

Caractérisation mécanique dynamique de 2 polymères (PDMS et résine SU8) par 3 techniques fonctionnant à différentes échelles (macro, micro et nano)

J. Le Rouzic^a, P. Delobelle^b, P. Vairac^a, B. Cretin^a

a. Institut FEMTO ST, Départ. MN2S, 32 Avenue de l'Observatoire, 25044 BESANCON Cedex

b. Institut FEMTO ST, Départ. Méc'Appli, 26 rue de l'Epitaphe, 25000 BESANCON

Résumé :

Ce papier présente une étude de caractérisation mécanique dynamique de polymères (PDMS et résine SU8) en utilisant l'analyse mécanique dynamique (échelle macro), le microscope acoustique à pointe vibrante (échelle micro) et la nanoindentation (échelle nano). Les modules de stockage et de dissipation sont mesurés pour une plage de fréquences allant de 0.01 Hz à quelques kHz. Les techniques concordent entre elles et permettent d'exhiber les comportements viscoélastiques très différents des 2 polymères. Un modèle d'Havriliak-Negami est utilisé pour obtenir les modules instantanés et relaxés des matériaux.

Abstract :

This paper deals with the dynamic mechanical characterization of two polymers (PDMS and SU8 resin) using dynamic mechanical analysis (macro scale), scanning microdeformation microscopy (micro scale) and nanoindentation (nano scale). The storage and loss moduli have been measured for a frequency range from 0.01 Hz to several kHz. Good agreement was found between the techniques enabling to exhibit the very different viscoelastic behaviours of the two polymers. A Havriliak-Negami model has been used to estimate the instantaneous and relaxed moduli of these materials

Mots clefs : Caractérisation ; Polymères ; Viscoélasticité

Introduction

En sciences des matériaux, il est difficile de disposer de techniques de caractérisation mécanique fiables à très petite échelle. Cela est devenu possible ces dernières années principalement grâce aux techniques de microscopie à sonde locale [3] et à la nanoindentation [2]. Les propriétés viscoélastiques des polymères ont été mesurées pour de basses fréquences et à de plus hautes fréquences grâce à l'équivalence temps/température [6]. Cependant, on trouve peu de mesures directes à haute fréquence dans la littérature. Nous présentons dans ce papier une étude de caractérisation menée par l'intermédiaire de 3 techniques fonctionnant à des échelles différentes. L'analyse mécanique dynamique (DMA) consiste à réaliser des tests de traction et fonctionne à l'échelle macro. Le microscope acoustique à pointe vibrante ou scanning microdeformation microscope (SMM) est un microscope dynamique à sonde locale permettant des mesures élastiques quantitatives non destructives à l'échelle micro. Enfin, la nanoindentation réalise des mesures à l'échelle micro ou nano pour des chargements quasi-statiques ou dynamiques.

Les modules complexes de deux polymères ont été mesurés sur une large plage de fréquences grâce à ces techniques. Nous avons choisi un élastomère siliconé, le PolyDiMethylSiloxane (PDMS) au comportement très viscoélastique de module d'Young variant de quelques centaines de kPa à quelques MPa et une résine thermo-durcissable, la résine SU8 au comportement peu viscoélastique de module d'Young typiquement de quelques GPa. L'objectif est de comparer les résultats obtenus et d'obtenir des informations complémentaires sur ces matériaux.

1 Matériaux

1.1 PolyDiMethylSiloxane

Le PolyDiMethylSiloxane (PDMS) est un élastomère siliconé très utilisé en microfluidique pour ses propriétés viscoélastiques et sa facilité de fabrication. Nous avons utilisé un kit Sylgard 184 de chez Dow Corning Corporation. Il s'agit de mélanger un prépolymère et un agent de cuisson dans un ratio 10 :1. Le mélange est mis à dégazer grâce à une pompe à vide afin d'évacuer les bulles d'air. On place ensuite le tout au four à 65°C pendant 4h. Des échantillons rectangulaires sont coupés afin d'être utilisés. L'échantillon a été testé avec les 3 techniques pour un temps de vieillissement t_v de 11000h. Le coefficient de Poisson a été fixé à 0.44.

1.2 Résine SU8

La résine SU8 est une résine thermo-durcissable utilisée pour les photolithographies qui a été développée par IBM (Watson Research Center). Cette résine est un bon matériau pour des applications MEMS. Deux échantillons différents ont été utilisés. L'échantillon 1, testé par les 3 techniques est un film de 130 μm d'épaisseur obtenu par dépôt à la tournette de résine SU8 liquide sur un substrat en verre. Les échantillons ont été retirés du substrat et coupés pour être testés. L'échantillon 2 est un film de 50 μm d'épaisseur déposé sur un substrat de silicium. A cause de sa faible épaisseur, il a été testé uniquement par SMM et nanoindentation. Le coefficient de Poisson a été fixé à 0.28.

2 Méthodes expérimentales

2.1 Analyse mécanique dynamique

Les mesures d'analyse mécanique dynamique (DMA) ont été réalisées sur une machine BOSE Electroforce 3200 dans la gamme de fréquences $10^{-2} - 100$ Hz à température ambiante pour les 2 échantillons de résine SU8 et à $T = 23, 0, -20, -40, -60^\circ\text{C}$ pour l'échantillon de PDMS. Ainsi pour ce dernier, une équivalence temps-température a permis de couvrir la gamme de fréquences $10^{-2} - 10^5$ Hz. Les paramètres du modèle de William-Landel-Ferry ont été ajustés séparément pour les modules de stockage et de dissipation, la viscosité pouvant a priori évoluer indépendamment de l'élasticité. Un contrôle de la position avec une amplitude pic à pic de 0.5 mm (correspondant à une déformation de $\pm 7.6 \cdot 10^{-3}$) a été effectué. Ainsi les échantillons étaient toujours en traction même au point bas des cycles. Le programme calcule la phase entre le déplacement imposé et l'effort mesuré. Il utilise la géométrie de l'échantillon pour convertir la raideur et la phase en une mesure du module de stockage E' et du module de dissipation E'' .

2.2 Microscope acoustique à pointe vibrante

Le microscope acoustique à pointe vibrante (SMM) [4] est un microscope à force. Le capteur vibrant se compose d'un microlevier en silicium de quelques centaines de N/m avec une pointe en saphir de rayon de courbure de quelques μm à son extrémité. Ce microlevier est excité par un transducteur piézoélectrique. La pointe reste en contact élastique avec l'échantillon et vibre à quelques kHz pour des amplitudes de l'ordre du nm. L'amplitude et la phase de la vibration du microlevier sont mesurées grâce à une sonde laser hétérodyne développée au laboratoire.

La fréquence de résonance de contact du microlevier dépend des conditions aux limites. Ainsi en mesurant cette fréquence, il est possible d'estimer la raideur de contact et le module d'Young de l'échantillon par un modèle approprié [5]. Le facteur de qualité des courbes de résonance permet de mesurer le module de dissipation de l'échantillon.

Pour les échantillons de PDMS, un microlevier souple de 204 N/m a été utilisé avec une pointe de rayon de courbure de 45 μm . Pour les échantillons de résine SU8, un levier plus raide (548 N/m) était plus approprié afin de maximiser la sensibilité de la mesure, avec une pointe de rayon de courbure 20 μm .

2.3 Nanoindentation

Les indentations Berkovich ont été réalisées sur un nanoindenteur II^S (NanoInstruments). Le module d'Young est déduit en utilisant la procédure statique classique et la méthode dynamique CSM (Continuous Stiffness Measurement). Une des méthodes les plus classiques pour exploiter les données de nanoindentation est celle d'Oliver et Pharr. Cette méthode est souvent utilisée pour caractériser les polymères même si l'aire de contact est sous-estimée. Cependant, dans notre cas, le module d'Young a été estimé pour une profondeur d'indentation proche de zéro rendant ainsi l'erreur minime.

Pour chaque échantillon testé, la séquence de mesure consiste à réaliser 5 indentations espacées de 50 μm avec une profondeur de pénétration maximale de 4 μm . Dans le cas de la procédure CSM, une oscillation harmonique à 45 Hz est rajoutée à la charge statique et si le matériau testé présente un caractère viscoélastique, il est alors possible de déduire son module complexe.

3 Résultats

3.1 PDMS

Les figures suivantes rassemblent l'ensemble des mesures des modules de stockage E' , de dissipation E'' et du paramètre $\tan(\Phi)$ pour les 3 techniques, ainsi qu'une courbe d'évolution de chaque paramètre selon le modèle d'Havriliak-Negami (H.N.) qui sera présenté ultérieurement.

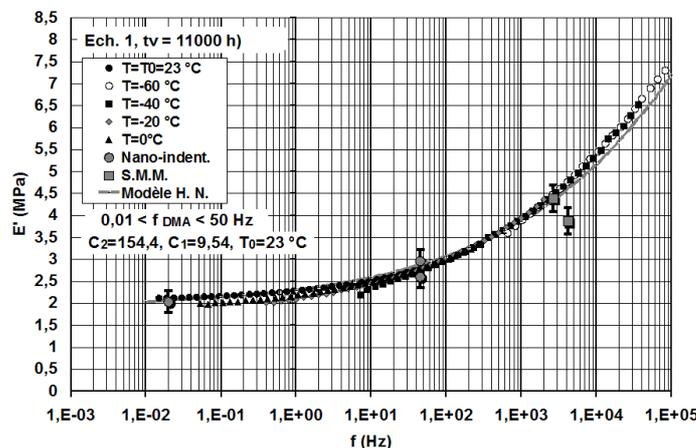


FIGURE 1 – Module de stockage E' de l'échantillon 1 de PDMS ($t_v = 11000$ h) mesuré par nanoindentation, DMA équivalence temps-température et SMM en fonction de la fréquence de travail. Simulation avec le modèle H.N.

On observe un comportement très viscoélastique du PDMS. Le module E' obtenu par SMM à quelques kHz est doublé par rapport aux mesures à faibles fréquences. Il en est de même pour le module de dissipation qui continue à augmenter à quelques kHz. Globalement, les mesures de nanoindentation et de SMM sont en très bon accord avec les mesures de DMA à basse température malgré les différentes échelles des techniques. On peut constater que le paramètre $\tan(\Phi)$ augmente encore à 10^5 Hz montrant le caractère très viscoélastique du matériau. L'erreur sur $\tan(\Phi)$ pour les mesures SMM est plus importante que pour E' et E'' car les erreurs se cumulent.

3.2 Résine SU8

On observe un comportement très différent du PDMS pour la résine SU8. Le matériau est très peu viscoélastique. En effet, le module E' est à peu près constant quelle que soit la fréquence d'excitation. Le module de dissipation diminue fortement avec la fréquence. Contrairement au PDMS, les mesures de DMA ne coïncident pas avec les mesures de nanoindentation et SMM. Ceci est sans doute dû à la faible épaisseur des films de résine qui explique l'imprécision des mesures DMA. Les mesures SMM et nanoindentation sont en très bon accord. D'ailleurs, l'erreur sur DMA étant la même sur E' et

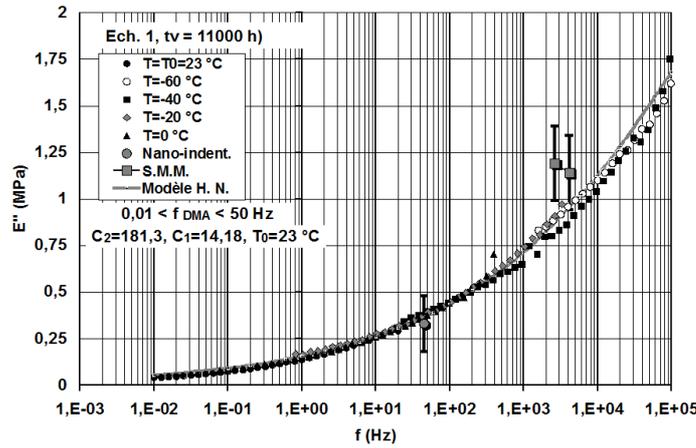


FIGURE 2 – Module de dissipation E'' de l'échantillon 1 de PDMS ($t_v = 11000$ h) mesuré par nanoindentation, DMA équivalence temps-température et SMM en fonction de la fréquence de travail. Simulation avec le modèle H.N.

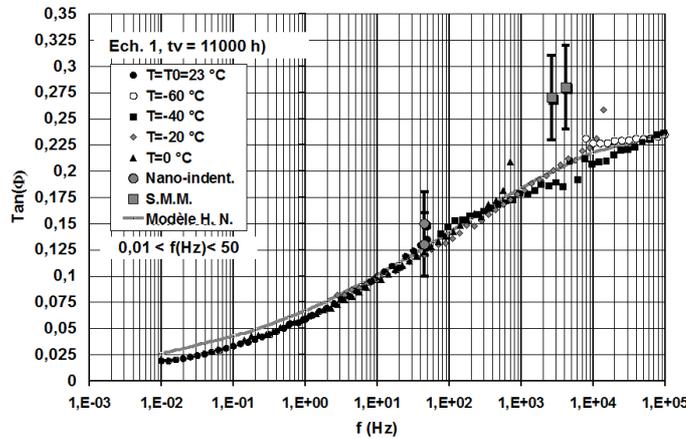


FIGURE 3 – Paramètre $\tan(\Phi)$ de l'échantillon 1 de PDMS ($t_v = 11000$ h) mesuré par nanoindentation, DMA équivalence temps-température et SMM en fonction de la fréquence de travail. Simulation avec le modèle H.N.

E'' , elles s'annulent sur le paramètre $\tan(\Phi)$ puisque que l'on constate que les 3 techniques coïncident parfaitement.

3.3 Modèle

Nous avons utilisé le modèle empirique de Havriliak et Negami [1] pour estimer les modules instantanés E^i et relaxés E^r . Ce modèle présente un spectre continu des temps de relaxation.

Dans ce modèle, le module complexe est donné par :

$$\underline{E} = E^i + (E^r - E^i) \frac{1}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (1)$$

Les modules de stockage et de dissipation ont alors pour expression :

$$E' = E^i + (E^r - E^i) \frac{\cos(\beta\Phi)}{(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2\alpha})^{\beta/2}} \quad (2)$$

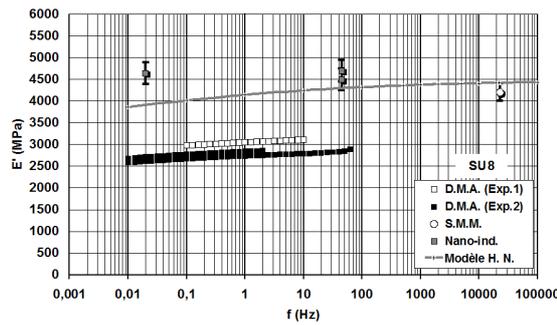


FIGURE 4 – Module de stockage E' de l'échantillon de résine SU8 mesuré par nanoindentation, DMA et SMM en fonction de la fréquence de travail. Simulation avec le modèle H.N.

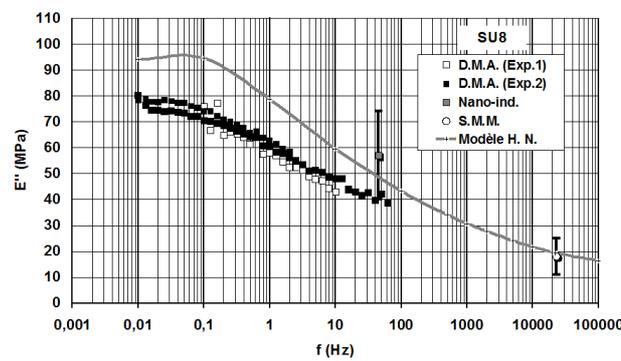


FIGURE 5 – Module de dissipation E'' de l'échantillon de résine SU8 mesuré par nanoindentation, DMA et SMM en fonction de la fréquence de travail. Simulation avec le modèle H.N.

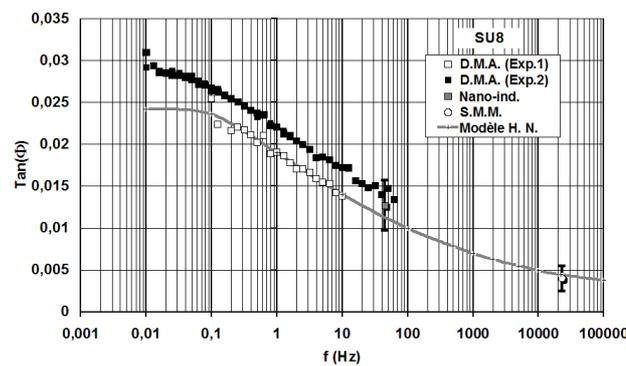


FIGURE 6 – Paramètre $\tan(\Phi)$ de l'échantillon de résine SU8 mesuré par nanoindentation, DMA et SMM en fonction de la fréquence de travail. Simulation avec le modèle H.N.

$$E'' = (E^i - E^r) \frac{\sin(\beta\Phi)}{(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2\alpha})^{\beta/2}} \quad (3)$$

$$\text{avec } \Phi = \tan^{-1} \left(\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2)} \right) \quad (4)$$

où τ est un paramètre avec une dimension de temps et α, β 2 paramètres empiriques.

Les résultats sont tracés sur les figures. Les valeurs identifiées des paramètres sont listées dans le tableau 1. Notons que ces valeurs correspondent à la plage de fréquence de travail et ne peuvent pas être utilisées pour de plus hautes fréquences.

TABLE 1 – Valeurs des paramètres du modèle.

Echantillon	t_v	α	β	τ (s)	E^r (MPa)	E^i (MPa)	f (Hz)
PDMS (Ech. 1)	1460 h	0,236	1	$2 \cdot 10^{-9}$	1,65	29,6	10^{-2} - 10^6
PDMS (Ech. 1)	11000 h	0,236	1	$2 \cdot 10^{-9}$	1,9	34	10^{-2} - 10^6
PDMS (Ech. 2)	> 25000 h	0,236	1	$2 \cdot 10^{-9}$	2,6	44	10^{-2} - 10^6
SU8		0,4	0,38	50	3600	4500	10^{-2} - 10^5

Les simulations sont en très bon accord au regard de l'utilisation de 3 techniques différentes et de la large plage de fréquence analysée. Nous pouvons noter la grande différence entre les paramètres de temps du PDMS et de la résine SU8. Le PDMS est très visqueux ($\tan(\Phi) \approx 0,21$ à 10^4 Hz) et la SU8 très peu ($\tan(\Phi) \approx 0,005$ à 10^4 Hz). Nous observons la même tendance sur les rapports des modules instantanés et relaxés E^i/E^r . En effet, il vaut 17 pour le PDMS et seulement 1,25 pour la résine SU8.

Enfin d'un point de vue expérimental, notons que les mesures réalisées avec l'équivalence temps-température sur le PDMS, avec $E^r = 2$ MPa, donnent $E(f)/E^r \approx 7,5$ à $f = 10^7$ Hz (pour cette étude) et avec $E^r = 50$ MPa, donnent $E(f)/E^r \approx 10$ à $f = 10^{11}$ Hz. Ces résultats corroborent la valeur $E^i/E^r \approx 17$ donnée par le modèle H. N. quand $f \rightarrow \infty$.

Concernant la résine SU8, les paramètres du modèle ont été identifiés pour retrouver l'allure des courbes de DMA, tout en correspondant aux valeurs des modules de SMM et de nanoindentation puisque la faible épaisseur des films rendent les mesures de DMA imprécises.

Conclusions

Nous avons vu dans ce papier que l'utilisation de techniques de caractérisation mécanique fonctionnant à différentes échelles et différentes fréquences permettait d'obtenir des informations complémentaires sur des polymères. En effet, les modules complexes de polymères aux propriétés viscoélastiques très différentes ont pu être mesurés en très bon accord avec la littérature malgré les différences d'échelle. Ces résultats sont encourageants et montrent la potentialité des techniques comme outil métrologique pour la caractérisation de couches minces. Des travaux sont également en cours pour aller vers de plus hautes fréquences avec le SMM et pour découpler la mesure de paramètres élastiques couplés.

Références

- [1] Havriliak, S., Negami, S. 1966 A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *J. Polym. Sci. Part C* **14** 99
- [2] Oliver, W.C., Pharr, G.M. 1992 An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* **7** 1563
- [3] Rabe, U., Arnold, W. 1994 Acoustic microscopy by atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **64** 1493
- [4] Sthal, F., Cretin, B. 1993 Scanning microdeformation microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **62** 829
- [5] Variac, P., Cretin, B. 2006 Scanning Microdeformation Microscopy. In *Applied Scanning Probe Methods II* (ed. B. Bhushan et H. Fuchs) pp. 241-281, Springer, Berlin.
- [6] White, C.C, Vanlandingham, M.R., Drzal, P.L., Chang, N.K., Chang, S.H. 2005 Viscoelastic Characterization of Polymers Using Instrumented Indentation. II. Dynamic Testing. *J. Polym. Sci. B* **43** 1812