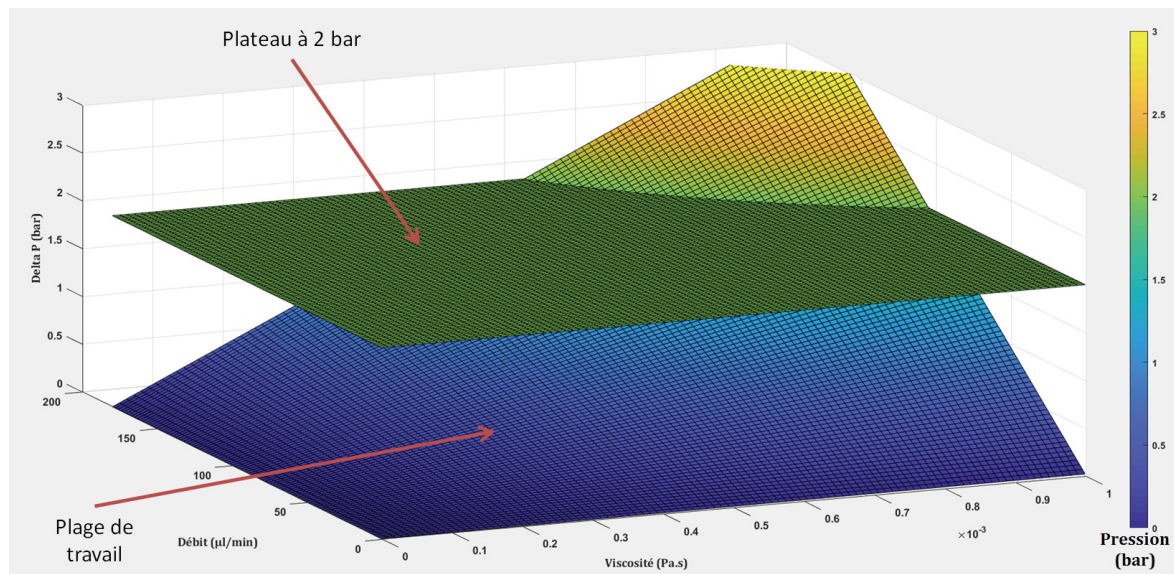


Figure 83 : Perte de charge calculée en fonction du débit et de la viscosité le long d'un canal microfluidique de section rectangulaire de longueur $L = 20 \text{ cm}$, largeur $w = 200 \mu\text{m}$ et hauteur $h = 50 \mu\text{m}$. Zoom sur les viscosités entre 0 et 10^{-3} Pa.s . Début de l'axe des débits à $1 \mu\text{l}/\text{min}$.

Toutes ces hypothèses sont valables pour les propriétés thermophysiques déterminées sous écoulement. Les capacités du banc sur les propriétés déterminables en écoulement nul ou avec l'utilisation du by-pass seront discutées dans les chapitres suivants.

3.4 Evaluation des incertitudes

Sur le banc microfluidique, les sources d'incertitudes sont liées aux mesures des paramètres tels que la pression, la température, le débit des pompes mais aussi l'interprétation de l'expérimentateur sur la détection optique d'un point de transition liquide-vapeur par exemple. On pourrait s'affranchir de cette dernière source d'incertitude en automatisant la détection par traitement d'image mais cette approche ne sera pas implémentée dans ce travail de thèse.

- L'incertitude sur la mesure de **pression** vient des capteurs de pression. Les capteurs de pression sont des transmetteurs de marque Keller (modèles LEO3 et PAA-33X). L'incertitude annoncée sur la mesure par le fournisseur est de $0,1 \%$ pour le modèle LEO3 et de $0,05 \%$ pour le modèle PAA-33X. A la vue des fluctuations de pression affichées le long des manipulations, nous prendrons une incertitude de $0,1 \text{ bar}$ sur la valeur de la pression.

- L'incertitude sur la mesure de **température** vient de la sonde de thermocouple de type K. Il est admis que l'incertitude est de ± 1 °C. Nous considérerons que la pâte thermique est toujours bien en contact avec le holder et la puce et faisant le lien entre ces deux surfaces. Le temps de réponse annoncé par le fournisseur est de *0,15 s*.
- Concernant l'incertitude de l'expérimentateur, elle est liée à la **détection optique** des points de transitions, dans notre cas, les points de bulle et les points de rosée.

Dans le cas de la détection des points de bulle, une série de 10 mesures de température de bulle a été faite sur la transition du pentane à *5,1 bar*. Le protocole appliqué (chauffe isobare) est un des protocoles utilisés dans la suite de ce travail de thèse et il sera détaillé dans le chapitre suivant. Les résultats sont présentés Figure 84. On peut constater que l'écart type sur la température par rapport à la température de bulle moyenne est de *0,95 °C*. Cette valeur étant inférieure à l'incertitude du thermocouple de type K (de *1 °C*), on prendra une incertitude de ± 1 °C pour la détection des points de bulle dans les résultats présentés plus tard.

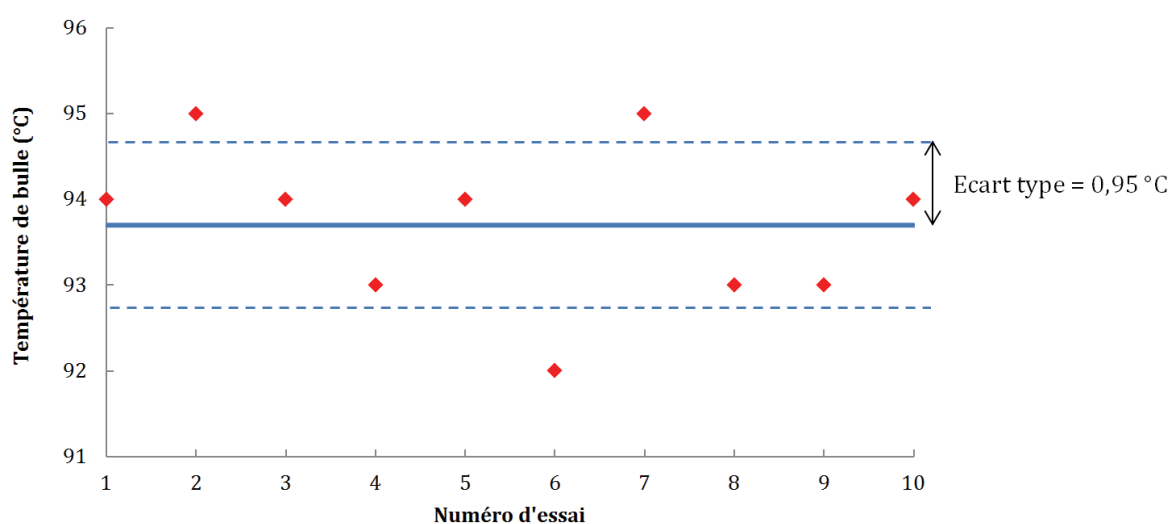


Figure 84 : Graphique présentant les résultats sur dix mesures de température de bulle (losanges rouges) du pentane à une pression de *5,1 bar*. La température moyenne est représentée par la ligne pleine bleue et l'écart type sur la température par rapport à la température de bulle moyenne est représenté par les tirets bleus.

La détection des points de rosée étant plus délicate car marquée par l'apparition ou la disparition de la phase liquide sur les parois des canaux, nous avons répété le protocole précédent mais en diminuant la température à pression constante sur une série de dix mesures de température de rosée. Les résultats sont présentés Figure 85. On peut constater que l'écart type sur la température par rapport à la température de rosée moyenne est de *1,48 °C*. Cette valeur étant supérieure à l'incertitude du thermocouple de type K (de *1 °C*), on prendra une incertitude de $\pm 1,5$ °C pour la détection des points de rosée dans les résultats présentés plus tard.

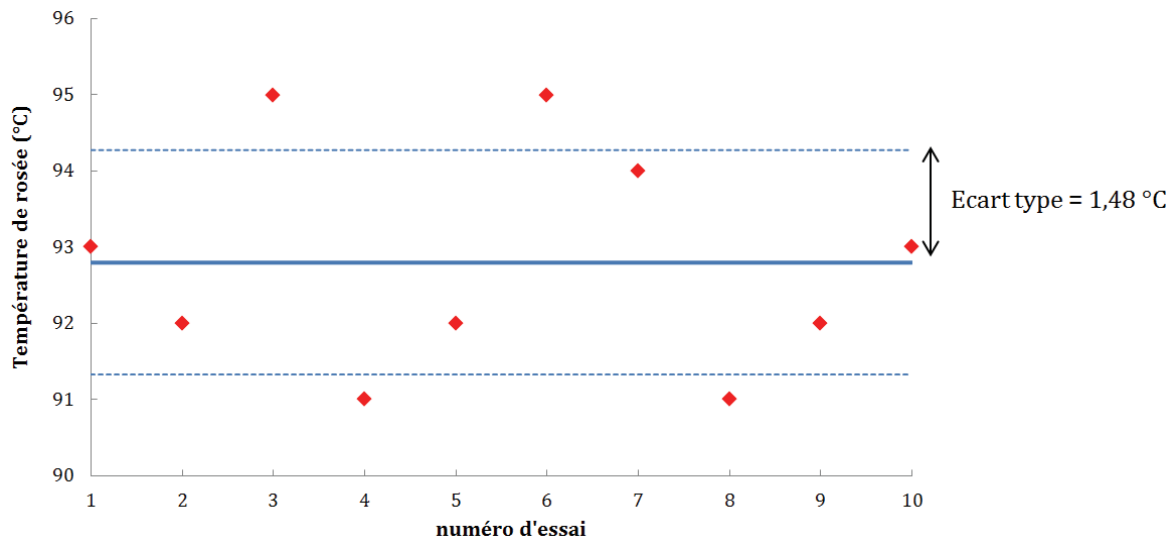


Figure 85 : Graphique présentant les résultats sur dix mesures de température de rosée (losanges rouges) du pentane à une pression de 5,1 bar. La température moyenne est représentée par la ligne pleine bleue et l'écart type sur la température par rapport à la température de rosée moyenne est représenté par les tirets bleus.

- La valeur minimum garantie du **débit des pompes** annoncée par le fournisseur est de 0,0006 ml/h avec un débit de fuite maximum de 0,015ml/h. Un retour d'expérience à l'ICMCB suggère de ne pas travailler à des débits inférieurs à 0,06 ml/h. Nous avons donc fixé cette valeur comme débit minimum acceptable. L'incertitude sur le débit est de 0,3 % (donnée fournisseur).

Une conséquence directe de l'incertitude de débit est une incertitude sur la **composition** des mélanges dans le cas de mélanges réalisés entre les pompes et l'outil microfluidique. Pour un mélange binaire, les débits volumiques des pompes Q_i et Q_j sont choisis pour une composition précise. Si Q_i de l'espèce i (de densité molaire ρ_i) dévie de + 0,3 % et que Q_j de l'espèce j (de densité molaire ρ_j) dévie de - 0,3 %, alors la nouvelle composition en l'espèce i dans le mélange est donnée par :

$$\chi_i = \frac{\rho_i * 1,003 * Q_i}{\rho_i * 1,003 * Q_i + \rho_j * 0,997 * Q_j}$$

Par exemple, afin de faire un mélange CO₂ + pentane en proportions équimolaires à 50 bar, les deux pompes du banc sont réglées en débit constant. La pompe de CO₂ injecte à 2,42 ml/h et la pompe de pentane pousse à 5,94 ml/h. Si la première pompe dévie de +0,3 % et la seconde de -0,3 %, alors la composition sera de 50,15 % de CO₂. Cet écart par rapport à la consigne est acceptable dans ce travail de thèse car l'enveloppe de phase de cette composition serait dans les barres d'erreur de la température.

4 Conclusion

Le développement du banc expérimental s'est fait dans l'optique de pouvoir travailler sur des microsystèmes en conditions de haute pression et de haute température. Nous fabriquons sur mesure les puces microfluidiques utilisées dans ce travail de thèse. Les matériaux choisis (silicium et Pyrex®) permettent d'avoir d'excellentes propriétés thermo-mécaniques. Dans certains cas, ces microsystèmes peuvent tenir jusqu'à 400 bar et jusqu'à 400 °C . Les phénomènes limitants relatifs à leur fabrication ont été identifiés. En effet « l'under etch » et la gravure chimique selon les plans cristallins du silicium sont à prendre en considération lors du design de petits courbures.

Les puces microfluidiques ont ensuite été intégrées au banc microfluidique IFPEN dédié. Ce montage expérimental permet de travailler avec des pressions jusqu'à 100 bar et permettait de initialement de chauffer le microsystème jusqu'à 100 °C . Le banc intègre une gestion de la pression en aval du microsystème, permettant un contrôle précis sur la pression globale. Le premier holder utilisé (construit avant le début de cette thèse), présentait des caractéristiques sur la distribution thermique qui n'étaient pas compatibles avec nos besoins. Nous avons donc développé un nouveau holder, adapté à nos motivations, intégrant trois cartouches chauffantes pour la gestion thermique. Ce nouveau holder a permis de relever la limite maximale de température à 350 °C ou 10% sous la température d'auto-inflammation du fluide utilisé.

Nous avons également identifié et quantifié l'influence du travail sous écoulement sur les propriétés thermophysiques des fluides. Les mesures sur les propriétés d'intérêt doivent donc être faites en considération de la perte de charge générée par l'écoulement. Finalement nous avons identifié des sources d'incertitudes expérimentales pour donner une meilleure pertinence aux résultats qui seront présentés par la suite.