

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science-Technologie-Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse N°54

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline/Spécialité: PROCÉDÉS ET MATÉRIAUX

présentée et soutenue publiquement par

Sébastien Menecier

le 28 septembre 2006

**Réactivité entre le cuivre et l'alumine sous
irradiation laser**

Thèse dirigée par les Professeurs Jean Jarrige et Pierre Lefort

JURY:

rapporteurs:

M. Larpin	Professeur	Université de Bourgogne
M. Morvan	Professeur	Université de Paris VI

examineurs:

M. Grolier	Professeur	Université de Clermont-Ferrand
M. Jarrige	Professeur	Université de Limoges
M. Labbe	Professeur	Université de Limoges
M. Lefort	Professeur	Université de Limoges
M. Valette	Maître de conférence	Université de Limoges

A ma mère, mon frère Arnaud, à Clara . . .

A Marie, ma soeur . . .

Samedi 22 juillet 2006, 1h30 du matin....

J'écris ces quelques lignes sur la route qui relie Angoulême à Limoges. Je sais que je passerai les prochaines 48h à finir les dernières corrections de mon manuscrit. La nuit est sombre dans cette campagne, cela aurait été le moment idéal pour sortir mon télescope. En soupirant, je remarque Antarès du Scorpion. C'est une étoile géante rouge en fin de vie. Tout à une fin ; lundi, mes manuscrits seront envoyés. Alea jacta est.

Ces trois années se sont déroulées très vite, malgré des moments interminables. Ma curiosité m'a toujours entraîné vers des domaines inconnus ; j'étais maintenant passé à l'étude des matériaux après celle de la relativité générale, de l'infiniment grand et de la physique "pure". Tout se rejoint finalement, et le puzzle que j'ai commencé à assembler depuis le début de mes études universitaires dévoile peu à peu son tableau. La soif de savoir et de connaissance est un moteur extraordinaire, mais elle est inextinguible. J'ai pourtant beaucoup appris pendant ma thèse, tant au niveau scientifique, humain et culturel. Maintenant, j'en veux plus. Le Savoir est enrichissant et frustrant.

Tiens ! Le Sagittaire, est ce que j'arrive vraiment à discerner la nébuleuse de la Lagune ou est-ce mon cerveau, qui, sachant pertinemment où elle se trouve dans le ciel, me joue des tours ? Je penche pour la seconde proposition, puisque les lumières de Limoges commencent déjà à brouiller la voûte céleste. On arrive, la conductrice baille, l'onde de fatigue parvient jusqu'à moi malgré les cris révoltés du chanteur de Downset. Allez Seb ! Tu rentres, tu bois un café, tu prends une douche, tu te colles à l'ordi et t'envoies le bois !

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS/Université de Limoges 6638. Je tiens à remercier son directeur, Monsieur le Professeur Jean-François Baumard de m'y avoir accueilli.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mes directeurs de thèse, les professeurs Jean Jarrige et Pierre Lefort de l'université de Limoges, pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté tous les moyens nécessaires au bon déroulement de ces travaux de thèse.

A Monsieur le Professeur Jean-Pierre Grolier, j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Messieurs Jean-Pierre Larpin, Professeur à l'université de Bourgogne, et Daniel Morvan, Professeur à l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.

A Messieurs Jean-Claude Labbe, Professeur à l'université de Limoges, et Stéphane Valette, Maître de conférences à l'université de Limoges, d'avoir participé au jury de cette thèse.

Toute ma gratitude également :

- à Bernard Soulestin pour les échantillons de microscopie électronique,
- à Sandrine Karam pour les plans d'expériences,
- à Alain Grimaud (Géo Trouvetout) pour ses ingénieuses idées, parfois même réalisables,
- à Pierre Carles pour le MEB et pour les blagues carambar,
- à M. Bohn de l'IFREMER de Brest pour la microsonde de Castaing,
- à Nicolas Lory (ah ben quand même!) pour ses conseils techniques ainsi qu'à Etienne Laborde pour sa sympathie.

Je ne saurais oublier :

Robert et Asif, mes acolytes du Tabernacle, ainsi qu'à Eoin l'irlandais, Claire, Cécile, AirV, B.A, Aure, Fabrice, Christophe, le Ptit Vickie si mignon, Ramun, Tobi, Carmen, les Pingo, Apu, Ricardo, Brigitte, Robert, Nuno (Le videur du Havana), Matthieu, Sébastien B (merci pour mon parquet), Aurélien, Julie, David, Hamid, Jérôme, Pascal, Alain, Paule, Sandrine.

Merci à ma famille qui a toujours cru en moi, plus particulièrement ma maman, mon frère et Clara sans qui rien n'aurait été possible. Je vous aime.

Merci également à Bernard, Réjane, Sylvain, Laurent, Sandrine, Céline ainsi qu'à mes neveux Arthur, Macéo et ma nièce Lola dont l'envie d'apprendre me rappelle pourquoi j'aime la recherche et l'enseignement.

Détourne-toi des préceptes de ceux qui spéculent sur le monde mais dont les raisons ne sont pas confirmées par l'expérience.

L'expérience ne se trompe jamais, ce sont nos jugements qui se trompent.

Léonard de Vinci

Table des matières

Introduction	1
I Bibliographie	3
1 Le laser à fibre dopée à l'ytterbium	5
1.1 Principe du laser à fibre dopée à l'ytterbium	6
1.2 Niveaux d'énergie de l'ion ytterbium	6
1.3 Rôle de la gaine interne	6
1.4 Réseaux de Bragg à fibres	8
1.5 Profil d'intensité et facteur de qualité	8
1.6 Avantages des lasers fibrés	8
2 Interaction Laser-Matière	9
2.1 Loi de diffusion de la chaleur	10
2.2 Modèles de température utilisés dans la littérature	10
2.3 Effet du chauffage sur un solide pulvérulent	12
2.4 Modélisation de la fusion des solides sous irradiation laser	14
3 Dépôts par procédés laser	17
3.1 Principe du dépôt assisté par laser	17
3.2 Procédé « deux étapes »	18
3.3 Procédé « in-situ »	18
3.4 Applications	19
3.5 Matériaux et lasers utilisés dans la littérature	19
4 La liaison céramique-métal	21
4.1 Thermodynamique	21
4.2 Le procédé moly-manganèse	21
4.3 Liaison verre avec préoxydation du métal	22
4.4 Solidité de la jonction	23
4.5 Mouillabilité	24
4.6 Le système cuivre-alumine	26
II Montage expérimental et matériaux	29
1 Montage expérimental	31
1.1 Présentation générale	31

1.2	Table XY	33
1.3	Dispositif de préchauffage	33
1.4	Caractéristiques générales du laser	34
1.5	Objectif	34
1.6	Caractéristiques du faisceau laser	36
2	Matériaux et gaz utilisés	37
2.1	Poudres de cuivre	37
2.2	La barbotine de cuivre	39
2.3	Substrats d'alumine	40
2.4	Les gaz	42
3	Techniques de caractérisation	43
3.1	Granulométrie laser	43
3.2	Microscopie optique	43
3.3	Microscope Electronique à Balayage (MEB)	43
3.4	Microanalyse	44
3.5	Microscope Electronique à Transmission (MET)	44
3.6	Microsonde de Castaing	44
3.7	Diffractométrie des rayons X	44
3.8	Spectroscopie d'émission	45
3.9	Dispositif de mesure de mouillage	45
III	Etude Thermodynamique	49
1	Réactions cuivre-alumine	51
2	Domaines de stabilité des oxydes de cuivre	53
2.1	Principe	53
2.2	Application à l'oxydation du cuivre	54
3	Diagrammes de volatilité des oxydes de cuivre	55
IV	Expérimentation	63
1	Approche technologique	65
1.1	Principe du plan d'expériences de Plackett et Burman	66
1.2	Mise en œuvre du plan de Plackett et Burman	69
2	Premiers essais	79
2.1	Caractéristiques des pistes obtenues	80
2.2	Analyse à la microsonde de Castaing	83
2.3	Analyse de vaporisations et des éjections de matière	84
2.4	Essais à densité de puissance intermédiaire	90
2.5	Interprétations des résultats : ébauche d'un mécanisme réactionnel	91

3	Etude Energétique et température	95
3.1	Etude énergétique	95
3.2	Fusion du substrat d'alumine	101
4	Mouillabilité	103
4.1	Comportement des poudres de cuivre chauffées dans l'air	103
4.2	Mouillage des poudres de cuivre oxydé	108
4.3	Conclusions	114
5	Techniques multicouches	115
5.1	Utilisation d'une gaine protectrice d'argon	116
5.2	Ajout de Molybdène	116
5.3	Ajout d'une surcouche de carbone	118
5.4	Caractérisation des pistes obtenues par technique multicouche	119
5.5	Caractérisation : MET, MEB-FEG et EDS	122
5.6	Interprétation	127
	Conclusion	129
	Annexes	133
	Bibliographie	137

Introduction

Les procédés de dépôt par laser ont largement été étudiés ces dernières années dans le domaine des traitements de surface en raison de leurs caractéristiques très intéressantes [1]. En effet, les techniques de dépôt par laser offrent certains avantages par rapport à d'autres techniques, comme la projection thermique (flamme, plasma), ou le traitement de surface par arc transféré [1-8] :

- le coût de production est réduit ;
- l'énergie apportée est contrôlée ;
- les vitesses de chauffage et de refroidissement sont grandes, ce qui entraîne la formation de fines microstructures et de phases métastables ;
- le traitement peut être très localisé ;
- aucune force mécanique n'est appliquée sur le substrat ;
- la pénétration du dépôt dans le substrat et son adhésion sont contrôlées simultanément ;
- un dépôt sans aucune porosité et avec une distribution homogène des phases peut être réalisé.

Ces avantages peuvent être exploités pour, par exemple, réaliser des liaisons métal-céramiques qui interviennent dans de nombreuses technologies, où des propriétés particulières (optiques, électriques, mécaniques, magnétiques) sont recherchées. Pour cela, le dépôt métallique doit avoir une très forte adhésion sur le substrat sans détériorer les propriétés utiles des deux matériaux. La réactivité entre le métal et la céramique doit donc être faible mais suffisante pour assurer une énergie de rupture élevée à l'interface.

Dans la majorité des cas, la création d'une interface métal-céramique implique la fusion du métal sur le substrat. La mouillabilité du métal liquide sur le substrat céramique est alors une caractéristique fondamentale.

Les notions de réactivité et de mouillabilité sont étroitement liées. Lorsque la céramique utilisée est de type iono-covalente (alumine, magnésie, silice), le système est non-réactif (d'un point de vue thermodynamique), la liaison est assurée uniquement par des interactions physiques (van der Waals) [9] et un non-mouillage est généralement observé. Lorsque le métal est partiellement oxydé, le système devient réactif, une interphase peut se créer et la mouillabilité du métal peut se trouver fortement améliorée.

Les mécanismes réactionnels intervenant dans un procédé d'assemblage métal-céramique par laser sont pour l'heure peu connus, bien que les interactions entre les métaux et les céramiques interviennent aussi bien lors du processus d'élaboration du matériau métal-céramique que sur le comportement mécanique du produit fini.

Les propriétés des multimatériaux métal-céramique dépendent notamment de la composition, de la structure atomique et de la nature des liaisons au niveau de l'interface [10] :

- cette interface peut être continue ou abrupte, des phénomènes d'interdiffusion encore mal connus pouvant intervenir ;
- une éventuelle interphase intermédiaire peut se créer entre le métal et la céramique ;
- l'énergie d'adhésion varie en fonction de la nature des liaisons à l'interface, selon qu'elles sont de nature chimique, mécanique ou de type van der Waals.
- des dislocations peuvent apparaître à cause des différents paramètres de maille du métal et de la céramique . . .

Il est primordial dans tous les cas, de connaître les mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un procédé de dépôt par laser pour pouvoir contrôler pleinement l'élaboration de liaisons métal-céramique.

Les systèmes cuivre-alumine et cuivre-nitride d'aluminium sont particulièrement intéressants car ils offrent de nombreuses perspectives, notamment dans le domaine de la microélectronique. Le confinement des pistes de cuivre de plus en plus fines sur les puces électroniques entraîne des phénomènes de surchauffe parfois catastrophiques. Un moyen pour améliorer la dissipation thermique dans les circuits électroniques est d'utiliser un substrat céramique. En effet, des matériaux tels que l'alumine ou le nitride d'aluminium sont des isolants électriques qui ont une conductivité thermique intéressante (respectivement 30 et 180 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ils permettraient une meilleure dissipation thermique des circuits électroniques. Malheureusement, l'utilisation de tels matériaux nécessite le développement de nouveaux procédés de fabrication, plutôt que les techniques classiques comme la sérigraphie qui, nécessitant souvent plusieurs étapes de fabrication sont longues et coûteuses. Une solution alternative est de développer un procédé laser permettant l'élaboration de pistes de cuivre sur alumine ou nitride d'aluminium. Malgré l'importante potentialité d'un tel procédé, très peu d'articles scientifiques traitent du sujet [11].

Le but de cette thèse est donc d'une part, de réaliser des pistes électriques de cuivre sur des substrats d'alumine par un procédé laser, et d'autre part, de comprendre les nouveaux mécanismes réactionnels impliqués lors du traitement. L'alumine a été préférée au nitride d'aluminium, plus onéreux. De plus l'adhésion entre Cu et AlN a lieu généralement grâce à une couche intermédiaire d'alumine, due à l'oxydation en surface du nitride d'aluminium, ce qui revient à l'étude du système cuivre-alumine. Dans un souci d'applications industrielles, le procédé doit comporter le moins de contraintes technologiques possible, et donc éviter l'utilisation d'atmosphères spécifiques ou de chambre à vide.

Ces données techniques et technologiques fixent le cadre du présent travail, dont l'objectif demeure évidemment essentiellement fondamental, dans la perspective, à terme, de comprendre mieux les mécanismes réactionnels intervenant lors de l'irradiation à l'air libre d'alumine recouverte de cuivre.

Première partie

Bibliographie

Chapitre 1

Le laser à fibre dopée à l'ytterbium

Un dispositif laser classique, dont le principe est présenté Fig. 1, comporte un milieu actif qui peut être solide, liquide ou gazeux. Une source excitante (lumineuse, thermique ou chimique), appelée pompe, permet d'élever les électrons des atomes ou molécules du milieu à des niveaux d'énergies supérieurs. Cette étape, appelée *pompage*, permet l'inversion de population (lorsqu'une majorité d'atomes est excitée). Des photons sont ensuite injectés dans le milieu. L'interaction d'un photon et d'un électron excité provoque la désexcitation de l'électron à un niveau d'énergie inférieur et la création de deux photons identiques et en phase; c'est l'émission stimulée. Ces photons agissent ensuite de la même façon sur d'autres électrons excités, entraînant une réaction en chaîne et l'amplification laser. Deux miroirs se trouvent aux extrémités du milieu actif pour former la cavité résonante du laser. L'utilisation de ces miroirs permet d'augmenter le trajet d'amplification. Un des deux miroirs est semi-réfléchissant pour permettre de libérer une fraction du rayonnement laser.

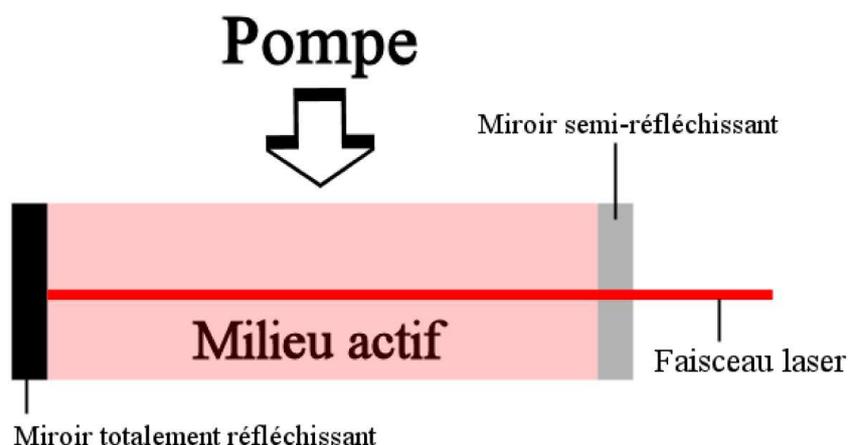


FIG. 1 Principe schématique du laser

L'idée de créer des cavités laser à partir de fibres optiques émergea dans les années 60, notamment sous l'impulsion de Snitzer [12]. La technologie pour la production de fibres optiques performantes n'étant alors pas assez aboutie, il faut attendre l'année 1985 pour

que le procédé de MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) développé par Poole et Payne [13] redonne vie au projet de laser à fibre.

1.1 Principe du laser à fibre dopée à l'ytterbium

Le principe du laser à fibre est d'utiliser le cœur (silice) d'une fibre optique comme milieu actif, pompé à l'aide de plusieurs diodes laser de forte puissance (de l'ordre de 5 W). Comme ces diodes émettent à une longueur d'onde de 976 nm, l'ion ytterbium Yb^{3+} a été choisi comme dopant dans le cœur de silice car il absorbe efficacement les photons associés à cette longueur d'onde [14].

1.2 Niveaux d'énergie de l'ion ytterbium

Le dopage par l'ion ytterbium Yb^{3+} présente de nombreux avantages par rapport à l'utilisation de l'ion néodyme Nd^{3+} souvent utilisé, notamment une durée de vie de l'état excité très supérieure permettant le stockage plus long de l'énergie. De plus, il possède seulement deux niveaux d'énergie (voir Fig. 2), il n'y a donc pas d'absorption dans l'état excité [15], ce qui permet un meilleur rendement de l'énergie de pompe.

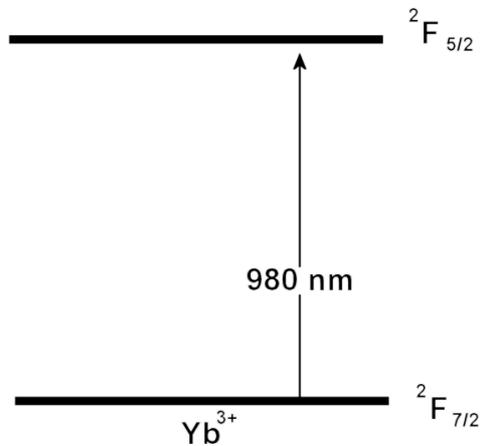


FIG. 2 Niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+}

1.3 Rôle de la gaine interne

Pour obtenir un laser, il est nécessaire que la fibre soit monomode c'est à dire qu'elle ne transmette qu'une longueur d'onde. Cette contrainte implique un faible rayon de cœur de la fibre et rend l'injection directe de fortes puissances de pompes délicate et limitée. Pour répondre à ce problème, une gaine large (*multimode*), appelée gaine interne, est intercalée entre le cœur et la gaine classique de la fibre optique (voir Fig. 3). Les dimensions sont généralement de l'ordre de 10 μm de diamètre pour le cœur et 400 μm pour la gaine interne [14].

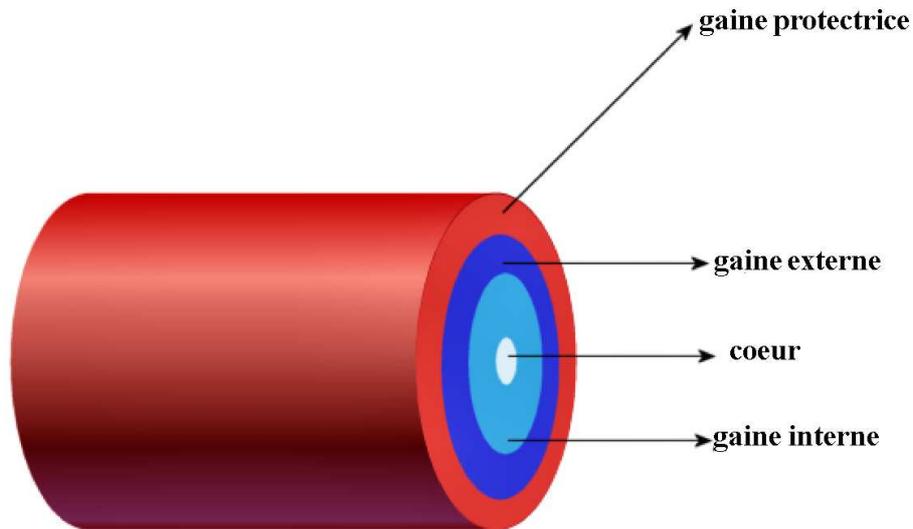


FIG. 3 Coupe d'une fibre optique à double gaine

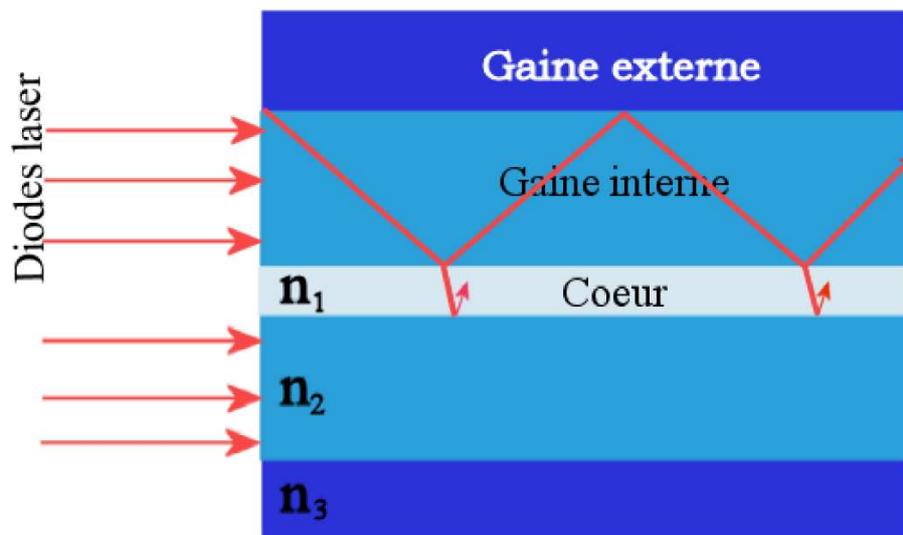


FIG. 4 Pompage du cœur dopé en ytterbium

La gaine interne permet l'injection et la propagation du rayonnement émis par les diodes laser. Les indices de réfractifs n_1 , n_2 et n_3 des trois milieux (respectivement du cœur, de la gaine interne et de la gaine externe) étant croissants de la gaine externe vers le cœur, il y a réflexion totale à l'interface gaine interne-gaine externe et réflexion-transmission à l'interface gaine interne-cœur (voir Fig.4). Par conséquent, lors de la propagation, le rayonnement de pompe traverse périodiquement le cœur dopé en ytterbium et permet ainsi l'inversion de population dans le cœur [16]. Le rayonnement laser résultant a une longueur d'onde de 1072 ± 10 nm (proche infrarouge), et provient de la désexcitation des électrons vers un niveau d'énergie fondamental des atomes de la matrice de silice.

1.4 Réseaux de Bragg à fibres

Un réseau de Bragg fibré est une fibre optique où l'indice de réfraction du cœur varie périodiquement. Incorporé dans la fibre, il reflète une partie du rayonnement et sélectionne une étroite bande de longueurs d'onde en transmission. Dans le laser à fibre double gaine la photosensibilité des fibres (de silice ou de verre fluoré) est utilisée pour inscrire directement des réseaux de Bragg. Les réseaux de Bragg à fibres ont donc le même rôle que les miroirs utilisés dans les cavités laser classiques. L'utilisation de ces réseaux photo-inscrits offre l'avantage de procurer une sélectivité des miroirs de la cavité. Les pertes extrinsèques de la cavité sont alors réduites au minimum, ce qui contribue à un pompage optique plus efficace.

1.5 Profil d'intensité et facteur de qualité

Un faisceau laser de qualité optique parfaite a une répartition dite TEM₀₀ (Transverse Electric Magnetic), c'est-à-dire une distribution gaussienne de l'intensité (noté par 00). C'est le cas pour les lasers à fibres grâce à la symétrie cylindrique quasi parfaite de la fibre. On utilise souvent le facteur de qualité M² du laser, défini par :

$$M^2 = \theta \frac{\pi \omega_0}{2\lambda} \quad (1)$$

où θ , ω_0 et λ sont respectivement, l'angle de divergence du faisceau, son rayon et sa longueur d'onde. Un faisceau « parfait » a un facteur de qualité égale à 1. Plus ce facteur est élevé, plus la directivité du faisceau laser est médiocre. Pour les faisceaux lasers fonctionnant en mode TEM₀₀, M² est très proche de 1.

1.6 Avantages des lasers fibrés

L'utilisation des lasers fibrés offrent de nombreux avantages par rapport aux lasers classiques, comme le Nd-Yag ou le laser à CO₂ ;

- l'efficacité : le rendement puissance électrique-optique est de l'ordre de 20 % ;
- un facteur de qualité proche de 1 ; il est compris entre 1,5 et 5 pour les lasers à CO₂ et supérieur à 10 pour les lasers YAG ;
- une forte puissance (des centaines de watt en continu) ;
- un faible encombrement ;
- une maintenance quasi inexistante ;
- une grande fiabilité.

Chapitre 2

Interaction Laser-Matière

Un rayon laser frappant la surface d'un substrat peut être réfléchi, transmis ou absorbé. Les facteurs de réflexion R , de transmission T et d'absorption A sont respectivement définis en fonction de l'énergie laser incidente I_0 par :

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (2)$$

$$\tau = \frac{I_\tau}{I_0} \quad (3)$$

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (4)$$

où I_r , I_τ , I_A , désignent respectivement les énergies réfléchies, transmises et absorbées par le substrat.

Selon le modèle de Drude, l'absorption est liée aux collisions entre les électrons du substrat et les photons incidents [17]. Les électrons transmettent à leur tour leur énergie au réseau cristallin et des collisions du type électrons-électrons, électrons-phonons, électrons-défauts provoquent le chauffage du substrat. Le tableau 1 résume les propriétés d'absorption des oxydes et des métaux en fonction de la nature du laser utilisé. L'absorption d'un métal est due aux transitions énergétiques des électrons dont le niveau d'énergie est proche du niveau de Fermi (électrons libres). Cette absorption a lieu dans une épaisseur de peau de l'ordre de la dizaine de nm. Les oxydes qui n'ont que des électrons de valence absorbent l'énergie de radiation par des transitions d'énergie de vibrations. En général, l'intensité et les mécanismes de l'absorption varient pour le même matériau selon la longueur d'onde des photons absorbés.

On utilise souvent la notion de zone thermiquement affectée (ZTA) définie par :

Paramètres \ Type	CO₂	Nd :YAG - Laser à fibre dopé Yb
Longueur d'onde en μm	10,60	1,060 - 1,072
Absorption par les métaux	-	+
Absorption par les oxydes	+	-

TAB. 1 Comparaison de l'absorption des métaux et des oxydes en fonction de la longueur d'onde du laser

$$ZTA = 2\sqrt{\kappa t_{exp}} \quad (5)$$

avec κ la diffusivité thermique du substrat et t_{exp} le temps d'exposition au laser. Cette zone est également définie comme la distance à la surface pour laquelle la température de surface est divisée par e . Il est utile de rappeler que la diffusivité thermique κ d'un matériau est reliée à sa conductivité thermique k , à sa capacité calorifique à pression constante C_p et sa masse volumique ρ par :

$$\kappa = \frac{k}{\rho C_p} \quad (6)$$

Dans ce chapitre sont présentés des modèles analytiques qui décrivent l'évolution de la température dans un substrat soumis à un flux laser. Ceux-ci sont construits à partir de la loi de diffusion de la chaleur.

2.1 Loi de diffusion de la chaleur

Si un matériau est soumis à un apport d'énergie, le flux d'énergie surfacique Φ_s satisfait la *loi de Fourier stationnaire* [17] :

$$\Phi_s = -k(T) \nabla(T) \cdot \vec{n} \quad (7)$$

où \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface considérée, T , la température, k , la conductivité thermique du matériau et ∇ , l'opérateur gradient.

En considérant à présent le bilan énergétique dans un volume infinitésimal dV , l'équation de propagation de la chaleur s'écrit :

$$\rho(T) C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \left[k(T) \vec{\nabla}(T) \right] + Q(M, T) \quad (8)$$

avec :

ρ , la masse volumique du matériau considéré ;

C_p , la capacité calorifique à pression constante du matériau ;

$Q(M, T)$, une éventuelle source supplémentaire d'énergie au point M.

Si le volume dV a une vitesse relative $\vec{V}(M, t)$ par rapport à la source, il vient :

$$\rho(T) C_p(T) \left[\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V}(M, t) \cdot \vec{\nabla}(T) \right] = \nabla \left[k(T) \vec{\nabla}(T) \right] + Q(M, T) \quad (9)$$

La résolution des équations (8) et (9) n'est pas aisée et ne peut se faire que numériquement. Néanmoins, quelques hypothèses simplificatrices permettent de déterminer des solutions analytiques qui montrent une bonne concordance avec l'expérimentation.

2.2 Modèles de température utilisés dans la littérature

Les modèles suivants sont les solutions analytiques de l'équation (8) (cas statique) dans le cas où la ZTA est très supérieure à l'épaisseur de peau δ , ce qui est vérifié pour de longues expositions au laser. Ces modèles considèrent que le substrat est semi-infini et ne tiennent compte de la diffusion de la chaleur que dans une seule direction (dans la profondeur du substrat en vis-à-vis du centre de l'impact du rayon laser).

2.2.1 Profil d'intensité uniforme

La solution analytique de l'équation (8), lorsque le substrat est soumis à une source laser immobile d'intensité circulaire uniforme, de puissance totale P et de diamètre D est définie par l'équation (10) [18]. Cette équation décrit la température du matériau soumis au faisceau laser en fonction de la profondeur z et du temps t . Dans ce modèle, la température est considérée au centre du rayon laser.

$$T(z, t) = \frac{8A P}{k\pi D^2} \sqrt{\kappa t} \left[\operatorname{ierfc}\left(\sqrt{\frac{z^2}{4\kappa t}}\right) - \operatorname{ierfc}\left(\sqrt{\frac{z^2 + \left(\frac{D}{2}\right)^2}{4\kappa t}}\right) \right] + T_0 \quad (10)$$

où, A , et T_0 représentent respectivement, le facteur d'absorption du matériau et sa température initiale.

La température de surface ($z=0$) est donnée par :

$$T(0, t) = \frac{8A P}{k\pi D^2} \sqrt{\kappa t} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \operatorname{ierfc}\left(\sqrt{\frac{D^2}{16\kappa t}}\right) \right] + T_0 \quad (11)$$

La température d'équilibre $T(0, \infty)$ est, elle, exprimée par :

$$T(0, \infty) = \frac{2A P}{\pi D k} + T_0 \quad (12)$$

La fonction $\operatorname{ierfc}(\eta)$ représente l'intégrale de la fonction *erreur complémentaire*, erfc , toutes deux peuvent s'écrire :

$$\operatorname{erfc}(\eta) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-u^2} du \quad (13)$$

$$\operatorname{ierfc}(\eta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta^2} - \eta \operatorname{erfc}(\eta) \quad (14)$$

2.2.2 Profil d'intensité gaussien

La solution analytique à cette même équation (9) lorsque la distribution énergétique du laser incident est gaussienne (TEM_{00}) et avec les mêmes hypothèses de départ, est [19] :

$$T(z, t) = \frac{\sqrt{2} A P}{k \omega_0 \pi^{\frac{3}{2}}} \tan^{-1}\left(\frac{8\kappa t}{\omega_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-z^2}{4\kappa t}\right) + T_0 \quad (15)$$

La température d'équilibre $T(0, \infty)$ est, elle, exprimée par :

$$T(0, \infty) = \frac{A P}{k\sqrt{2\pi}\omega_0} + T_0 \quad (16)$$

ω_0 représente le rayon de la gaussienne défini comme étant sa largeur à $\frac{I_0}{e^2}$, et I_0 l'intensité au centre.

2.2.3 Limites des modèles

Ces modèles présentent plusieurs limites :

- ils ne sont valables que pour des solides semi-infinis denses et ne peuvent s'appliquer à une couche pulvérulente ;
- il est délicat de mesurer expérimentalement les constantes utiles pour les modèles. En effet, bien que des valeurs soient disponibles dans la littérature, elles diffèrent en général d'une manière non négligeable selon les sources ;
- la variation de ces constantes en fonction du temps et de la température n'est, de plus, pas prise en compte, comme par exemple, la conductivité thermique, l'absorption (qui dépend notamment des changements de phases, de la rugosité qui peut varier pendant le traitement laser) ;

Ainsi, bien que les modèles analytiques présentés aient une grande utilité pour estimer en première approche les températures dans un substrat soumis à un traitement laser, ils restent très limités pour une analyse précise du champ de température. Pour s'affranchir de ces inconvénients et limitations, de nouveaux modèles numériques doivent être élaborés, ce qui s'avère assez complexe.

2.3 Effet du chauffage sur un solide pulvérulent

Le chauffage d'un solide pulvérulent entraîne, à l'échelle macroscopique, la dilatation thermique, des changements de phases éventuels, des réactions entre solides ou avec les gaz environnants, un frittage des grains entre eux, et enfin la fusion. Bien que l'importante quantité d'énergie fournie par le rayonnement laser sur un petit volume aboutisse fréquemment à la fusion, on développe ci-après quelques éléments concernant le frittage, toujours susceptible de se produire lorsqu'une poudre est chauffée au-dessus de sa température de Tamman, soit environ $0,6 T_f$ (température de fusion). Cette température correspond à la température pour laquelle les atomes du matériau commencent à se mouvoir les uns relativement aux autres.

Il existe plusieurs définitions du frittage selon les auteurs. Selon Bernache [20], le frittage est *le développement des liaisons entre les grains d'un milieu pulvérulent ou d'un agglomérat par la diffusion d'atomes ou de molécules sous l'action de contraintes superficielles et de la température*. D'autres définitions plus générales mettent l'accent sur le fait que lors du frittage, plusieurs phénomènes entrent en jeu, notamment le transport de matière en volume et par voie gazeuse. Ces phénomènes peuvent être dus aussi bien à la température qu'à la pression environnante. Il n'y a jamais de fusion totale lors d'un processus de frittage. Une partie du matériau peut fondre, dans ce cas, le frittage est qualifié de *frittage en phase liquide*. S'il n'y a fusion d'aucun élément, on parle alors de *frittage en phase solide*. Le frittage en phase liquide concerne surtout les poudres au moins biphasées, l'une des deux phases pouvant fondre à la température de frittage et créant une phase liquide.

Pour minimiser leur énergie de surface, les grains ont tendance à diminuer leur interface solide-gaz en coalesceant. En effet, en comparant les tensions superficielles solide-gaz (γ_{sg}) et solide-solide (γ_{ss}), une différence de grandeur d'environ 10 apparaît ($0,1 < \gamma_{sg} < 1$ et $0,01 < \gamma_{ss} < 1$) [20]. Un ensemble de grains a, par conséquent, une tendance naturelle au frittage [20]. Le frittage des grains a pour conséquence première une diminution de la porosité accompagnée d'une densification.

2.3.1 Frittage en phase solide

Le processus de frittage peut être décomposé en trois phases :

- le chauffage du matériau
L'échantillon est chauffé à une température inférieure à sa température de fusion et à une température supérieure à la température de Tamman, une mobilité des atomes apparaît dans le matériau ;
- la formation des joints de grain
L'énergie thermique apportée par le chauffage permet de créer des liaisons entre les grains par réorganisation ;
- la consolidation
Le nombre des liaisons entre les grains augmentant, le système étudié se consolide et son volume diminue. Lors de cette phase, il y a disparition de la porosité.

Le frittage s'opère grâce à trois types de diffusion :

- la diffusion gazeuse ;
- la diffusion par la surface ;
- la diffusion de matière par le volume,

qui peuvent engendrer le frittage soit par *coalescence à densité constante* soit par *consolidation et retrait*. Les figures 5 et 6 schématisent ces deux types de consolidation.

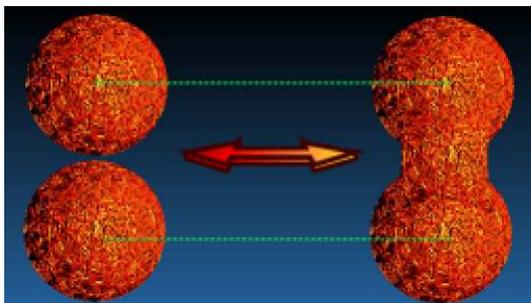


FIG. 5 Coalescence à densité constante

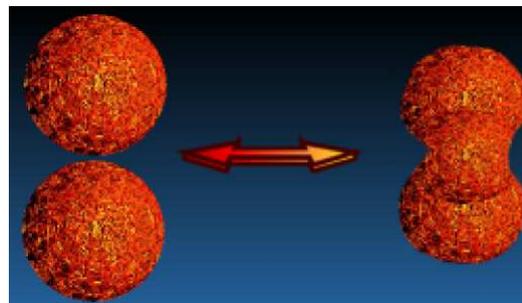


FIG. 6 Consolidation et retrait

2.3.2 Frittage en phase liquide

Le processus de frittage en phase liquide peut être décomposé en trois phases [21] :

- apparition d'une phase liquide
si une phase liquide se forme et qu'elle mouille le solide, elle recouvre totalement la surface des particules. Le liquide se substitue au gaz et il apparaît des forces de capillarité qui incitent les grains de matière à se rapprocher.
- réarrangement des grains
les forces de capillarité provoquent un réarrangement des particules solides qui diminue la porosité en adoptant une configuration la plus compacte possible.
- dissolution et précipitation
les particules solides peuvent ainsi être séparées par un mince film liquide qui engendre une mise en solution locale des solides, un transport de matière et une re-précipitation : le matériau se densifie.

2.4 Modélisation de la fusion des solides sous irradiation laser

Des modèles plus ou moins complexes ont été élaborés pour décrire les phénomènes observés lors d'une fusion superficielle des solides irradiés par laser, car souvent, les traitements laser entraînent la fonte superficielle du matériau en créant un *bain fondu*. Hormis la température, ces modèles doivent pouvoir prédire le champ des vitesses des transferts de matière dans le bain fondu et dans le substrat, la forme de l'interface gaz-liquide et de la piste créées lors du passage du laser [22–28]. La température et le champ des vitesses dans les phases liquides présentes sont des paramètres très importants car ils déterminent à eux deux la microstructure du solide après refroidissement.

Les premiers modèles analytiques voulant expliquer la morphologie du bain fondu induit par le laser, négligent les phénomènes de convection liquide et les forces de viscosités et font l'hypothèse réductrice que les propriétés des matériaux étaient indépendantes de la température [29]. Cependant, il a été montré que le phénomène de convection est un paramètre déterminant pour expliquer la température et la vitesse du bain fondu [26]. La figure 7 représente de façon schématique l'effet de la convection sur la forme du bain fondu [26]. La convection liquide est due aux gradients de tension de surface eux-mêmes

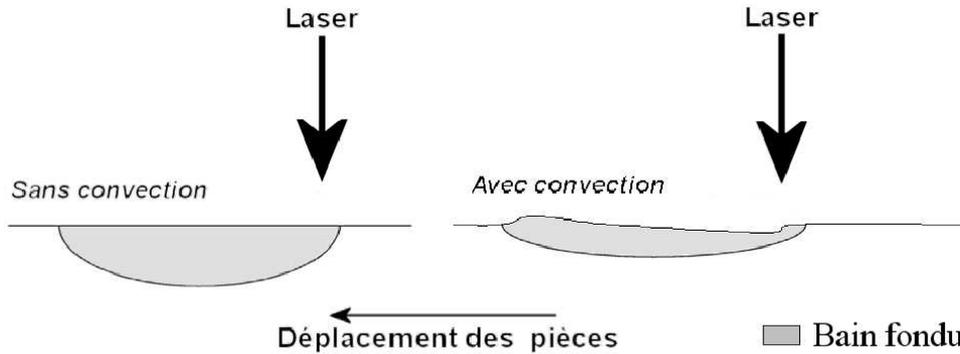


FIG. 7 Effet de la convection sur la forme du bain fondu [26]

due aux gradients de température en surface. Pour inclure ces paramètres dans le calcul, un modèle analytique n'est plus envisageable et l'on doit se tourner là encore vers un modèle numérique. Dans l'équation (9) doivent être injectées, l'équation de Navier-Stokes (17), qui décrit le profil des vitesses dans le bain fondu et l'équation de continuité (18).

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{V}) + (\rho \vec{V} \nabla) \vec{V} = \rho g - \nabla p + \mu \nabla \cdot (\nabla \vec{V}) \quad (17)$$

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0 \quad (18)$$

μ , g et p représentent respectivement la viscosité du fluide, l'accélération de la pesanteur, et la pression. La force exercée par le facteur ρg est appelée *flottabilité*. A l'instar de Basu [30], il est possible de réduire l'équation de Navier-Stokes (17) à l'équation (20) en considérant des fluides incompressibles grâce à l'approximation de Boussinesq (équation (19)).

$$\rho = \rho_f [1 - \alpha (T - T_f)] \quad (19)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \nabla \vec{V} = g\alpha(T - T_f) - \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla \cdot (\nabla \vec{V}) \quad (20)$$

ρ_m , T_f , α et ν représentant respectivement la masse volumique du solide à la température de fusion, sa température de fusion, son coefficient de dilatation thermique et sa viscosité dynamique ($\frac{\mu}{\rho}$).

Par ailleurs, la variation d'enthalpie spécifique ΔH et la température T sont liées à la capacité calorifique C_p et à la chaleur latente de fusion L_f par la relation (21).

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_f} C_{p_{solide}} dT + L_f + \int_{T_f}^T C_{p_{liquide}} dT \quad (21)$$

Le modèle numérique consiste à résoudre les équations (17), (18) et (21). Des modèles par la méthode des éléments finis [23] ou des volumes finis [26] permettent de résoudre ces équations pour un système à deux dimensions. Ces modèles permettent en principe de prédire les comportements de différents paramètres sur le procédé, mais malheureusement il est difficile de confronter ces calculs à l'expérimentation tellement les mesures des grandeurs mises en jeu sont délicates.

Chapitre 3

Dépôts par procédés laser

Les techniques de dépôt par laser donnent actuellement de bons résultats en termes de pureté, homogénéité, dureté, liaisons et microstructures [1, 31, 32]. Le contrôle précis et la directivité du laser justifient l'intérêt porté à cette technique. Le bilan énergétique est également meilleur si on compare cette technique aux techniques de fours traditionnels.

3.1 Principe du dépôt assisté par laser

Dans ce procédé, le frittage et/ou la fusion du matériau est obtenu uniquement par apport thermique et aucune contrainte externe n'est appliquée aux matériaux utilisés. Le principe est de créer un dépôt sur un substrat à partir d'un matériau en général sous forme de poudre, et une forte adhésion sur le substrat est en général recherchée. Cette liaison peut être physique, mécanique ou chimique (cf paragraphe 4) selon les matériaux en présence et les paramètres choisis pour le traitement.

Deux procédés laser différents existent et sont schématisés Fig. 8 et 9 :

- le frittage laser avec poudre prédéposée (technique « deux étapes »)
- le frittage laser avec poudre injectée (technique « une étape » ou « in-situ »)

Ces deux techniques sont largement utilisées [1] (voir 3.5). En ce qui concerne la qualité du dépôt, elle dépend fortement des conditions expérimentales.

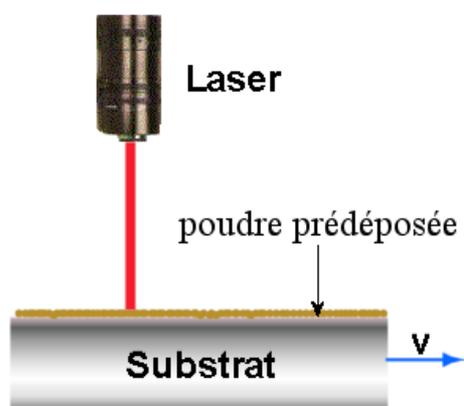


FIG. 8 Procédé « deux étapes »

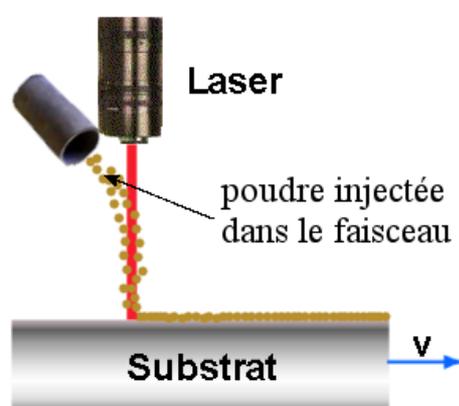


FIG. 9 Procédé « in-situ »

3.2 Procédé « deux étapes »

Dans ce procédé, la poudre est déposée sur le substrat avant passage du laser. A cet effet, une suspension est réalisée pour former une pâte qui lie temporairement les grains de poudre au substrat [33]. La pâte peut s'obtenir simplement en ajoutant un liant organique à la poudre.

Une barbotine plus élaborée peut se composer des éléments suivants :

- la poudre ;
- un liant organique ;
- un solvant pour mettre en suspension les grains de poudre. Ce pouvoir dépend essentiellement de la permittivité du solvant ;
- un dispersant qui empêche des agglomérats de poudre de se former après volatilisation du solvant.

Lorsque le laser se déplace au dessus de l'échantillon, la poudre forme le plus souvent un bain fondu à sa surface. Le front de fusion se propage jusqu'au substrat, mais l'énergie apportée par le laser doit être très bien contrôlée pour assurer une bonne liaison entre le substrat et le dépôt tout en limitant la *pénétration* de ce dernier dans le substrat [1]. En effet, un dépôt idéal doit avoir une bonne cohérence et une pénétration minimale pour éviter de dénaturer les matériaux. Cette pénétration (souvent appelée improprement « dilution ») peut être définie comme étant le rapport de la profondeur du dépôt d_p (on considère l'interphase, si elle existe comme faisant partie du dépôt) dans le substrat à son épaisseur totale d_t (voir Fig.10). La température initiale de l'échantillon avant traitement est très importante : si le substrat est déjà chaud avant le passage du faisceau laser, la puissance du laser peut être limitée, le substrat subit alors un choc thermique moindre, ce qui limite sa porosité et sa microfissuration ainsi que la pénétration du dépôt dans le substrat [1]. Un paramètre important également est l'absorption de la poudre à la longueur d'onde d'émission laser. Pour l'augmenter, il est possible de recouvrir le prédépôt d'une peinture ou d'un liant de couleur noire [34, 35].

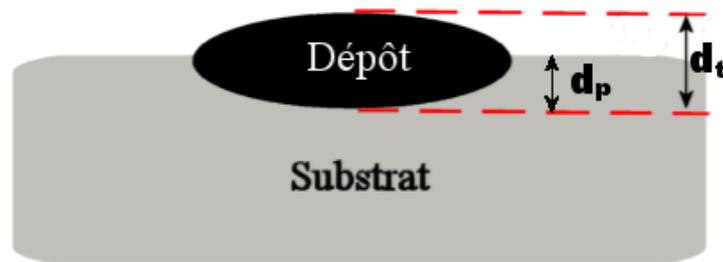


FIG. 10 Paramètres intervenant dans la définition de la pénétration du dépôt dans le substrat

3.3 Procédé « in-situ »

Dans ce procédé, la poudre n'est plus préalablement déposée mais injectée progressivement à l'aide d'une tuyère pendant le déplacement du substrat (voir Fig.9). L'injection

peut se faire simplement par gravité ou peut être assistée par un flux de gaz porteur tel que l'argon, l'hélium ou l'oxygène. Cette technique est plus contraignante car beaucoup de nouveaux paramètres entrent en jeu : géométrie de la tuyère, angle d'injection, vitesse des particules, . . . Ces paramètres ajoutés aux précédents (laser, substrat, vitesse déplacements, etc) rendent le procédé plus délicat. Les avantages du procédé in-situ par rapport au précédent résident dans le fait que grâce à l'injection directe de la poudre dans le faisceau laser, plusieurs paramètres peuvent être directement contrôlés, comme :

- l'épaisseur du dépôt, en injectant plus ou moins de poudre dans le faisceau ;
- les propriétés géométriques du dépôt en fonction de la zone traitée, la poudre étant fournie en continu, on peut en modifier la quantité injectée d'un endroit à l'autre.

3.4 Applications

Les procédés laser précédemment présentés sont utilisés dans tous les secteurs classiques d'applications industrielles de dépôts, par exemple :

- les revêtements anti-usure [36–43] (nickel sur alliages légers, . . .) ;
- les revêtements anti-corrosion [44–50] (zinc ou zinc-aluminium sur des matériaux ferreux ; . . .) ;
- les barrières thermiques [51–54] (zircone yttrée sur des turbines à gaz, . . .) ;
- les revêtements spécifiques pour les centrales nucléaires [55, 56].

3.5 Matériaux et lasers utilisés dans la littérature

Le tableau 2 présente d'une façon non exhaustive des exemples de configurations utilisées dans des études publiées ces quinze dernières années. Il a pour but de donner une idée du panel des couples substrats/dépôts rencontrés dans les publications.

Ce tableau montre que les puissances utilisées sont en augmentation depuis une dizaine d'années. Cela est dû aux progrès des technologies laser qui ont permis la baisse de leur prix. Les lasers à fibres apparaissent peu dans la littérature pour le traitement laser à cause de leur développement très récent.

Bien que les poudres utilisées soient assez variées dans l'ensemble, les substrats utilisés sont majoritairement des aciers ou des métaux. Très peu de travaux ont pour but la déposition de poudres sur substrats céramiques.

L'intérêt porté à la technologie laser pour la réalisation de pistes électriques sur substrats céramiques est très récente. C'est pourquoi, il existe peu de travaux sur le sujet [57, 58]. Ces types d'associations soulèvent la question de la liaison céramique-métal à laquelle le chapitre 4 est consacré. ‘

Année	Source	Substrat	Poudre	Dépôt	Laser	
					Type	P en W
2004	[57]	Alumine	Ag	P	Fibré Yb	50
2004	[58]	Alumine	Cu	P, I	CO ₂	500
2004	[59]	Alliage magnésium WE43	Al	P	CO ₂	3000
2004	[60]	Ti	Zr60-Cu17,5-Al17,5-Ni10	P	CO ₂	5000
2003	[61]	AISI 321 (Fe/Cr18/Ni 9/Ti)	35Ni-39Mo-26Si	P	CO ₂	5000
2003	[62]	Acier 0,20 %	Ni-40 Si	P	CO ₂	5000
2003	[63]	Alliage Ni	MCrAlY	P	CO ₂	1700
2003	[64]	Ti-6Al-4V	Ti/TiB ₂	I	Nd-YAG	2000
2003	[65]	Acier A36	Fe et Al	I	Nd-YAG pulsé	350
2002	[66]	Acier Carbone Ni-Cr-B-Si	Ni Cr7,5-Fe2,5-B1,6Si3,5-C0,25	I	diode	3000
2002	[67]	Ti	Al	I	CO ₂	5000
2002	[68]	Fe Cr12-Mo1-Ni0,6-Si-0,2	Co Cr19-Ni13,5 W7,5-Fe3-Si2,3-Mn1	I	CO ₂	1500
2001	[69]	Alliage Al	Céramique stabilisée YPSZ	I	CO ₂	6000
2001	[70]	Acier inoxydable 1Cr18Ni9Ti	B ₄ C+Fe-Ti	P	CO ₂	5000
2001	[71]	Alliage H13 (Cr, Si, Mo, C, Mn, V)	TiC	P	CO ₂	1500
2000	[72]	Acier et Ni	T-400	P	CO ₂	1500
2000	[32]	In713 (alliage base Ni)	Non précisé	I	CO ₂	1500
2000	[73]	Acier	FeCr-TiC	P	CO ₂	4000
2000	[74]	Alumine	Cu	I	CO ₂	3000
1999	[75]	Al	SiC + Cu	P	CO ₂	900
1998	[76]	Acier et Graphite	Mo + Si	I	CO ₂	4000
1996	[77]	Ti	C et TiC	P	Nd-YAG pulsé	300
1996	[78]	AISI 304	Ni Cr20-1Mn-2Fe0,10-Si0,77-C0,038	P	CO ₂	3000
1996	[79]	Polymères PET	Céramique	I	CO ₂	180
1995	[80]	AISI 316	Cr ₃ C ₂ et TiC	P	Nd-YAG	300

TAB. 2 Substrats, poudres (P : prédéposée, I : injectée) et lasers utilisés dans la littérature.

Chapitre 4

La liaison céramique-métal

4.1 Thermodynamique

Il existe trois sortes d'adhésion : l'adhésion mécanique, physique et chimique.

- L'adhésion mécanique résulte de la pénétration du dépôt dans les aspérités du substrat [81]. Dans ce cas, la rugosité du substrat est une caractéristique déterminante pour la qualité de l'adhésion.
- L'adhésion physique est due à des forces de type van der Waals et à la tendance thermodynamique à la minimisation des tensions superficielles lors du contact de deux matériaux [82].
- L'adhésion chimique apparaît lorsqu'une phase intermédiaire (interphase) est créée entre le métal et la céramique. Ce type de liaison met en jeu les forces les plus fortes.

Pour créer une forte liaison chimique entre une céramique et un métal, il faut qu'une réaction soit possible entre eux. Cette possibilité est dictée par des conditions thermodynamiques. Ainsi, s'il on veut faire réagir une céramique de type oxyde A_xO_y avec un métal M , selon une réaction du type (22) :



il faut que la variation d'enthalpie libre associée à celle ci soit négative, sans quoi la réaction est impossible ou le produit formé instable. Pour que ce soit le cas, il faut soit que le métal M puisse réduire l'oxyde, soit que l'oxyde soit un sous oxyde du métal. Malheureusement, cette condition n'est en général jamais satisfaite (en effet un oxyde « utile » implique que son métal constituant (A) soit très électropositif pour que l'oxyde soit stable, et, en même temps le métal que l'on veut lui associer (M) doit être peu oxydable, donc peu réducteur). Tout ceci rend l'établissement des jonctions céramique-métal par liaison chimique particulièrement délicat. Pour chaque couple métal-céramique, un procédé original et complexe doit être trouvé pour permettre leur jonction. Un bon exemple est le procédé moly-manganèse.

4.2 Le procédé moly-manganèse

Le procédé Moly-Manganèse est une des techniques de métallisation de céramiques (principalement l'alumine) les plus utilisées avant la réalisation de l'assemblage final par

brasure. Il consiste à fritter des poudres métalliques sur la surface de la céramique. L'utilisation du molybdène est dictée notamment par son faible coefficient d'expansion thermique [81]. Une fine couche de pâte métallique, constituée d'un mélange molybdène-manganèse dont les teneurs (en pourcentage massique) sont par exemple 80 % et 20 % respectivement [83], est déposée sur la céramique, et l'ensemble est alors traité thermiquement dans la gamme de température comprise entre 1300°C et 1600°C dans un mélange gazeux humide N_2-H_2 en proportion volumique de l'ordre de 75 % - 25 % respectivement [81]. L'utilisation de ce mélange gazeux permet une oxydation contrôlée du manganèse en MnO , alors que le molybdène n'est pas oxydé [83]. Le monoxyde de manganèse MnO réagit alors avec l'alumine pour former la spinelle $MnAl_2O_4$ [81, 83]. Simultanément, les grains de molybdène sont frittés à la surface de la couche de spinelle, dont la fonction principale est de lier la céramique au film métallique de molybdène formé comme le montre la figure 11. Pour achever la liaison avec une pièce métallique, il faut encore procéder à une soudure, éventuellement précédée d'une métallisation (PVD ou électrochimique) car le molybdène se soude très mal. Cette méthode apparaît comme complexe, longue



FIG. 11 Enchaînement des phases dans le procédé moly-manganèse

et coûteuse, et son mécanisme réactionnel tel que présenté ici demeure encore incertain. Néanmoins, elle est très utilisée industriellement (telle quelle ou avec des variantes) car elle conduit à des liaisons solides.

4.3 Liaison verre avec préoxydation du métal

Le but de la préoxydation est de former une fine couche d'oxyde métallique très adhérente à la surface du métal d'une épaisseur déterminée et adaptée. Cette couche est superficielle mais aussi intergranulaire, l'attaque aux joints de grains justifiant une liaison mécanique entre oxyde et métal [84] grâce aux points d'accrochages créés aux limites

4.5 Mouillabilité

Lors de la réalisation d'une jonction solide entre une céramique et un métal, il y a presque toujours présence d'une phase liquide à la température de formation de la jonction et il est nécessaire que cette interphase épouse parfaitement les contours de la surface des deux matériaux. La mouillabilité de l'interphase sur le métal et la céramique est, ainsi, une propriété déterminante dans l'élaboration des liaisons car elle doit être suffisante pour assurer une bonne accroche en augmentant au maximum la surface de contact entre phases [86].

4.5.1 Relation de Young

La mouillabilité d'un liquide est définie par l'angle de contact θ d'une goutte de ce liquide à l'équilibre thermique sur une surface horizontale. L'angle de contact explicité figure 13 est défini grâce à l'équation d'Young [9] :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (23)$$

où γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} représentent respectivement les tensions superficielles solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur. Toutes ces grandeurs sont représentées schématiquement figure 13. On dit qu'un liquide mouille une surface si l'angle de contact est inférieur à

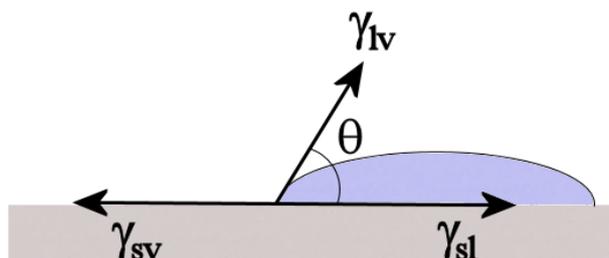


FIG. 13 Définition de l'angle de contact

90°.

4.5.2 Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion W est défini par la relation de Dupré :

$$W = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (24)$$

Il représente aussi, à l'inverse, le travail surfacique nécessaire pour séparer une interface solide-liquide afin d'obtenir les interfaces liquide-vapeur et solide-vapeur (voir Fig. 14). L'équation de Young-Dupré vient en combinant les relations (23) et (24).

$$W = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (25)$$

Cette équation montre que le travail d'adhésion peut être déterminé en mesurant l'angle de contact en connaissant la tension de surface liquide-vapeur.

FIG. 14 Séparation de l'interface à l'aide du travail d'adhésion W

4.5.3 Paramètres influants

Plusieurs paramètres ont une influence sur l'angle de mouillage :

La rugosité du substrat

Le coefficient de rugosité de surface R_s est défini [87] par la relation de Wenzel :

$$R_s = \frac{\cos \theta_p}{\cos \theta_r} \quad (26)$$

où θ_p et θ_r représentent respectivement l'angle de contact sur surface polie et sur surface rugueuse. Comme R_s est toujours inférieur à 1 :

- $\theta_p > \theta_r$ lorsque le liquide est mouillant ;
- $\theta_p < \theta_r$ lorsque le liquide est non-mouillant.

La rugosité accentue ainsi donc le caractère mouillant ou non-mouillant du liquide. Ce phénomène est parfois expliqué par le fait que la rugosité constitue des potentiels énergétiques qui entravent le déplacement de la ligne triple solide/liquide/vapeur et empêchent l'équilibre thermodynamique [87].

L'atmosphère

Des molécules tensio-actives contenues dans l'atmosphère peuvent s'absorber sur le solide ou se dissoudre dans le liquide, ce qui est susceptible de modifier les tensions superficielles, entraînant une variation de l'angle de contact. L'oxygène peut aussi, en température, provoquer des oxydations superficielles qui changent la nature de la phase solide et bouleversent complètement le système étudié.

La température

La température influence les tensions superficielles, et modifie donc selon la relation (23), l'angle de contact.

Le temps

Le temps est un paramètre à considérer puisque les systèmes liquide-solide n'atteignent jamais l'équilibre instantanément. De plus, si le système est réactif, les compositions des phases changent ainsi que les tensions superficielles, entraînant des modifications de l'angle de contact en fonction du temps. Le temps intervient dans ce cas de façon indirecte, mais doit aussi être pris en compte.

4.5.4 Mouillabilité d'un métal sur un substrat céramique

Un système métal-céramique peut être réactif ou non-réactif [9] (voir partie III). En ce qui concerne les systèmes réactifs, il s'agit en général de réactions d'oxydo-réduction [9,88]. Dans les systèmes non-réactifs, le métal ne peut pas réagir directement avec la céramique et l'interaction des matériaux en présence se limite à une éventuelle légère dissolution du substrat céramique dans le métal liquide. Malgré de possibles liaisons de type van der Waals [88] et en dépit des interactions chimiques qui peuvent intervenir très localement au niveau de l'interface [89], ces systèmes sont souvent non-mouillants.

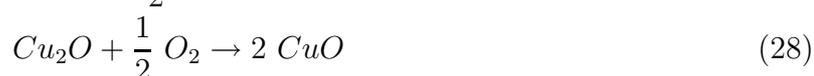
Un apport d'oxygène extérieur peut améliorer la mouillabilité et la réactivité de tels systèmes :

- en se dissolvant et en créant des transferts de charges à l'intérieur du métal. Ce transfert crée des forces coulombiennes qui peuvent améliorer le phénomène d'adsorption à l'interface métal-céramique [88] et donc la mouillabilité ;
- en créant des oxydes du métal, qui sont, contrairement au métal pur, généralement réactifs avec la céramique. Cette réactivité entre oxydes du métal et céramique améliore toujours la mouillabilité du système.

La jonction entre le métal et la céramique d'un système non-réactif peut donc se faire indirectement, en préoxydant le métal.

4.6 Le système cuivre-alumine

Le système cuivre-alumine est non réactif (voir l'étude thermodynamique présentée au chapitre 1 dans la partie 3), et il est généralement admis que le cuivre liquide à un angle de contact sur l'alumine de 150° [87]. Le cuivre possède deux oxydes, la cuprite Cu_2O (cubique face centrée) et la ténorite CuO (monoclinique), qui se forment à partir du métal, selon les réactions [90] :



La formation directe de ténorite à partir de cuivre et d'oxygène est impossible.

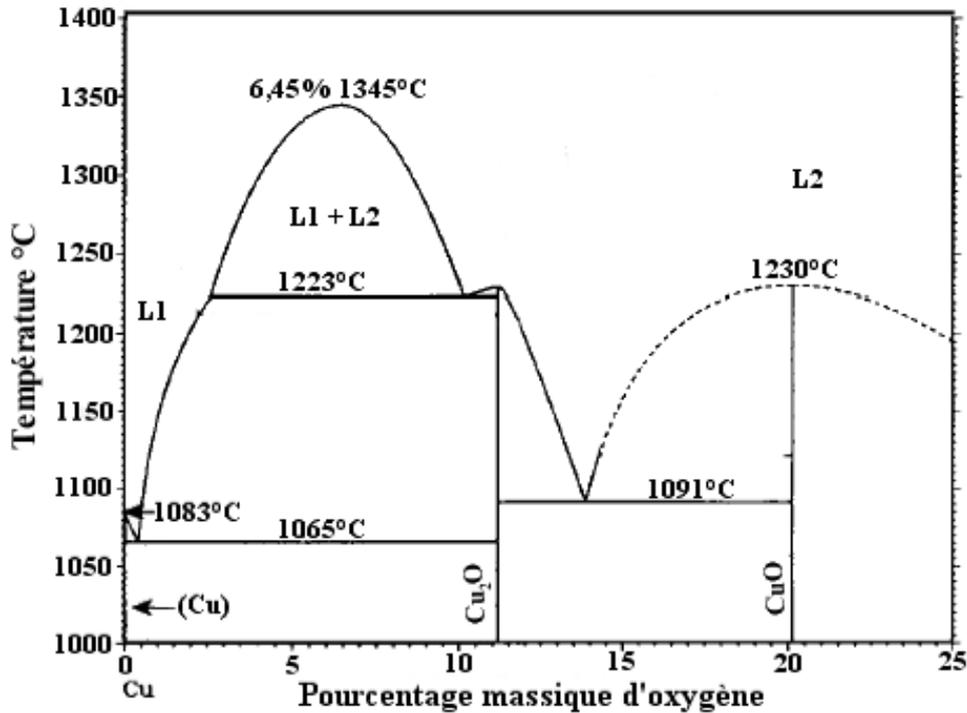


FIG. 15 Diagramme de phase du système Cu-O

L'impact volumique de la formation de ces deux oxydes est très différent ; on peut le quantifier par le coefficient d'expansion volumique Δ associé aux réactions (27) et (28). Ce coefficient se définit comme le rapport du volume du produit solide formé rapporté à celui du réactif solide disparu. Par exemple, pour une mole de réactif disparu on a donc, pour chacune des réactions :

– formation de Cu_2O

$$\Delta = \frac{\frac{1}{2}M_{\text{Cu}_2\text{O}}/\rho_{\text{Cu}_2\text{O}}}{M_{\text{Cu}}/\rho_{\text{Cu}}} = \frac{0,5 \times 143,08/6,0}{63,55/8,92} = 1,67 \quad (29)$$

– formation de CuO

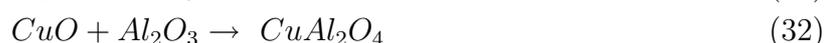
$$\Delta = \frac{2M_{\text{CuO}}/\rho_{\text{CuO}}}{M_{\text{Cu}_2\text{O}}/\rho_{\text{Cu}_2\text{O}}} = \frac{2 \times 79,54/6,3}{143,08/6} = 1,06 \quad (30)$$

où M représente la masse molaire des solides placés en indice et ρ leur masse volumique. On montre ainsi que l'essentiel de l'augmentation de volume lors de l'oxydation est dû à la formation de Cu_2O . Pourtant, celui-ci, qui conserve la structure cubique du cuivre lui demeure très adhérent tandis que CuO dont la formation s'accompagne d'un bouleversement cristallographique (cubique \rightarrow monoclinique) est extrêmement peu adhérent à Cu_2O .

Du fait de leur coefficient de dilatation thermique, le simple refroidissement d'une pièce de cuivre oxydée en Cu_2O et CuO entraîne le détachement de lambeaux de CuO , tandis que Cu_2O demeure adhérent au cuivre (lequel, étant mou, adapte les contraintes d'origine thermique apparaissant à l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ au refroidissement). Le diagramme de phases du système Cu-O est également présenté Fig. 15. On y note la présence de deux

eutectiques, l'un pour des mélanges Cu/Cu₂O à 1065°C (correspondant à des teneurs en oxygène de 1 % environ, soit des mélanges de 9 % pds de Cu₂O pour 91 % pds de cuivre), l'autre pour des mélanges Cu₂O/CuO à 1091°C (pour 14 % pds d'oxygène soit des mélanges Cu₂O/CuO à 68/32 % pds).

Les oxydes de cuivre, contrairement au cuivre non-oxydé peuvent réagir avec l'alumine pour donner soit la delafossite CuAlO₂ (rhomboédrique), soit le spinelle CuAl₂O₄ (cubique) selon les réactions :



La formation d'une liaison chimique entre le cuivre et l'alumine via les oxydes mixtes CuAlO₂ (structure delafossite) et CuAl₂O₄ (structure spinelle) est délicate à définir car leur processus de formation et les cinétiques des réactions entre les oxydes de cuivre et l'alumine sont mal connus, malgré quelques tentatives [91]. Shepeleva et al. [32] n'obtiennent aucune réaction chimique entre le cuivre et l'alumine après traitement laser dans l'air. Par contre, ces mêmes auteurs montrent qu'un traitement thermique (900-1000°C pendant 24 h à l'air), conduit après le traitement laser, à l'apparition d'une phase delafossite entre le cuivre et l'alumine. L'influence de ces composés sur la mouillabilité du cuivre sur l'alumine est pour l'heure également inconnue et fait l'objet d'une étude présentée dans la quatrième partie, chapitre 4.

Deuxième partie

Montage expérimental et matériaux

Chapitre 1

Montage expérimental

Le procédé adopté est le procédé laser à deux étapes (cf partie I, chapitre 3 : une barbotine, composée de poudre de cuivre et d'un liant organique, est déposée sur un substrat d'alumine avant de subir un traitement laser. Le traitement consiste à déplacer dans l'air l'échantillon sous un flux laser.

1.1 Présentation générale

Un schéma de principe du montage expérimental est présenté Fig. 16 ainsi que sa photographie à la Fig 17.

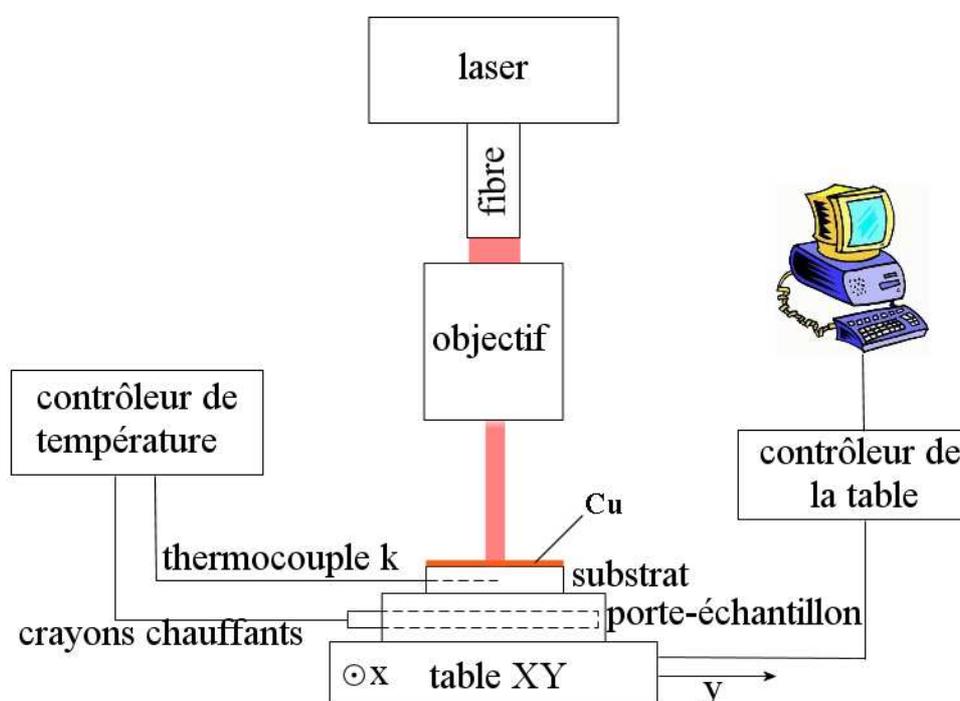


FIG. 16 Schéma de principe du procédé

- ① Laser
- ② Contrôleur de la table
- ③ Fibre optique
- ④ Objectif
- ⑤ Table XY

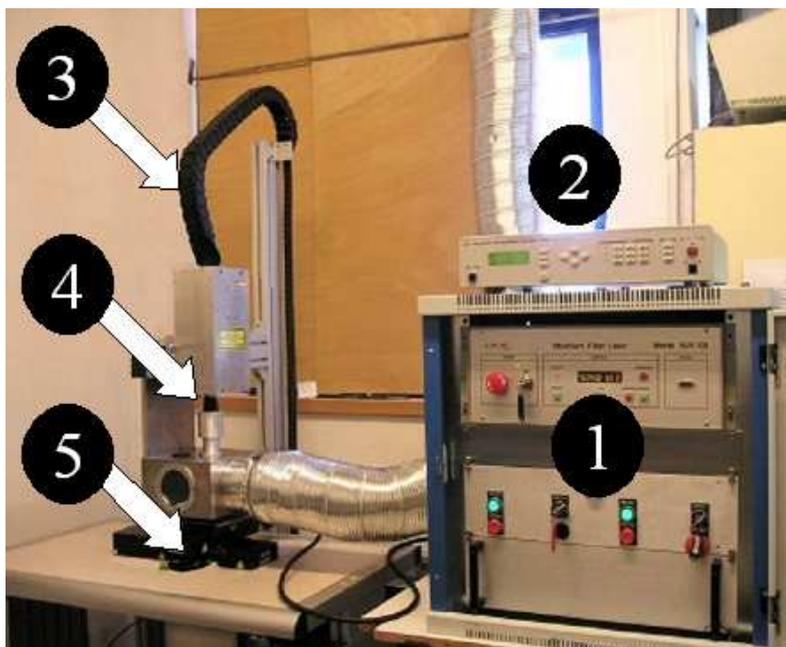


FIG. 17 Montage expérimental

La sécurité de l'expérimentateur est assurée par un capot de protection en aluminium muni d'un hublot opaque à la longueur d'onde du laser, pour observer l'échantillon sans risque pour les yeux. Une ventilation aspire, avec un débit de 600 L.h^{-1} , les éventuels produits volatilisés ou éjectés pendant le traitement (voir Fig. 18). Pour mener des expériences sous atmosphère contrôlée, un porte-échantillon spécial ainsi qu'une boîte étanche ont été élaborés. Le pourtour du porte échantillon est composé d'un réseau de galeries qui débouchent vers son centre permettant l'arrivée de gaz, comme le montre la figure 19.

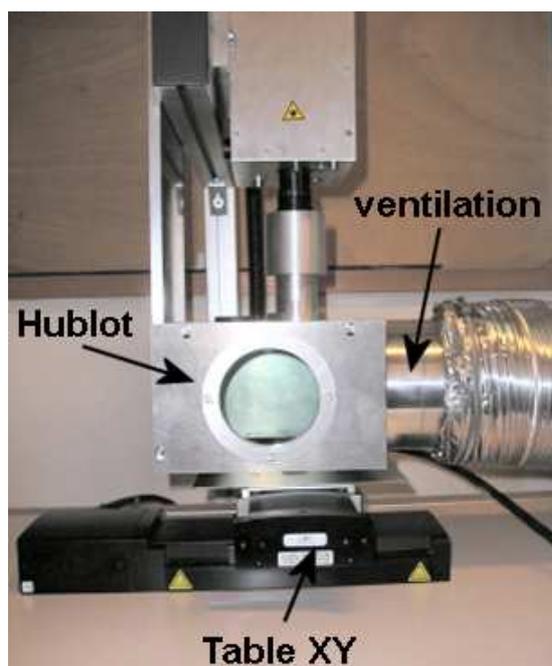


FIG. 18 Capot de protection avec hublot et ventilation



FIG. 19 Porte échantillon pour atmosphère d'argon

Le porte-échantillon est ensuite recouvert d'une boîte étanche, munie d'un verre fourni par la société CVI (France), qui assure une transmission de plus de 99,75 % du rayonnement laser (voir Fig. 20). Le schéma de principe en coupe est présenté Fig. 21.



FIG. 20 Boîte étanche et hublot pour le passage du laser

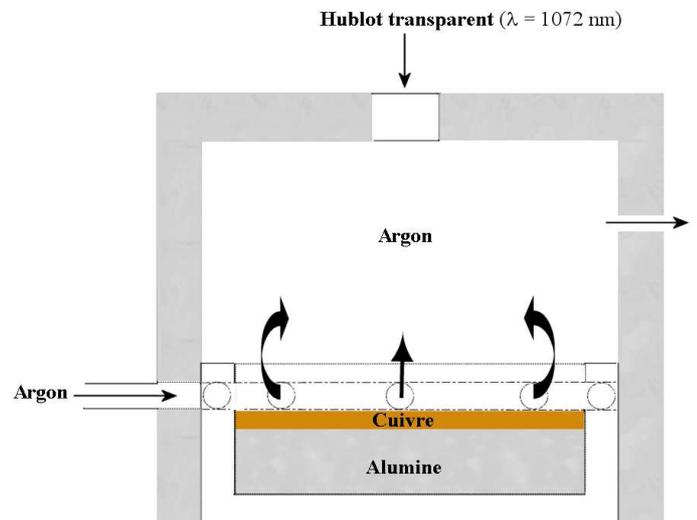


FIG. 21 Schéma de principe (coupe) de la boîte à argon

1.2 Table XY

L'échantillon est déplacé à l'aide d'une table XY M-ILS100CC de Microcontrol (Newport) et d'un contrôleur deux axes ESP300-11N1N1. Munie d'un moteur à courant continu, la table permet un déplacement de 100×100 mm avec une résolution de $0,5 \mu\text{m}$. Le contrôleur de la table XY permet de déterminer le déplacement de celle-ci manuellement ou via un ordinateur relié au contrôleur par un câble RS232. Une interface Labview a été créée pour suivre le déplacement, la vitesse et l'accélération de la table. Il est également possible de créer des programmes de commandes pour déplacer la table selon des mouvements plus ou moins complexes.

1.3 Dispositif de préchauffage

L'échantillon peut être préchauffé à l'aide d'une plaque de cuivre dans laquelle ont été insérés deux crayons chauffants. Ces résistances sont reliées à un contrôleur Vulcanic (Neuilly sur Marne, France) qui permet de réguler la température en asservissant la température donnée par un thermocouple de type K par rapport à une température de consigne choisie par l'expérimentateur. Le porte-échantillon chauffant est présenté à la Fig. 22.

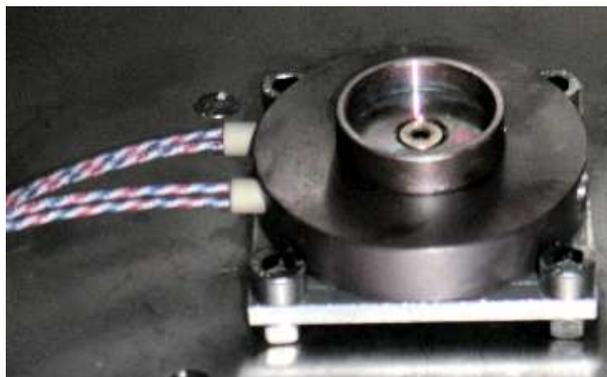


FIG. 22 Porte échantillon et table de chauffage

1.4 Caractéristiques générales du laser

Le laser utilisé est un laser fibré à double gaine dont le cœur est dopé ytterbium (LCF 100 de la société IPG, Oxford, USA). Il ne nécessite aucun circuit d'eau car il est refroidi à l'aide de ventilateurs internes. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 3. Dans la fibre optique est inséré un extenseur qui permet d'obtenir un faisceau laser dont le diamètre de sortie est de 5 mm.

Longueur d'onde	1072 ± 10 nm
Puissance de sortie maximale	100 W
Mode de fonctionnement	continu
Mode du faisceau	TEM ₀₀
M ²	1,1

TAB. 3 Caractéristiques du laser (cf partie I chapitre 1)

1.5 Objectif

Un objectif, réducteur de faisceau, permet de diviser le diamètre du faisceau par 8, sans le décollimater, c'est-à-dire que le diamètre du laser ne varie pas en fonction de la distance à la sortie de la fibre. Le diamètre du faisceau peut ainsi varier de 0,7 à 5 mm (le diamètre du faisceau gaussien est défini comme la zone du faisceau où l'intensité est supérieure à l'intensité maximale (au centre) divisée par e^2). L'objectif est spécialement adapté à la longueur d'onde du laser (le facteur de transmission des lentilles de l'objectif est proche de 1). Il est constitué de deux bagues graduées. Un couple de valeurs est donné en fonction du grandissement par deux courbes présentées Fig. 23. Le réglage des bagues en fonction de cette courbe assure un faisceau laser collimaté (c'est-à-dire que le faisceau n'est pas focalisé ou défocalisé). Tout couple de valeurs qui ne correspond pas à la courbe en fonction d'un grandissement entraîne un faisceau laser focalisé ou défocalisé. Par exemple, si un grandissement 5 est désiré, il faudra alors régler les bagues graduées correspondantes sur les valeurs 7,0 et 7,4. Si une réduction est préférée plutôt qu'un

agrandissement, il suffit simplement de retourner l'objectif (principe de réciprocité de Lorentz). Si le réglage ne correspond pas à un couple de valeurs donné par le constructeur pour un grossissement voulu, le faisceau est décollimaté. C'est pourquoi une vérification des paramètres du faisceau gaussien en fonction des réglages de l'objectif s'est avérée nécessaire.

Graduations de la bague 1

Graduations de la bague 2

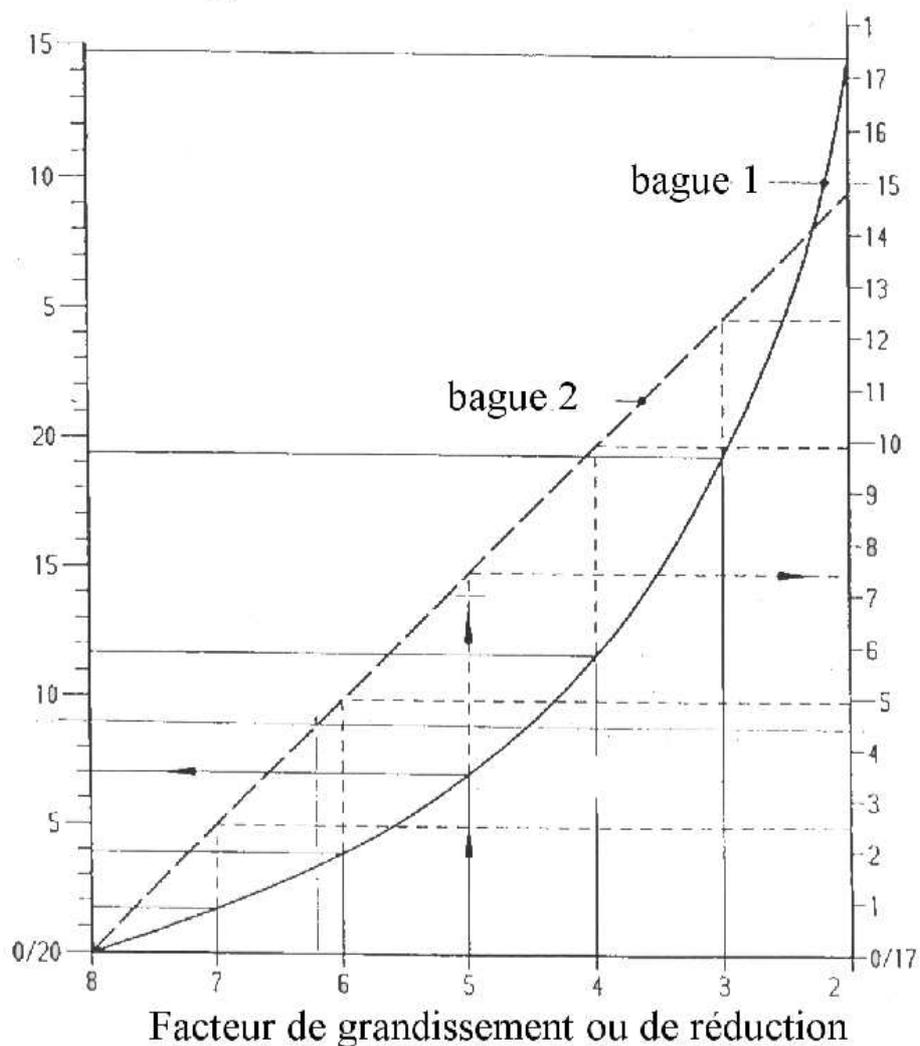


FIG. 23 Courbes de réglages de l'objectif

1.6 Caractéristiques du faisceau laser

Le schéma 24 montre le dispositif utilisé pour déterminer la taille du faisceau en fonction des réglages de l'objectif.

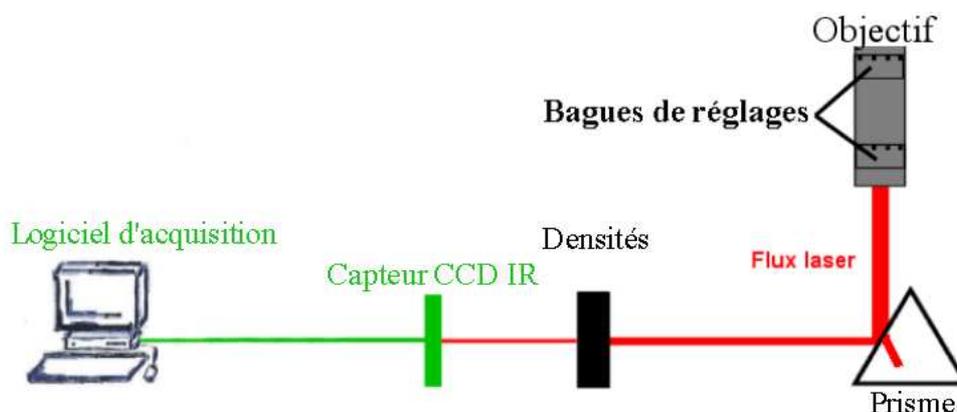


FIG. 24 Schéma du montage de caractérisation du profil laser

1.6.1 Caméra CCD

La caméra CCD infrarouge utilisée est de marque Pulnix TM520. Celle-ci étant habituellement utilisée pour caractériser de très faibles puissances (de l'ordre du μW), le capteur a dû être protégé. En effet, le laser ne peut avoir une puissance inférieure à une centaine de milliwatts, ce qui est déjà beaucoup trop pour le capteur. Ainsi, entre le capteur et le faisceau laser a été interposé un prisme qui ne réfléchit qu'une partie de la lumière puis des densités qui l'absorbent.

1.6.2 Contrôle du diamètre du faisceau

L'étude ne pouvant être faite qu'à faible puissance pour ne pas détériorer les densités, il faut faire l'hypothèse que le diamètre du faisceau laser ne varie pas ou peu avec la puissance. Les résultats de mesures pour deux diamètres, présentés dans le tableau 4, permettent de vérifier que le diamètre du faisceau est en bon accord avec celui prévu sur la base du réglage de l'objectif. Bien que ce nombre de mesures est très restreint, les

Diamètre réglé	Diamètre mesuré	Erreur relative en %
1,67	1,67	0,0
1,25	1,24	0,8

TAB. 4 Résultats expérimentaux.

résultats sont néanmoins très satisfaisants. De même, une étude de la taille du faisceau laser en fonction de la distance a également été menée. Aucune variation perceptible n'a été détectée. Cela signifie que lorsque les bagues sont réglées à partir du diagramme 23, le laser peut effectivement être considéré comme collimaté.

Chapitre 2

Matériaux et gaz utilisés

Sont présentés ici les caractérisations en composition, morphologie et structure des matériaux utilisés.

2.1 Poudres de cuivre

Trois poudres de cuivre CERAC (Paris) de granulométrie et de morphologies différentes ont été utilisées. Les caractéristiques des trois poudres données par le fournisseur sont présentées au Tab. 5. Pour illustrer la répartition granulométrique (à différents grossissements) et pour observer la morphologie des grains, les poudres sont observées au MEB. Un spot EDS a été réalisé également sur un grain de chaque poudre. Les analyses n'ont montré aucune pollution des poudres détectable par cette méthode.

Les poudres 2 et 3 sont en effet monodispersées (autour de $60 \mu\text{m}$ pour la poudre 2 et $100 \mu\text{m}$ pour la poudre 3), de forme sphérique et sans aspérité (Tab. 5). La poudre 1 possède des grains de l'ordre de $15 \mu\text{m}$, ce que confirme leur mesure par granulométrie laser (voir Fig. 26). les grains sont donc sensiblement plus gros qu'avancé par le fournisseur. De plus (cf micrographie 25b), la surface des grains est irrégulière, les grains semblent couverts de petits agglomérats submicroniques dont il n'est pas possible de vérifier comment ils adhèrent aux grains supports. Il est possible que la taille homogène des grains donnée par le fournisseur ait été calculée sur la base de mesures de surfaces spécifiques. Par la suite, les poudres sont souvent désignées par leur numéro attribué dans le tableau 5, c'est à dire de 1 à 3 (par ordre de granulométrie croissante).

Poudre	Taille des grains	Morphologie	Pureté	Impuretés métalliques
1	$5 \mu\text{m}$	irréguliers	99,5 %	Ag, Al, Fe, Pb, Si, Sn, Ti < 0,01%
2	$40-74 \mu\text{m}$	sphériques	99,5%	Al, Fe, Pb, Si, Sn, Zn < 0,01%
3	$74-149 \mu\text{m}$	sphériques	99,5 %	Ca < 0,01%

TAB. 5 Caractéristiques des poudres de cuivre données par le fournisseur

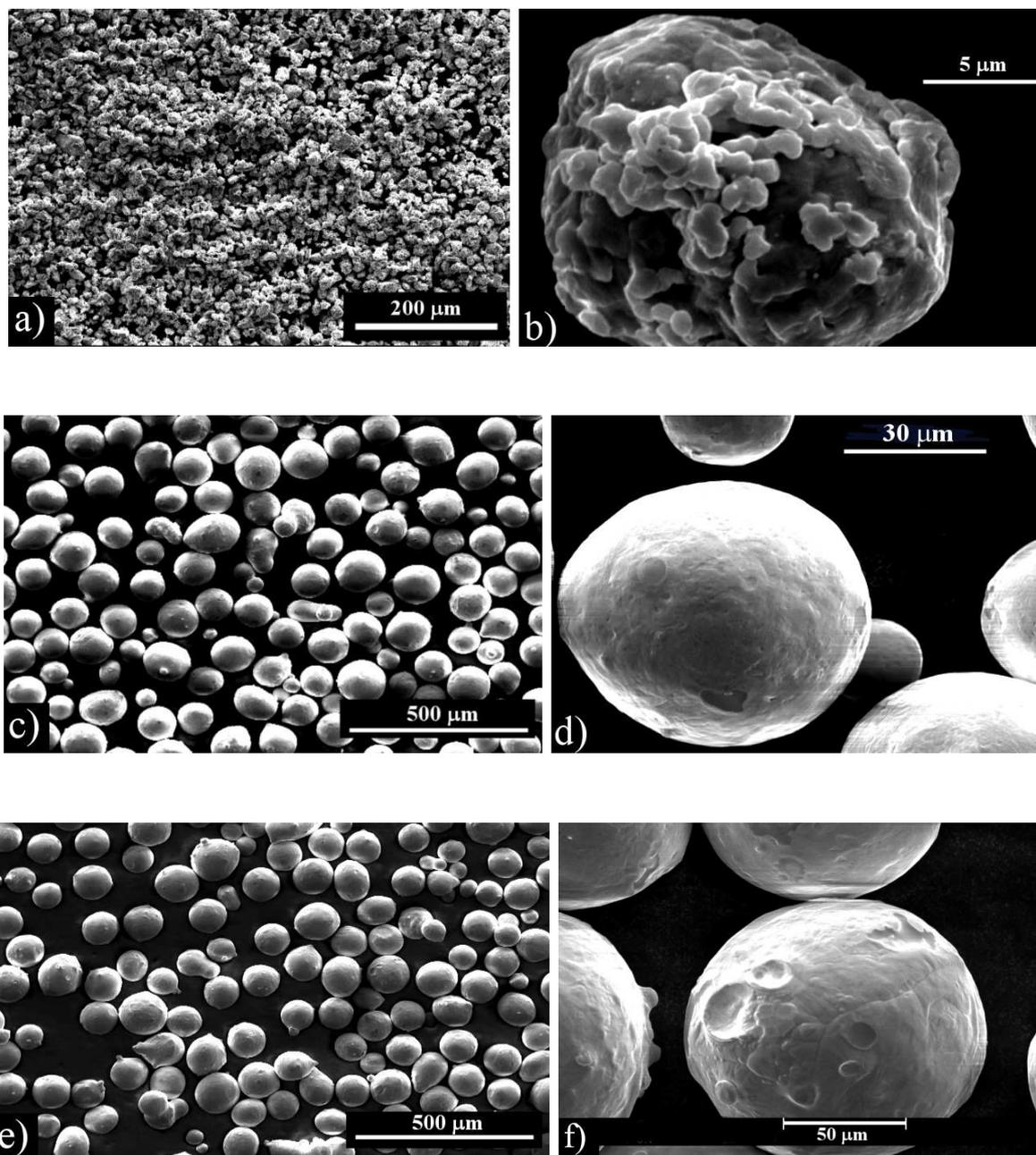


FIG. 25 Microanalyse MEB des poudres de cuivre : a) poudre 1, fine, avec b) détail d'un grain, c) poudre 2, intermédiaire, avec d) détail d'un grain, e) poudre 3, grossière, avec f) détail d'un grain

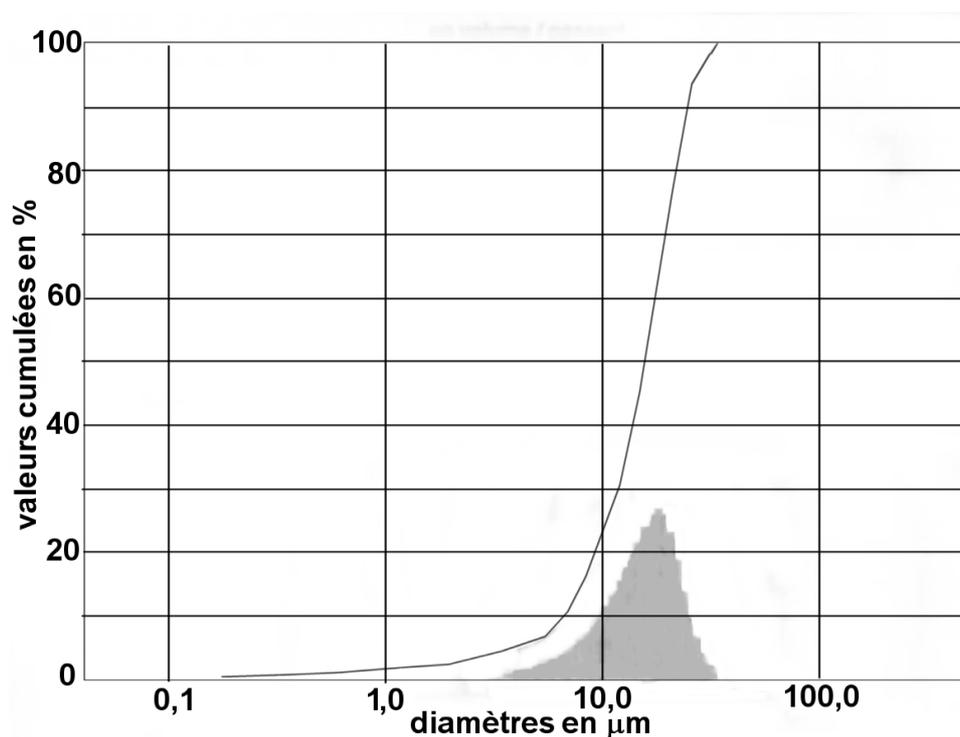


FIG. 26 Granulométrie laser de la poudre 1

2.2 La barbotine de cuivre

De la poudre de cuivre est mélangée à une solution aqueuse à 15 % d'un liant chimique de type PVA (Lamberti France) pour former une pâte : ainsi la poudre ne s'envole pas sous l'effet de la ventilation. Celle-ci est étalée sur le substrat à l'aide d'une spatule. Le tout est laissé à l'air libre pour sécher pendant 24 heures. Pour chaque type de poudre, une barbotine est réalisée. Un mélange optimum de poudre et liant est déterminé pour avoir une viscosité satisfaisante, c'est-à-dire pour que la barbotine s'étale facilement sur le substrat sans être trop liquide. Trois barbotines avec des rapports de concentrations poudre-liant différents ont donc été réalisées, une pour chaque type de poudre, car la quantité de liant nécessaire pour avoir des viscosités équivalentes dépend de la surface spécifique des poudres.

Poudre	Volume de PVA ajouté par gramme de poudre de cuivre en mL.g ⁻¹
Fine (1)	1,70
Moyenne (2)	0,20
Grossière (3)	$7 \cdot 10^{-2}$

TAB. 6 Composition des pâtes de cuivre en fonction de la poudre initiale

L'épaisseur de la barbotine peut être assez bien contrôlée en connaissant la masse de barbotine déposée. Il a également été remarqué que pour une même barbotine, au delà d'une masse critique déposée, l'excès de barbotine a tendance à couler sur les côtés du substrat assurant globalement, pour une même barbotine, une masse constante de poudre sur le substrat. En déposant de la barbotine sur le substrat jusqu'à ce qu'elle s'écoule

sur les bords, un prédépôt d'épaisseur globalement constante peut ainsi être réalisé. Les compositions des barbotines ont été choisies de telle sorte que l'épaisseur du prédépôt soit à peu près la même quelle que soit la barbotine utilisée. On laisse ensuite l'échantillon sécher à l'air pendant 24 heures.

Une coupe MEB montre à la Fig. 27 l'aspect du prédépôt de cuivre de la poudre 1 (fine) sur un substrat d'alumine. La pâte y apparaît comme assez homogène, sur toute son épaisseur, voisine de $100\ \mu\text{m}$. Elle se présente, juste avant le traitement laser comme un empilement peu dense d'amas de grains de cuivre, eux-mêmes peu compacts.

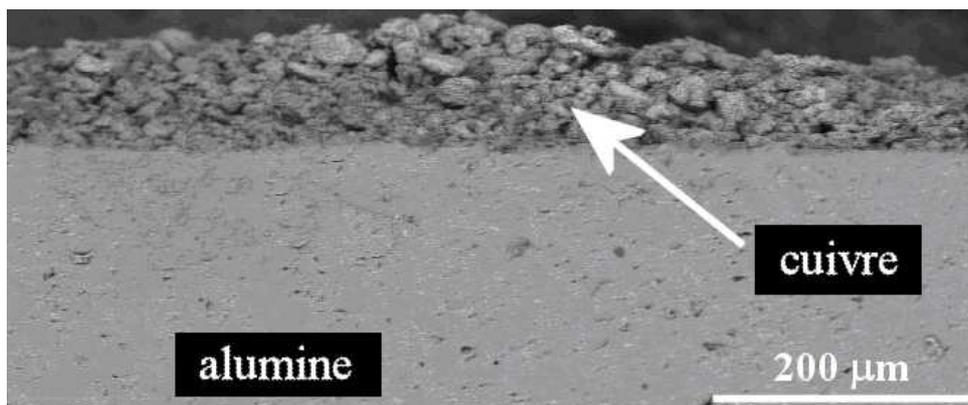


FIG. 27 Coupe du prédépôt de cuivre et de l'alumine avant le traitement laser

2.3 Substrats d'alumine

Les substrats d'alumine proviennent de barreaux d'alumine α frittée (diamètre de 25 mm) fournis par la société Saint-Gobain Ceramics. Leur pureté est de 99,7 % et l'analyse DRX de la Fig. 28 vérifie qu'ils sont bien composés de corindon (structure hexagonale compacte), phase α de l'alumine (fiche JCPDS 01-85-1337), ce que confirment les clichés de microscopie électronique à transmission de la Fig. 29.

Les pastilles sont percées sur le côté jusqu'à leur centre pour y insérer un thermocouple de type K (Fer-Constantan) afin de contrôler la température de préchauffage. Avant le prédépôt, les substrats sont dégraissés et nettoyés soigneusement pour d'une part, assurer un état de surface identique des substrats avant l'expérience et d'autre part, pour limiter leur pollution. Les substrats sont découpés à l'aide d'une scie diamantée en pastilles d'épaisseur variable selon les expériences menées (de 2 à 4 mm). Ils sont ensuite polis à l'aide de papier SiC (350 à 4000 selon l'état de surface désiré). Une étude supplémentaire par microscopie à transmission confirme la présence unique de corindon (α alumine) comme le montrent les clichés présentés Fig. 29.

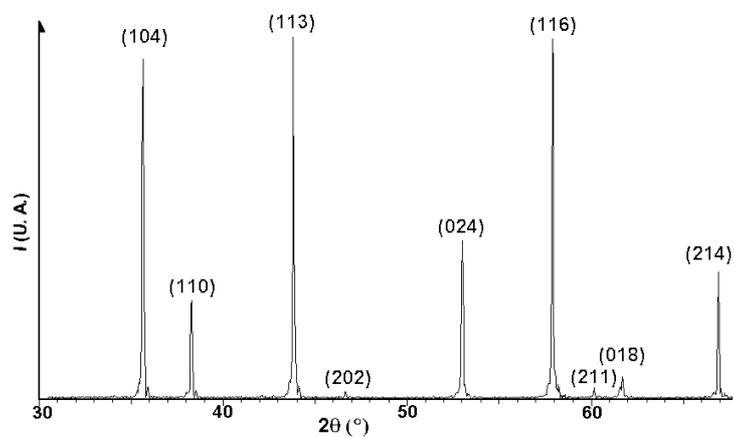


FIG. 28 Diffractogramme indexé de l'alumine α des substrats

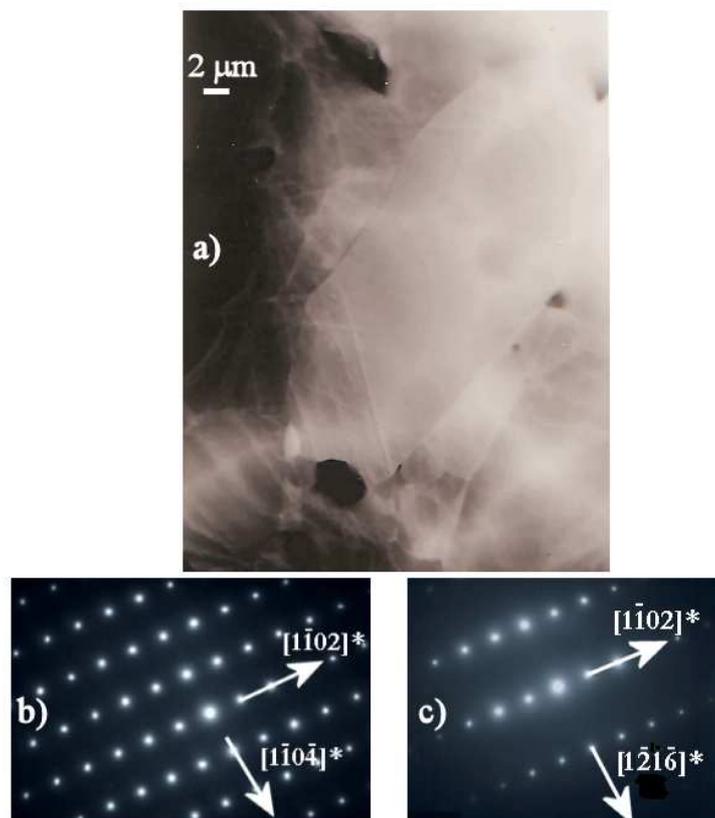


FIG. 29 Observations MET d'un substrat d'alumine : a) Microstructure, b, c) diagrammes de diffraction en sélection d'aire obtenus sur les cristaux d'alumine selon les axes de zone $[1\bar{1}20]$ et $[\bar{1}0\bar{8}181]$ (après une rotation de $19,4^\circ$ autour de la rangée $[1\bar{1}02]^*$)

2.4 Les gaz

De l'argon Nertal est utilisé, fourni par la société Air-Liquide. Les teneurs des impuretés contenues dans ce gaz, données par les fournisseurs à titre indicatif (non certifiées), sont regroupées au Tab. 7. Ce gaz possède une qualité industrielle pour son bas coût, dans l'esprit des applications industrielles potentielles.

Impuretés	H ₂ O	O ₂	N ₂
Teneur	< 300 ppm	< 100 ppm	< 100 ppm

TAB. 7 Teneur des impuretés de l'argon Nertal

Chapitre 3

Techniques de caractérisation

L'objectif de ce chapitre est de présenter sommairement les techniques de caractérisations utilisées.

3.1 Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique d'analyse de la taille des grains d'une poudre en utilisant la diffraction et la diffusion d'un faisceau laser. Le granulomètre utilisé est de marque CILAS 1064, il peut mesurer des tailles de grains de 0,04 à 500 μm .

3.2 Microscopie optique

Le microscope optique utilisé est un microscope métallographique OLYMPUS MO61, avec des grossissements allant de 50 à 180. Il est relié à une caméra Sony CCD IRIS et à un ordinateur équipé du logiciel de traitements d'images Matrox Inspector.

3.3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les échantillons ont été observés grâce à :

- Un microscope électronique à balayage Philips XL30. La tension d'accélération maximale des électrons est de 30 kV, néanmoins une tension est 20 kV est en général utilisée. Deux capteurs permettent de détecter les électrons secondaires (SE) et les électrons rétrodiffusés (BSE) par la surface étudiée. Les images respectives obtenues apportent des informations différentes ; la première permet de visualiser la topographie de l'échantillon alors que la seconde rend compte de la nature des atomes qui le composent. Il est également possible d'avoir une image hybride qui associe dans des pourcentages désirés les deux images (mode MIX). Le microscope est équipé d'un dispositif de microanalyse ;
- Un microscope électronique à balayage haute résolution JSM-7400F, qui utilise un canon à émission de champ (Field Emission Gun) comme source d'électron avec une tension accélératrice maximale de 30 kV (MEB-FEG). Un montage « Gentle Beam » permet d'augmenter la résolution de l'image et de limiter le volume d'analyse. Cela consiste à polariser l'échantillon observé (à un maximum de 4 kV) afin de ralentir les

électrons incidents (en créant un champ opposé au champ électrique d'accélération juste au dessus de la surface). Ainsi, la tension d'accélération effective au dessus de la surface peut être de seulement 100 V. Les électrons pénètrent donc moins dans l'échantillon, ce qui limite les effets de charge. L'information recueillie est également plus spécifique à la surface.

3.4 Microanalyse

Un microanalyseur à dispersion d'énergie (Energy Dispersion Spectroscopy) EDS de type OXFORD ISIS 300 permet l'analyse de la composition et de la distribution des éléments chimiques dans les échantillons.

3.5 Microscope Electronique à Transmission (MET)

Un microscope électronique à transmission JEOL 2010 a été utilisé pour les analyses structurales fines. Il travaille à une tension de 200 kV et est également muni d'un dispositif de microanalyse EDS.

3.6 Microsonde de Castaing

Des analyses ont été effectuées à la microsonde de Castaing de l'IFREMER à Brest. Le principe de cette microsonde est qu'un faisceau d'électrons fortement accéléré frappe l'échantillon sur une surface d'un micron carré environ. Un spectromètre analyse les radiations émises par l'échantillon. Une analyse quantitative est possible en étalonnant le détecteur. Un échantillon témoin dans lequel la concentration de l'élément à analyser est connue C_{ref} donne une intensité détectée I_{ref} . Dans l'échantillon inconnu, la concentration C_{ech} , et l'intensité récupérée I_{ech} sont telles que :

$$\frac{C_{ech}}{C_{tem}} = \Omega \frac{I_{ech}}{I_{tem}} \quad (33)$$

Ω est « correction ZAF » dépend de :

- l'interaction électrons-matrice (correction Z qui dépend du nombre atomique),
- l'absorption des photons par la matrice (correction A),
- la fluorescence (correction F).

Cette analyse est très intéressante, car elle concerne un faible volume d'analyse d'environ $1 \mu m^3$.

3.7 Diffractométrie des rayons X

Les études par diffraction des rayons X sont assurées grâce à un diffractomètre Siemens D5000 Kristalloflex (configuration Bragg-Brentano). Sa tension et son intensité de travail sont respectivement de 45 kV et 25 mA. Les longueurs d'onde de travail sont K_{α_1} et K_{α_2} (anticathode de cuivre). Un détecteur linéaire ELPHYSE est couplé à un monochromateur graphite arrière pour éliminer la raie K_{β} du cuivre et une éventuelle fluorescence

de l'échantillon. Le logiciel DIFFRAC-AT Socabim de Siemens permet d'interpréter les diagrammes de diffraction à l'aide d'une base de données JCPDS.

3.8 Spectroscopie d'émission

La figure 30 présente le montage utilisé pour effectuer des mesures spectroscopiques. Les analyses spectroscopiques sont réalisées à partir d'un monochromateur Triax 320 de la société Jobin-Yvon (Longjumeau, France). L'image de la source étudiée est renvoyée grâce à un système optique afocal ; une lentille de 50 mm de focale est placée à mi-distance entre la source et la fente d'entrée du monochromateur. Cette fente a une largeur réglable de 0 à 2 mm par pas de $1,81 \mu\text{m}$. Le monochromateur est muni d'un réseau de 1200 traits/mm, correspondant à une dispersion spectrale de $2,64 \text{ nm/mm}$ et à une résolution spectrale de $0,06 \text{ nm}$. Le signal à la sortie du monochromateur est capté par une caméra CCD reliée à une carte d'acquisition National Instrument (Le Blanc-Mesnil, France). Elle est constituée d'une photodiode en silicium de $30 \times 12 \text{ mm}$ divisée en 2000×800 pixels. Un obturateur situé immédiatement après la fente d'entrée permet de régler les temps d'acquisition de la caméra. Un logiciel (Spectramax) permet de visualiser l'intensité émise par la source en fonction de la longueur d'onde.

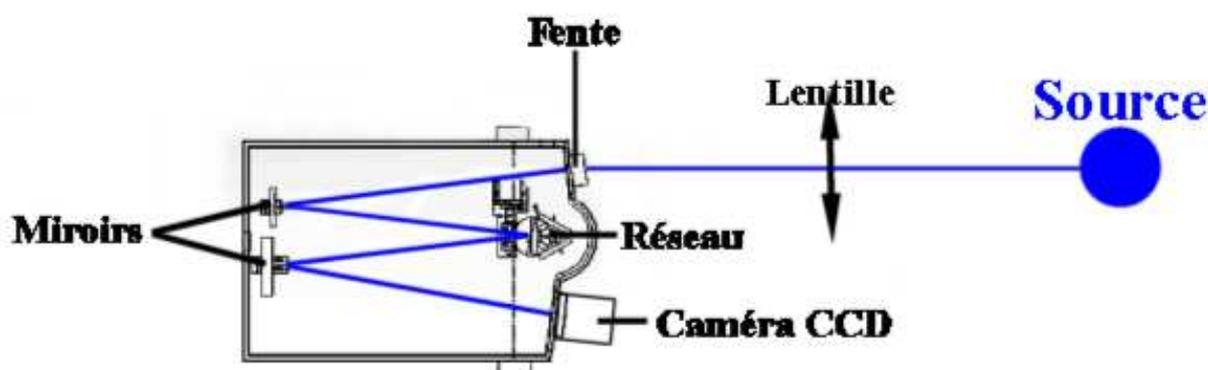


FIG. 30 Principe du montage de spectroscopie optique

3.9 Dispositif de mesure de mouillage

Les études de mouillabilité sont menées par la méthode de la goutte sessile. Elle consiste à faire fondre un matériau dont on veut étudier la mouillabilité sur un substrat choisi, et de mesurer son angle de contact. La forme du matériau est généralement cylindrique (découpé à partir d'un barreau ou compacté dans un moule cylindrique si le matériau étudié est une poudre). Le montage est principalement constitué d'un four à double paroi, refroidi par une circulation d'eau, placé sur un marbre qui garantit sa stabilité. L'horizontalité du porte-échantillon est ajustée à l'aide de vis micrométriques. Le montage global est présenté à la Fig. 31.

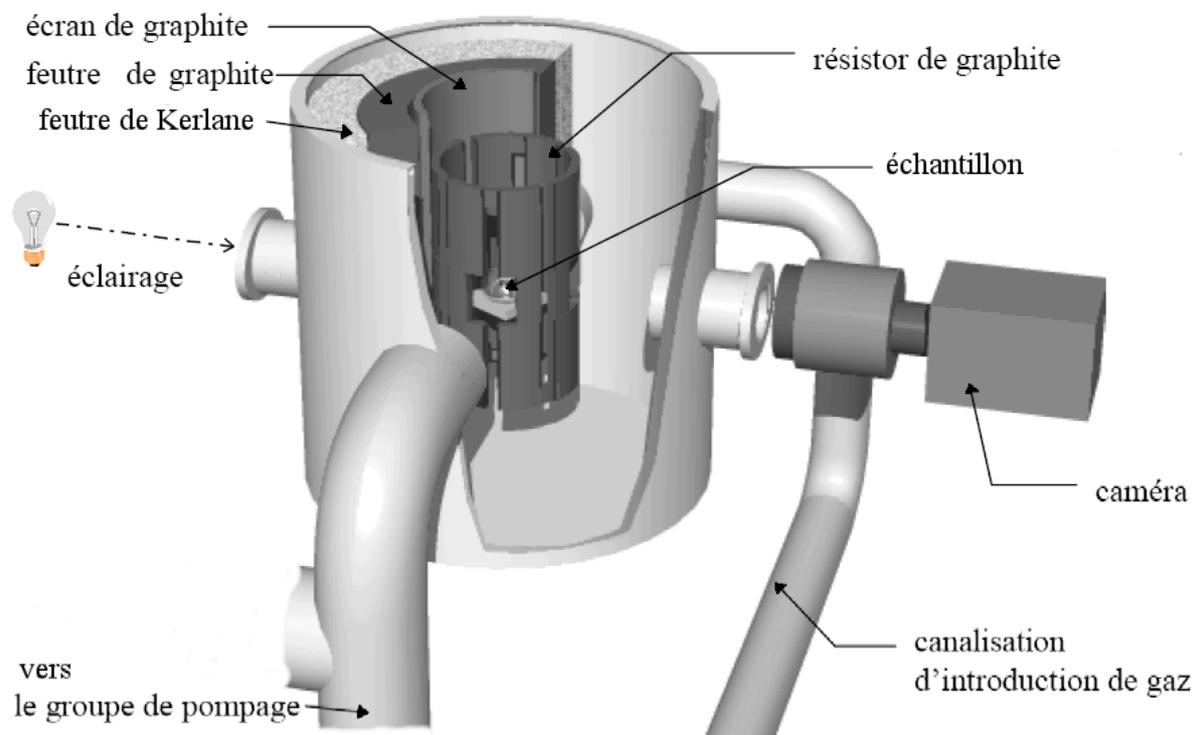


FIG. 31 Dispositif expérimental de la méthode de la goutte sessile [92]

3.9.1 Four

L'élément chauffant en graphite est alimenté par un générateur de puissance pouvant fournir 6 kW en courant continu pour atteindre 1650°C. Il est piloté par un programmeur régulateur (Eurotherm) dont la vitesse de montée en température peut varier de 1 à 25 K/min. Un thermocouple platine/platine rhodié (6/30 %) placé sous l'échantillon mesure sa température, il est relié au régulateur.

3.9.2 Etalonnage du four de mouillabilité

Pour contrôler la température relevée par le thermocouple et la température réelle du four, on procède à un étalonnage par fusion d'un plot de cuivre pur. Une montée en température est effectuée. La température est stabilisée lorsque le cuivre est totalement fondu. La différence entre la température mesurée par le thermocouple du montage et la température théorique de fusion du cuivre pur (1083°C) est déterminée et cette mesure est utilisée pour corriger toutes les températures relevées ultérieurement.

L'angle de contact du cuivre pur sur alumine est déterminé égal à $\theta = 147,0^\circ$, ce qui est en bonne adéquation avec la littérature [87]. La photographie correspondante est présentée Fig. 32.

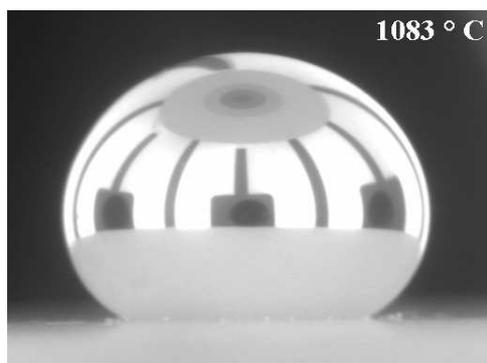


FIG. 32 Goutte de cuivre pur sur alumine

3.9.3 Contrôle de l'atmosphère

Les expériences peuvent être conduites sous vide poussé de 10^{-2} Pa ou sous atmosphère de gaz neutre (argon ou azote). La mise sous vide est assurée par le groupe de pompage composé d'une pompe turbomoléculaire Turbovac (0,5 NL/min.), dont l'échappement est connecté à une pompe à palettes Leybold Trivac à fort débit (275 NL/min.) qui assure le vide primaire préalable. L'admission des gaz se fait sous légère surpression ($1,05 \cdot 10^5$ Pa) par une microvanne à pointeau dont le flux maximum est de 45 NL/min. L'introduction lente du gaz évite les glissements intempestifs des échantillons. La pression finale est maintenue entre $1,05$ et $1,1 \cdot 10^5$ Pa pour limiter l'entrée d'air extérieur dans le four. Quel que soit le type d'atmosphère, l'environnement riche en graphite impose la pression partielle d'oxygène par l'équilibre du système carbone-oxygène.

3.9.4 Détermination de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact est faite directement sur la base de la détermination du contour de la goutte. L'utilisation d'une caméra vidéo CCD (Thomson) permet de travailler en temps réel avec 25 images par seconde. Elle est reliée à un ordinateur via une carte d'acquisition MATROX PIP1024. L'image acquise est codée en 256 niveaux de gris. L'image brute de la goutte est « seuillée » en noir et blanc pour déterminer une courbe de contour, comme le montre la figure 33 [87]. La valeur de l'angle de contact est calculée

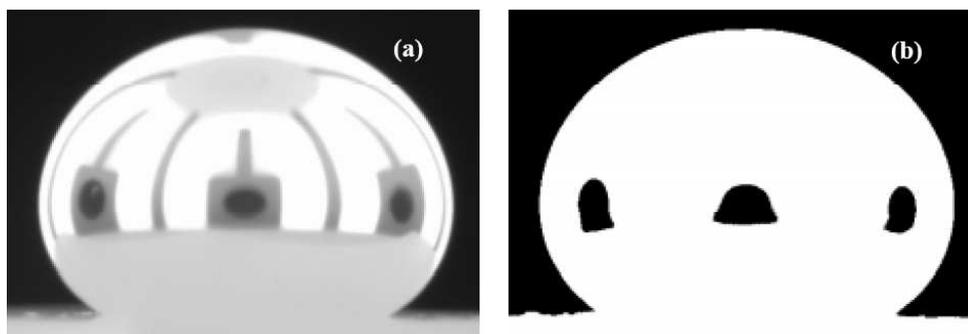


FIG. 33 Image de la goutte brute (a) et « seuillée » (b) [87]

en calculant la pente de la tangente à la surface du liquide au point de raccordement. La forme de la goutte résulte de la compétition entre les forces de pesanteur et les forces de capillarité ; les forces de pesanteur tendent à écraser la goutte sur le substrat, tandis que les forces de capillarité tendent à rendre la goutte sphérique. Il a été montré que la fiabilité des mesures est la meilleure lorsque le plot du matériau étudié a une hauteur de l'ordre de son diamètre [92].

Troisième partie
Etude Thermodynamique

Chapitre 1

Réactions cuivre-alumine

L'étude thermodynamique d'une éventuelle réaction entre l'alumine α et le cuivre est menée. Les réactions envisageables sont les réactions (34) et (35). Les différences d'enthalpie libre associées sont calculées à partir des données des tables JANAF [93]. L'équation (36) montre un exemple de calcul associé à la réaction (34).



$$\Delta_r G_{34}(T) = 3 G_{\text{CuO}}(T) + 2 G_{\text{Al}}(T) - 3 G_{\text{Cu}}(T) - G_{\text{Al}_2\text{O}_3}(T) \quad (36)$$

Les courbes résultant des précédents calculs sont représentées sur la figure 34. Elles montrent que les enthalpies libres des réactions sont toujours positives et donc qu'aucune réaction entre l'alumine et le cuivre n'est envisageable dans le domaine de température étudié, que les phases soient solides ou liquides.

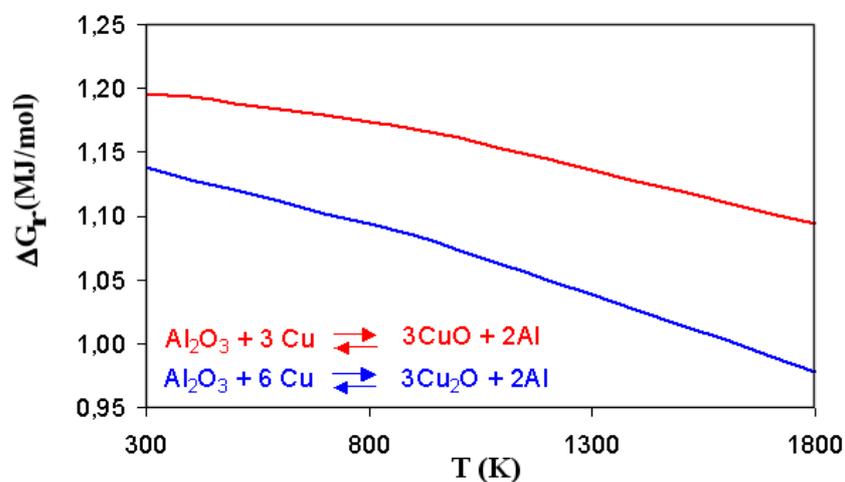


FIG. 34 Enthalpies molaires de réaction des deux réactions considérées en fonction de la température

Chapitre 2

Domaines de stabilité des oxydes de cuivre

2.1 Principe

Soit une réaction d'oxydation (37) [94].



La variation d'enthalpie libre, correspondant à la formation de l'oxyde à la température T $\Delta G_{oxy}(T)$ pour une mole de dioxygène réagissant, est fonction de la variation d'enthalpie libre standard $\Delta G_{T_{oxy}}^0$, de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} et de la température T selon l'équation (38) :

$$\Delta G_{oxy}(T) = \Delta G_{oxy}^0(T) + RT \ln \frac{P^*}{P_{O_2}} \quad (38)$$

P^* représente la pression standard, soit 10^5 Pa.

$\Delta G_{oxy}^0(T)$ rapporté à une mole de dioxygène est défini par l'équation (39) :

$$\Delta G_{oxy}^0(T) = \frac{2}{y}G_{M_xO_y}(T) - \frac{2x}{y}G_M(T) - G_{O_2}(T) \quad (39)$$

$G_i(T)$ est l'enthalpie libre de l'élément i et est défini selon l'équation (40) :

$$G_i(T) = H_i^0(T) - H_i^0(298,15) + \Delta H_f^0(298,15) - TS_i(T) \quad (40)$$

où $H_i^0(298,15)$ est l'enthalpie standard de formation à 298,15 K et $\Delta H_f^0(298,15)$, la variation d'enthalpie standard de formation entre 0 et 298,15 K. Ces termes peuvent être calculés grâce aux tables JANAF [93,95].

A l'équilibre, $\Delta G_{T_{oxy}} = 0$, ce qui entraîne :

$$\Delta G_{T_{oxy}}^0 = RT \ln \frac{P_{O_2e}}{P^*} \quad (41)$$

$$\log P_{O_2} = \frac{\Delta G_{T_{oxy}}^0}{RT \times \ln 10} + 5 = 5,23 \cdot 10^{-2} \frac{\Delta G_{T_{oxy}}^0}{T} + 5 \quad (42)$$

La courbe $\log P_{O_2} = f(T)$ est appelée *diagramme de stabilité*. Il détermine des domaines de températures et de pressions où prédominent les espèces solides impliquées dans la réaction considérée. En superposant les courbes obtenues pour toutes les réactions possibles entre un métal et l'oxygène, un diagramme de stabilité du métal et de ses oxydes est ainsi obtenu.

2.2 Application à l'oxydation du cuivre

Les trois réactions considérées sont les suivantes :



Les phases considérées sont solides ou liquides selon la température (on tient compte évidemment des changements de phases dans les calculs). Les calculs correspondants à ces trois réactions réalisés à partir de l'équation (42) permettent de tracer le diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre présenté figure 35.

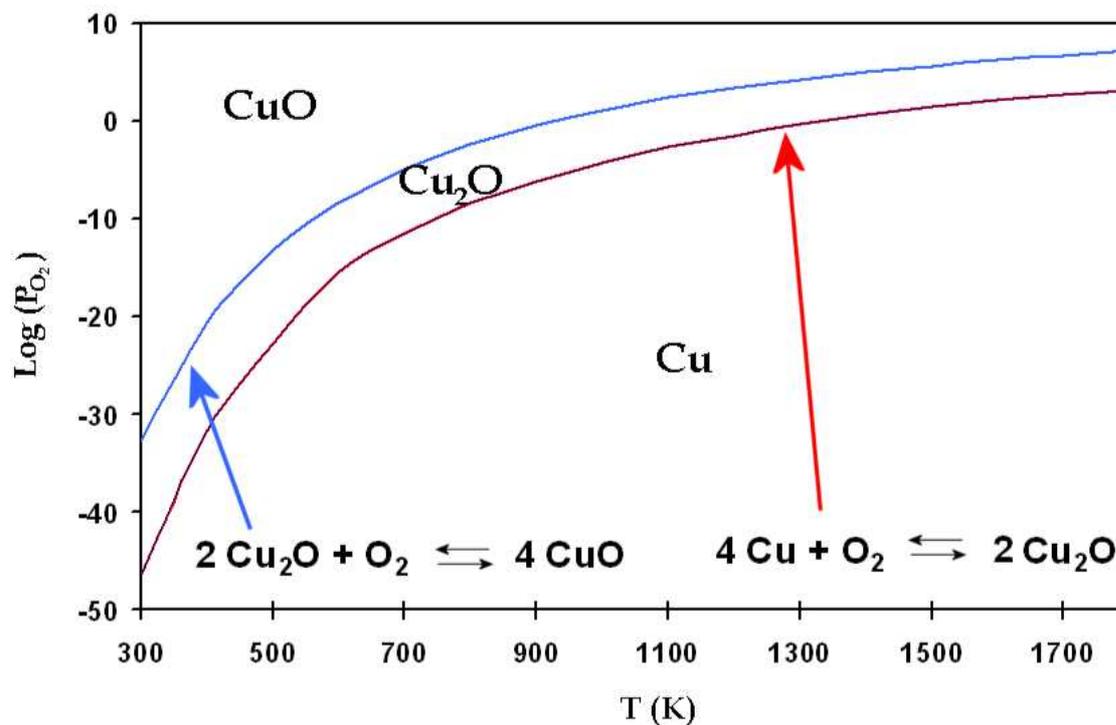


FIG. 35 Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre

Chapitre 3

Diagrammes de volatilité des oxydes de cuivre

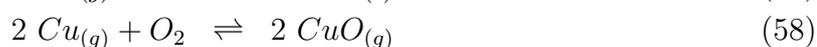
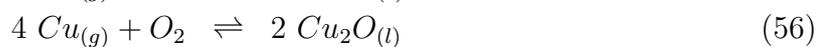
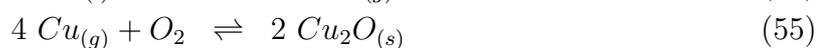
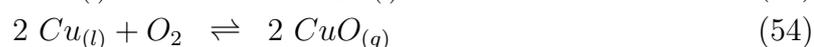
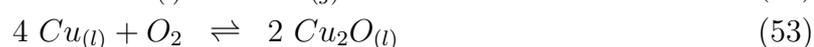
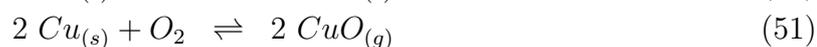
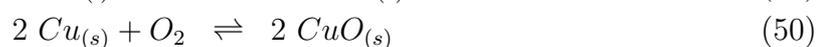
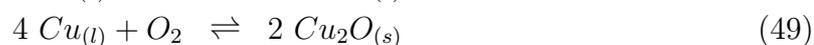
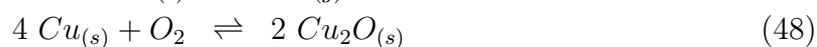
Le diagramme de volatilité du cuivre et des oxydes présente les domaines de stabilité des espèces condensées ou gazeuses possibles en fonction de ces espèces et de la pression partielle du produit d'une réaction en fonction de la pression partielle de dioxygène. L'étude a été menée pour des températures allant de 800 K et 2400 K. Les constantes d'équilibre des réactions possibles K_T sont déterminées en fonction de la température, à partir des enthalpies libres de réactions via la formule (46) :

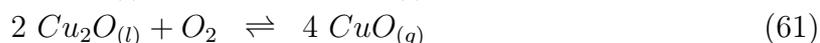
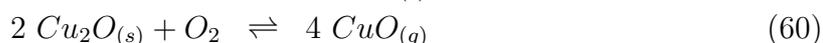
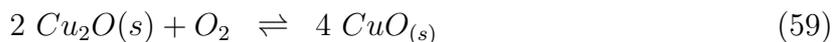
$$\log K_T = -\frac{\Delta_r G(T)}{R \times T \times \ln 10} \quad (46)$$

Les valeurs de K_T sont calculées à partir des données des tables JANAF.

Les oxydes de cuivre ne sont présents que dans des phases particulières. La cuprite Cu_2O ne connaît pas de forme gazeuse stable et la ténorite CuO n'existe pas sous forme liquide.

Les réactions considérées sont donc les suivantes :





Le terme K_T peut être exprimé également à partir de l'activité des phases en présence. Par exemple, pour la réaction (51) et à température donnée :

$$K_T = \frac{P_{\text{CuO}}^2}{P_{\text{O}_2} \times P^*} \quad (63)$$

où P^* représente la pression standard (10^5 Pa).

La valeur des constantes K_T peut être calculée à partir de l'équation (46), ce qui permet de tracer une droite d'équilibre pour chacune des réactions envisagées dans une représentation ($\text{Log } P_{\text{Cu}_x\text{O}_y}$, $\text{Log } P_{\text{O}_2}$), chaque droite séparant les domaines de stabilité des espèces cuivrées impliquées dans chaque réaction.

Les équations des droites d'équilibre correspondantes sont présentées dans le tableau 8.

L'ensemble des droites représentées sur l'exemple de la température 800 K à la Fig 36 forment un réseau complexe mais il se simplifie en considérant les domaines de stabilité des phases condensées. On obtient ainsi à la Fig. 37 le diagramme de volatilité du cuivre et de ses oxydes en fonction de la pression partielle d'oxygène.

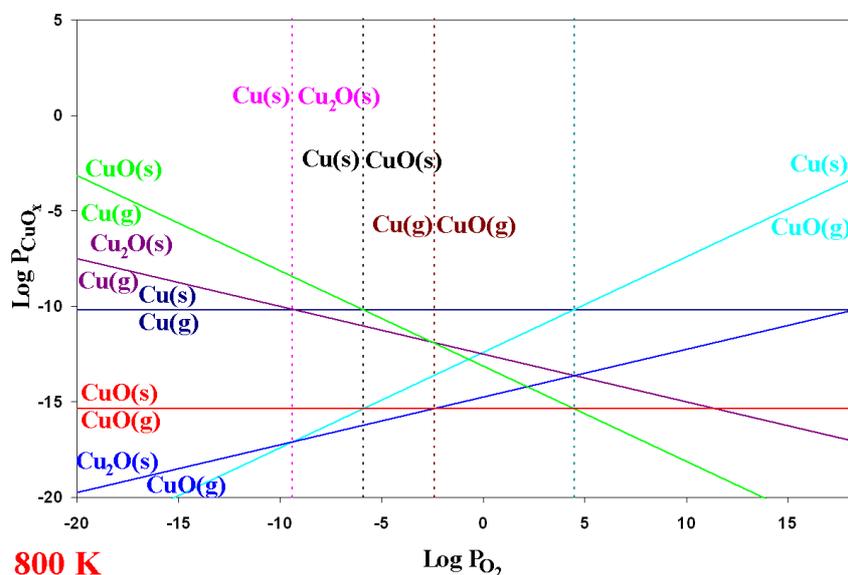


FIG. 36 Droites d'équilibre des différentes réactions à 800 K

Les phases gazeuses n'ont pas de domaine de stabilité propre, mais seulement des domaines de prédominance, c'est pourquoi elles sont séparées par des lignes pointillées. On voit aussi qu'à 800 K à pression atmosphérique ($\text{Log } P_{\text{O}_2}=4,3$ pour P_{O_2} exprimé en Pa) l'oxyde stable est CuO , et qu'il est en équilibre avec le gaz Cu dont les pressions

Réaction	Equation de la droite d'équilibre	log K_T à la température T (K)					
		800	1200	1400	1600	2000	2400
$Cu_{(s)} \rightleftharpoons Cu_{(g)}$	$\log P_{Cu} = \log K_T + \log P^*$	-15,17	-7,91				
$4 Cu_{(s)} + O_2 \rightleftharpoons 2 Cu_2O_{(s)}$	$\log P_{O_2} = \log P^* - \log K_T$	14,37	7,068				
$4 Cu_{(l)} + O_2 \rightleftharpoons 2 Cu_2O_{(s)}$	$\log P_{O_2} = \log P^* - \log K_T$			4,95			
$2 Cu_{(s)} + O_2 \rightleftharpoons 2 CuO_{(s)}$	$\log P_{O_2} = \log P^* - \log K_T$	10,89	4,33				
$2 Cu_{(s)} + O_2 \rightleftharpoons 2 CuO_{(g)}$	$\log P_{CuO} = \frac{1}{2}(\log K_T + \log P^*) + \frac{1}{2} \log P_{O_2}$	-29,824	-16,66				
$Cu_{(l)} \rightleftharpoons Cu_{(g)}$	$\log P_{Cu} = \log K_T + \log P^*$			-5,87	-4,40	-2,36	-1,03
$4 Cu_{(l)} + O_2 \rightleftharpoons 2 Cu_2O_{(l)}$	$\log P_{O_2} = \log P^* - \log K_T$				3,41	1,83	?
$2 Cu_{(l)} + O_2 \rightleftharpoons 2 CuO_{(g)}$	$\log P_{CuO} = \frac{1}{2}(\log K_T + \log P^*) + \frac{1}{2} \log P_{O_2}$			-12,97	-10,33	-6,67	?
$4 Cu_{(g)} + O_2 \rightleftharpoons 2 Cu_2O_{(s)}$	$\log P_{Cu} = \frac{1}{4}(5 \log P^* - \log K_T) - \frac{1}{4} \log P_{O_2}$	75,06	38,71	28,43			
$4 Cu_{(g)} + O_2 \rightleftharpoons 2 Cu_2O_{(l)}$	$\log P_{Cu} = \frac{1}{4}(5 \log P^* - \log K_T) - \frac{1}{4} \log P_{O_2}$				21,01	11,28	5,94
$2 Cu_{(g)} + O_2 \rightleftharpoons 2 CuO_{(s)}$	$\log P_{Cu} = \frac{1}{2}(15 - \log K_T) - \frac{1}{2} \log P_{O_2}$	41,23	20,15	15,01			
$2 Cu_{(g)} + O_2 \rightleftharpoons 2 CuO_{(g)}$	$\log P_{O_2} = \log P^* - \log K_T$	0,52	-0,84	-1,22	-1,53	-1,95	-4,62
$2 Cu_2O_{(s)} + O_2 \rightleftharpoons 4 CuO_{(s)}$	$\log P_{O_2} = \log P^* - \log K_T$	7,406	1,59	1,73			
$2 Cu_2O_{(s)} + O_2 \rightleftharpoons 4 CuO_{(g)}$	$\log P_{CuO} = \frac{1}{4}(\log K_T + 3 \log P^*) + \frac{1}{4} \log P_{O_2}$	-74,02	-40,39	-30,89			
$2 Cu_2O_{(l)} + O_2 \rightleftharpoons 4 CuO_{(g)}$	$\log P_{CuO} = \frac{1}{4}(\log K_T + 3 \log P^*) + \frac{1}{4} \log P_{O_2}$				-24,06	-15,176	
$CuO_{(s)} \rightleftharpoons CuO_{(g)}$	$\log P_{CuO} = \log K_T + \log P^*$	-20,35	-10,50	-7,72			

TAB. 8 Equations des droites délimitant les domaines d'existence des éléments

partielles sont très faibles ($P_{Cu} = 4,5 \cdot 10^{-16}$ Pa), ce qui signifie que CuO est donc très stable à cette température.

On construit de la même façon les diagrammes de volatilité aux températures de 1200, 1400, 1600, 2000 et 2400 K. Ils sont présentés respectivement de la Fig. 38 à Fig. 42.

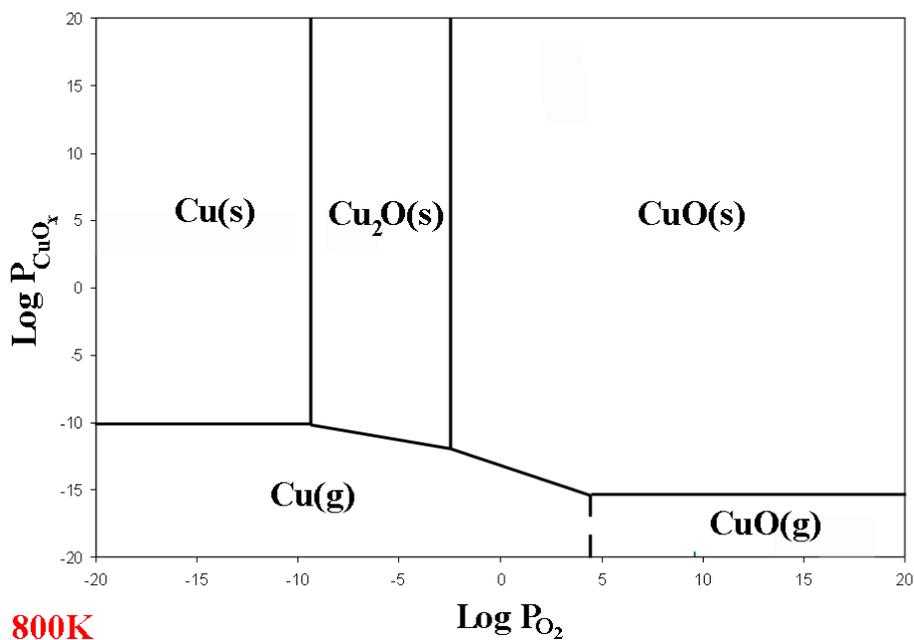


FIG. 37 Diagramme de volatilité des oxydes de cuivre à 800 K

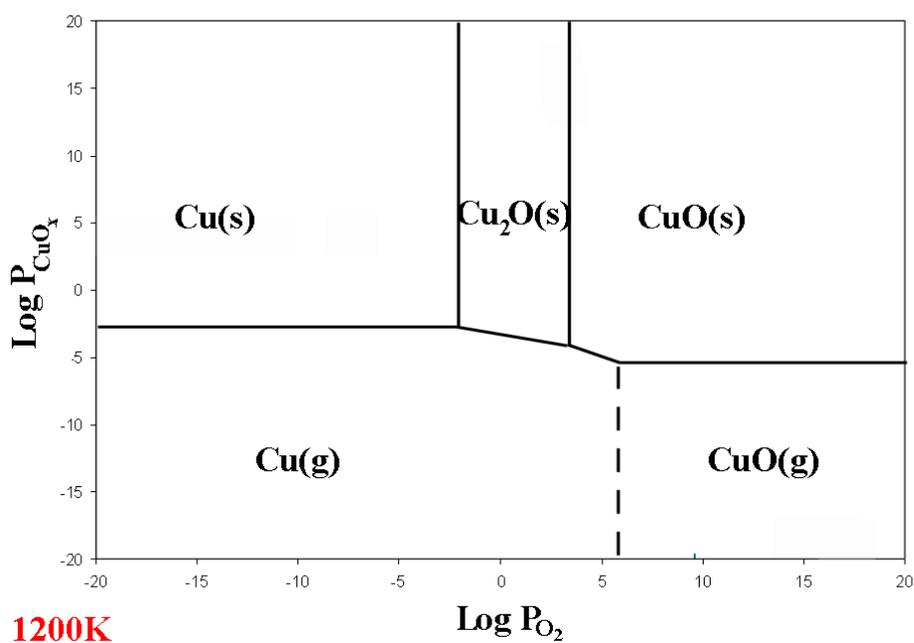


FIG. 38 Diagramme de volatilité des oxydes de cuivre à 1200 K

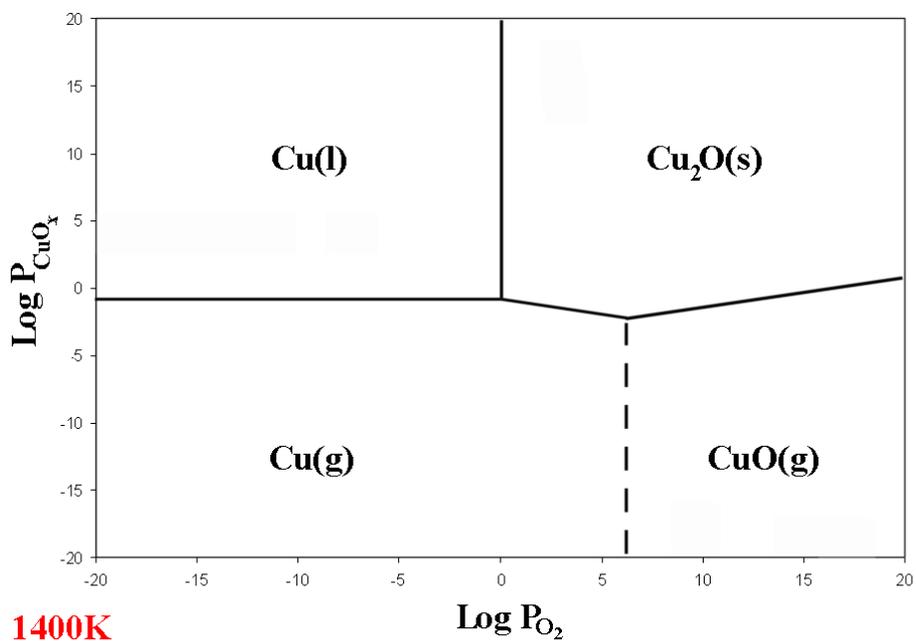


FIG. 39 Diagramme de volatilité des oxydes de cuivre à 1400 K

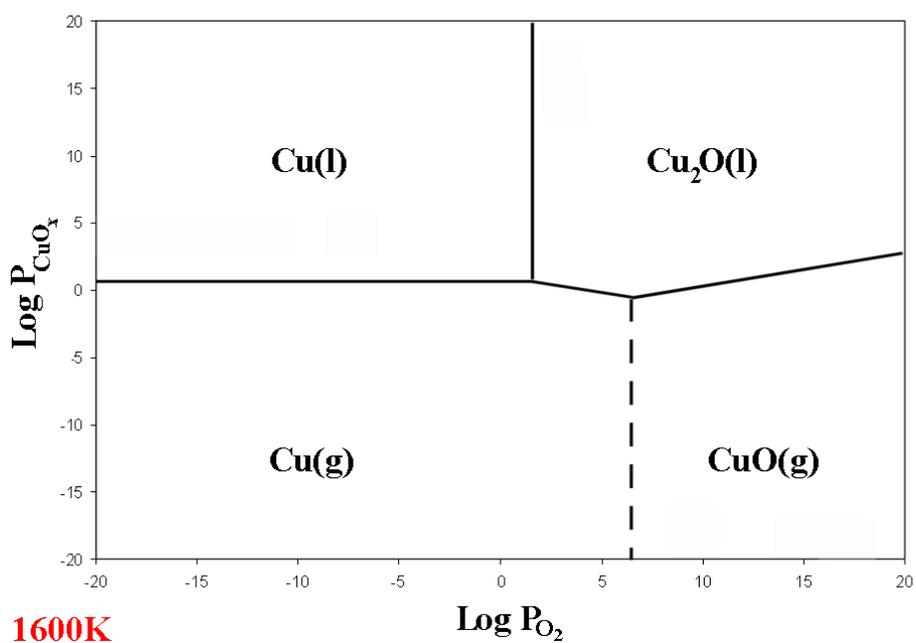


FIG. 40 Diagramme de volatilité des oxydes de cuivre à 1600 K

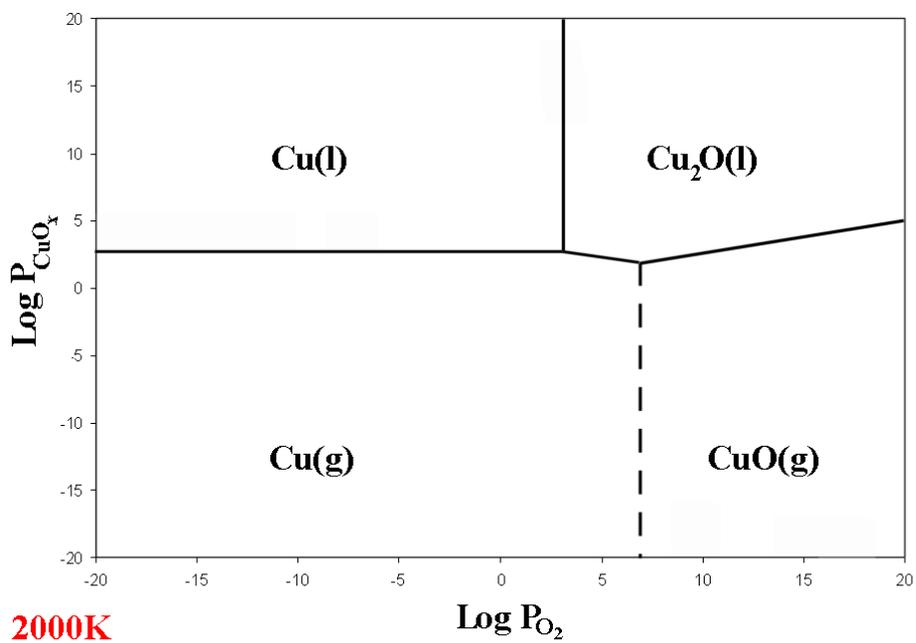


FIG. 41 Diagramme de volatilité des oxydes de cuivre à 2000 K

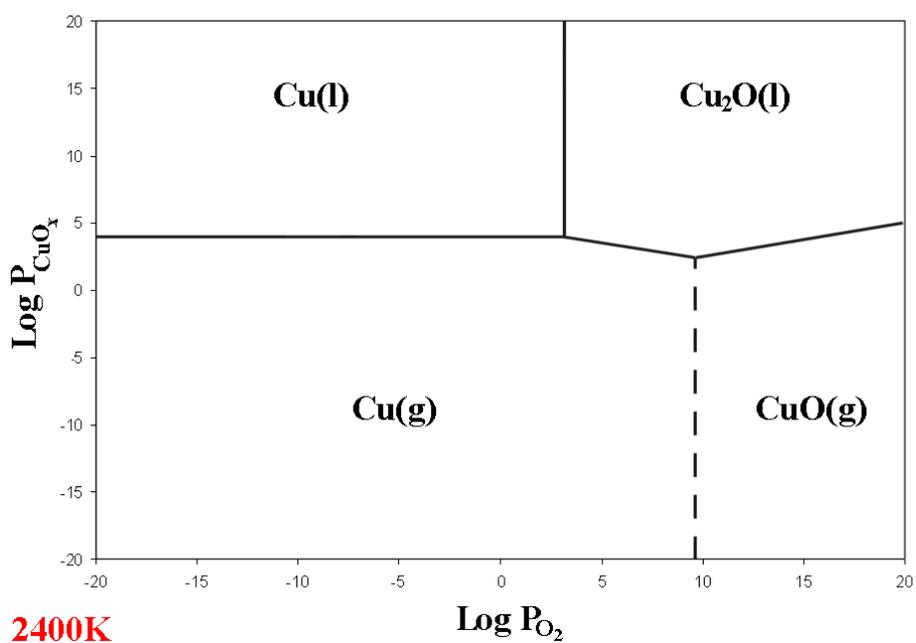


FIG. 42 Diagramme de volatilité des oxydes de cuivre à 2400 K

Cu_2O devient liquide au dessus de 1496 K, et, à une température voisine, CuO se décompose. Cela correspond à un important changement d'allure du diagramme de volatilité entre 1400 K (Fig. 39) et 1600 K (Fig. 40). Il faut atteindre des températures supérieures à 2000 K pour que le gaz Cu atteigne une pression d'équilibre voisine de la pression atmosphérique. A ces températures, l'oxygène forme Cu_2O qui se volatilise essentiellement en Cu (Fig. 41 et 42). A partir de ces diagrammes de volatilité, le Tab. 9 peut être dressé, résumant les espèces présentes à l'équilibre thermique lors d'un traitement laser à l'air et en fonction de la température atteinte. Il est cependant important de noter que ces phases sont considérées uniquement si le système est à l'équilibre, ce qui est rarement le cas lors d'un traitement laser. Selon ce tableau, uniquement le cuivre métallique Cu peut

Gamme de température (K)	Phases en contact avec O_2	
	$P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$	$P_{\text{O}_2} = 10^{-10} \text{ Pa}$
800 -1500	CuO(s) Cu(g)	CuO(s) Cu(g)
1500-2400	$\text{Cu}_2\text{O(l)}$ Cu(g)	Cu(l) Cu(g)

TAB. 9 Phases possibles en fonction de la température à la pression standard

se trouver sous forme gazeuse à la pression standard. On a reporté dans ce tableau deux cas : celui où la pression d'oxygène est égale à la pression atmosphérique (ce qui suppose de très violents courants de convection) et le cas où l'oxygène réagit en totalité avec le cuivre, ce qui abaisse sa pression partielle à de très faibles valeurs, ici arbitrairement fixée à 10^{-10} Pa .

Quatrième partie
Expérimentation

Chapitre 1

Approche technologique du procédé : recherche des paramètres pertinents

Dans le procédé laser utilisé, un nombre important de paramètres intervient :

- la puissance du laser ;
- le diamètre du faisceau laser ;
- la vitesse de balayage ;
- le taux de recouvrement ;
- la granulométrie de la poudre ;
- le préchauffage du substrat.

Ces paramètres sont détaillés au paragraphe 1.2.1. L'étude des effets des variations de ces paramètres, que l'on peut appeler également *facteurs*, sur la qualité finale du dépôt (adhésion, oxydation, conductivité électrique, etc) s'avère donc être longue par la méthode classique qui consiste à faire varier un seul paramètre à la fois. Cette étude s'avère d'autant plus fastidieuse que ce type de procédé est totalement nouveau au laboratoire. Aucune étude antérieure n'est disponible, les effets des paramètres sur la qualité du dépôt obtenu sont donc à priori inconnus. Il s'est donc avéré intéressant de travailler, dans ce cas, avec un plan d'expériences de type Plackett et Burman, aussi désigné par « plan de criblage ». Une définition des plans d'expériences est donnée par la norme ISO 3534-3 [96] ; *Les plans d'expériences constituent essentiellement une planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique*. Le plan de Plackett et Burman a été choisi pour sa simplicité de mise en œuvre. En effet il permet de réduire considérablement le nombre d'expériences tout en tirant un maximum d'informations.

Contrairement à la méthode analytique classique, la technique du plan d'expériences préconise la variation de plusieurs facteurs simultanément entre deux expériences. Dans le plan de Plackett et Burman, les réponses, c'est-à-dire toutes les caractéristiques mesurables ou estimables après l'expérience (par exemple, l'adhésion, la conductivité électrique, etc) sont considérées comme étant en relation linéaire avec les facteurs. A l'aide d'un traitement statistique des données, l'effet des facteurs sur chaque réponse est déterminé [97].

1.1 Principe du plan d'expériences de Plackett et Burman

Il faut préalablement recenser tous les *facteurs* jouant un rôle dans le procédé, puis lister toutes les *réponses* mesurables et intéressantes qui peuvent être tirées d'une expérience. Pour chaque facteur l'expérimentateur fixe deux valeurs différentes appelées *modalités*. Un procédé dont k facteurs à deux modalités ont été recensés, permet un nombre total de combinaisons possibles $N=2^k$. Par exemple si $k=6$, il existe 64 combinaisons différentes. Toutes ces expériences possibles peuvent être représentées dans un tableau à k dimensions. Le principe du criblage est de disposer un nombre minimum d'expériences sur ce tableau mais d'une manière uniforme pour ne favoriser aucun facteur.

En considérant un modèle linéaire généralisé [98], les réponses y mesurées peuvent être exprimées en fonction des facteurs x (qui ont deux modalités possibles) :

$$y = \sum_{i=1}^k W_i x_i + A \quad (64)$$

où les W_i sont les coefficients de pondérations à déterminer qui représentent l'effet relatif de chaque facteur sur chaque réponse. La constante A représente l'erreur de mesure. Le fait d'avoir recours à un modèle additif peut sembler un peu simpliste car il néglige toute interaction entre les facteurs et les réponses, cependant il est réputé efficace pour déterminer les grandes tendances des réponses aux facteurs. Le but du plan d'expériences est de déterminer les k coefficients de pondérations W_i et la valeur de la constante A portant le nombre d'inconnues p à :

$$p = 1 + k \quad (65)$$

p correspond au nombre minimum d'expériences différentes à effectuer pour déterminer toutes ces inconnues.

1.1.1 Détermination des expériences à effectuer

Le plan de Plackett et Burman préconise ensuite d'effectuer les p expériences, mais en les répartissant également sur le domaine de toutes les expériences possibles. Tout d'abord, on identifie par -1 et +1 les modalités respectivement inférieures et supérieures de tous les facteurs. Par exemple, si les modalités choisies pour la puissance du laser sont 10 et 80 W, on attribue -1 à la modalité 10 W et +1 à la modalité 80 W.

Il faut alors construire une *matrice d'expériences* à partir de lignes génératrices, présentées sur quelques exemples au Tab. 10 [98].

On utilise la ligne génératrice pour laquelle le nombre N est immédiatement supérieur au nombre d'inconnues p . Cette ligne (composée de $N-1$ termes) est transposée dans la première colonne d'un tableau de p colonnes et de N lignes, elle est ensuite recopiée dans les colonnes suivantes par permutations circulaires vers le bas. La dernière ligne est remplie exclusivement de -1 (le nombre de signes -1 et +1 doit être égal dans chaque colonne).

Un exemple de construction d'une matrice d'expériences pour 6 facteurs ($N=8$) est présentée Tab. 11. Un signe -1 est noté en gras pour comprendre facilement la permutation

N=4	+1	+1	-1								
N=8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1				
N=12	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1

TAB. 10 Lignes génératrices d'un plan de Plackett et Burman

circulaire qui a été effectuée.

On peut remarquer que les modalités de chaque facteur ont été utilisées équitablement lors des 8 expériences. En effet, chaque colonne comporte un nombre égal de -1 et de +1. Cette caractéristique du plan d'expériences de Plackett et Burman est appelée *orthogonalité*. A partir d'une telle matrice d'expériences, on peut définir 8 expériences en attribuant aux chiffres -1 et +1 les valeurs réelles inférieures et supérieures de chaque facteur. L'ordre des expériences peut être également distribué au hasard. La propriété d'orthogonalité permet de ne favoriser aucune modalité d'aucun facteur dans l'ensemble de l'expérimentation. L'orthogonalité garantit une estimation des effets des facteurs (W_i) avec une incertitude minimale [98].

Exp	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4	facteur 5	Facteur 6
1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
2	+1	+1	-1	-1	+1	-1
3	+1	+1	+1	-1	-1	+1
4	-1	+1	+1	+1	-1	-1
5	+1	-1	+1	+1	+1	-1
6	-1	+1	-1	+1	+1	+1
7	-1	-1	+1	-1	+1	+1
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1

TAB. 11 Matrice d'expériences (6 facteurs à 2 modalités)

Pour évaluer l'erreur de répétabilité, plusieurs expériences identiques sont effectuées. On admet qu'il est préférable de répéter une expérience qui se trouve au centre du domaine, c'est-à-dire l'expérience dont tous les facteurs ont la valeur moyenne de leur deux modalités. Ces expériences apportent une information supplémentaire, car non préalablement réalisées dans le plan tout en conservant l'orthogonalité.

1.1.2 Traitement des données

Toutes les expériences réalisées et toutes les mesures des réponses choisies effectuées, il faut déterminer les coefficients W_i des facteurs x_i pour chaque réponse y . Un modèle de régression linéaire est utilisé, ajusté par la méthode des moindres carrés.

Une première estimation des coefficients de pondérations W_i est d'abord utilisée. Ces estimations seront notées \bar{W}_i . La réponse correspondante \bar{y} est :

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^k \bar{W}_i x_i + A \quad (66)$$

Cette valeur est ensuite comparée à la valeur y effectivement mesurée, d'où l'écart :

$$\varepsilon = y - \bar{y} \quad (67)$$

L'ajustement du modèle sur la réponse se fait ensuite en minimisant ε par modifications successives des valeurs \bar{W}_i .

Comme N expériences sont effectuées, il y a N valeurs de ε associées notées ε_j . L'ajustement du modèle est réalisé par le critère des moindres carrés :

$$\text{Min} \sum_{j=1}^N \varepsilon_j^2 \quad (68)$$

Cet ajustement donne des valeurs plus ou moins approximatives des coefficients de pondérations W_i selon la valeur de $\text{Min} \sum_{j=1}^N \varepsilon_j^2$ atteinte. Ces coefficients reflètent par conséquent, l'effet de chaque facteur sur la réponse considérée. En les comparant, il est aisé de déterminer quels sont les facteurs les plus importants. En effet, plus la valeur absolue d'un coefficient de pondération W_i est élevée, plus le facteur a d'impact sur la réponse. Une augmentation de la valeur du facteur est favorable si W_i est positif, défavorable si W_i est négatif.

1.1.3 Résolution matricielle

Le critère (68) peut être atteint en utilisant des calculs matriciels. Comme l'équation (66) s'applique à chaque réponse, on obtient un système d'équations global (N équations par réponse choisie) qui peut s'écrire de façon matricielle :

$$\tilde{y} = \tilde{W}\tilde{x} + \tilde{A} \quad (69)$$

les tildes indiquant que les grandeurs sont matricielles.

Le critère (68) revient à déterminer la matrice \tilde{W} qui minimise $\tilde{\varepsilon}^2$, c'est-à-dire qui annule la dérivée de $\tilde{\varepsilon}^2$ par rapport à \tilde{W} :

$$\frac{\partial \tilde{\varepsilon}^t \tilde{\varepsilon}}{\partial \tilde{W}} = 0 \quad (70)$$

$\tilde{\varepsilon}^t$ représente ici la matrice transposée de $\tilde{\varepsilon}$.

La solution de cette équation matricielle est [97] :

$$\tilde{W} = (\tilde{x}^t \tilde{x})^{-1} \tilde{x}^t \tilde{y} \quad (71)$$

On détermine ainsi chacun des coefficients de pondérations des réponses qui minimisent l'erreur entre le modèle linéaire et l'expérimentation.

1.1.4 Résumé

La construction et l'analyse du plan d'expériences peuvent être décomposées en plusieurs étapes :

- identifier les facteurs et les réponses du procédé ainsi que leurs deux modalités ;
- construire une matrice d'expériences ;
- effectuer les expériences et mesurer les réponses ;
- calculer les coefficients de pondérations des facteurs pour chaque réponse.

1.2 Mise en œuvre du plan de Plackett et Burman

1.2.1 Identification des facteurs et choix des modalités

Lors de l'interaction entre le laser et le substrat, beaucoup de facteurs influencent la qualité du dépôt obtenu. Les facteurs variables présentés en introduction de ce chapitre, sont détaillés ci-dessous et récapitulés au Tab.12 avec leurs modalités.

- **La puissance du laser**

La puissance du laser est le seul paramètre énergétique qui puisse être directement quantifié. En général, les études du même type considèrent la densité locale d'énergie reçue par la poudre. Il semble ici plus pertinent de considérer de façon indépendante tous les facteurs entrant en jeu dans la définition de la densité locale d'énergie, c'est-à-dire, la puissance du laser, le diamètre du faisceau et sa vitesse. En effet, pour une densité d'énergie donnée, beaucoup de combinaisons entre ces paramètres sont possibles, et il semble inconcevable que chaque combinaison utilisée ait le même effet à chaque expérience, même si la densité d'énergie locale reste constante (par exemple, la zone thermiquement affectée ne dépend uniquement que du temps d'exposition au laser donc de sa vitesse de balayage).

Les modalités choisies pour la puissance laser sont 10 et 80 W (10 W pour assurer une stabilité du laser qui décroît vers les faibles puissances et 80 W, valeur supérieure qui « ménage » le laser).

- **Le diamètre du faisceau laser**

Le diamètre du faisceau laser est un paramètre impliqué dans la valeur de la densité d'énergie locale mais, il a également plusieurs autres conséquences sur les transferts locaux de chaleur. Le diamètre du faisceau peut être réglé de 0,7 à 5 mm. Quel que soit son diamètre, le faisceau laser reste collimaté; il n'est jamais focalisé ou défocalisé.

Les modalités choisies sont 1 et 5 mm (1 mm au lieu de 0,7 mm pour limiter le flux surfacique sur les lentilles de l'objectif).

- **La vitesse de balayage**

Ce paramètre induit là encore des changements dans les transferts de chaleur mais également sur les cinétiques de réactions qui peuvent se produire pendant le traitement laser. Les cinétiques de réactions dépendent en effet du temps d'exposition de l'échantillon sous le faisceau laser. La vitesse maximale de la table est de 100 mm.s⁻¹. Les modalités 1 et 100 mm.s⁻¹ ont été choisies.

- **Le taux de recouvrement**

Le faisceau laser peut faire des aller-retours sur la même zone, avec, éventuellement, entre chaque passe, un déplacement latéral. Le taux de recouvrement représente le pourcentage (par rapport au diamètre du faisceau laser) de chevauchement entre deux passages. Le taux de recouvrement varie de 0 à 0,9. Avec un recouvrement de 0, la piste est élaborée avec un seul passage de laser, avec un recouvrement de 0,9, la piste est créée à l'aide de dix passages du laser avec une translation d'un dixième

de diamètre laser entre chaque passage.

- **La granulométrie de la poudre utilisée**

Trois types de poudre de cuivre sont à disposition, présentées dans la partie II. Elles sont notées de 1 à 3 par taille de grains croissants.

Les poudres 1 et 3 ont été choisies pour modalités, la poudre 2 servant aux expériences de répétabilité au centre du domaine expérimental.

- **Le préchauffage du substrat**

Le préchauffage du substrat peut prévenir les chocs thermiques en rapprochant la température du corps du disque de celle de la surface exposée au rayonnement laser. Cependant, le traitement se passant dans l'air, un préchauffage à une température trop élevée peut provoquer une oxydation significative de la poudre de cuivre avant le passage du faisceau laser. Les deux modalités de température de préchauffage choisies sont 200 et 400°C. Ces valeurs ont été choisies à partir d'études faites dans la littérature [74].

Pour connaître la contribution du préchauffage à l'oxydation du dépôt, trois échantillons témoins ont été étudiés. La même barbotine de cuivre a été utilisée pour les trois prédépôts, obtenue à partir de la poudre la plus fine, donc la plus sujette à l'oxydation (sa surface spécifique étant la plus grande). Le premier échantillon n'a pas subi de préchauffage, les autres ont été préchauffés à 200 et 400°C avec une rampe de 25 K/min, et immédiatement refroidis à l'air une fois le palier atteint. Les diffractogrammes, présentés Fig. 43, montrent les éléments présents dans les dépôts en fonction de la température de préchauffage. Un préchauffage à 200°C n'entraîne aucune oxydation du cuivre détectable aux RX. Un préchauffage à 400°C entraîne l'apparition des deux oxydes de cuivre Cu_2O et CuO . Ce facteur induit donc, comme les autres, des effets complexes sur les réponses : il peut limiter les chocs thermiques et constitue une étape de préoxydation.

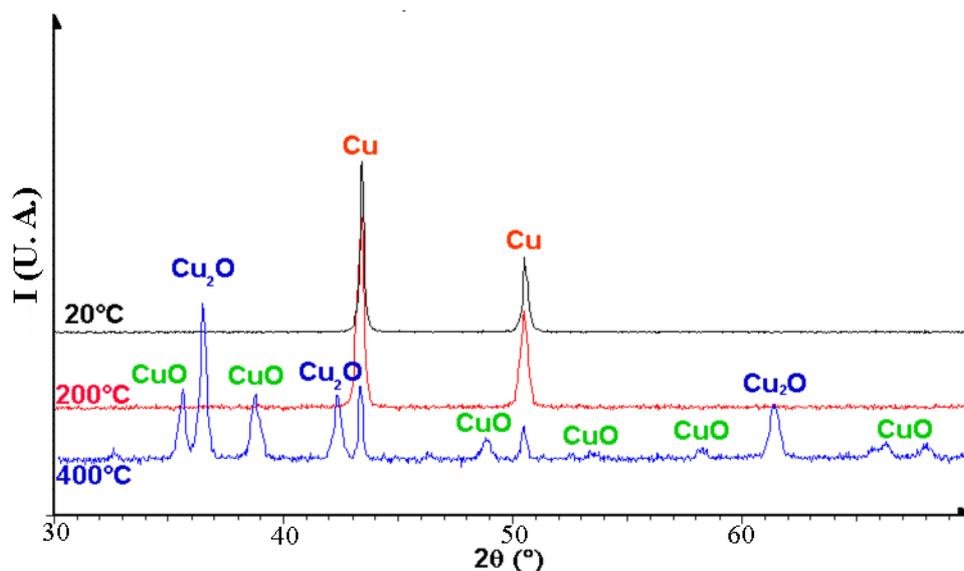


FIG. 43 Diffractogramme des rayons X du prédépôt en fonction de la température de préchauffage

Le tableau 12 présente ainsi les six facteurs, identifiés par un symbole qui sera utilisé par la suite, avec les valeurs choisies pour les modalités minimales et maximales retenues.

Facteurs	Symbole	Unité	Modalité -1	Modalité +1
Puissance laser	P	W	10	80
Diamètre du faisceau laser	D	mm	1	5
Température de préchauffage	T	°C	200	400
Vitesse	V	mm.s ⁻¹	1	100
Recouvrement	R	%	0	90
Granulométrie	G	μm	poudre 1	poudre 3

TAB. 12 Résumé des facteurs choisis

1.2.2 Sélection des réponses

Les critères choisis pour la sélection des réponses sont des critères de qualité des pistes fixées sur le substrat.

Les réponses choisies pour cette étude sont les suivantes :

- **L'adhésion des pistes**

Une assez bonne adhésion des pistes est préférable bien qu'en général, aucune contrainte mécanique sévère ne soit imposée sur les substrats céramiques utilisés en électronique. Néanmoins, ceux-ci peuvent être manipulés et les pistes de cuivre doivent donc résister à ces manipulations. Dans l'industrie, un test simple est utilisé ; il consiste à gratter la piste avec l'ongle pour s'assurer de sa résistance, c'est pourquoi cette même méthode est retenue ici, malgré son caractère purement qualitatif. En tout état de cause, il n'existe aucun test quantitatif satisfaisant ou normalisé pour évaluer l'adhésion d'une telle jonction métal-céramique. Les adhésions des pistes sur les substrats sont donc comparées entre elles. Un nombre compris entre 0 et 10 est donné après chaque expérience pour évaluer l'adhésion. 0 correspond à une adhésion inexistante et 10 à une adhésion qui paraît forte. La figure 44 présente trois cas de pistes avec une adhésion forte (a), moyenne (b) et nulle (c).

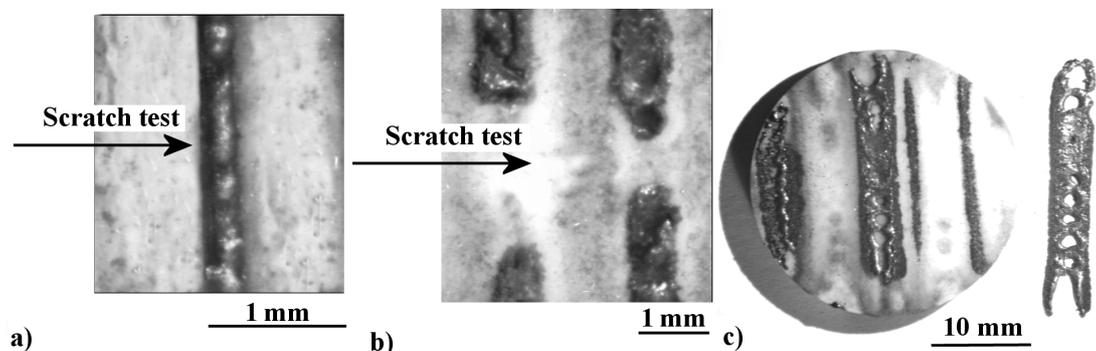


FIG. 44 Exemples d'adhésion forte (a), moyenne (b) et nulle (c) (arrachement de la piste)

- **La conductivité électrique**

Pour avoir une idée sur la conductivité électrique du dépôt ou des pistes obtenues, des mesures de résistances sont effectuées. Un multimètre (Keithley 2000) détermine la résistance électrique R entre deux points d'une piste de largeur w séparés par une distance l connue. Ne connaissant pas précisément la section de la piste conductrice, en l'absence d'une coupe destructive, on peut avoir recours [58] à la conductivité surfacique définie par :

$$\sigma_S = \frac{l \times w}{R} \quad (72)$$

Pour chaque échantillon, douze mesures de résistance R sont effectuées au même endroit sur une piste de longueur l . Après élimination des deux valeurs extrêmes, la moyenne arithmétique des 10 valeurs σ_{S_i} restantes est calculée.

- **La fissuration du substrat**

Des fissurations du substrat peuvent apparaître après le traitement à cause de contraintes thermiques [99]. Certains substrats peuvent même être cassés en deux tout le long de la piste. Il est évident que toute fissuration doit être évitée dans le substrat. L'absence de fissures est contrôlée par microscopie optique ($\times 5$). La réponse est binaire : 1 si des fissures sont visibles, 0 dans le cas contraire. On ne quantifie pas le nombre de fissures : dès lors qu'elles sont apparues, le résultat est considéré comme mauvais. En effet une fois initiées, les fissures peuvent se propager et entraîner une cassure de la pièce à tout moment, suite à un choc ou à une variation de température par exemple. L'observation est estimée permettre la détection de microfissures de tailles supérieures à $10 \mu\text{m}$.

- **La largeur des pistes**

Dans la plupart des applications pour l'électronique, les pistes de cuivre doivent être les moins larges possibles. En effet, la miniaturisation exige un maximum de pistes électriques sur une surface réduite [100]. Les largeurs des pistes sont mesurées par microscopie optique ($\times 5, 10, 20, 100$). La morphologie des pistes n'est pas prise en compte car elle ne semble pas être un critère déterminant pour les applications visées.

- **L'oxydation des pistes**

Le traitement laser ayant lieu dans l'air, le cuivre peut former deux oxydes, Cu_2O et CuO . Leur formation agit sur l'adhésion et la conductivité électrique de la piste. Les taux d'oxydation des pistes de cuivre sont estimés à partir de leur analyse par diffraction des rayons X. Une méthode semi-analytique est utilisée, qui prend en compte les hauteurs de tous les pics du cuivre et de ses deux oxydes dans la gamme angulaire $30-70^\circ$ (2θ) pour en effectuer un dosage relatif. Elle consiste à calculer les rapports des hauteurs des pics correspondants à chaque élément en prenant en compte le facteur de structure de celui ci (qui agit sur la portion d'énergie diffractée). Cette méthode est non rigoureuse, mais la seule raisonnablement envisageable. Elle permet néanmoins d'avoir des tendances probables.

Au total, les réponses choisies pour cette étude et leur méthode de caractérisation sont résumées dans le tableau 13.

Réponses	Méthode de caractérisation
Adhésion	Test de l'ongle
Conductivité électrique de surface	Moyenne de 10 mesures de résistance de la piste
Taux d'oxydation	Etude semi-analytique par DRX
Largeur des pistes	Microscopie optique
Fissuration du substrat	Microscopie optique

TAB. 13 Résumé des réponses choisies et des méthodes de caractérisation correspondantes

1.2.3 Détermination des expériences

A l'aide d'un logiciel de statistiques spécialisé (Modde 5 (Umetrics AB, Suède)), les facteurs sont entrés avec leurs modalités ainsi que les réponses sélectionnées. En fonction des facteurs et des modalités retenues, les expériences possibles selon la méthode de Plackett et Burman peuvent être représentées sur un tableau à 6 dimensions (Fig. 45) où chaque coin de carré vert représente une expérience parmi les 64 différentes.

Huit expériences sont ainsi réparties sur tout le domaine. Trois expériences supplémentaires identiques sont réalisées au « centre » du domaine pour le test de répétabilité. Les expériences réalisées sont représentées par des disques numérotés par ordre de réalisation. Le tableau 14 résume les 11 expériences à effectuer.

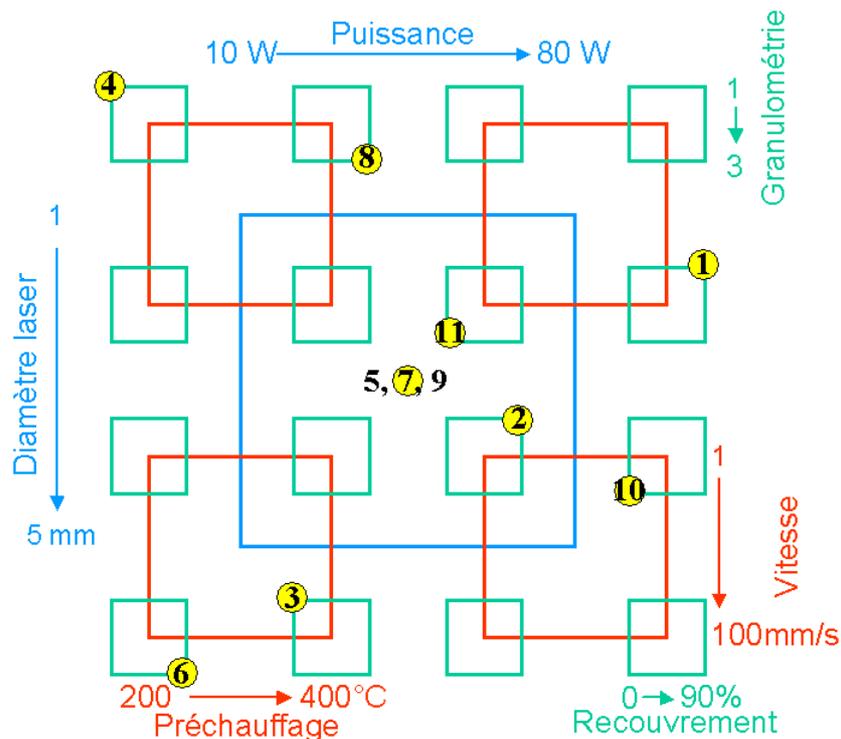


FIG. 45 Tableau d'expériences à 6 dimensions

Ordre des essais	Puissance du laser (W)	Diamètre du faisceau (mm)	Température de préchauffage (°C)	Vitesse de balayage (mm.s ⁻¹)	Taux de Recouvrement (%)	Poudre cf Tab. 5
1	80	1	400	100	0,9	1
2	80	5	200	1	0,9	1
3	10	5	400	100	0	1
4	10	1	200	1	0	1
5	45	3	300	50,5	0,45	2
6	10	5	200	100	0,9	3
7	45	3	300	50,5	0,45	2
8	10	1	400	1	0,9	3
9	45	3	300	50,5	0,45	2
10	80	5	400	1	0	3
11	80	1	200	100	0	3

TAB. 14 Ordre des essais avec valeurs des facteurs de chacun

Une fiche individuelle est réalisée pour chaque expérience. Un exemple en est présenté en annexe 1. Le réglage des paramètres est vérifié et validé deux fois avant d'effectuer l'expérience. Les échantillons (substrats de 4 mm d'épaisseur) et barbotines sont préparées comme décrit en partie II 2.

1.2.4 Résultats

Les coefficients de pondération, calculés par le logiciel de statistique Modde 5.0, sont représentés Fig. 46 avec leur barres d'erreurs.

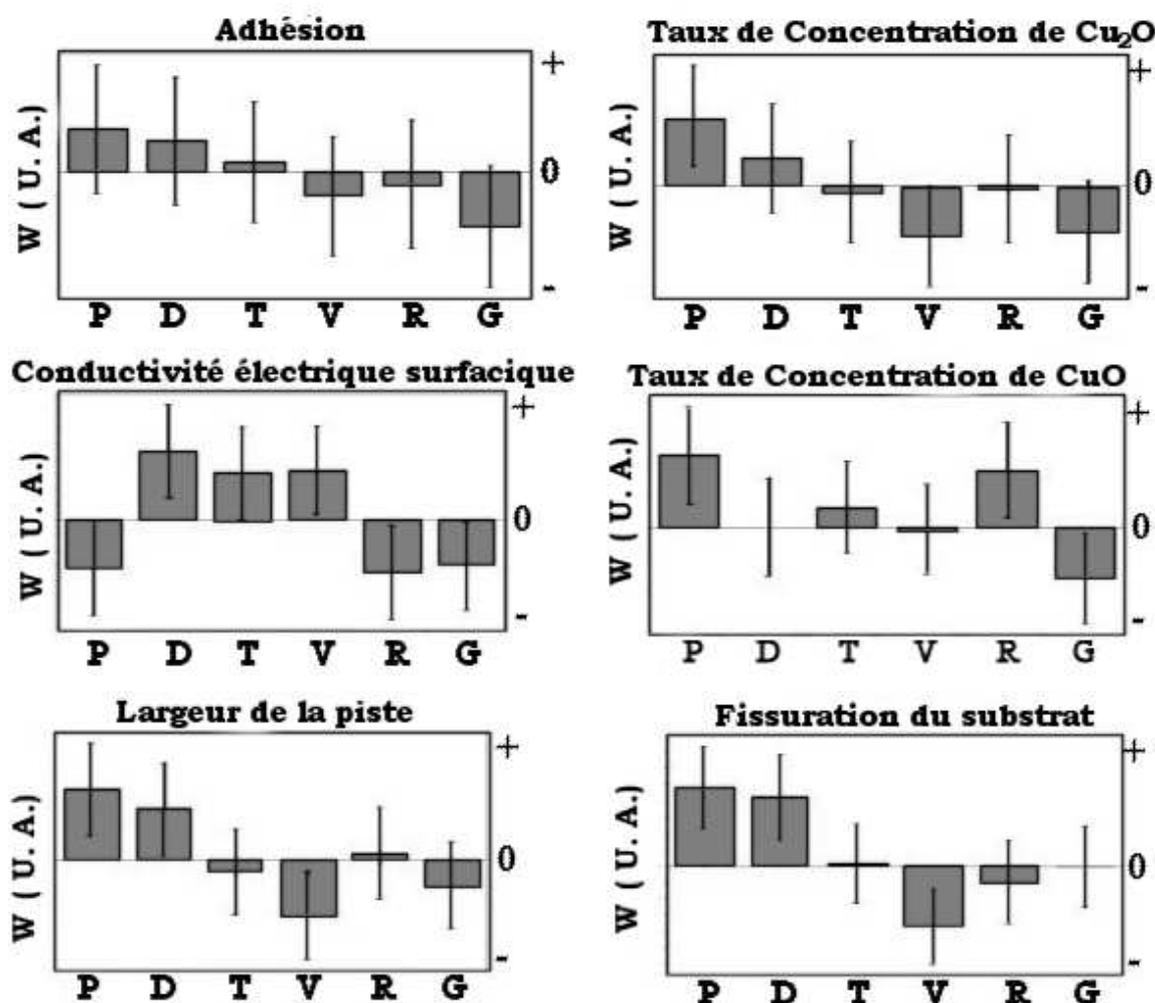


FIG. 46 Effets des facteurs sur les réponses (P : puissance laser, D : diamètre du faisceau laser, T : température de préchauffage, V : vitesse, R : recouvrement, G : granulométrie de la poudre)

Les symboles désignant les facteurs ont été précédemment présentés au Tab. 12. Les unités en ordonnées sont arbitraires car l'analyse de ces coefficients est uniquement comparative pour une même réponse. Les valeurs positives des coefficients W_i pour une réponse donnée signifie que l'augmentation de la valeur d'un facteur a un effet favorable sur la réponse ; elle est d'autant plus favorable que sa valeur est grande. Inversement, si

une valeur W_i est négative, l'augmentation du facteur correspondant est d'autant plus néfaste à la réponse que sa valeur absolue est plus grande. Par exemple, une puissance laser importante favorise l'adhésion de la piste de cuivre sur le substrat mais a un effet néfaste sur la conductivité électrique de celle-ci. D'autres facteurs ne semblent pas jouer de rôle sur certaines réponses, c'est le cas par exemple de la taille de grains de la poudre qui n'a aucun effet sur la fissuration du substrat.

Les barres d'erreurs permettent d'estimer la fiabilité des résultats. On peut voir, par exemple, qu'à une valeur positive du coefficient de pondération peut être associée une barre d'incertitude qui se prolonge jusque dans le domaine des valeurs négatives du coefficient. Dans ce cas, un doute apparaît quant à l'effet favorable ou non du facteur sur la réponse considérée. La Fig. 46 apporte beaucoup d'informations qui peuvent être classées afin de déterminer des paramètres expérimentaux optimaux.

Le tableau 15 donne une présentation synthétique et qualitative des résultats obtenus à partir de la Fig. 46 : en termes de procédé, comment obtenir les propriétés recherchées sans avoir d'effets néfastes ? Un signe + indique que l'augmentation du facteur correspondant a un effet favorable sur la réponse (par exemple, la puissance sur l'adhésion). Cette notation correspond au cas où le coefficient de pondération W_i est positif mais avec une incertitude supérieure à sa valeur. S'il n'y a pas de doute sur l'effet bénéfique du facteur sur la réponse alors un signe ++ est attribué. Les signes - et - - correspondent de la même manière aux facteurs défavorables. 0 est utilisé lorsque le facteur a un effet négligeable sur la réponse considérée. L'addition de ces signes pour un même facteur permet de déterminer les paramètres optimums selon les critères choisis.

	Propriétés recherchées		Effets indésirables			Total
	Adhésion	Conductivité	Non oxydé	Non fissuré	Piste fine	
Haute puissance	+	- -	- -	- -	- -	Nuisible
Grand diamètre	+	++	-	- -	- -	Nuisible
Préchauffage	+	++	0(-)	0	+	Favorable
Grande vitesse	-	++	++	++	++	Favorable
Recouvrement	-	- -	- -	+	0	Nuisible
Poudre grossière	-	- -	++	0	+	Neutre

TAB. 15 Tableau synthétique des effets des facteurs sur les réponses

A partir du tableau 15, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

1. Une forte puissance n'a que des effets nuisibles, sauf pour l'adhésion. Il faut donc choisir une puissance minimale pour que l'adhésion soit obtenue ;
2. En dépit du fait qu'un faisceau laser large est préférable pour obtenir de bonnes adhésions et conductivités électriques, l'utilisation du faisceau le plus fin sera choisie : cela permet de limiter la fissuration du substrat tout en minimisant la largeur des pistes obtenues ;
3. Le préchauffage est nécessaire, il n'est nuisible à aucun des critères si ce n'est, légèrement, à l'oxydation du cuivre ;
4. Plus la vitesse de balayage est faible, plus le substrat risque d'être fissuré. Une vitesse élevée est préférable mais doit être suffisamment lente, toutefois, pour permettre l'adhésion de la piste sur le substrat ;

5. Les pistes de cuivre ont de meilleures adhésions et conductivités s'il n'y a pas de recouvrement ;
6. Les effets des facteurs sur l'adhésion et la fissuration du substrat sont globalement analogues, ces deux réponses peuvent donc être reliables (peut être que, par exemple, la fissuration du substrat entraîne une meilleure adhésion mécanique en augmentant la surface de contact entre dépôt et substrat) ;
7. L'utilisation d'une fine poudre de cuivre est préférable pour obtenir une bonne adhesion et une bonne conductivité.

Plusieurs facteurs peuvent paraître cacher la même grandeur physique au niveau de la pièce traitée. C'est ainsi le cas pour la densité d'énergie reçue par la pièce. Elle est souvent prise en compte dans les traitements laser. Il est clair en effet, qu'une haute densité d'énergie, obtenue par exemple par une grande puissance avec un faible diamètre et une vitesse de balayage faible a de désastreux effets sur l'échantillon en termes d'oxydation et de fissuration. Cependant, cette approche ne semble pas pertinente car chacun des facteurs a également des effets qui lui sont spécifiques. Ainsi, une forte puissance peut induire des chocs thermiques alors qu'ils seront possiblement évités avec un faible diamètre et une faible vitesse à densité de puissance identique.

Il est donc complètement illusoire de vouloir attribuer tous les effets rencontrés à des grandeurs physiques recouvrant plusieurs facteurs.

Chapitre 2

Premiers essais de caractérisation et d'ébauche des mécanismes réactionnels

A partir des enseignements tirés du chapitre précédent, plusieurs paramètres ont été fixés. Le tableau 16 résume les facteurs et la modalité choisie pour chacun.

Facteur	Valeur
Puissance	60 W
Diamètre du faisceau	1 mm
Préchauffage	400 °C
Vitesse de balayage	20 mm.s ⁻¹
Recouvrement	0%
Type de poudre	1 (poudre la plus fine)

TAB. 16 Facteurs choisis pour les premiers essais

Concernant, la puissance et la vitesse de balayage, un compromis a été trouvé pour obtenir une adhésion et une conductivité satisfaisantes. En effet, le tableau 15 montre qu'une puissance élevée est bénéfique pour l'adhésion mais défavorable pour la conductivité électrique, et l'inverse en ce qui concerne la vitesse de balayage. Il faut donc jouer avec ses deux paramètres pour obtenir une piste avec une adhésion et une conductivité électrique optimales.

Plusieurs expériences ont été menées pour déterminer les valeurs optimales de la puissance et de la vitesse de balayage pour obtenir des pistes adhérentes avec la meilleure conductivité possible. Les valeurs trouvées sont 60 W pour la puissance laser et 20 mm.s⁻¹ pour la vitesse de balayage [101].

2.1 Caractéristiques des pistes obtenues

Une micrographie optique de pistes obtenues dans les conditions du tableau 16 est présentée à la Fig. 47. Elle montre des pistes adhérentes de largeur homogène de l'ordre de 1 mm. Aucune fissuration du substrat n'est visible. Les substrats ont ensuite été découpés pour observer les pistes en coupes au MEB. Les clichés correspondants sont présentés Fig. 48 et 49 [102]. La conductivité électrique :

$$\sigma = \frac{R \times S}{l} \quad (73)$$

des pistes ainsi élaborées a été calculée à partir de l'estimation de la section S de la piste de cuivre observée sur le cliché MEB ($S= 0,02 \text{ mm}^2$) et des mesures de résistances effectuées préalablement sur la piste (lors de la détermination de la conductivité surfacique) : $R= 16 \text{ } \Omega$ sur des longueurs $l= 20 \text{ mm}$. On trouve ainsi une conductivité de l'ordre de 600 S.cm^{-1} , ce qui est de trois ordres de grandeur inférieur à la conductivité électrique du cuivre pur. La Fig 48a montre une forme volcanique de la coupe du substrat autour de la piste de cuivre et le détail fourni à la Fig. 48b révèle des zones alternées d'alumine (zones foncées) et de phases riches en cuivre (zones claires) ce que confirme la cartographie EDS des éléments aluminium et cuivre.

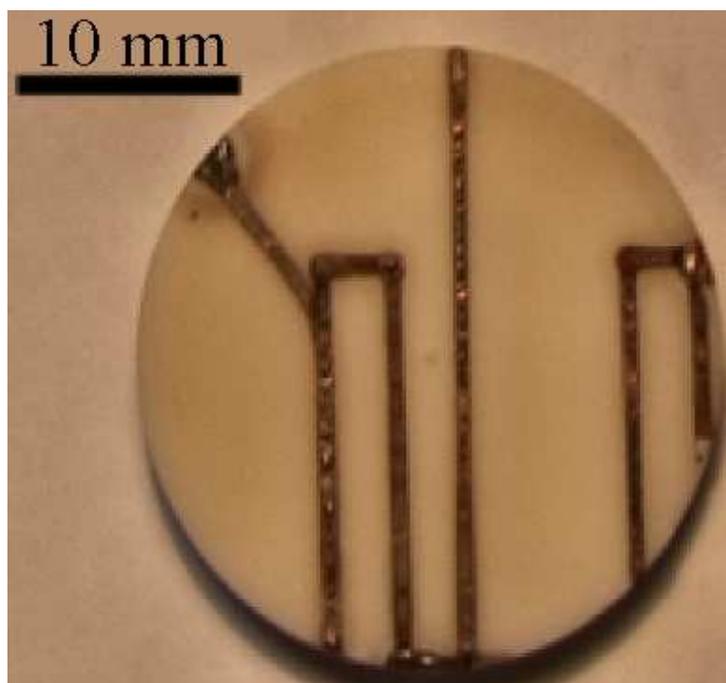


FIG. 47 Vue générale des pistes obtenues

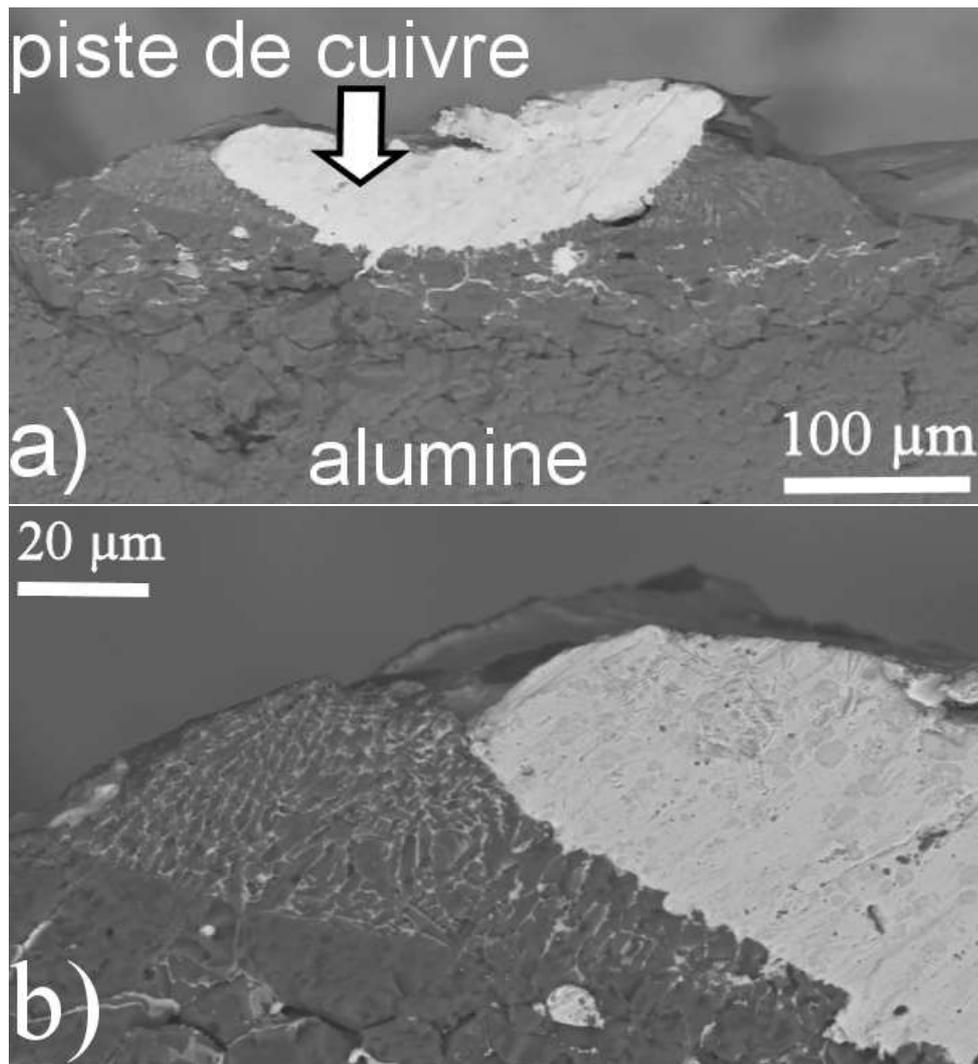


FIG. 48 Vue en coupe d'une piste montrant la piste de cuivre et le substrat d'alumine (a), avec une micrographie réalisée à l'interface montrant des infiltrations de cuivre (b)

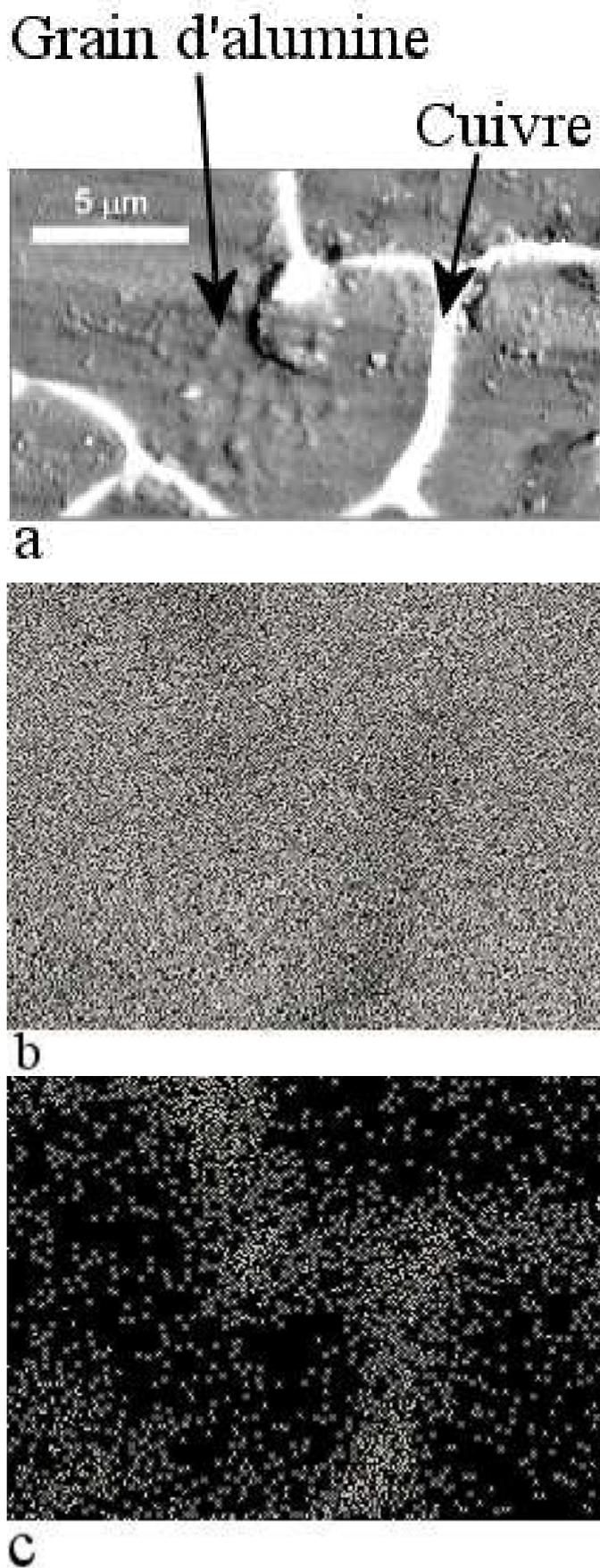


FIG. 49 Mélanges cuivre-alumine au-dessous d'une piste de cuivre (a) et cartographie correspondante des éléments aluminium (b) et cuivre (c)

2.2 Analyse à la microsonde de Castaing

Afin de tenter d'identifier plus précisément les constituants de la zone thermiquement affectée située au-dessous de la piste, une analyse avec une microsonde de Castaing a été menée permettant de quantifier l'oxygène. L'analyse a été faite sur un échantillon où cette zone était particulièrement visible, obtenue avec une puissance élevée (80 W) et une vitesse de déplacement de 1 mm.s^{-1} .

Les substrats obtenus sont découpés à l'aide d'une scie lente diamantée et ne sont pas polis pour éviter un mélange des phases en présence. Les micrographies en coupe des pistes obtenues sont présentées à la Fig. 50.

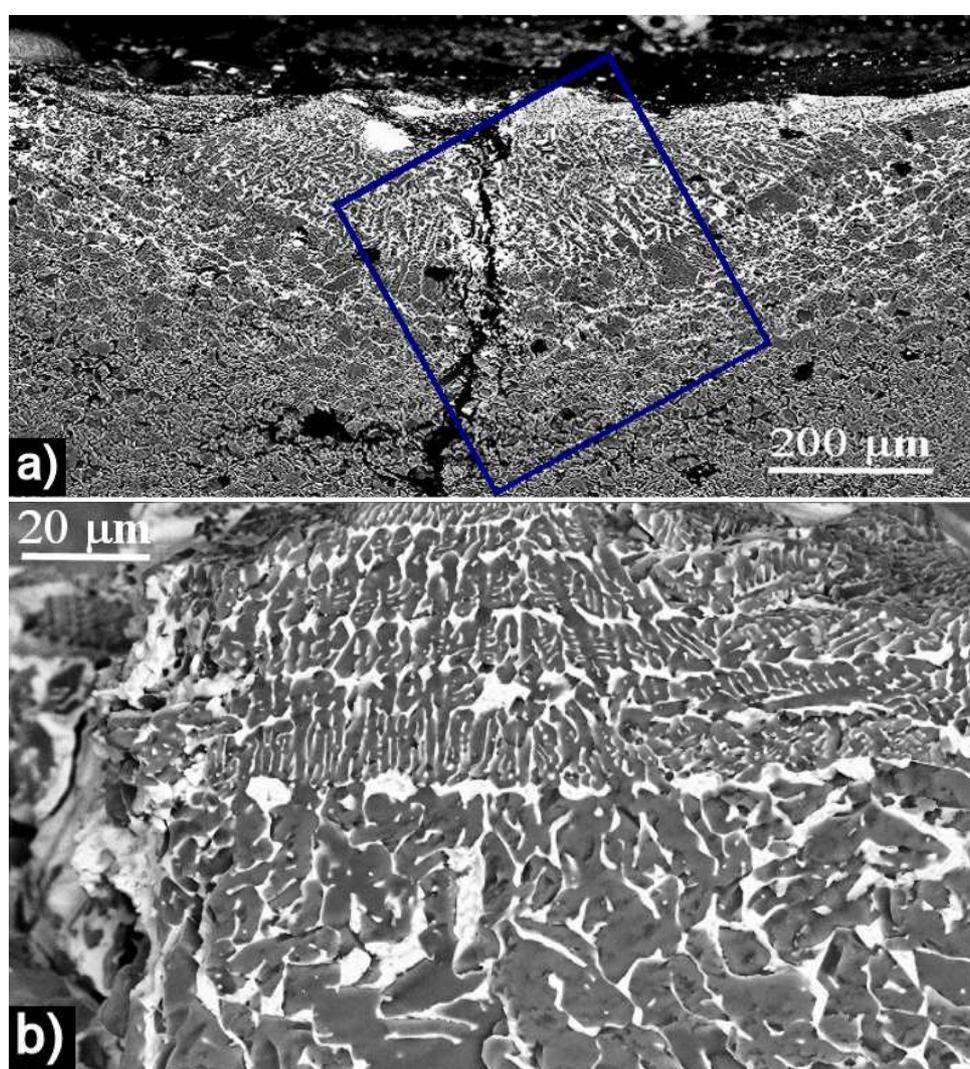


FIG. 50 Coupe de la piste : a) zone analysée par microsonde (carré) et b) détail montrant le réseau de capillaires de cuivre

Elles présentent effectivement une forte fissuration du substrat et un réseau complexe de capillaires de cuivre. Des zones locales de phases cuivrées forment des « étages » parallèles à la surface reliés par des capillaires plus fins. Le carré de la Fig. 50a représente la zone de l'échantillon analysé par la microsonde. Les cartographies correspondantes sont présentées

Fig 51. Il est intéressant d'observer une grosse tache sombre sur les cartographies de l'aluminium (Fig. 51a) et sur celle de l'oxygène (Fig. 51b), ce qui signifie qu'aucun de ces deux éléments n'y est présent de façon significative. Au contraire, la Fig. 51c montre qu'elle est composée du seul élément cuivre (tache brillante).

Cette analyse est confirmée par l'analyse ponctuelle qui donne, pour cette tache, une concentration de cuivre très voisine de 100 %.

Il apparaît plus généralement, que les éléments cuivre et oxygène sont présents dans des localisations complémentaires, dès lors que la zone analysée est suffisamment vaste ($> 5 \mu\text{m}$ environ) pour que les réponses des zones voisines n'interfèrent pas avec la zone centrale analysée.

Cela signifie donc que les inclusions brillantes de la micrographie 50b sont principalement constituées de cuivre métallique, sans toutefois qu'on puisse exclure la présence minoritaire d'oxydes ou de solution solide (cf le diagramme de phases de la Fig. 15).

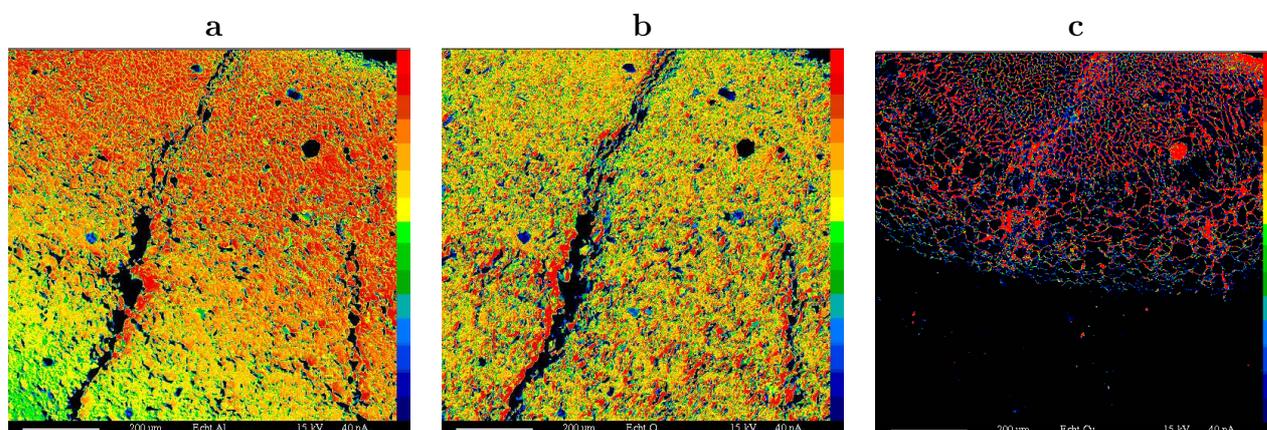


FIG. 51 Cartographie à la microsonde de la zone représentée Fig 50, a) aluminium, b) oxygène, c) cuivre

2.3 Analyse de vaporisations et des éjections de matière

Au cours des essais, surtout à fortes densités d'énergie, on observe une éjection de matière et une vaporisation au dessus du substrat illustrées par la Fig. 52 qui présente des photographies prises lors d'une expérience sous une puissance laser de 80 W, et à une vitesse de balayage de $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. La Fig. 52a montre un léger dégagement gazeux à l'amorce du traitement laser. La Fig. 52b, prise après quelques secondes, montre un panache très lumineux avec des éjections de matière et de gaz. Il a été remarqué que ce phénomène apparaît « instantanément » après franchissement d'une puissance seuil du laser (puissance seuil qui dépend des autres paramètres). Dans le cas présent, ce phénomène est apparu pour une puissance laser de 72 W, alors qu'il n'était pas observé à 71 W. La perte de masse observée est ici, voisine de 100 mg sur une masse de cuivre traitée d'environ 300 mg.

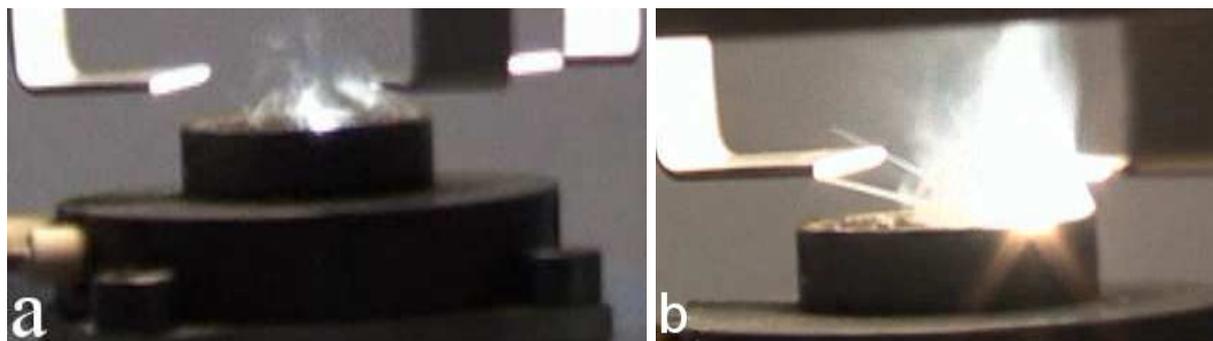


FIG. 52 Photographies de l'échantillon pendant un traitement laser, a) amorçage du phénomène d'éjection-évaporation, b) éjection-évaporation après 2 secondes de traitement laser

2.3.1 Montage d'un piège froid

Afin de tenter de piéger, pour l'analyser, la matière vaporisée et éjectée, des plots porte-échantillon en aluminium du MEB recouverts d'une pastille adhésive épaisse de graphite ont été disposés au dessus du substrat pendant le traitement laser. Par précaution, on vérifie par EDS qu'aucune trace d'aluminium n'apparaît sur les microanalyses des plots avant leur utilisation. Le montage, schématisé Fig. 53 permet la capture d'une partie de la matière disparue de l'échantillon.

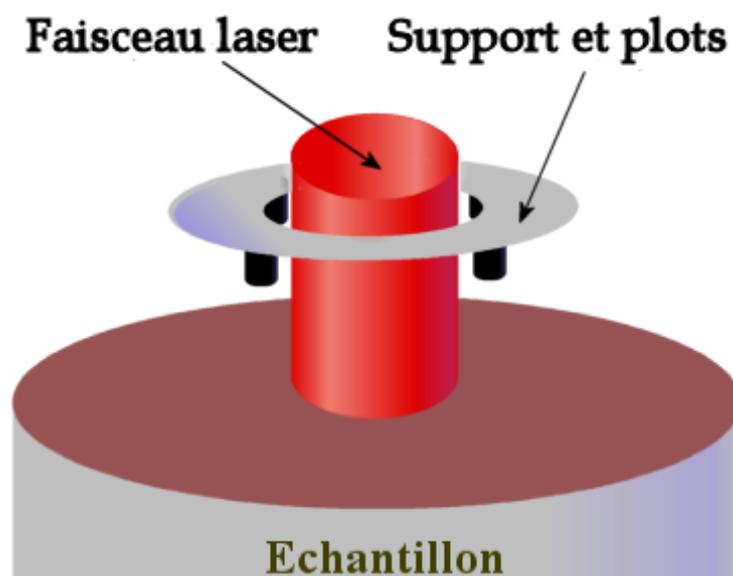


FIG. 53 Montage des plots

2.3.2 Résultats

Le cliché MEB présenté à la Fig. 54 montre une vue générale de toute la matière recueillie sur l'un des plots.

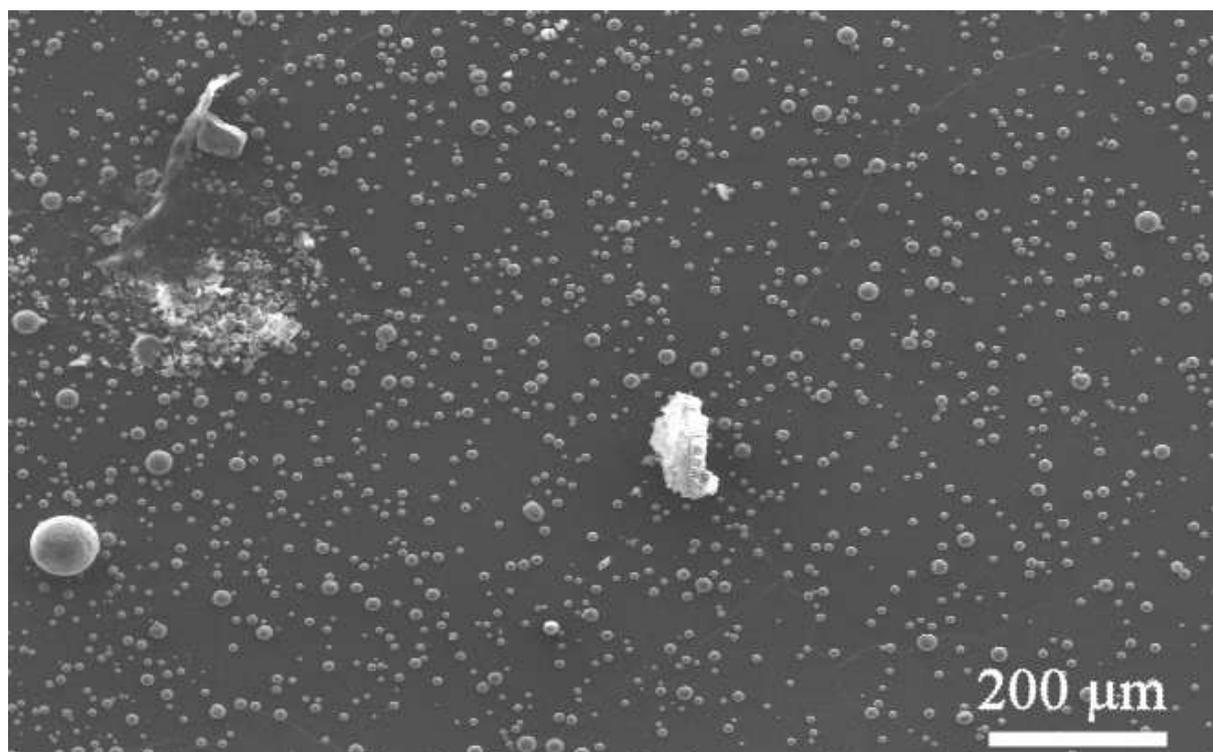


FIG. 54 Vue d'ensemble des éléments recueillis par le piège froid

On y distingue :

1. **des grains de poudre sphériques**, majoritaires, de taille comprise en général entre 10 et 20 μm (Fig. 55a), certains atteignant la centaine de μm . L'analyse chimique indique qu'ils sont composés d'alumine (Fig. 55b) ;

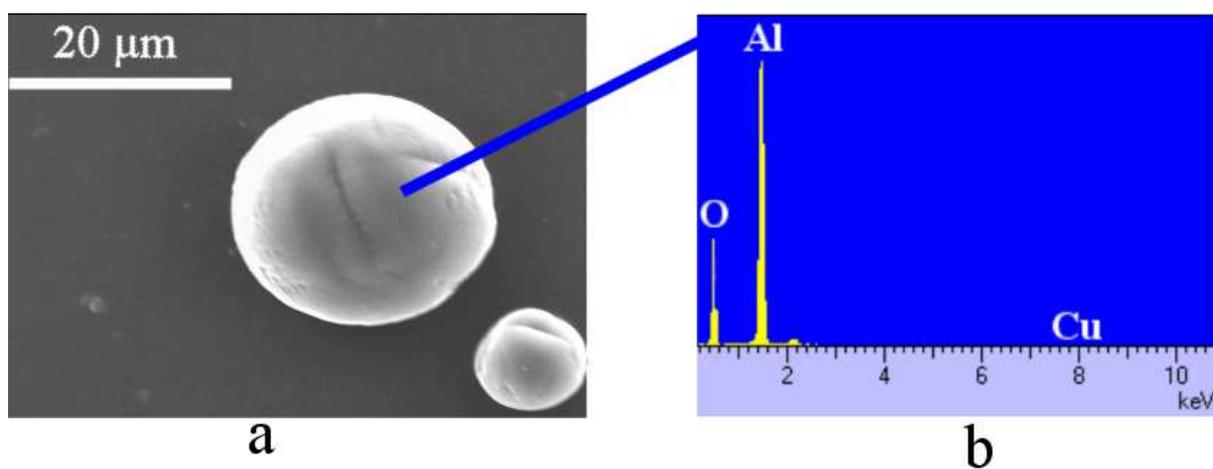


FIG. 55 Grains sphériques éjectés de l'échantillon (a) et leur spectre EDS (b)

- des billes d'alumine (en petit nombre), couvertes de nodules de cuivre et/ou oxydes de cuivre, dont l'une est reprise en détail à la Fig. 56 ;

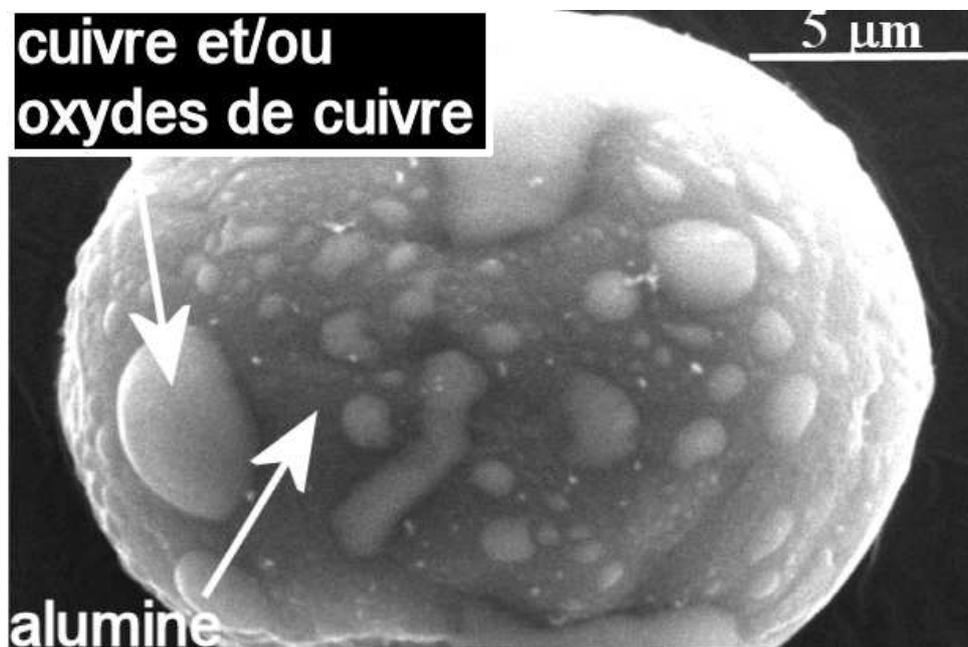


FIG. 56 Bille d'alumine éjectée, couverte de nodules de cuivre

- quelques rares blocs compacts de cuivre et/ou d'oxydes de cuivre de grande taille (quelques dizaines voir centaines de μm) non fondus pouvant contenir des traces d'alumine (Fig. 57) ;

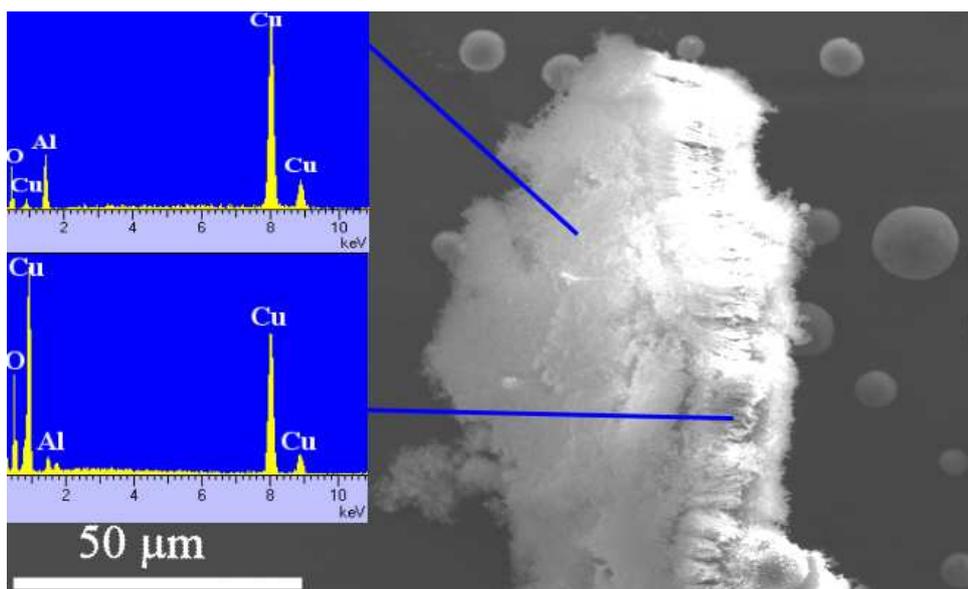


FIG. 57 Bloc de cuivre éjecté analysé par EDS

4. de fines arborescences de cuivre et/ou oxydes de cuivre, contenant parfois les billes d'alumine qui évoquent fortement les condensats d'une espèce gazeuse chaude (Fig. 58).

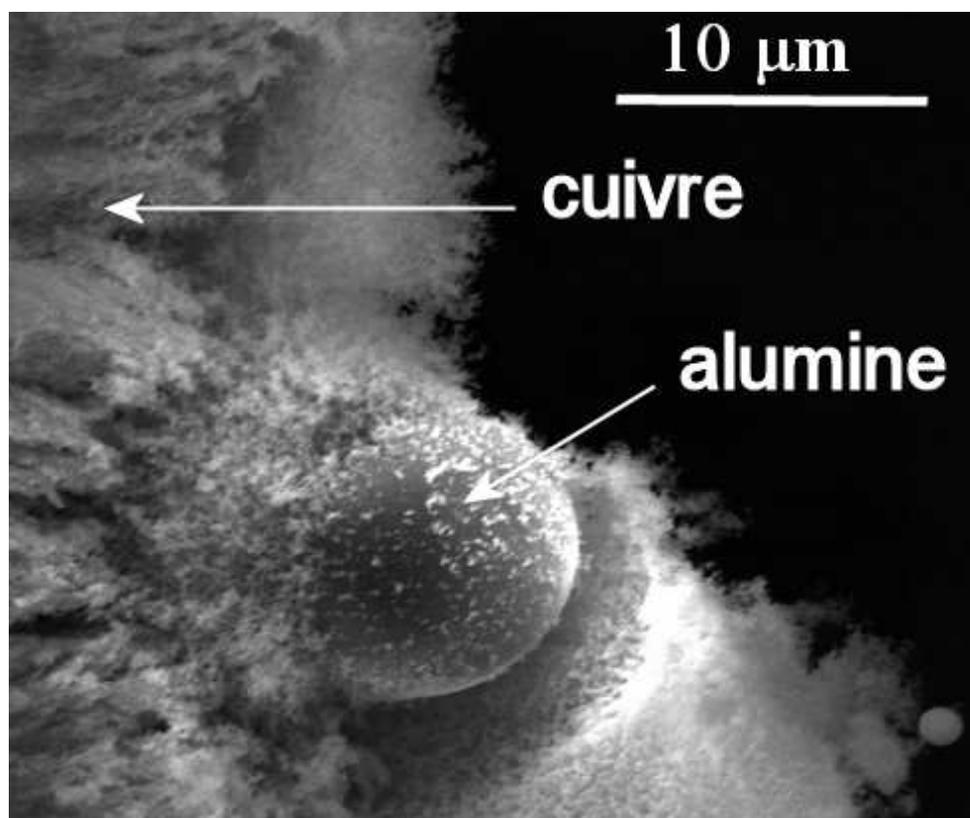


FIG. 58 Bille d'alumine et cuivre-oxydes de cuivre

2.3.3 Composition des vapeurs émises en cours d'irradiation

Pour identifier les espèces gazeuses présentes au-dessus du substrat pendant le traitement laser, on utilise le montage de spectroscopie optique décrit dans la partie II. Le spectromètre est réglé de telle façon qu'il soit horizontal et que son axe optique soit parfaitement aligné avec le plan défini par la face supérieure de l'échantillon étudié à environ 1 cm au-dessus. Ceci est réalisé en utilisant un pointeur laser. Avant chaque acquisition, un spectre « blanc » est réalisé entre 400 et 800 nm pour s'assurer que le bruit expérimental est minimisé et les lumières ou signaux parasites évités. Un spectre de référence est également réalisé à partir d'une lampe à argon avant chaque expérimentation pour vérifier l'exactitude de l'étalonnage.

Les intensités des raies variant d'une acquisition à l'autre, probablement en raison de légères variations d'alignement du spectromètre par rapport à la zone irradiée, le spectre présenté à la Fig. 59 résulte d'une synthèse de tous les spectres rencontrés lors de diverses expérimentations à haute densité d'énergie ($P = 80 \text{ W}$ et $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$). Par ailleurs, les hauteurs des pics ne sont pas comparables étant donné que les temps d'intégration et les largeurs de fente utilisés sont différents selon la fenêtre spectrale d'étude. En effet, l'intensité des pics varie en fonction de l'élément analysé (sa nature, la densité d'éléments

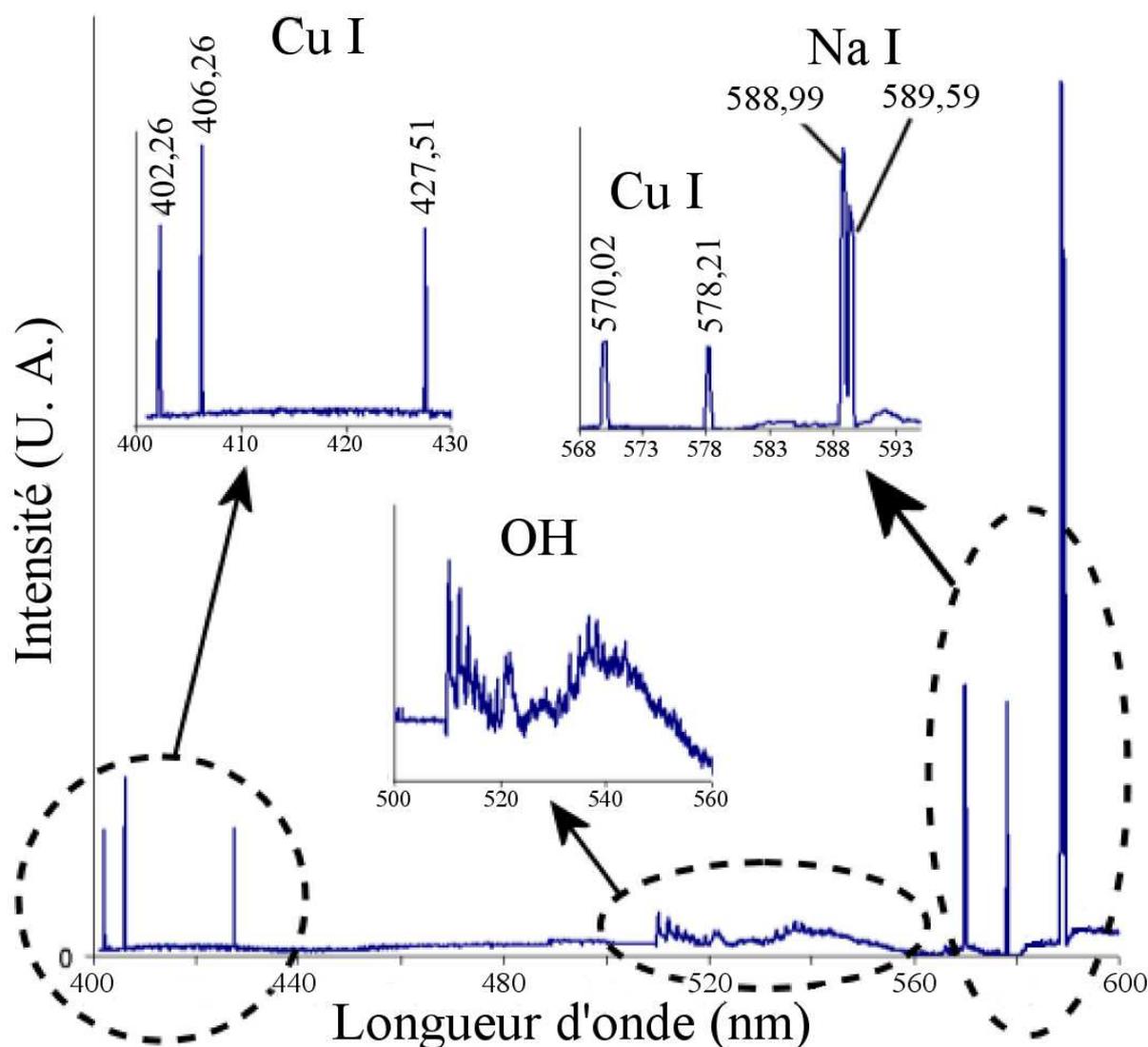


FIG. 59 Spectre de synthèse et détails

détectés), et de la longueur d'onde d'analyse, il faut donc optimiser l'acquisition pour avoir un signal maximal sans saturer le capteur CCD.

Les analyses en spectroscopie d'émission montrent des pics de transitions électroniques correspondant au cuivre atomique CuI. L'élément Al n'a jamais été détecté. Le doublet du sodium apparaît, ainsi qu'une bande moléculaire correspondant au groupement hydroxyle OH : ils sont attribuables au liant, solution aqueuse à 15 % en PVA. Ceci confirme bien ainsi l'existence quantitative de vapeur de cuivre ce qui signifie donc que la température de la phase cuivre atteint localement la température d'ébullition du métal (2595°C). Cette observation est en parfaite adéquation avec les calculs thermodynamiques présentés précédemment dans la partie III.

L'absence de détection de l'aluminium métallique n'est pas surprenante du tout : il faudrait atteindre des températures supérieures pour obtenir quantitativement cette phase au-dessus de l'alumine liquide dans nos conditions expérimentales [103].

2.4 Essais à densité de puissance intermédiaire

Si on modère la puissance du laser et qu'on augmente un peu la vitesse de balayage du faisceau en sorte de situer la densité de puissance fournie au voisinage du seuil évoqué précédemment, alors les éjections de matière sont limitées.

Dans ces conditions intermédiaires ($P= 50 \text{ W}$, $v= 10 \text{ mm.s}^{-1}$), on observe encore la formation d'une cuvette d'alumine, mais celle-ci s'est bien remplie de cuivre fondu sans doute au moins un peu oxydé (Fig. 60a). On observe aussi toujours, comme sur la Fig. 50, un mélange d'une phase blanche (identifiée précédemment comme du cuivre métallique) et d'une phase grise (alumine) non miscibles, dans une large zone formant une couronne (en coupe) au-dessous de la cuvette de cuivre. Les cartographies X de l'aluminium et du cuivre (respectivement Fig. 60b et d) sont complémentaires, tandis que celles de l'aluminium et de l'oxygène (respectivement Fig. 60b et c) se superposent, confirmant la localisation des phases mélangées d'alumine et de cuivre

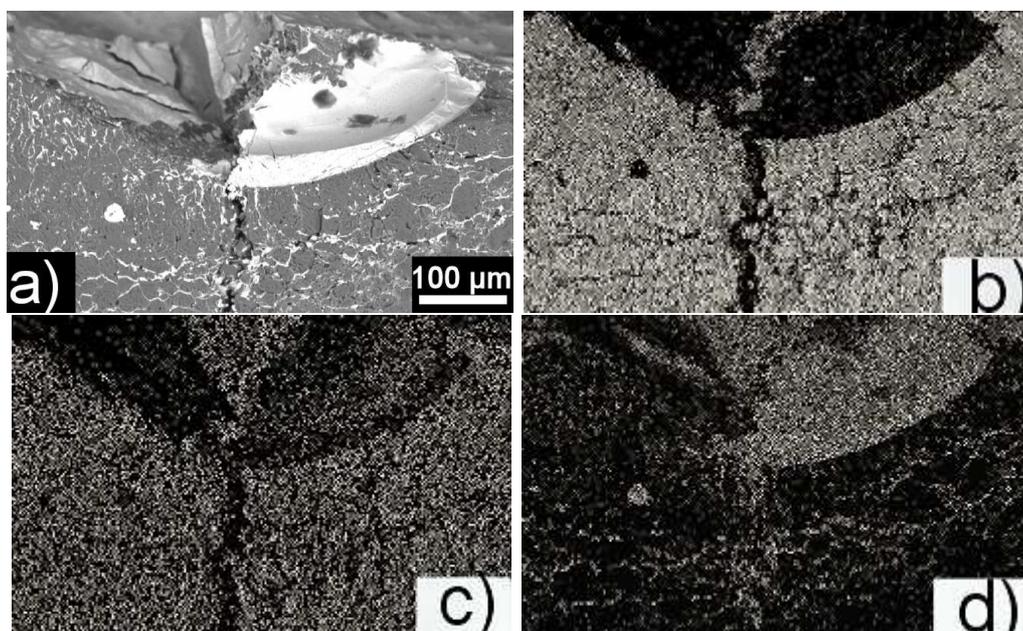


FIG. 60 Coupe d'une piste réalisée au seuil du phénomène d'éjection-évaporation (a) : cartographies X de l'aluminium (b), de l'oxygène (c) et du cuivre (d)

On note aussi, la grosse fissure verticale centrale très fréquente, consécutive au choc thermique que subit l'alumine. Celle-ci traverse la zone fondue, ce qui tendrait à prouver qu'elle se forme plutôt au refroidissement qu'au moment de l'arrivée du laser sur la zone. Il est possible que la présence de cuivre d'une part fragilise le « cermet » ainsi constitué et d'autre part favorise son refroidissement brutal en raison de sa conductivité thermique élevée.

2.5 Interprétations des résultats : ébauche d'un mécanisme réactionnel

2.5.1 Fusion du cuivre et de l'alumine

En un temps très court (de l'ordre de la dizaine de ms), le cuivre superficiel fond, s'oxyde, est éjecté et se vaporise. Dans les essais à forte densité de puissance, une fois le cuivre disparu, c'est au tour de l'alumine sous-jacente d'être fondue et éjectée. Les phénomènes observés sont là donc ceux de l'ablation laser. L'important volume du dégagement gazeux, lié à l'effet thermique local crée au voisinage de la surface, un souffle ascendant très violent avec vortex, facilement observé à l'oeil nu compte tenu des importants volumes de gaz et de fumées impliqués (quelques dizaines de cm^3 sur des surfaces d'à peine quelques mm^2). Ce souffle entraîne des particules solides du prédépôt voisin ainsi qu'une partie de la zone fondue qui se disperse en fines gouttelettes (de cuivre ou de cuprite d'une part, d'alumine d'autre part, avec quelques gouttes d'alumine couvertes partiellement de cuivre fondu). En périphérie, et après le départ du faisceau laser de la zone, le cuivre fondu s'écoule plus ou moins vers le fond de la cuvette d'alumine formée au-dessous du faisceau laser au moment de son passage.

Il est possible que l'oxydation exothermique du cuivre, au moins partielle, accroisse encore l'effet thermique observé. Le schéma de la Fig. 61 récapitule le mécanisme proposé avec le début de l'irradiation (Fig. 61a), suivi des fusion et vaporisation du cuivre, accompagnées de l'apparition de courants thermiques ascendants (Fig. 61b) qui finissent par entraîner des particules solides et des gouttelettes de cuivre et d'alumine (Fig. 61c).

Toutes les observations, en particulier la fusion de l'alumine montre que le système ainsi constitué conduit à des températures très élevées, supérieures à 2000°C , voire 2500°C , en des temps très courts, pour des puissances relativement faibles dans l'absolu (80 W). Les très faibles durées en cause illustrent la difficulté du dosage correct des expositions : trop longues (de l'ordre de la seconde), elles entraînent les phénomènes de type ablation qui viennent d'être décrits, et trop courts (de l'ordre de 10 ms), elles ne permettent pas la fusion du cuivre.

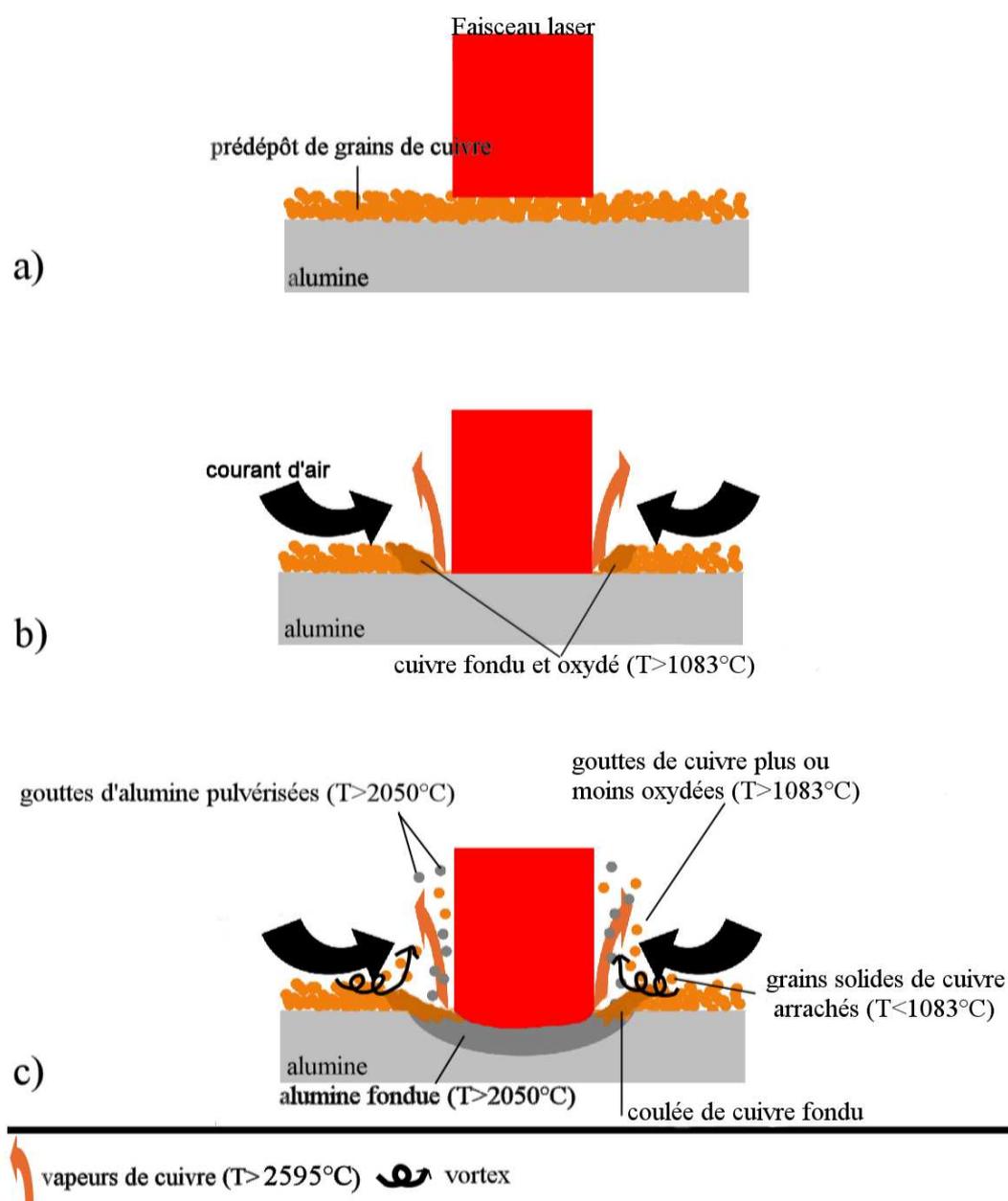


FIG. 61 Mécanismes proposés pour expliquer les éjections de matière ; a) arrivée du faisceau laser sur la zone, b) vaporisation du cuivre plus ou moins oxydé et intensification des courants gazeux et c) fusion du substrat et éjection des gouttes de matière fondu

Morphologie de la piste

Sur la plupart des clichés (cf Fig. 48 notamment), on observe que la piste, vue en coupe a une allure volcanique avec deux bords relativement plus élevés que le milieu de la piste et que le niveau d'origine du substrat. A l'instar de certains auteurs [58], on peut justifier cette ségrégation du cuivre et/ou des oxydes de cuivre vers l'extérieur par une convection en phase liquide appelée *convection de Marangoni*. Elle est causée par les gradients de tension de surface eux mêmes dus aux gradients de température.

Il apparaît effectivement, selon toute probabilité, de tels gradients de température dans le substrat pendant le traitement laser, ce phénomène étant accentué par le fait que l'intensité du laser a une distribution gaussienne. Cela implique donc des gradients de températures radiaux centripètes importants comme le montre la figure 62. Les phases liquides sont ainsi sujettes à la convection liquide qui agit comme une force centrifuge par rapport au centre du faisceau laser (force opposée à celle des gradients de température). Les phases liquides se déplacent ainsi vers l'extérieur de la piste, ce qui justifie le creusement du centre de la piste, même en l'absence d'éjection de matière ou de vaporisation. Au-delà des bords du « volcan », le cuivre liquide semble avoir un peu nappé les grains de cuivre extérieurs, entraînant leur léger frittage.

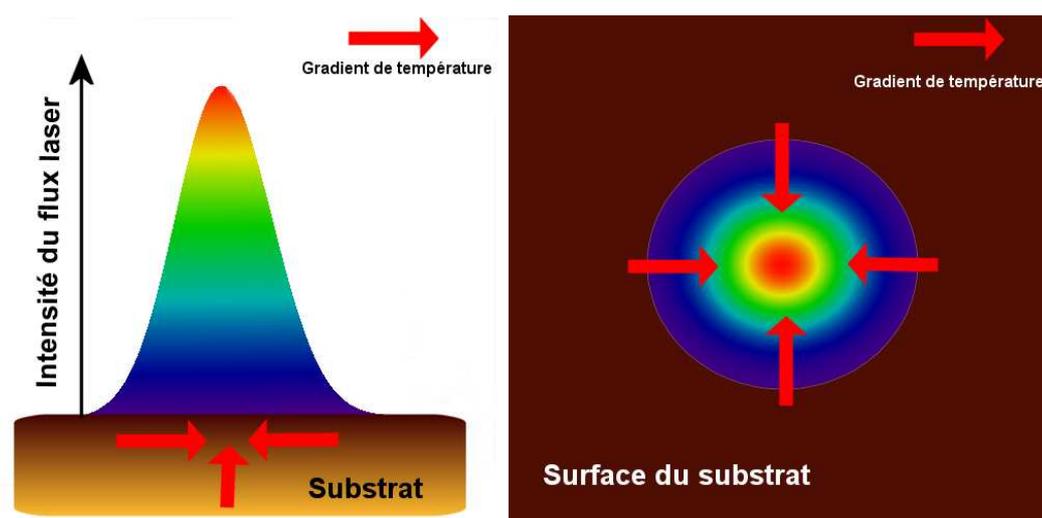


FIG. 62 Gradients de température dans le substrat

Morphologie du substrat

Il s'agit maintenant de justifier la présence du cuivre oxydé mais aussi non-oxydé détecté très profondément dans le substrat d'alumine au-dessous de la piste, au-delà même de $400\ \mu\text{m}$ dans certains cas. A ce point, trois hypothèses peuvent être avancées :

1. Une succion matricielle du cuivre peut apparaître si le substrat se fissure alors que le cuivre est fondu au-dessus, créant une très forte dépression permettant au métal de s'engouffrer. Il faudrait cependant qu'une pression considérable soit exercée pour que le cuivre (non-mouillant sur l'alumine) pénètre dans les capillaires supposés formés par la fissuration du substrat. Une évaluation de la pression capillaire P_c ainsi nécessaire est possible grâce à la relation de *Jurin-Laplace* qui donne la pression capillaire nécessaire à appliquer à une

goutte de liquide pour qu'elle pénètre dans un capillaire de diamètre d_{cap} en fonction de l'angle de contact θ . Cette pression capillaire P_c , appelée aussi *suction matricielle* est donnée par l'équation (74) :

$$P_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{d_{cap}} \quad (74)$$

Pour le cuivre liquide, on peut admettre une tension superficielle de l'ordre de $1,3 \text{ J.m}^{-2}$ à 1100°C pour un angle de contact sur l'alumine de 150° [87]. Le diamètre des capillaires supposés de l'alumine peut être évalué sur la base des observations microscopiques des figures 49, 50 et 60 comme compris entre 1 et $5 \mu\text{m}$. Ainsi, la pression nécessaire pour avoir pénétration dans de tels capillaires est comprise entre 2,25 et 0,45 MPa respectivement, soit donc beaucoup plus que la pression atmosphérique (0,1 Mpa). Il est donc impossible que la pénétration du cuivre se produise de cette façon, et, de plus, les capillaires tels qu'on peut les observer sur les figures 49, 50 et 60, par exemple, ne ressemblent pas du tout aux réseaux de microfissures qui sont décrits comme consécutifs à des chocs thermiques.

2. Le cuivre est drainé dans les capillaires par une enveloppe « externe » liquide composée d'oxydes de cuivre réputés très tensioactifs [104]. En ce cas la pénétration dans les capillaires est tout à fait envisageable. L'interrogation sur la morphologie du réseau de capillaires demeure toutefois entière, et pour cette raison un tel mécanisme ne semble pas très probable, même s'il ne peut être complètement écarté.
3. Sous le faisceau laser, la zone liquide irradiée peut être brassée par des courants de convection intenses entraînant ensemble, et malgré leur grande différence de masse volumique, l'alumine et le cuivre tous deux fondus mais non miscibles. Au refroidissement, on obtiendrait bien des faciès en coupe comme ceux observés ici, comparables à ceux de certains alliages métalliques. Ceci impliquerait donc des températures comprises entre 2050°C (fusion de l'alumine) et 2595°C (vaporisation du cuivre) sur un volume relativement important de matière, de l'ordre de $0,3$ à 1 mm^3 au-dessous du faisceau laser. Ce mécanisme semble possible, mais il mériterait cependant d'être étayé par des modélisations thermiques et par des études microstructurales de l'alumine (qui devrait avoir subi des modifications à l'issue du passage du laser, suite à ses fusions/solidifications supposées).

Chapitre 3

Etude Energétique et évaluation des températures

Ainsi qu'il a déjà été discuté à la fin du chapitre 1, la densité d'énergie apportée par le flux laser est un paramètre déterminant dans le procédé. On l'a décomposé en trois facteurs, la puissance laser, la taille du faisceau laser et la vitesse de déplacement du substrat sous le faisceau. La connaissance de l'énergie transférée au couple cuivre/alumine est donc évidemment délicate à établir, mais elle est l'étape préalable indispensable à une évaluation des températures, qui ne peut être obtenue que par le calcul, et qui est essentielle, comme on vient de voir (chapitre précédent) à la validation du mécanisme réactionnel.

3.1 Etude énergétique

3.1.1 Energie reçue par la pièce irradiée

L'intensité $I(x, y)$ du faisceau laser est donnée par la relation (75).

$$I(x, y) = \frac{2P}{\pi\omega_0^2} e^{-\frac{2(x^2+y^2)}{\omega_0^2}} \quad (75)$$

où P et ω_0 représentent respectivement la puissance totale du laser et le rayon du faisceau (largeur à $\frac{I(0,0)}{e^2}$). L'énergie effectivement apportée par le laser lors du balayage dépend de la vitesse selon un seul axe. Si le laser se déplace selon l'axe y , la fonction représentant l'énergie surfacique $E(x, y)$ apportée en chaque point du substrat est donnée par la relation (76). Les bornes de l'intégrale ont été placées à l'infini par commodité de calcul.

$$E(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x, y + vt) dt \quad (76)$$

L'énergie surfacique maximale est apportée au milieu de la piste, son expression $E(0, 0)$ est facilement calculable à partir de l'équation (76).

$$E(0, 0) = \frac{2P}{\sqrt{2\pi} \omega_0 v} \quad (77)$$

Ce calcul simple vérifie que l'énergie surfacique incidente au centre de la piste dépend des 3 facteurs. A l'aide d'un logiciel mathématique (Mathcad), il est aisé de représenter cette

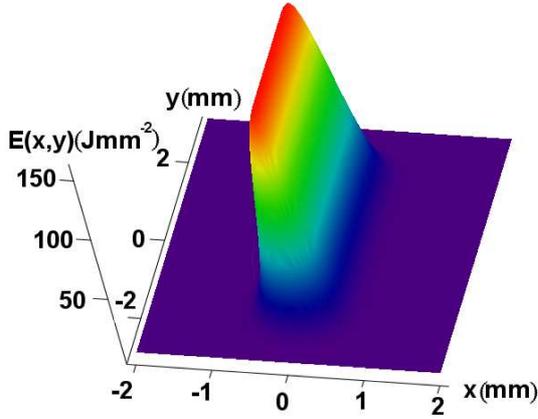


FIG. 63 Profil du laser avec $P = 100$ W, $v = 1$ mm/s, $\omega_0 = 0,5$ mm

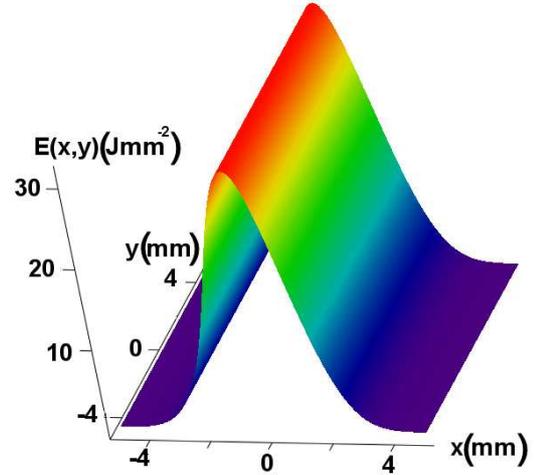


FIG. 64 Profil du laser avec $P = 100$ W, $v = 1$ mm/s, $\omega_0 = 2,5$ mm

fonction pour n'importe quel jeu de paramètres (cf les figures 63 et 64). D'autre part, la quantité d'énergie Q nécessaire pour augmenter la température d'un corps de masse m et de chaleur spécifique C_p d'une valeur ΔT est donnée par la relation (78).

$$Q = m C_p \Delta T \quad (78)$$

En considérant par exemple un prédépôt de cuivre avec une masse totale $m = 300$ mg répartie sur une surface S_{sub} de 491 mm² (disque de diamètre 25 mm), la quantité d'énergie surfacique Q_s nécessaire pour augmenter la température du cuivre de ΔT est définie par la relation (79).

$$Q_s = \frac{m}{S_{sub}} C_p \Delta T \quad (79)$$

La chaleur spécifique est une grandeur qui dépend de la température. Des données thermodynamiques permettent de connaître la valeur de C_p du cuivre en fonction de la température [105]. A partir de ces données et pour simplifier les calculs, on détermine alors une valeur moyenne de la chaleur spécifique massique $C_p = 435$ J.K⁻¹.kg⁻¹ sur l'intervalle 20-1100°C. Si l'on veut atteindre la température de fusion du cuivre à partir de la température ambiante, soit $\Delta T = 1063$ °C, la quantité de chaleur surfacique nécessaire est donc :

$$Q_s = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{491} \times 435 \times 1063 = 0,28 \text{ J.mm}^{-2} \quad (80)$$

La chaleur latente de fusion Q_l du cuivre étant de 205 J.g⁻¹, l'énergie surfacique nécessaire Q_{l_s} pour fondre toute la masse de cuivre présente sous le faisceau est :

$$Q_{l_s} = Q_l \times \frac{m}{S_{sub}} = 0,13 \text{ J.mm}^{-2} \quad (81)$$

La chaleur surfacique totale nécessaire pour fondre le prédépôt au centre de la piste $Q_{s_{total}}$ est ainsi :

$$Q_{s_{total}} = 0,41 \text{ J.mm}^{-2} \quad (82)$$

En supposant un transfert complet de l'énergie du laser au seul cuivre, on peut égaliser les équations (77) et (82), et en déduire une représentation en deux dimensions (Fig. 65) qui donne les couples de valeurs seuils des paramètres puissance, vitesse et diamètre ϕ du faisceau laser pour obtenir la fusion du cuivre. Il ne faut cependant pas oublier

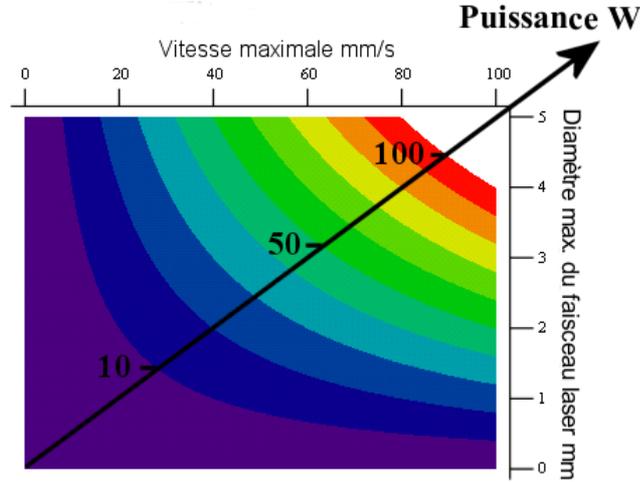


FIG. 65 Valeurs seuils des paramètres puissance vitesse et diamètre de faisceau pour fondre le cuivre

que l'absorption du substrat n'est ici pas prise en compte. On peut déterminer de façon certaine un domaine où la fusion du cuivre est impossible, représenté en blanc. Il est délimité par une courbe hyperbolique représentée par l'équation (83), pour la puissance maximale du laser (100 W).

$$v = \frac{390}{\phi} \quad (83)$$

D'une façon plus générale, à partir des mêmes hypothèses, les paramètres limites pour avoir fusion du cuivre (sur un substrat sur lequel une masse totale m de barbotine a été déposée) satisfait la relation (84).

$$\Gamma = \frac{P}{\phi v m} \geq \frac{\sqrt{2\pi} (C_p \Delta T + Q_l)}{4 S_{sub}} = \beta \quad (84)$$

Pour une expérience donnée, l'expression (84) permet de dresser l'inéquation (85) qui, si vérifiée, permet d'affirmer que le prédépôt de cuivre ne peut pas être fondu. Γ regroupe toutes les grandeurs contrôlées dans le procédé et a une dimension de densité d'énergie par gramme de poudre de cuivre ($\text{J} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$); il est à comparer à la grandeur β de même dimension qui représente l'énergie nécessaire pour augmenter la température de ΔT du cuivre par unité de surface et par gramme de poudre.

$$\frac{P}{v\phi m} \leq \beta \quad (85)$$

où les paramètres ont les mêmes unités que précédemment.
Pour une expérience sans préchauffage on peut calculer :

$$\beta = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ J.mm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1} \quad (\Delta T = 1063^\circ\text{C});$$

et avec un préchauffage à 400°C :

$$\beta = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ J.mm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1} \quad (\Delta T = 683^\circ\text{C}).$$

3.1.2 Energie absorbée par le dépôt de cuivre

Plusieurs expériences ont été menées afin de comparer l'état du cuivre après traitement laser en fonction du paramètre Γ . Pour cela v a été fixé à 1 mm.s^{-1} et ϕ à 1 mm . Aucun préchauffage n'a été utilisé et la valeur seuil de Γ est donc selon le calcul précédent égale à $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ J.mm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$. Après traitement laser, les pistes sont observées au microscope optique pour voir si le cuivre a fondu au centre du passage du laser. Les résultats sont reportés tableau 17.

P (W)	m (mg)	Γ ($\text{J.mm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$)	Fusion	Présence de gaz
12	112	0,107	non	non
14	112	0,125	non	non
16	112	0,143	?	non
33	225	0,147	oui par endroits	dégagement par intermittence
19	112	0,169	oui	dégagement par intermittence
38	225	0,169	oui	dégagement par intermittence
40	225	0,178	oui	dégagement par intermittence
42	225	0,187	oui	dégagement par intermittence
44	225	0,196	oui	dégagement par intermittence
46	225	0,204	oui	dégagement par intermittence
25	112	0,223	oui	dégagement par intermittence
30	98	0,306	oui	dégagement continu

TAB. 17 Etat du cuivre en fonction des paramètres

L'énergie reçue par le dépôt E_{tot} est la somme de l'énergie totale réfléchiée ou diffusée par la surface E_{diff} , de l'énergie transmise E_{tr} et absorbée par le cuivre E_{abs} (voir Fig. 66).

$$E_{tot} = E_{diff} + E_{tr} + E_{abs} \quad (86)$$

En considérant que :

$$E_{diff} = R E_{tot} \quad (87)$$

$$E_{tr} = T E_{tot} \quad (88)$$

$$E_{abs} = A E_{tot} \quad (89)$$

avec R , T et A respectivement les facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption. En déterminant une valeur seuil expérimentale β_{exp} de β et si l'on attribue uniquement cette différence au coefficient d'absorption de la poudre de cuivre, alors une estimation de ce dernier peut être faite. En effet :

$$\frac{\beta}{\beta_{exp}} = \frac{E_{abs}}{E_{tot}} = A \quad (90)$$

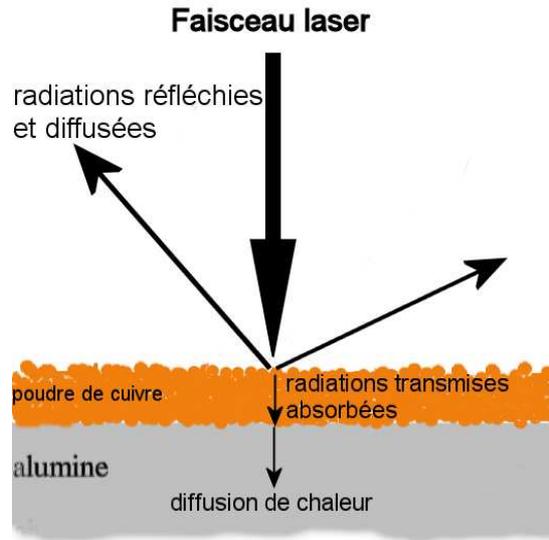


FIG. 66 Représentation des énergies réfléchies, diffusées, transmises et absorbées par la poudre de cuivre

A partir de ces observations, une valeur $\beta_{exp} = 0,147 \text{ J.mm}^{-2}.\text{mg}^{-1}$ est estimée en prenant la valeur moyenne des valeurs limites entre non-fusion du cuivre et sa fusion soit 0,125 et 0,169.

En vertu de la relation (90) l'absorptivité $A_{Cu}^{1,07\mu m}$ de la poudre de cuivre à une longueur d'onde de $1,07 \mu m$ est alors :

$$A_{Cu}^{1,07\mu m} = \frac{\beta}{\beta_{exp}} = \frac{0,00085}{0,147} = 0,6 \% \quad (91)$$

Cette valeur est en très bon accord avec celles de la littérature [106–108].

3.1.3 Influence des facteurs vitesse, puissance et diamètre du faisceau à densité d'énergie fixée

La piste la plus satisfaisante a été élaborée à partir des résultats du plan d'expériences, avec les paramètres suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} P = 60 \text{ W} \\ v = 20 \text{ mm.s}^{-1} \\ \phi = 1 \text{ mm} \\ T_p = 400 \text{ }^\circ\text{C} \\ m = 411 \text{ mg de poudre 1 (la plus fine, } 16 \mu\text{m)} \end{array} \right.$$

La valeur de Γ associée à cette expérience est $\Gamma_{ref} = \frac{60}{20 \times 1 \times 411} = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ J.mm}^{-2}.\text{g}^{-1}$.

La question posée est de savoir si des pistes obtenues avec des paramètres Γ identiques ont les mêmes caractéristiques. Les facteurs des diverses expériences correspondantes sont regroupés au Tab. 18. Le diamètre du faisceau laser a été fixé à 1 mm ainsi que la température de préchauffage à $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les pistes obtenues à partir de ces différents paramètres ont des apparences similaires, en homogénéité, épaisseur et largeur. En revanche, il existe une influence sur la morphologie des interfaces cuivre-alumine illustrée par les clichés de la Fig. 67.

Numéro d'essai	m (mg)	P (W)	v (mm.s ⁻¹)
1	154	80	71,2
2	154	60	53,4
3	154	40	35,6
4	154	20	17,8
5	172	18	14,3
6	172	16	12,7
7	172	14	11,2
8	172	12	9,56
9	184	10	7,4
10	184	8	6,0

TAB. 18 Paramètres des expériences à Γ fixe ($7,30 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$)

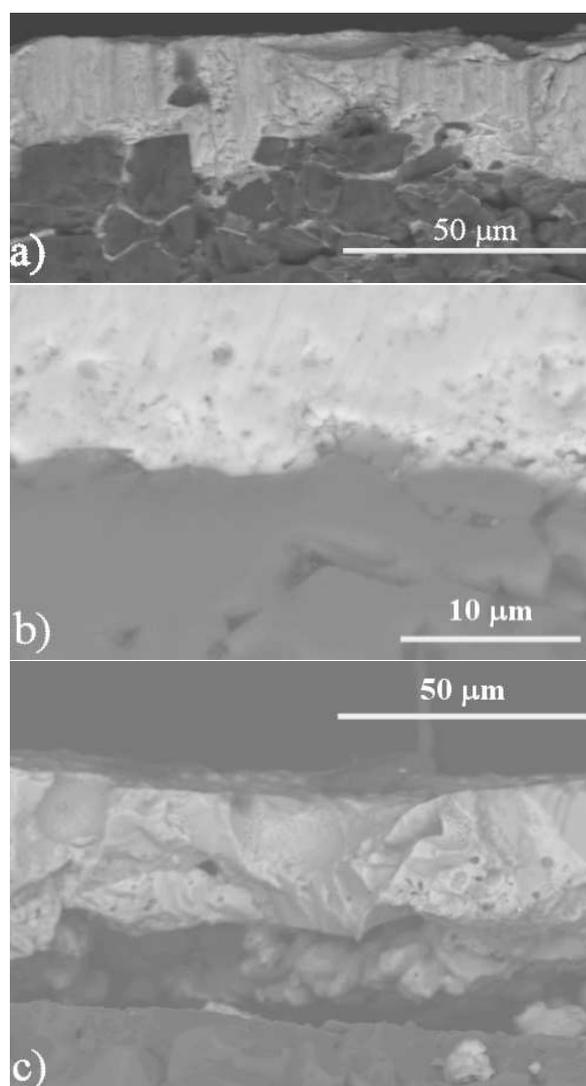


FIG. 67 Pistes obtenues à Γ constant ($7,30 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$), a) Forte puissance, grande vitesse (essai 2 du Tab. 18), b) Faible puissance et vitesse (essai 9 du Tab. 18), c) Puissance et vitesse les plus faibles (essai 10 du Tab. 18)

Dans le cas de fortes puissances et grandes vitesses (cf la coupe présentée Fig. 67a), l'interface est tourmentée avec des pénétrations du cuivre dans le substrat. La piste a une épaisseur homogène d'environ $25 \mu\text{m}$ et semble très dense.

Aux plus faibles puissances et vitesses de balayage, la piste demeure très homogène et dense (Fig. 67b) mais l'interface devient plus régulière, jusqu'à l'utilisation des valeurs des facteurs les plus faibles pour lesquelles le dépôt de cuivre est décollé du substrat (Fig. 67c). On en déduit que le paramètre Γ (densité d'énergie par unité de masse de cuivre recue au centre de la piste) ne détermine pas le comportement du système à l'interface. En d'autres termes, la diminution de puissance du laser ne peut pas être compensée par une diminution de sa vitesse de balayage dans les mêmes proportions. L'explication la plus vraisemblable est que les pertes énergétiques par rayonnement et diffusion en particulier à l'intérieur du substrat d'alumine augmentent sensiblement (en valeur relative) lorsque le faisceau demeure plus longtemps sur un point donné avec une puissance faible : la chaleur fournie « a le temps » de s'évacuer plus facilement que lorsqu'une grande quantité est fournie pendant des durées courtes. On vérifie à nouveau que le découplage de la densité d'énergie reçue par le substrat en trois termes indépendants, puissance, vitesse et taille du faisceau constitue la seule approche expérimentale cohérente.

3.2 Fusion du substrat d'alumine

A partir des mêmes considérations énergétiques, on peut se demander si la fusion du substrat d'alumine sous la couche de cuivre est possible. Pour cela, plusieurs hypothèses simplificatrices sont nécessaires. On suppose que :

- l'énergie laser est uniquement absorbée par la couche de cuivre qui chauffe le substrat par conduction thermique ;
- la résistance thermique de contact entre le cuivre et le substrat est nulle (ce qui est plausible lorsque le cuivre est sous forme liquide) ;

Ces hypothèses considèrent donc la couche de cuivre chauffée comme l'unique source de chaleur du substrat d'alumine.

3.2.1 Zone Thermiquement Affectée de l'alumine

Dans le cas où la vitesse de balayage du faisceau laser est de $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, que son rayon est de $0,5 \text{ mm}$ et avec une diffusivité thermique κ de $1,03 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'alumine (à 25°C), la zone thermiquement affectée (ZTA), donnée par la relation (5), s'exprime en fonction de la vitesse de balayage par :

$$ZTA = 2 \sqrt{\kappa \frac{2\omega_0}{v}} = 6,42 \text{ mm} \quad (92)$$

La définition de la ZTA entraîne que la température de surface T_0 de l'alumine est reliée à la température à la distance z dans le substrat par :

$$T = T_0 e^{-\frac{z}{ZTA}} \quad (93)$$

Si l'on considère que le substrat fond sur une épaisseur de $100 \mu\text{m}$ (soit $T=2050^\circ\text{C}$ à $z=100 \mu\text{m}$ (front de fusion)), la température de surface T_0 doit atteindre 2082°C en vertu de la relation (93).

3.2.2 Energie apportée par le cuivre au substrat

A partir des hypothèses précédemment citées, la chaleur permettant d'élever la température de la surface du substrat d'alumine à 2082°C doit être fournie par conduction thermique dans la couche de cuivre. Il faut donc déterminer les paramètres qui permettent d'élever la couche de cuivre à cette température. On calcule donc pour $\Delta T=2062^\circ\text{C}$ (sans préchauffage et avec cette fois, une capacité calorifique du cuivre estimée à $450 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ sur le domaine 20-2050°C) :

$$\beta = 0,00145 \text{ J.mm}^{-2}.\text{mg}^{-1}; \quad (94)$$

En tenant compte maintenant du facteur d'absorption du cuivre déterminé antérieurement :

$$\beta_{exp} = \frac{\beta}{A_{Cu}^{1,07\mu\text{m}}} = 0,2417 \quad (95)$$

Il faut donc déterminer des valeurs expérimentales qui satisfont :

$$\Gamma = \frac{P}{\phi v m} = 0,23 \quad (96)$$

En conservant les valeurs précédentes, c'est-à-dire $\phi = 1 \text{ mm}$, $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ et $m = 300 \text{ mg}$, on détermine une valeur de la puissance seuil de 72,3 W. Les résultats de calculs similaires obtenus pour des profondeurs de bain fondu différentes sont présentées Tab. 19. Ce modèle, quoique très simple, donne des ordres de grandeur valables par rapport aux expérimentations. Il montre que la fusion de l'alumine et du cuivre sont possibles dans la gamme de puissance du laser. Il faut préciser que ces valeurs correspondent aux puissances qui permettent d'atteindre la température de fusion de l'alumine à une profondeur donnée. Ces valeurs ne permettent pas de déterminer si la fusion de toute la zone considérée de l'alumine est possible. En effet, la chaleur latente de fusion de l'alumine n'a pas été prise en compte, car il est difficile d'estimer la masse d'alumine affectée par le chauffage.

Profondeur du bain fondu en μm	Puissance nécessaire (W)
0 (surface)	71,4
100	72,3
400	75,2

TAB. 19 Puissance laser nécessaire pour fondre l'alumine sous une couche de cuivre (300 mg répartie sur 491 mm^2) en fonction de la profondeur du bain fondu

Chapitre 4

Oxydation et mouillage du cuivre sur les substrats d'alumine

Le mouillage du prédépôt de cuivre fondu sur le substrat constitue un paramètre déterminant dans le procédé. On sait, à priori [87] (cf chapitres précédents), que le cuivre ne mouille pas l'alumine, mais que les oxydes de cuivre fondus le font [88]. Sachant qu'une oxydation superficielle des grains de poudre accompagne le procédé, on a affaire ici à un système plus complexe que le seul vis-à-vis du cuivre métallique avec l'alumine. Il s'agit dans ce chapitre de glaner des informations sur le système cuivre/oxydes de cuivre/alumine, en termes de mouillabilité, étudiée par la méthode dite de *la goutte sessile* (cf Partie II). Dans un premier temps, il convient de connaître le comportement des poudres utilisées portées à haute température.

4.1 Comportement des poudres de cuivre chauffées dans l'air

L'oxydation du cuivre dans l'air est bien connue et depuis longtemps (voir partie II chapitre 4). Il convient ici d'examiner la prise de masse de poudres servant à réaliser les dépôts, en identifiant les oxydes et en déterminant leurs proportions si possible. L'utilisation d'une thermobalance n'a pas été retenue car il était souhaitable de préparer des échantillons en quantité suffisante pour des avancements variables permettant les dosages des composants. Pour cela, une masse de poudre de cuivre d'environ 1 g est déposée dans un creuset d'alumine placé au milieu d'un four. La température du four s'élève à 9 K/min jusqu'à un palier maintenu 15 min avant de laisser refroidir le tout jusqu'à température ambiante. La masse mesurée après traitement permet de calculer la prise de masse en oxygène. Chaque poudre oxydée est ensuite analysée par DRX pour déterminer les oxydes en présence.

Les prises de masse des deux poudres de granulométries les plus différentes, en fonction de la température de palier, sont présentées à la Fig. 68. En ce qui concerne la poudre fine (1), la courbe montre que la prise de masse commence dès 200°C environ et augmente avec la température de palier jusqu'à 600°C puis demeure stable jusque vers 1000°C. Entre 1000° et 1050°C on observe une baisse brutale de la prise de masse. Cela correspond au fait que l'oxyde CuO se décompose en Cu₂O à partir de 1026 ° C [109]. La prise de masse maximum se trouve aux environs de 25 %, alors que dans le cas de la poudre de 100 μm

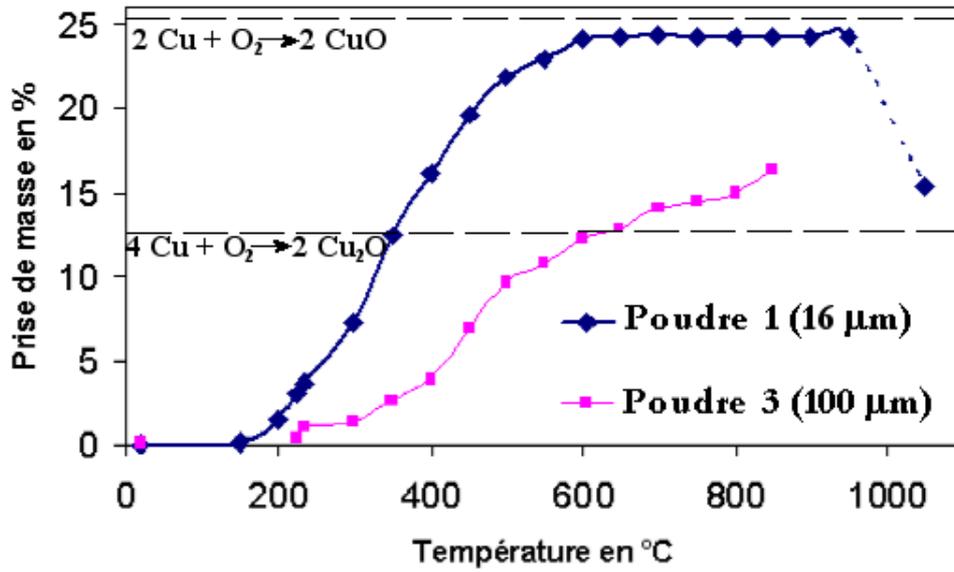


FIG. 68 Prise de masse des poudres de cuivre en fonction de la température de palier du traitement thermique

(3), elle demeure incomplète dans les conditions expérimentales retenues, et elle atteint à peine 16 %. Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs de prise de masse maximale théorique selon que l'oxydation forme l'hémioxyde Cu_2O selon :



qui s'accompagne d'une prise de masse de 12,6 %, ou bien le monoxyde CuO par :



qui conduit à un gain de masse de 25,2 %.

Les analyses DRX de la poudre fine, présentées à la Fig. 69 montrent qu'entre 150 et 600 °C, il se forme simultanément les deux oxydes. Dans l'intervalle 650-1000 °C, CuO est détecté seul.

En ce qui concerne la poudre de 100 μm , les clichés de DRX de la Fig. 70 illustrent la prédominance de Cu_2O même à haute température.

Les tableaux 20 et 21 fournissent des résultats de l'exploitation semi quantitative de ces clichés par le logiciel de traitement de spectres présenté précédemment (partie II, chapitre 1). A partir des concentrations relatives ainsi calculées, il est possible de retrouver, la prise de masse relative $\frac{\Delta m}{m_0}$ correspondante grâce à l'équation (99) :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{M_{\text{O}} (\% \text{Cu}_2\text{O} + \% \text{CuO})}{M_{\text{Cu}} (\% \text{Cu} + 2 \% \text{Cu}_2\text{O} + \% \text{CuO})} \quad (99)$$

où les pourcentages représentent des pourcentages molaires des différentes solides. Les prises de masse relatives déterminées expérimentalement par pesée et celles calculées sur la base de l'exploitation des clichés de diffraction X sont rapportés Tab. 20 et Tab. 21.

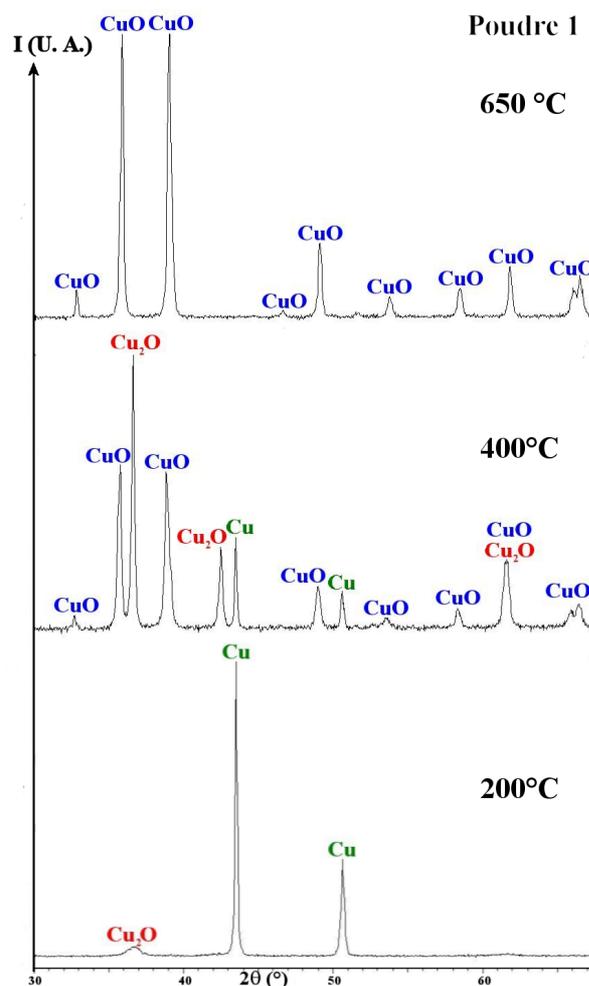


FIG. 69 Diffractogrammes de la poudre fine en fonction de la température

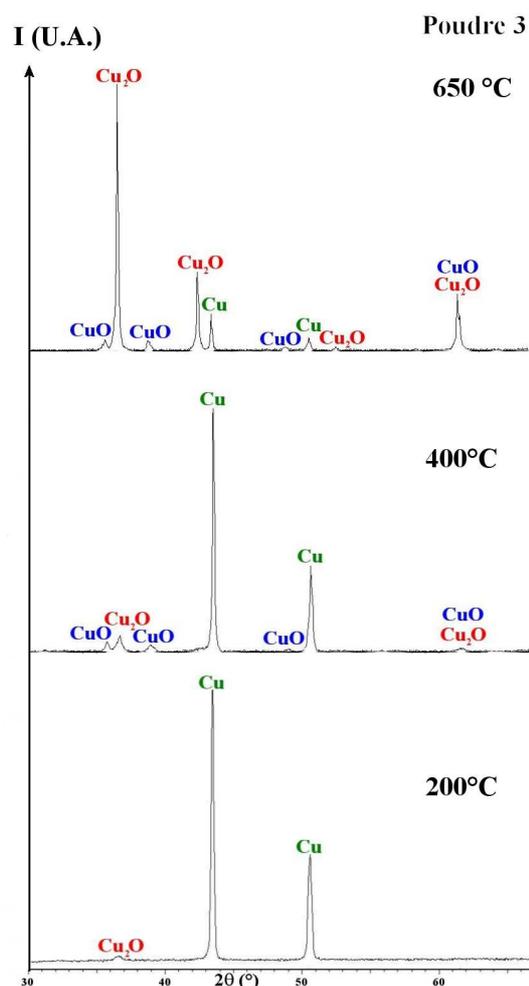


FIG. 70 Diffractogrammes de la poudre grossière en fonction de la température

Leur bonne adéquation valide la méthode semi-analytique de dosage du cuivre et de ses oxydes.

On constate (Tab. 20) que la poudre fine s'oxyde très vite, puisqu'il ne reste plus de métal au-dessus de 500°C. La poudre la plus grossière (Tab. 21) réagit logiquement plus lentement, et il faut des températures supérieures à 850°C pour voir disparaître complètement le métal.

A partir des clichés DRX					
T° palier	%Cu	%Cu ₂ O	%CuO	$\Delta m/m_0$ calculé %	$\Delta m/m_0$ mesuré %
150	100	0	0	0	0,1
200	91	9	0	2	1,5
300	42	28	30	11	7,2
350	25	28	47	15	12,5
400	13	37	50	16	16,1
450	8	30	62	18	19,6
500	3	9	88	23	21,9
550	0	6	94	24	23,0
600	0	4	96	24	24,1
650	0	0	100	25	24,2
700	0	0	100	25	24,4
750	0	0	100	25	24,3
800	0	0	100	25	24,3
850	0	0	100	25	24,3
900	0	0	100	25	24,2
950	0	0	100	25	24,3
1000	0	0	100	25	23,3
1050	0	100	0	13	15,4

TAB. 20 Comparaison de la prise de masse de la poudre 1 de 15 μm mesurée et de celle calculée à partir de l'analyse semi-quantitative des diffractogrammes X

A partir des clichés DRX					
T° palier	%Cu	%Cu ₂ O	%CuO	$\Delta m/m_0$ calculé %	$\Delta m/m_0$ mesuré %
350	89	3	8	3	1,1
400	80	6	14	5	1,4
450	72	11	17	6	2,6
500	51	24	25	10	3,9
550	24	52	24	13	6,9
600	17	63	20	13	9,6
650	11	76	13	13	10,8
700	4	66	30	15	12,3
750	4	66	30	15	12,9
800	4	67	29	14	14,1
850	3	65	32	15	14,5
950	0	39	61	18	16,3
1000	0	60	40	16	15,1

TAB. 21 Comparaison de la prise de masse de la poudre 3 de 100 μm mesurée et de celle calculée à partir de l'analyse semi-quantitative des diffractogrammes X

La méthode de dosage ne permet pas une analyse fine des évolutions des teneurs relatives des différents constituants, mais la transcription des données sous forme de graphes (Fig. 71) avec des bornes d'incertitude évaluées arbitrairement à $\pm 5\%$ donne des tendances significatives :

- cuprite et ténorite se forment à peu près simultanément à des températures voisines de 200°C ;
- lorsque la teneur en cuivre devient faible, la ténorite se forme à partir de la cuprite car les courbes ont alors des pentes opposées ;
- on assiste à la réduction de la ténorite en cuprite entre 1000 et 1050°C ;
- la poudre fine (et a fortiori la poudre grossière) ne présentent aucun caractère pyrophorique, et les réactions demandent toujours plusieurs dizaines de minutes pour être complètes, à l'exception, peut-être, de la poudre fine au-dessus de 650°C .

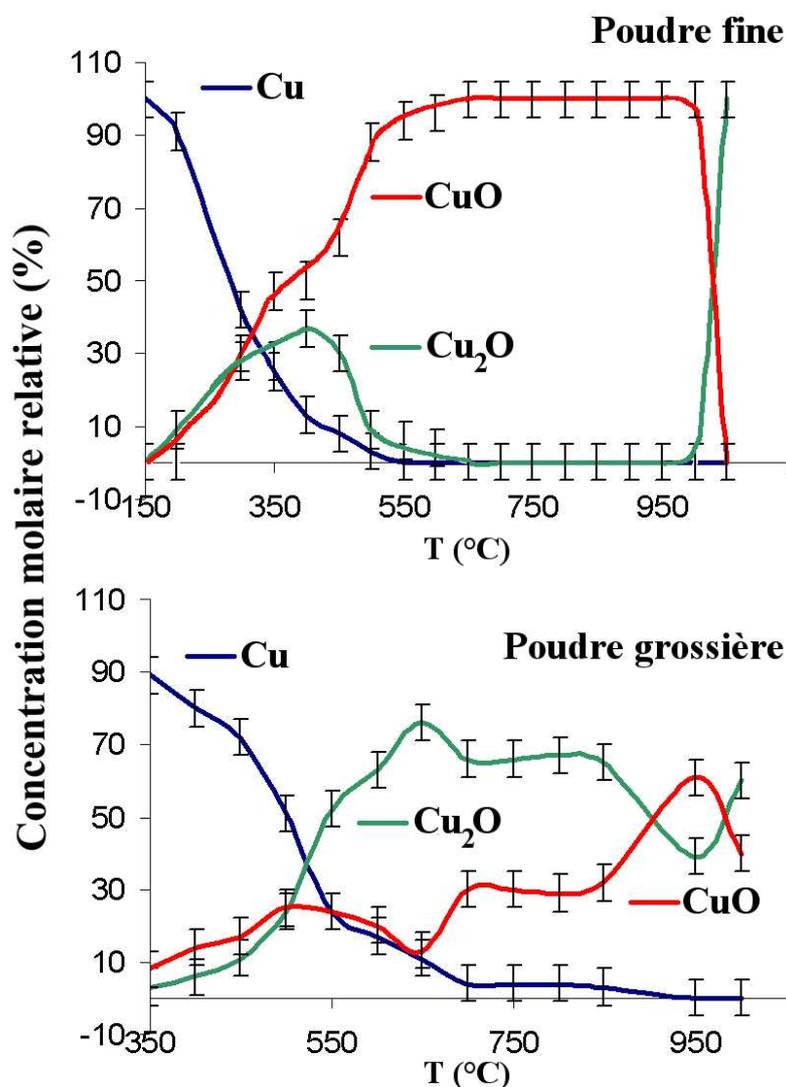


FIG. 71 Concentrations relatives du cuivre et de ses oxydes en fonction de la température pour les deux poudres, calculées à partir des diffractogrammes

4.2 Mouillage des poudres de cuivre oxydé

4.2.1 Protocole

Les substrats d'alumine se présentent sous forme de pastilles de diamètre 25 mm et de 2 mm de hauteur. Ils sont polis manuellement au papier SiC 4000 pour atteindre une rugosité moyenne de $Ra = 1,14 \pm 0,02 \mu\text{m}$ pour l'étude de la poudre fine et $Ra = 1,29 \pm 0,04 \mu\text{m}$ pour la poudre grossière (rugosimètre Hommel Tester T500). Les pastilles d'alumine sont ensuite dégraissées à l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 5 min puis séchées et installées dans le four.

Après le traitement thermique, présenté ci-après, les poudres de cuivre sont compactées à l'aide d'une presse simple effet sous 50 MPa dans un moule de 5 mm de diamètre. La masse de poudre de cuivre est de 380 mg afin que le plot cylindrique obtenu ait une hauteur du même ordre que son diamètre. En effet, il a été montré que dans le cas de plots trop hauts, la gravité n'est plus négligeable devant les tensions superficielles [110].

Le plot de cuivre oxydé est ensuite déposé sur le substrat d'alumine. Le four, placé sous vide (10^{-2} Pa,) est rempli d'argon à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique pour éviter un éventuel dégazage et limiter les fuites. La montée en température du four est décrite Fig. 72. Le palier final dépend du degré d'oxydation de la poudre utilisée, car son point de fusion peut varier de 1065°C (eutectique Cu-O) à 1223°C (point de fusion de Cu_2O), selon le diagramme de phases de la Fig. 15. Une expérience préalable est menée pour déterminer la température de fusion du plot utilisé.

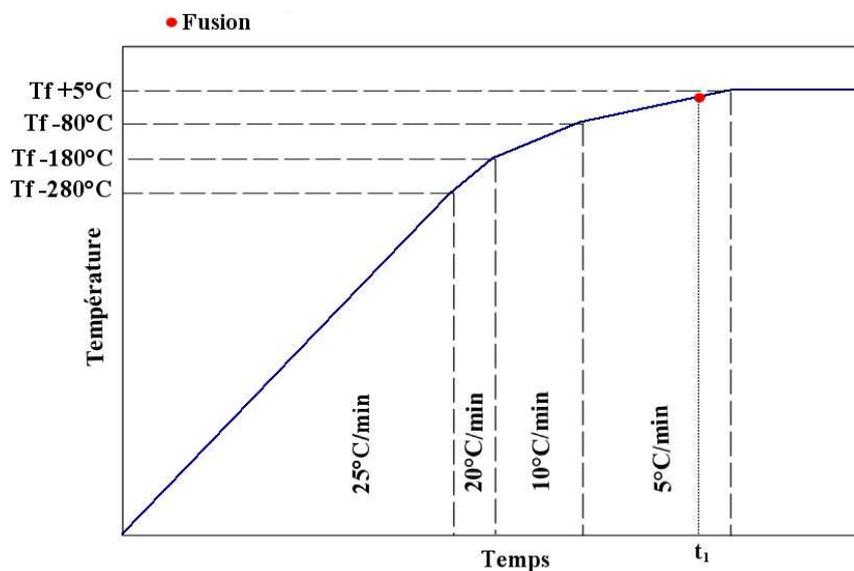


FIG. 72 Montée en température en fonction de la température de fusion du plot

Plusieurs acquisitions et mesures de l'angle de contact sont effectuées à partir de la fusion totale du plot, jusqu'à une température supérieure d'environ 5°C à la température de fusion, puis pendant le palier de 15 minutes jusqu'à la stabilisation de la valeur de l'angle de contact. Une fois l'expérimentation terminée et le four refroidi, quelles que soient sa composition et la température d'étude, la bille de cuivre/oxydes de cuivre demeure très bien fixée à l'alumine et il est nécessaire de procéder à un tronçonnage pour la séparer du substrat. Les coupes de pièces obtenues aux différentes conditions sont ensuite analysées par diffraction X.

4.2.2 Mesures des angles de contact

Des expériences de mouillabilité ont été d'abord menées sur les poudres de cuivre non oxydé. Les angles de contact mesurés ont été de 97° dans le cas de la poudre fine et de 111° pour la poudre grossière. Ces angles de contact diffèrent d'une façon importante de la valeur du cuivre pur sur l'alumine mesuré à 147° lors de l'étalonnage du four (cf partie II). Cette différence importante peut s'expliquer par le fait que cette mesure a été faite sur un plot de cuivre massif, donc moins sujet à l'oxydation superficielle que les poudres. Il est d'ailleurs significatif que la poudre la plus fine, qui possède la plus grande surface spécifique et donc la plus grande quantité d'oxyde (ou d'hydroxydes, ou d'autres composés hydrocarbonés) en surface, soit aussi celle qui possède l'angle de contact le plus faible. Ces impuretés de surface, probablement amorphes et en faible quantité n'ont évidemment pas été détectées par les méthodes d'analyses utilisées.

Pour les poudres faiblement oxydées ($\frac{\Delta m}{m_0} < 2\%$ environ), la Fig. 73 montre qu'une phase liquide apparaît pour des températures inférieures à la température de fusion du cuivre (1083°C). Il s'agit vraisemblablement de la phase eutectique qui se forme à partir de 1065°C selon le diagramme de phases de la Fig. 15. Dans le cas des poudres plus oxydées ($\frac{\Delta m}{m_0} > 3\%$ environ) une phase liquide (le liquide L_1 s'étale à 1140°C autour d'un plot encore solide d'oxyde de cuivre (Cu_2O , seul oxyde solide à ces températures, fondant à une température supérieure à 1200°C et CuO fondant en se décomposant en présence d'une phase liquide au-dessus de 1091°C).

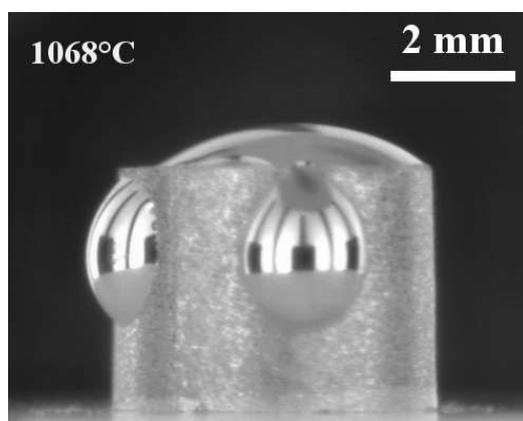


FIG. 73 Apparition de la phase eutectique Cu-O ($\Delta m/m_0 = 1,5\%$ sur la poudre fine)

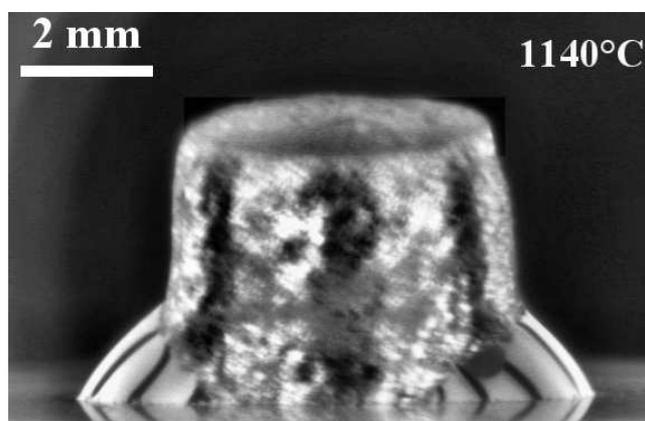


FIG. 74 Apparition de la phase eutectique avec les oxydes demeurés solides sur la poudre fine ($\Delta m/m_0 = 7,2\%$)

Les angles de contact mesurés en fonction du taux d'oxydation des poudres de cuivre sont présentés aux Fig. 75 et Fig. 76. A chaque point est associée la température de fusion observée du plot.

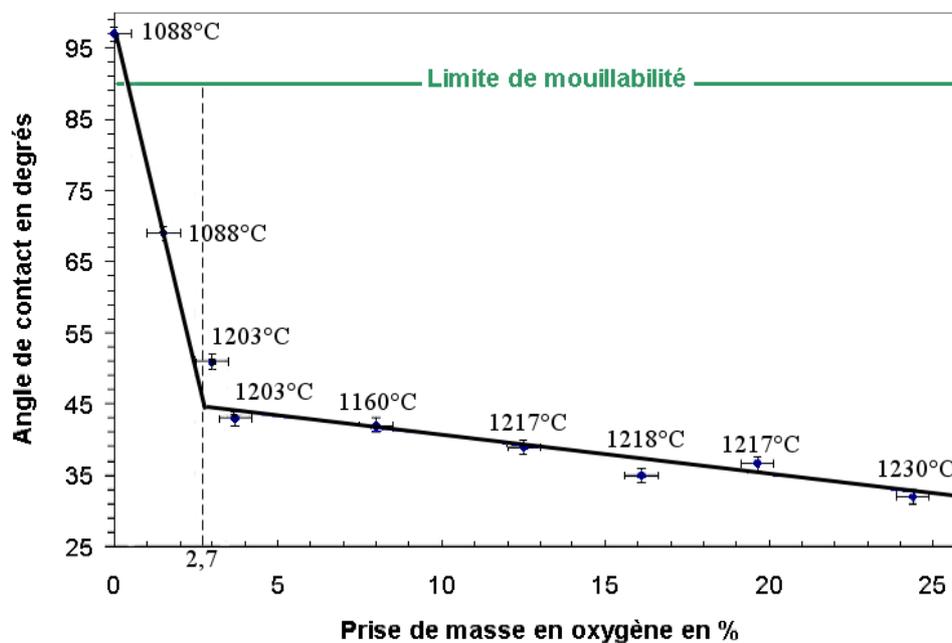


FIG. 75 Angle de contact pour la poudre de cuivre fine oxydée sur alumine en fonction de sa prise de masse en oxygène

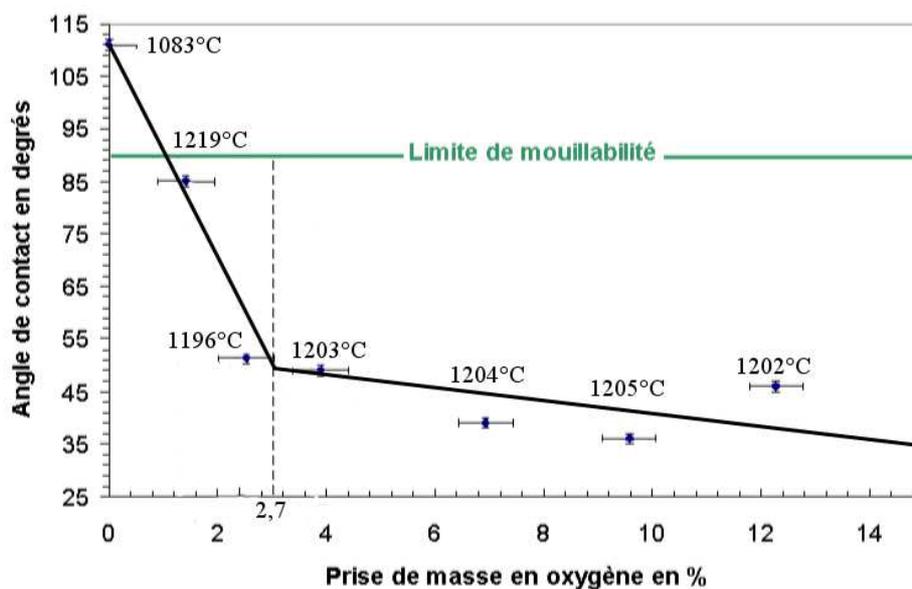


FIG. 76 Angle de contact pour la poudre de cuivre grossière sur alumine en fonction de sa prise de masse en oxygène

L'angle de contact décroît initialement très vite et linéairement avec l'augmentation de la teneur en oxyde pour chacune des deux poudres. A partir d'une teneur pondérale en oxygène voisine de 2,7 % (pour un angle de contact proche de 45-50°), la décroissance est à nouveau sensiblement linéaire, mais avec une pente beaucoup plus faible. Un tel comportement a déjà été observé dans la littérature [111] et présenté Fig. 77, mais pour des conditions expérimentales différentes puisque ces auteurs mélangeaient du cuivre pur avec des oxydes de cuivre.

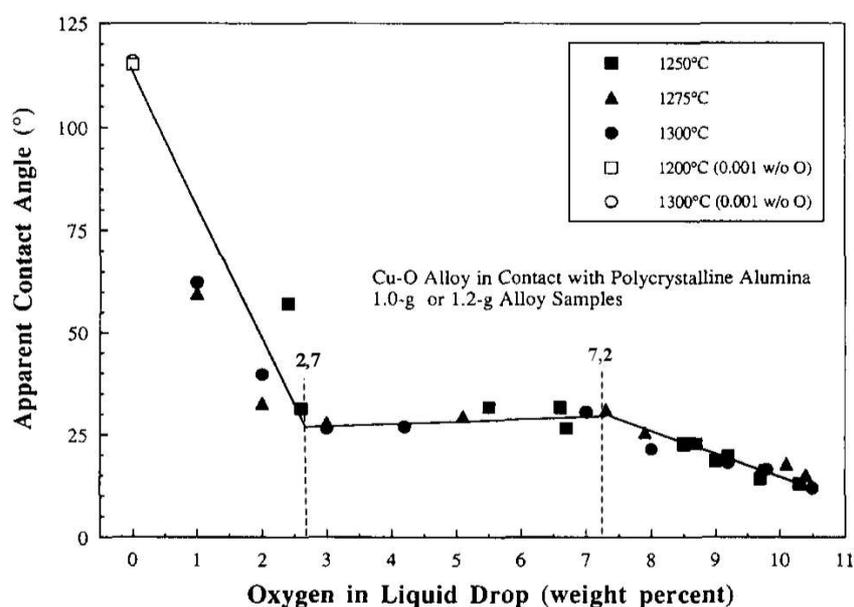


FIG. 77 Angle de contact de mélanges de cuivre et d'oxyde de cuivre en fonction de la masse d'oxygène des mélanges selon [111]

Le procédé choisi pour la mesure de l'angle de contact impliquant une température de 5°C supérieure à celle de la fusion du plot, le système cuivre/oxyde de cuivre se situe donc immédiatement au-dessus du liquidus du diagramme de phases de la Fig. 15 et l'oxyde Cu_2O s'est dissout dans la phase liquide ainsi qu'éventuellement l'oxyde CuO . Tant que la teneur globale en oxygène de cette phase demeure inférieure à 2,7 %, on est en présence du liquide L_1 (si l'on se rapporte au diagramme de phases de la Fig. 15) puis, aux teneurs supérieures il y a un mélange de liquides, L_1 et L_2 , ce dernier ayant une composition proche de Cu_2O . Plus le pourcentage massique d'oxygène s'accroît (au-dessus de 2,7 %), plus la phase L_2 est présente au détriment de la phase L_1 . Elle demeure seule pour les teneurs massiques en oxygène supérieures à 12,5 %.

Ainsi, on observe au niveau du point triple (liquide/gaz/alumine), où se mesure l'angle de contact, deux cas bien distincts : le premier pour de faibles concentrations en oxygène (< environ 3 %) correspondant à un système liquide L_1 /gaz/alumine, très sensible à la teneur en oxygène de la phase L_1 , et d'autant plus mouillant qu'il y a davantage d'oxygène. Le second, pour les plus fortes concentrations en oxygène (>3 %) est associé à un ensemble plus complexe L_1+L_2 /gaz/alumine, la composition de L_1 demeurant fixe, celle de L_2 aussi, mais avec une proportion de L_2 croissant avec la teneur globale en oxygène. L'évolution

lente et négative de l'angle de contact pourrait, dès lors, s'interpréter comme résultant du meilleur mouillage de l'alumine par la phase L_2 que par la phase L_1 . L'angle de mouillage par la phase L_1 riche en oxygène (2,7 %) étant d'environ 45-50° et celui par la phase L_2 étant de l'ordre de 35°. Ceci justifierait le fait que le mouillage soit d'autant meilleur qu'il y a plus de phase L_2 . On peut noter enfin que la viscosité de la phase liquide n'est pas un paramètre influent puisque les températures d'essais sont toujours de 5°C supérieures à celle de fusion de la phase solide quelle qu'elle soit, et donc que la viscosité du liquide reste sensiblement constante.

4.2.3 Détermination des phases présentes à l'interface

Après les essais de mouillabilité, les substrats sont découpés au niveau de l'interface alumine-oxyde de cuivre puis analysés par DRX comme le schématise la figure 78.

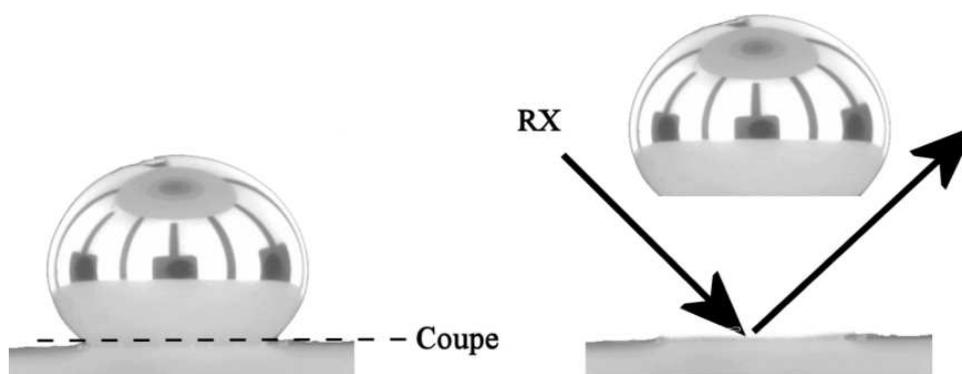


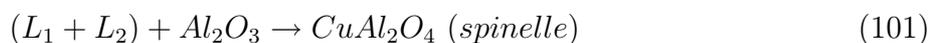
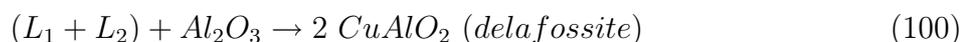
FIG. 78 Découpage de la goutte solidifiée pour l'analyse DRX au niveau de l'interface (représentation schématique dans le cas d'un système non mouillant)

Tous les échantillons ont été analysés et les résultats montrent un comportement différent à l'interface selon la granulométrie de la poudre initiale utilisée.

Pour une même poudre, les clichés de DRX sont qualitativement les mêmes quelle que soit la prise de masse initiale en oxygène. Des diffractogrammes X représentatifs des deux poudres utilisées sont présentés Fig. 79 et Fig. 80.

Une étude comparative semi quantitative n'est pas possible entre deux échantillons car le tronçonnage n'étant pas effectué rigoureusement au même endroit, la zone de l'interface analysée n'est jamais la même d'un échantillon à l'autre.

Les deux diffractogrammes présentés correspondent aux expériences de mouillabilité menées avec les poudres 1 et 3 préoxydées avec un palier à 700°C. Ces résultats prouvent l'existence d'une réaction chimique entre le plot de cuivre oxydé liquide et le substrat d'alumine. Deux produits sont identifiés, résultant de réactions en phase liquide, de type (100) et (101) :



L_1 et L_2 identifiant les phases liquides des oxydées rapportées au diagramme de phases de la Fig. 15.

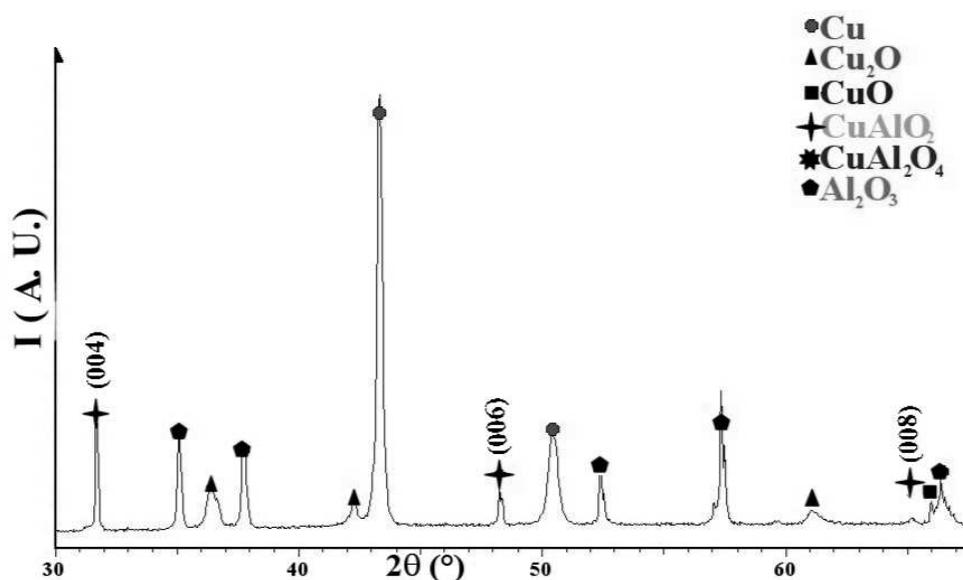


FIG. 79 Diffractogramme représentatif de l'interface lorsque la poudre fine (1) est utilisée

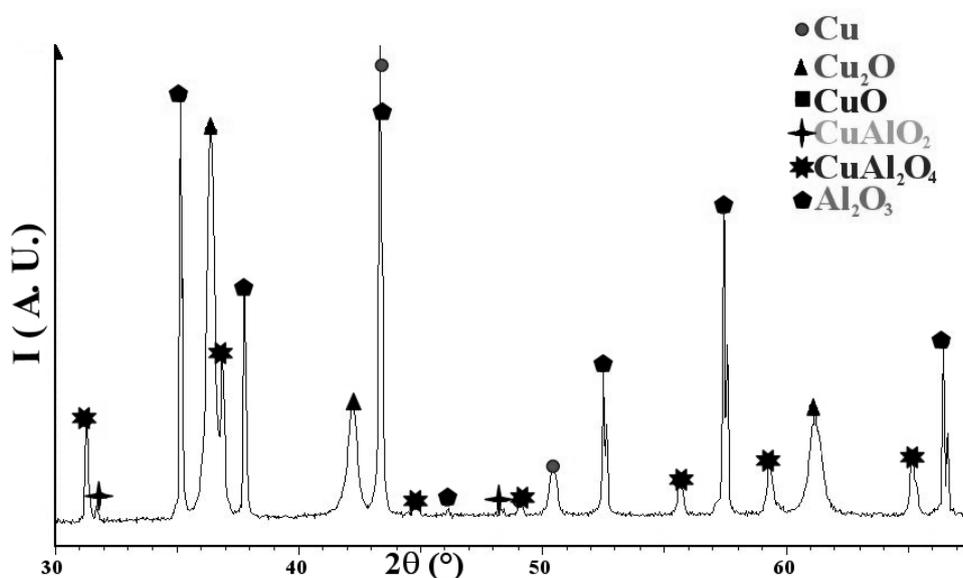


FIG. 80 Diffractogramme représentatif de l'interface lorsque la poudre grossière (3) est utilisée

Dans le cas de la poudre fine, on détecte à l'interface l'alumine du substrat, de l'oxyde Cu_2O (avec peut-être une trace de CuO), la delafossite CuAlO_2 et du cuivre. Avec la poudre grossière, les mêmes phases se retrouvent mais CuAlO_2 est pratiquement absent, remplacé par le spinelle CuAl_2O_4 .

Il est très intéressant de trouver ici du métal, spécialement dans le cas de la poudre fine puisque l'échantillon composant le plot étudié ici ne contient initialement que l'oxyde CuO (se rapporter au Tab. 20, essai à 700°C). La réduction de cet oxyde en cuivre métallique implique nécessairement l'atmosphère du four. De fait, le graphite du résistor impose une très faible pression partielle d'oxygène et la présence de monoxyde de carbone issu de la

réaction des traces d'oxygène provenant de l'argon utilisé (cf partie II, chapitre 7), ainsi que des fuites et des désorption éventuelles, selon :



Le monoxyde ainsi formé réduit facilement le monoxyde de cuivre par



Le monoxyde de carbone CO se régénérant sur le résistor du four par la réaction de Boudouard :



Ainsi, au cours de la montée en température durant les essais de mouillabilité, une partie de l'oxyde de cuivre se réduit à l'état de métal, réaction d'autant plus facile que la poudre est plus fine, c'est-à-dire plus réactive.

Ainsi, la poudre fine (1) se retrouve-t-elle probablement moins oxydée que la poudre grossière (3) au moment de sa fusion. Le liquide L₁ ou L₁+L₂ (Cu/O) contenant moins d'oxygène forme préférentiellement CuAlO₂, alors qu'avec la poudre grossière où la réduction préalable a été moins intense, c'est CuAl₂O₄ qui apparaît.

Ces observations sont de nature à interpeller sur la validité des résultats présentés Fig. 75 et 76 qui représentent les angles de mouillage mesurés en fonction des teneurs en oxygène des poudres de cuivre. Il est en effet probable que la quantité d'oxygène présente dans la poudre au moment où est déterminé l'angle de contact est inférieure à celle introduite initialement dans le four.

4.3 Conclusions

Le but de cette étude était de préciser l'effet de l'oxydation de poudres de cuivre de différentes granulométries sur l'angle de contact entre le cuivre oxydé et l'alumine et de déterminer les réactions possibles à l'interface goutte-substrat selon le degré d'oxydation. En dépit des incertitudes expérimentales qui viennent d'être relevées, il apparaît clairement que lors du traitement laser dans l'air (atmosphère oxydante), il y a quasiment simultanément fusion et oxydation du cuivre, formant selon la teneur en oxygène le liquide L₁ (peu oxygéné) et le liquide L₂ dont la composition, variable, peut se rapprocher de Cu₂O. L'étude de mouillabilité a établi que cette phase liquide, même contenant très peu d'oxygène, est mouillante vis-à-vis de l'alumine, et forme facilement les oxydes mixtes CuAlO₂ et CuAl₂O₄ qui rendent le cuivre très adhérent au substrat par suite d'une liaison chimique.

Chapitre 5

Réalisation et caractérisation de pistes obtenues à partir de techniques multicouches

Les chapitres précédents ont montré qu'une faible oxydation du cuivre (de l'ordre de 1 % de prise de masse en oxygène) est suffisante, d'une part, pour abaisser considérablement l'angle de contact du cuivre sur l'alumine, et d'autre part, pour créer une interphase entre eux. L'idée de ce chapitre est d'essayer de modifier le système laser/air/cuivre/alumine en sorte de favoriser l'établissement d'une piste plus conductrice et/ou plus adhérente qu'obtenue jusqu'ici. Les directions de recherche sont les suivantes :

- travailler sous atmosphère neutre, soit en chambre, soit grâce au dispositif de gainage présenté à la Fig. 21 ;
- mélanger le cuivre à un autre métal susceptible d'améliorer sa mouillabilité pour éviter d'avoir recours à l'oxydation du cuivre pour obtenir le mouillage ;
- ajouter une surcouche de carbone pour favoriser l'absorption du rayonnement laser et créer une protection vis-à-vis de l'oxygène, le carbone pouvant s'oxyder préférentiellement au cuivre.

En ce qui concerne les conditions expérimentales, le diamètre du faisceau laser est maintenu à 1 mm et la vitesse de balayage est limitée entre 0,1 et 0,01 mm.s⁻¹ pour favoriser la formation d'une interphase entre le cuivre et l'alumine ; les expériences se sont déroulées avec ou sans préchauffage (400°C) des échantillons pour des puissances variant de 20 à 44 W par pas de 2 W (des puissances inférieures interdisant dans tous les cas l'adhésion de la piste sur le substrat des puissances trop fortes, au delà de 44 W, favorisant l'évaporation-éjection qui détériore la qualité de la piste et du substrat).

Il est important de noter que dans la majorité des cas, la valeur de la puissance du laser déterminée pour avoir une piste la plus satisfaisante possible en termes d'adhésion et de conductivité, est une valeur tout juste légèrement inférieure à la valeur de la puissance qui entraîne le phénomène d'éjection-évaporation.

Parmi les très nombreuses expériences effectuées, peu se sont avérées fructueuses, quelques unes seulement sont présentées ci-après.

5.1 Utilisation d'une gaine protectrice d'argon

L'utilisation de l'argon comme gaz protecteur n'a jamais permis d'obtenir une piste adhérente de cuivre, comme en témoigne la Fig. 81 ($P=42$ W, $v=0,01$ mm.s⁻¹, pas de préchauffage). Elle montre quelques gouttes restantes de cuivre non mouillantes et la zone thermiquement affectée de l'alumine a manifestement été fondue. Ces expériences confirment qu'aucune adhésion n'est possible sans apport d'oxygène extérieur (le fait d'utiliser de la poudre de cuivre préoxydée n'améliore pas l'état de la piste).

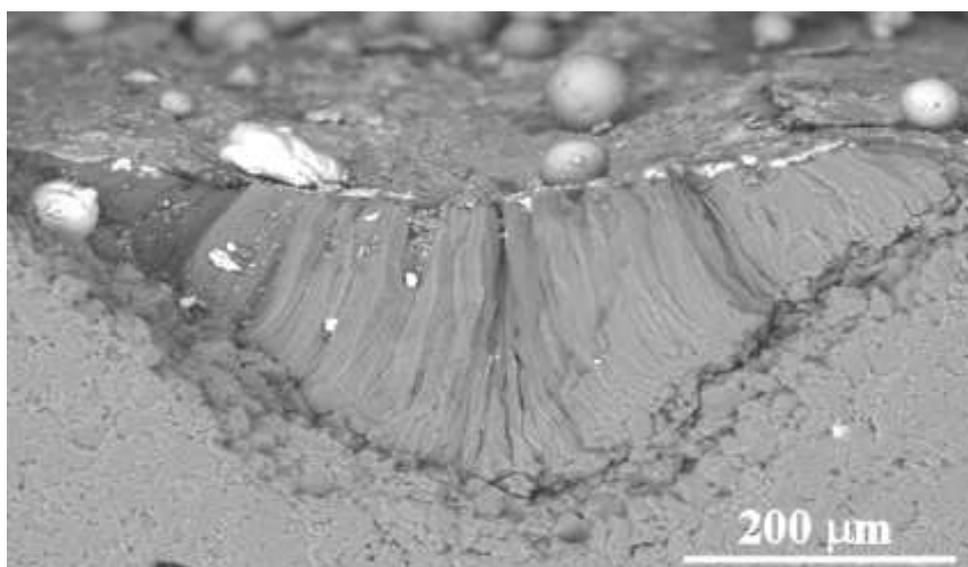


FIG. 81 Exemple de piste réalisée sous atmosphère d'argon

5.2 Ajout de Molybdène

La poudre de cuivre fine (1) a été mélangée à une poudre de molybdène (Neyco) à 10 et 30 % en masse (+5, -25 µm).

Le molybdène est réputé pour avoir des propriétés tensioactives, en particulier parce qu'il forme facilement l'oxyde de molybdène MoO₃, qui se vaporise à 1155°C à pression atmosphérique. On peut aussi penser qu'il est possible que le molybdène en s'oxydant et en se volatilisant limite l'oxydation de la poudre de cuivre tout en améliorant ses propriétés de mouillabilité.

Les pistes obtenues sont présentées en coupe, Fig. 82a (avec une analyse EDS Fig. 82b) et 83.

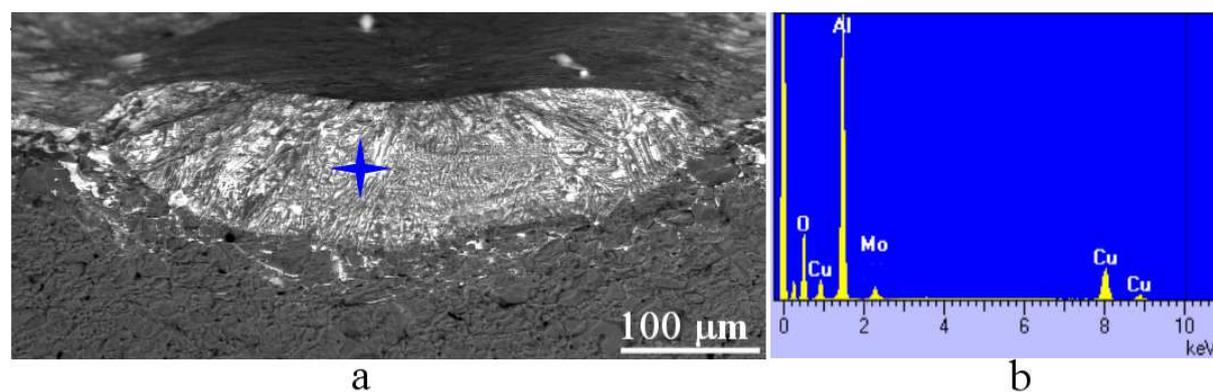


FIG. 82 Coupe d'une piste obtenue avec 10 % en masse de molybdène dans le cuivre (a) et point d'analyse EDS (croix) (b)

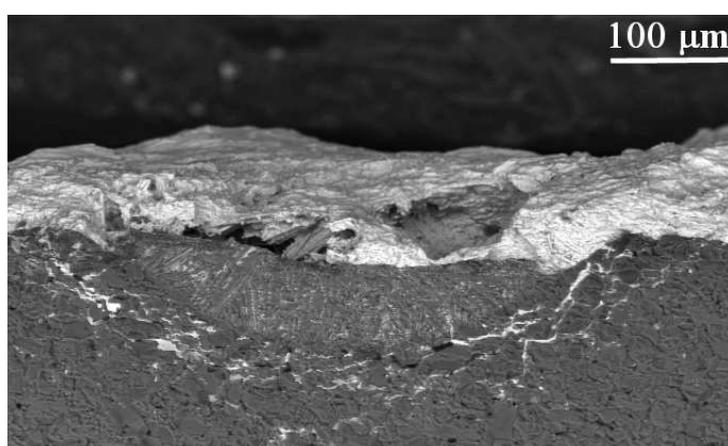


FIG. 83 Coupe d'une piste obtenue avec 30 % en masse de Mo dans la barbotine de cuivre (poudre fine)

Elles ont été élaborées avec une vitesse de $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$, une puissance laser de 40 W, une température de préchauffage de 400°C et à l'air. La piste (Fig. 82a) provient d'un prédépôt de poudre de cuivre avec 10 % en masse de poudre de molybdène.

La morphologie de la piste est plus étalée que celles généralement observées (elles ont généralement une forme de cratère). Des analyses EDS montrent la présence de traces de molybdène, probablement sous forme d'oxyde MoO_3 , en faible quantité, du cuivre (et/ou d'oxyde(s) de cuivre) et de l'alumine. Cette faible quantité de molybdène semble indiquer que la majeure partie s'est vaporisée lors du traitement laser, qui peut impliquer des températures supérieures à 1155°C . Dans les mêmes conditions mais avec 30 % de molybdène, la piste a une structure inhomogène et chaotique. Bien que l'adhésion soit satisfaisante lorsque le molybdène est utilisé comme ajout dans les conditions précédentes, les pistes obtenues ont des conductivités électriques médiocres ou nulles.

Des pores ont également été décelés dans le substrat d'alumine, en profondeur au-dessous de la piste (à environ $300 \mu\text{m}$). Une micrographie MEB correspondante (Fig. 84) montre la présence de particules sphériques de cuivre plus ou moins oxydées dans le pore et sur la paroi d'alumine. Il est possible que le molybdène piège l'oxygène au moment du passage du faisceau laser, empêchant les oxydes de cuivre de se former. Le cuivre fondu

ne mouillant pas l'alumine (elle aussi sans doute fondue mais solidifiée avant le cuivre) pourrait présenter un tel faciès. Quant à l'oxyde molybdène, sa vaporisation pourrait justifier la porosité observée.

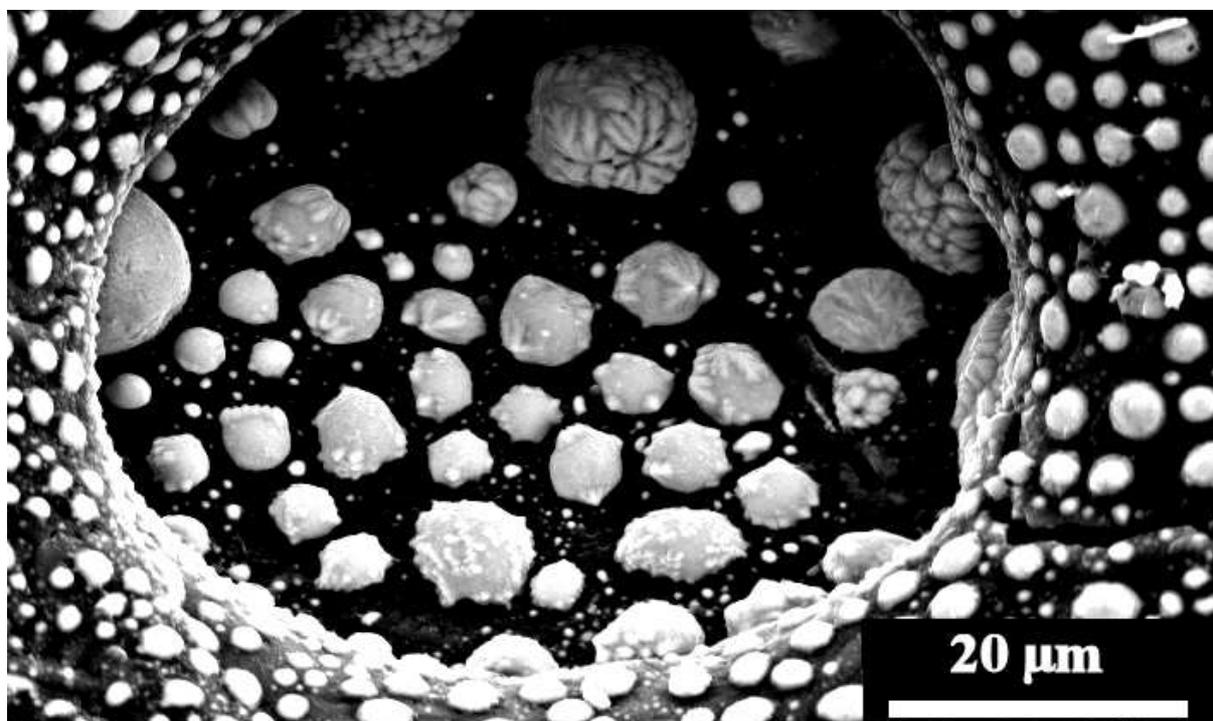


FIG. 84 Pore dans l'alumine remplie de gouttes solidifiées de cuivre-oxyde de cuivre

5.3 Ajout d'une surcouche de carbone

Une couche de carbone peut être déposée au-dessus de la barbotine pour améliorer localement l'absorption du dépôt à la longueur d'onde du laser (1072 nm). Une barbotine de carbone est déposée de la même manière que celle de cuivre après que cette dernière soit sèche (cf Fig. 85). Le carbone réagit également bien avec l'oxygène pour donner du monoxyde ou du dioxyde de carbone, ce qui peut, de même, limiter l'oxydation du dépôt de cuivre.

Parmi toutes les expériences incluant de telles couches de graphite, les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus en utilisant la poudre de cuivre grossière (3) de $100\ \mu\text{m}$ avec une surcouche de carbone ($2\text{-}12\ \mu\text{m}$). Les pistes les plus satisfaisantes sont obtenues avec une puissance laser comprise entre 38 et 42 W, une vitesse réduite à $0,01\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Le substrat n'est pas préchauffé et le traitement se déroule sous air.

L'adhésion est très bonne avec une continuité électrique parfaite malgré une conductivité électrique encore inférieure à celle du cuivre pur d'un facteur 10.

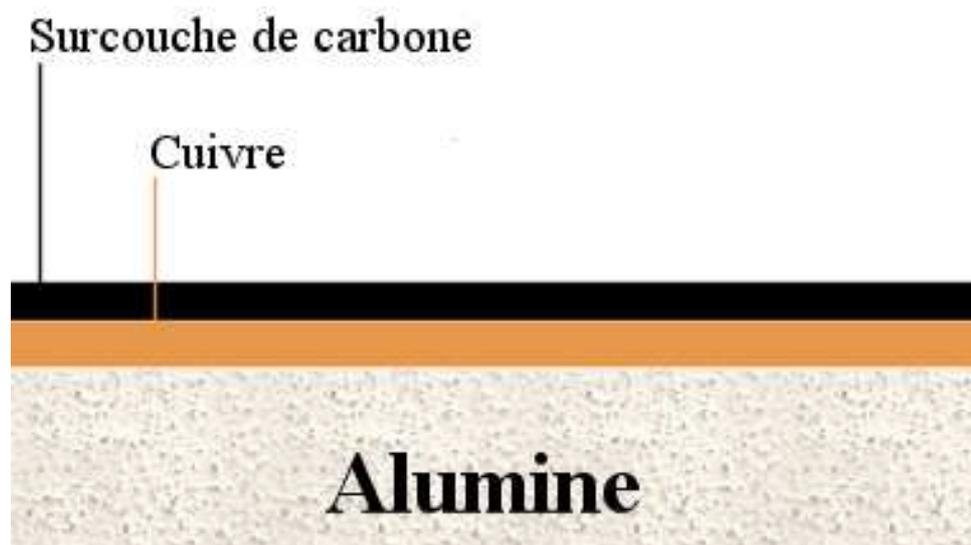


FIG. 85 Dépôt de cuivre et surcouche de carbone (tous deux d'épaisseur d'environ $100\ \mu\text{m}$)

5.4 Caractérisation des pistes obtenues par technique multicouche

5.4.1 Microanalyse

L'échantillon présenté Fig. 86 a été analysé à la microsonde de Castaing.

La micrographie de la Fig. 86a montre un creusement du substrat par le faisceau laser et son remplissage par un mélange cuivre/alumine observés sous les pistes obtenues précédemment (Fig. 60 par exemple). La largeur maximale de la zone creusée atteint seulement $400\ \mu\text{m}$ pour une largeur de faisceau de $1\ \text{mm}$: seule la partie la plus intense du faisceau a obtenu la fusion de l'alumine.

Le reste du substrat est peu perturbé même s'il semble y avoir une légère fragilisation locale (microfissuration). Les cartographies correspondant à l'aluminium, à l'oxygène et au cuivre sont présentées aux Fig. 86b, c et d respectivement. La cartographie du carbone n'est pas possible car l'échantillon a été recouvert de carbone pour l'observation. Elles révèlent que l'élément aluminium (Fig. 86 b) est présent en dehors du substrat puisqu'on le retrouve jusque dans les parties supérieures de la piste, mélangé au cuivre. Les cartographies révèlent également une disposition en couches concentriques des trois éléments dans la piste. Trois « vagues » dirigées vers le substrat sont visibles qui comportent des « aiguilles » visibles également sur la micrographie de la Fig. 86a.

Le profil de concentrations vertical du point A au point B de la Fig. 86, présenté Fig. 87 indique que ces aiguilles sont très probablement des aiguilles de CuAlO_2 , souvent observées dans la littérature [112]. En effet, les lignes verticales en pointillés correspondent à des concentrations atomiques relatives voisines de 25 % en cuivre et aluminium et de 50% en oxygène.

Cette microanalyse confirme qu'un mélange des espèces en présence, toutes sous forme liquide, apparaît lors du traitement laser. L'élément aluminium, qui remonte jusqu'à la surface de la piste et les trois vagues observées sont sans doute les traces visibles d'un

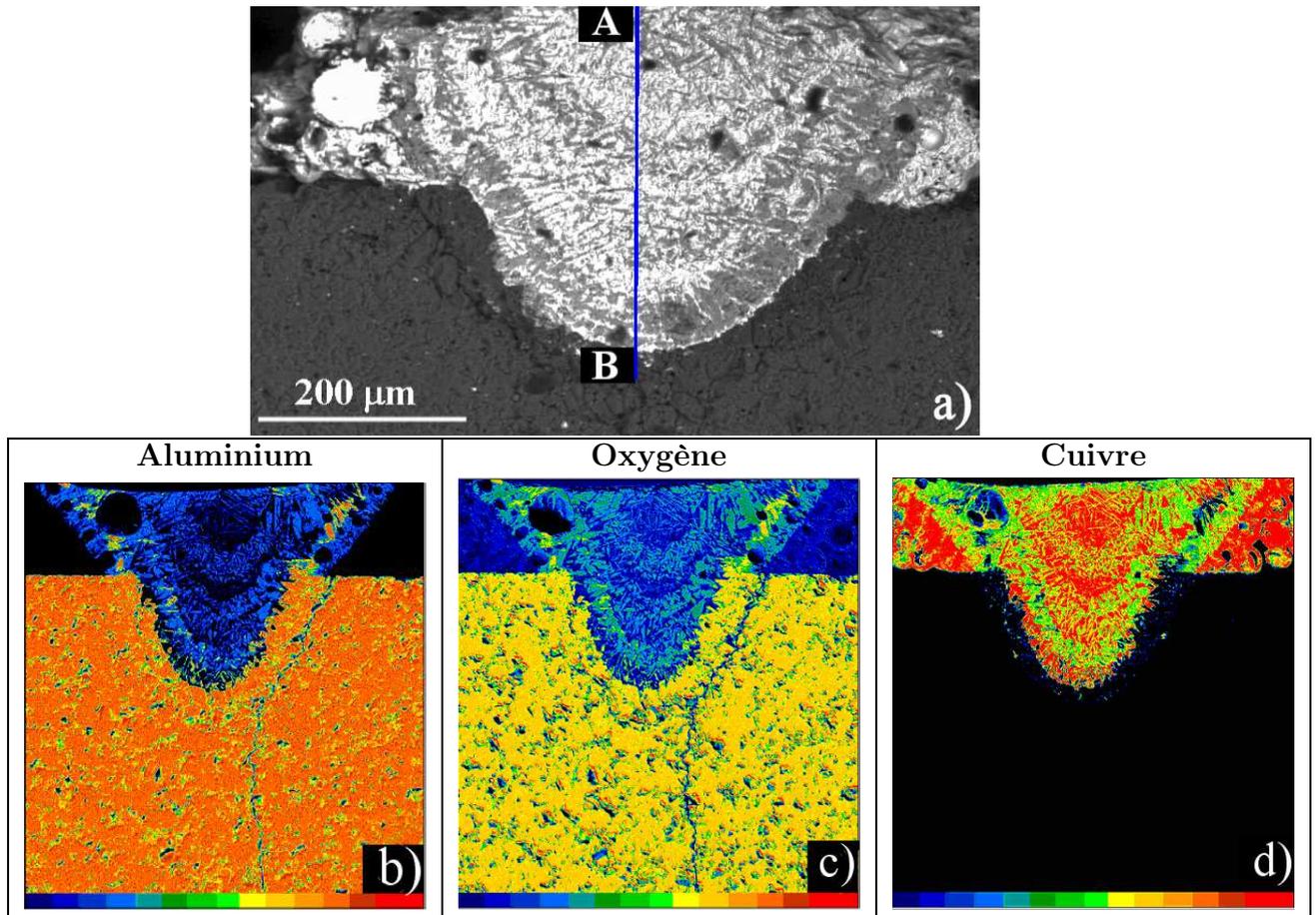


FIG. 86 Micrographie en coupe d'une piste obtenue et direction d'un profil d'analyse (de A vers B) (a), et les cartographies X correspondantes de l'aluminium (a), de l'oxygène (b) et du cuivre (c)

brassage convectif dû à des gradients de température et de tensions superficielles présents dans le bain fondu, ce qui conforte le mécanisme présenté au chapitre 2.5. La différence est que, ici, la couche de carbone permet d'absorber une grande partie du rayonnement laser en surface. Le cuivre fond très vite et transmet aussi très rapidement la chaleur au substrat d'alumine par conduction grâce à sa conductivité thermique élevée ($\approx 400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 20°C). L'alumine, elle, qui a une conductivité thermique plus faible (en moyenne $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 20°C) voit sa température augmenter rapidement très localement au niveau de l'interface cuivre-alumine et fond. On peut supposer que ce processus se déroule très vite, et que cuivre et alumine fondent quasiment en même temps. Le bain fondu résultant est soumis aux importants mouvements de convection liquide, qui peuvent être couplés aux courants d'air et aux vortex déjà évoqués précédemment. Le bain fondu et le brassage du cuivre, des oxydes de cuivre et de l'alumine favorisent les réactions chimiques et permettent la formation de l'oxyde mixte CuAlO_2 que l'on retrouve dans les « vagues ». Les étages ainsi observés peuvent représenter la situation figée lors des paliers de refroidissement. Il convient de souligner que ces phénomènes de convection liquide, s'ils sont favorables à l'établissement de liaisons entre cuivre et alumine, sont néfastes au procédé en terme de conductivité électrique, car ils mélangent les espèces conductrices

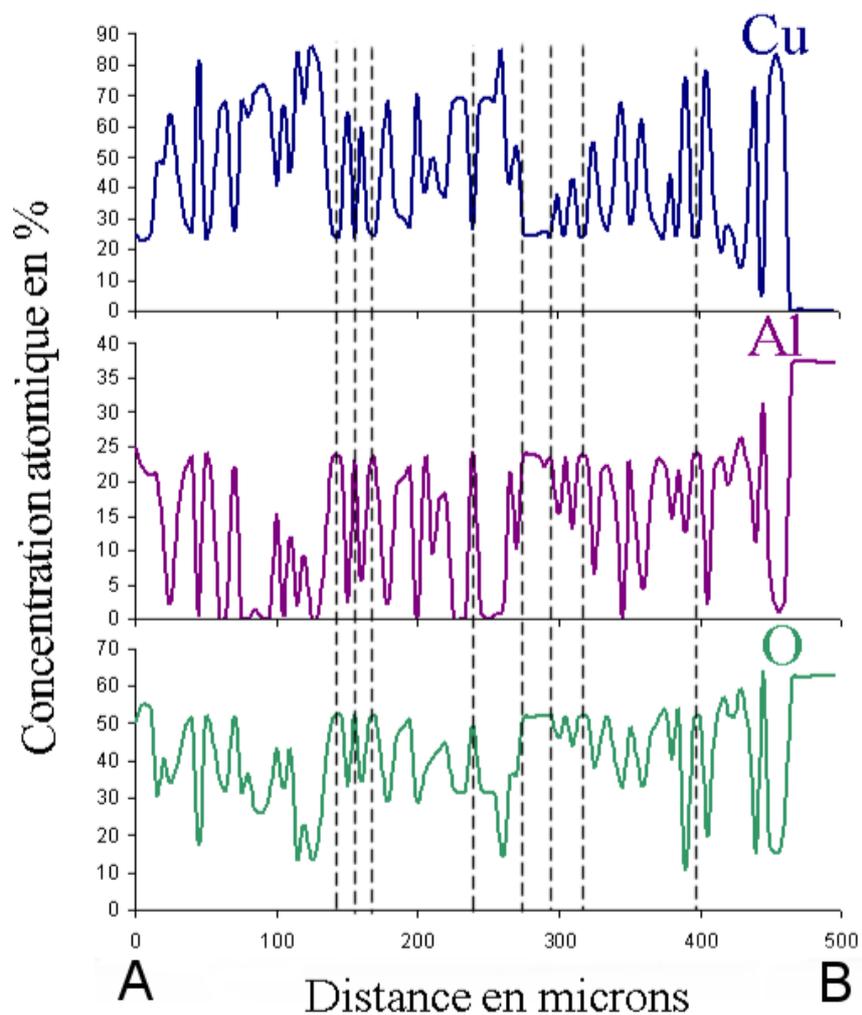


FIG. 87 Profil de concentration vertical des éléments Cu, Al et O du point A vers B (cf Fig. 86)

et isolantes. La figure 88 représente schématiquement les forces de convection liquide qui peuvent expliquer les phénomènes observés.

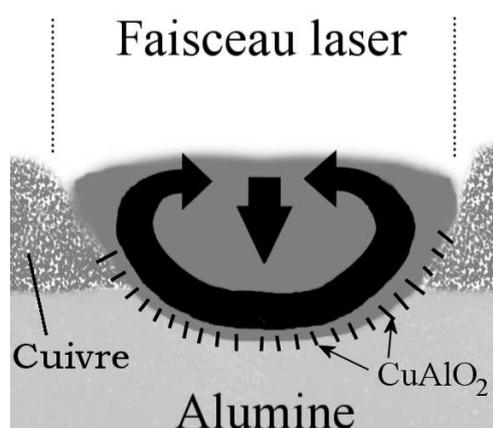


FIG. 88 Forces de convection liquide au sein du bain fondu entraînant un brassage des matériaux

5.5 Caractérisation : MET, MEB-FEG et EDS

Un échantillon similaire à celui présenté à la Fig. 86 est découpé comme le montre la figure 89. Les deux parties de pistes résultantes sont collées face à face en sandwich à l'aide d'une colle de type epoxy. Le tout est ensuite rogné pour être inséré dans un tube de laiton de 3 mm de diamètre. Le tube est à son tour tronçonné dans sa longueur pour préparer des lames de $250\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La lame choisie pour l'analyse TEM est enfin amincie jusqu'à environ $70\ \mu\text{m}$ et polie à l'aide de disques diamantés. L'échantillon est alors creusé mécaniquement puis percé à l'aide d'un canon à argon. La micrographie MEB-FEG de l'échantillon ainsi préparé est présentée Fig. 90, la partie noire correspond au trou, les parties grises et claires correspondent respectivement au substrat d'alumine et à la zone thermiquement affectée. La Fig. 91, qui correspond à la zone encadrée sur la Fig. 90 montre trois zones typiques observées tout autour du trou d'analyse. Ces trois

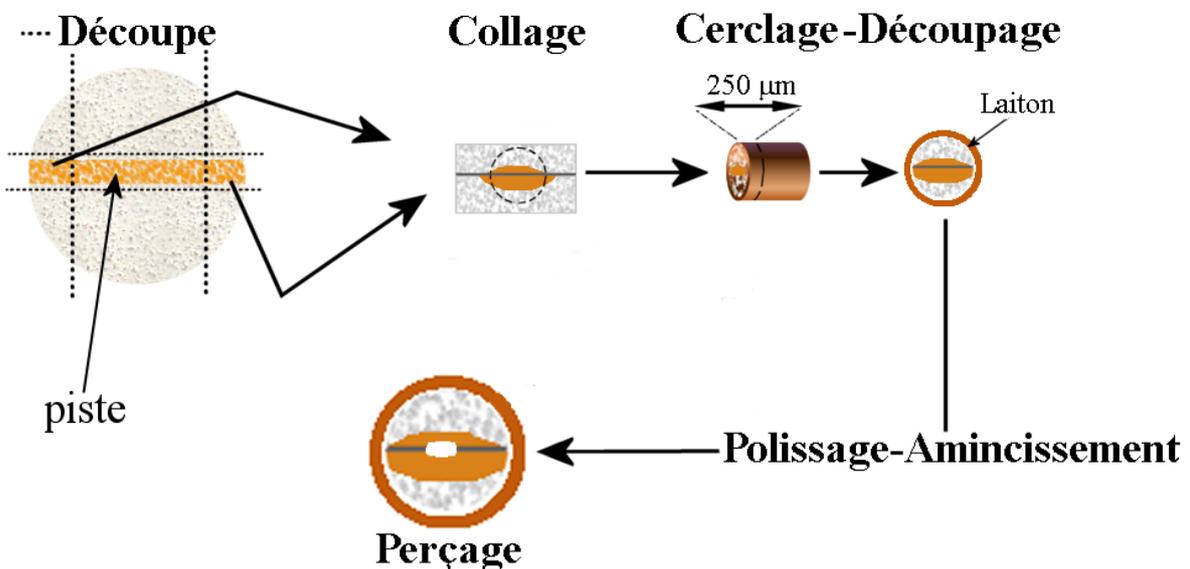


FIG. 89 Méthode de préparation de la lame mince

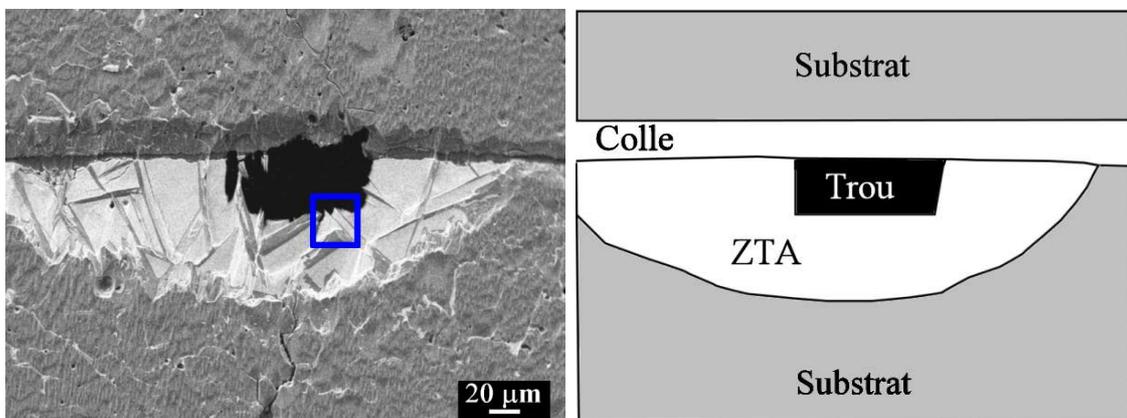


FIG. 90 Vue générale au MEB de la zone étudiée

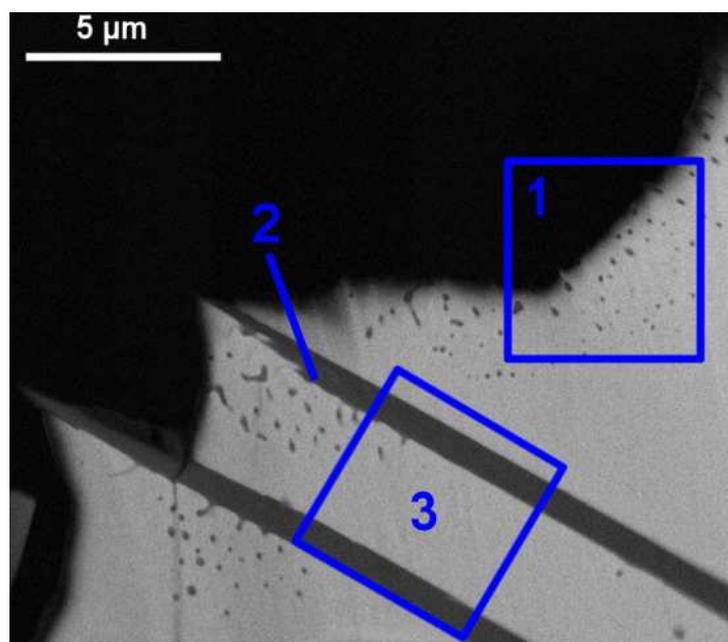


FIG. 91 Observation MEB de la zone encadrée sur la figure 90 et identification des types de zones rencontrés

types de zone, représentatives de tous les cas rencontrés, ont été étudiées par MET et MEB-FEG. Des analyses EDS ont également été menées.

Etude d'une zone de type « 1 » : inclusion de cuivre et d'alumine amorphe

Les zones de type 1 sont constituées d'une phase majoritaire (claire) parsemée d'inclusions sombres. L'une d'entre elles est grossie sur la micrographie de la figure 92a. L'analyse par diffraction révèle que la phase majoritaire de cette micrographie correspond à une hétéroépitaxie homoaxiale de Cu_2O sur Cu. La figure 92b illustre cette hétéroépitaxie selon l'axe de zone [101], qui se confirme figure 92c après rotation autour de l'axe b^* d'un angle de 26° (nouvel axe de zone [301]). Des clichés similaires à ceux présentés ici sont disponibles dans la littérature [113]. Les clichés de diffraction relevés dans ces inclusions montrent la présence de cuivre polycristallin. Outre le cuivre cristallin, la présence d'alumine et de silicium amorphe (probablement sous forme de silice) est détectée par EDS (Fig. 93). Le fait que ces espèces ne soient pas sous forme cristalline prouve qu'elles se sont trouvées sous forme liquide pendant le traitement laser et qu'elles ont subi un refroidissement brutal, d'où leur structure amorphe. Le silicium pourrait être attribuable aux impuretés présentes dans la poudre de cuivre de départ (cf Partie II chapitre 2) mais on peut s'étonner de sa teneur élevée et de l'absence des autres impuretés. Il convient de préciser que le substrat n'a pas été poli avec du papier SiC, ce qui pourrait, expliquer, sinon, la présence de l'élément Si. Le zinc, lui, est imputable à l'anneau de laiton qui entoure la lame mince. Cette analyse montre la présence de cuivre partiellement oxydé au niveau de l'interface piste-substrat, ce qui confirme que la pénétration du cuivre dans les capillaires d'alumine est en partie due à l'effet tensioactif de l'oxyde de cuivre Cu_2O .

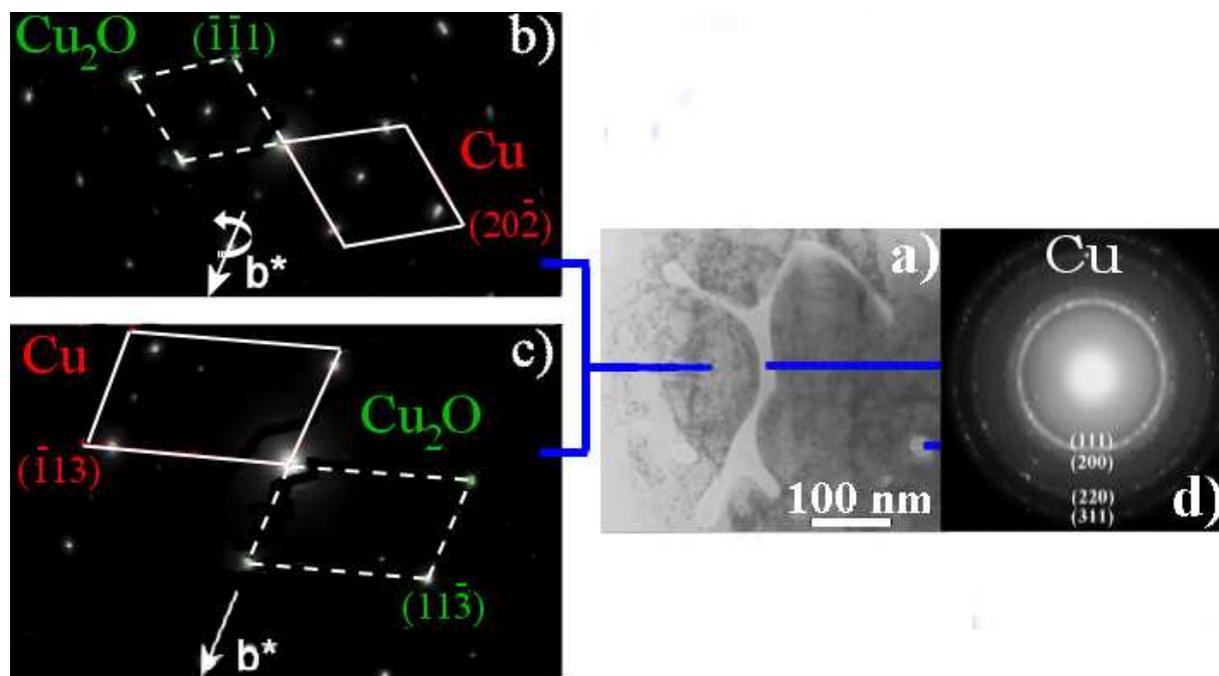


FIG. 92 Analyse d'une zone de type 1 (a) : Hétéroépitaxie homoaxiale de Cu_2O sur Cu selon l'axe de zone [101] (b) et après une rotation de 26° autour de l'axe b^* selon l'axe de zone [301] (c), inclusions composées de cuivre polycristallin (d)

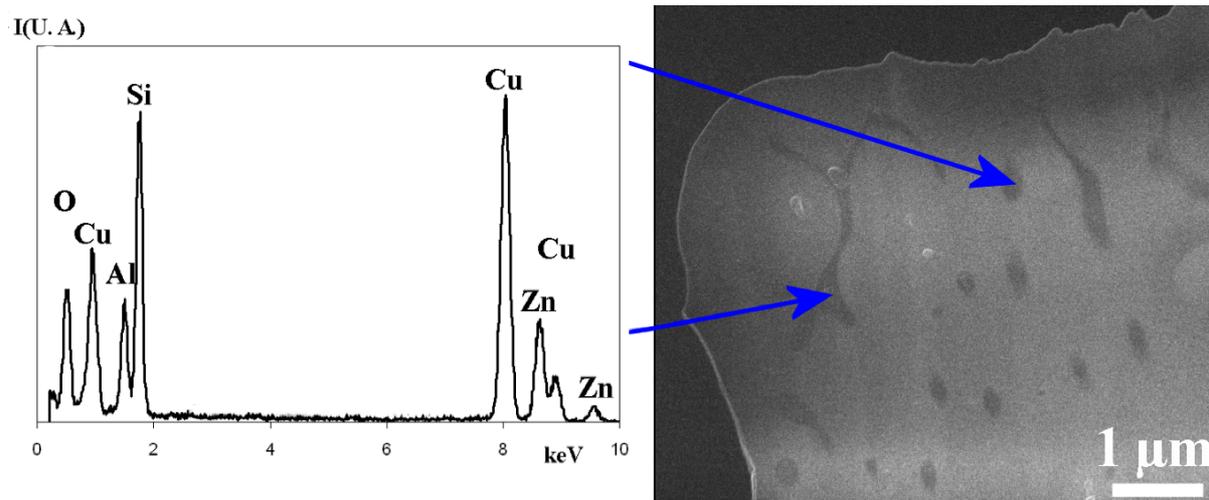


FIG. 93 Micrographie MEB-FEG et analyse EDS des inclusions

Etude d'une zone de type « 2 » : des aiguilles d'alumine et maclée

Des figures d'empilement sont observées dans le substrat, comme le montre la figure 94, généralement à l'interface des parties claires et sombres de la photographie 91. Le cliché de diffraction associé montre que ces figures correspondent à des macles de réflexion de l'alumine α . Cette analyse confirme que durant le traitement laser, l'alumine fond et que des défauts se créent lors du refroidissement. La présence de ces macles et le fait qu'aucune alumine de transition de type γ ou δ (qui se forment à haute température) ne soit détectée, laissent à penser que son refroidissement s'est déroulé relativement lentement, ce qui peut s'expliquer, encore une fois, par sa conductivité thermique relativement faible (bien élevée pour une céramique).

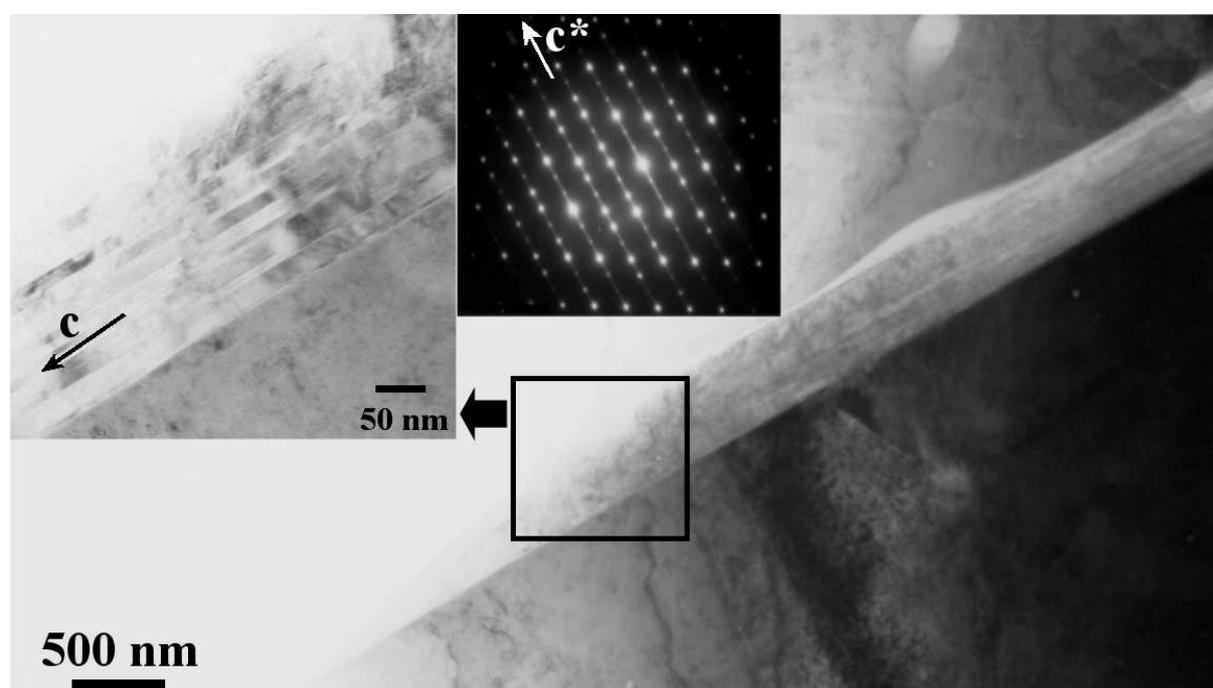


FIG. 94 Zone 2 de la Fig. 90 présentant des macles de réflexions de l'alumine α selon la direction c^* , axe de zone $[11\bar{2}0]$

Etude d'une zone de type « 3 » : des pénétrations de cuprite entre les aiguilles d'alumine

Un cliché d'une zone de type 3 est rapportée à la Fig. 95(1) ainsi qu'un cliché TEM (Fig. 95(2)) d'une autre zone du même type. Des analyses par diffraction des électrons ont été effectuées aux endroits indiqués sur la Fig. 95(2).

Les clichés de diffraction correspondants, présentés à la Fig. 96 montrent une partie constituée d'oxyde de cuivre (c), cernée par deux monocristaux d'alumine α (a et e). Ces monocristaux ont la particularité d'avoir la même orientation. Par contre aucune orientation cristalline corrélée n'est détectée entre l'alumine et l'oxyde de cuivre (Fig. 96 b et d).

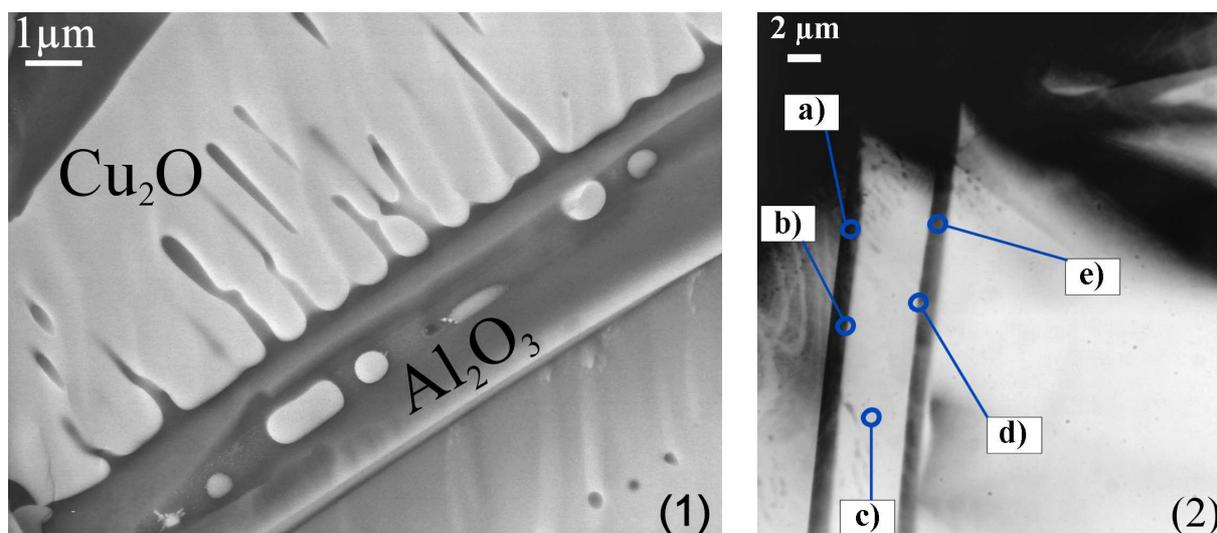


FIG. 95 Détail d'une zone de type 3 (cf Fig. 90) observé au MEB-FEG (1) et au MET (2) avec emplacements des analyses par diffraction des électrons

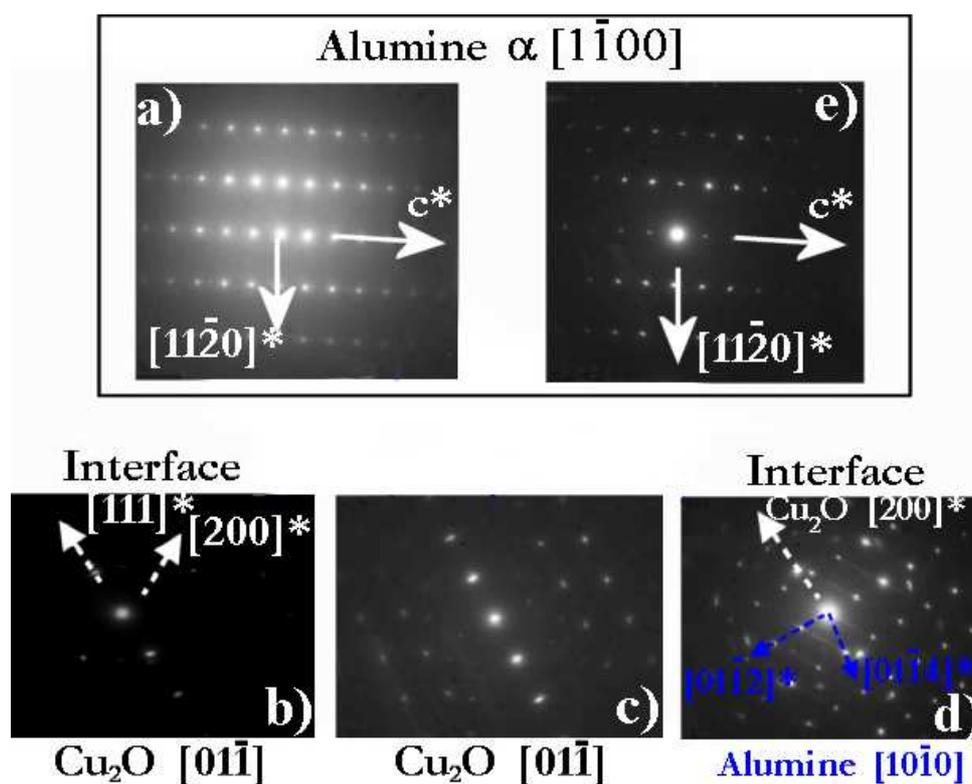


FIG. 96 Clichés de diffraction des zones présentées sur la Fig. 95(2)

Une autre micrographie MET a été réalisée dans une zone similaire (Fig. 97a, assortie de deux pointés EDS, désignés b et c). Les spectres correspondants sont présentés en Fig. 97 b et c respectivement.

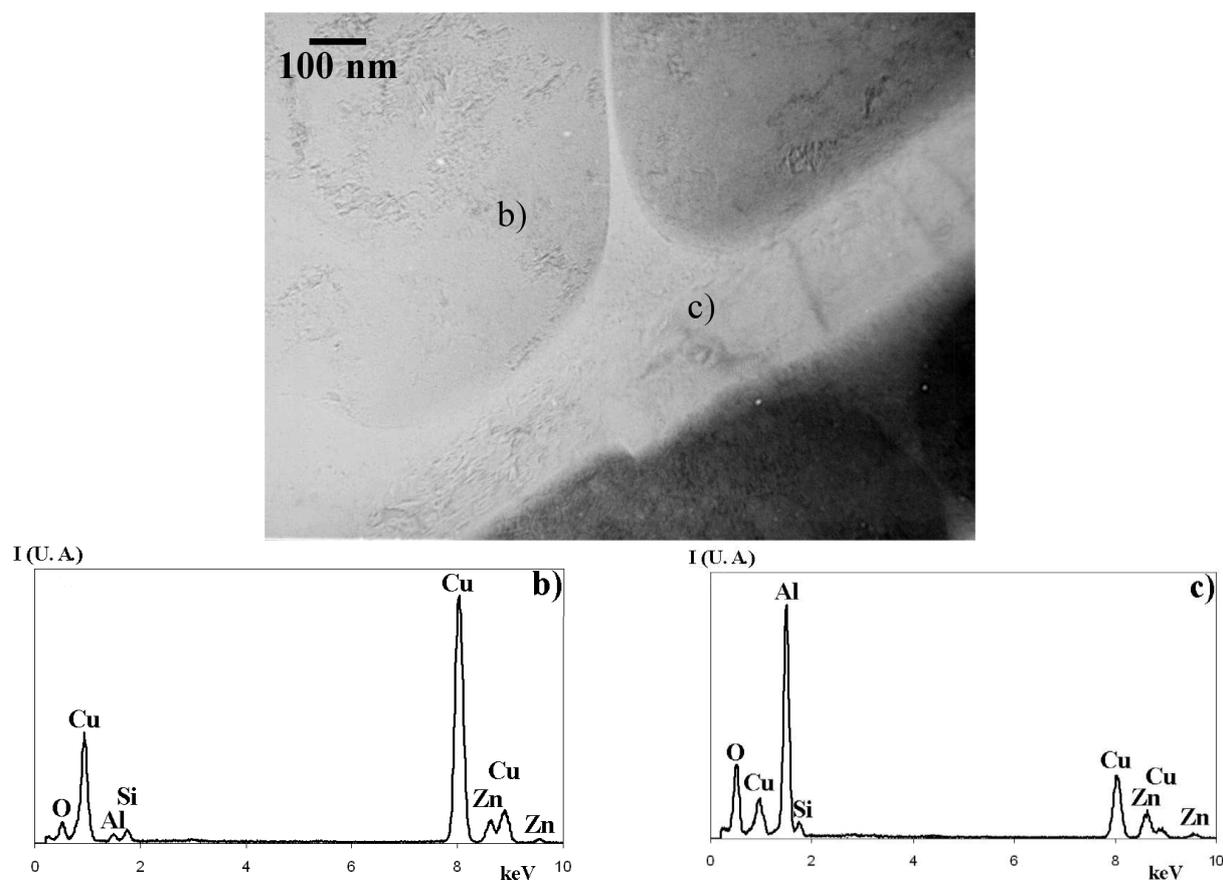


FIG. 97 Détail MET (a) d'une zone de type 3, analyses EDS correspondantes (b) et (c)

La partie sombre est de l'alumine qui se trouve sous forme d'aiguille d'où partent perpendiculairement des inclusions dans l'oxyde de cuivre (parties claires). Des gouttes de cuivre plus ou moins étalées sont également visibles au centre de cette aiguille.

5.6 Interprétation

Les pistes obtenues après traitement laser ont une très bonne adhésion et une conductivité électrique cent fois supérieure à celle atteinte lors des premiers essais. L'analyse de tels échantillons par microscopie par transmission et les analyses EDS ont permis de mettre en évidence plusieurs points importants :

- il existe une hétéroépitaxie homoaxiale de Cu_2O sur Cu ;
- la fusion de l'alumine juste en dessous de la zone de passage du faisceau laser (déjà observé à de nombreuses reprises) a ici pu faire l'objet d'une analyse fine : son refroidissement qui entraîne des défauts de type macles ;
- on relève une orientation préférentielle de l'alumine après traitement ;
- il existe des inclusions de cuivre polycristallin, d'éléments amorphes d'alumine ;

Aucune interphase n'a été détectée, de type delafossite ou spinelle à l'échelle microscopique entre l'alumine et la cuprite, alors qu'elle a été repérée à la microsonde de Castaing. Cette interphase a peut-être été détériorée en pratiquant le perçage de la lame mince.

Conclusion

Au cours de ce travail, l'étude de l'effet d'une irradiation laser sur des poudres de cuivre recouvrant un substrat d'alumine, a été abordé dans une approche « procédé » posant constamment un questionnement type « réactivité ».

Devant la difficulté inhérente au grand nombre de paramètres potentiellement influents sur le procédé, un plan d'expériences a d'abord été mené pour identifier les paramètres déterminants. A partir de cette étude mettant en jeu trois granulométries différentes de poudre de cuivre, des pistes ont été élaborées avec une bonne adhésion mais avec une conductivité électrique peu satisfaisante. Il est rapidement apparu que se conjuguait des effets purement physiques (fusion du cuivre et de l'alumine, mouillage ...) qui rendaient nécessaires une véritable cartographie thermique et une série de réactions chimiques complexes mettant en jeu les deux oxydes de cuivre (cuprite et ténorite) ainsi que leur réaction en phase liquide avec l'alumine.

La composition des phases liquides cuivrées à différentes teneur d'oxygène demeure également l'objet de quelques interrogations (liquides L_1 et L_2 du diagramme de phases) qui joue cependant un rôle clé dans le mouillage des poudres de cuivre partiellement oxydées. D'ailleurs pour comprendre les conséquences de l'oxydation du cuivre lors du traitement laser dans l'air, une étude de mouillabilité des poudres en fonction de leur gain de masse en oxygène a ensuite été menée. Les résultats indiquent qu'une faible prise de masse est suffisante pour, d'une part, diminuer de façon drastique l'angle de contact du cuivre sur l'alumine, mais aussi, d'autre part, pour créer des interphases de type aluminates de cuivre. Ce résultat important a conduit à chercher à minimiser l'oxydation du cuivre qui nuit à la conduction sans améliorer réellement le mouillage (pour des masses relatives d'oxygène supérieures à environ 2 %)

A l'issue de nombreux et très variés essais entrepris (ajout de molybdène, réduction de la pression partielle d'oxygène ...), les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant une surcouche de carbone, qui permet à la fois de concentrer l'énergie sur le dépôt grâce à ses capacités d'absorption à la longueur d'onde du laser, et aussi de limiter l'oxydation du cuivre en raison de la formation de CO/CO₂.

Des pistes avec une bonne adhésion et assez bonne conductivité électrique ont ainsi été obtenues. Les analyses de ces pistes montrent la présence d'aluminate de cuivre, notamment la delafossite CuAlO₂ qui joue un rôle de liant chimique entre le cuivre et l'alumine. Malheureusement, la disposition même des éléments dans la piste n'est pas encore optimale, car tous les constituants (cuivre, oxydes de cuivre, oxydes mixtes, alumine) se mélangent lors du traitement. Le bain fondu créé sous le faisceau laser engendre un brassage de toutes les phases en présence, ce qui nuit principalement à la conductivité électrique.

Des éjections et des vaporisations de matière ont été observées pendant certaines expériences, correspondant à des fluences énergétiques très élevées. Bien que ces phénomènes soient à bannir car ils détériorent les pistes et les substrats, ils s'avèrent être un très bon repère énergétique. En effet, les pistes les plus satisfaisantes sont obtenues en réglant la puissance du laser légèrement au dessous de la puissance seuil qui engendre les éjections et les vaporisations. Ce volet thermique de l'étude montre combien il serait important de connaître finement les températures du bicouche cuivre/alumine, pour faire en sorte que la partie fondue du substrat (nécessaire) puisse être minimisée dans son

épaisseur avec précision. Seul un travail de modélisation numérique -au demeurant d'une complexité probablement relative- pourrait répondre à ces interrogations.

Les pistes obtenues ont des largeurs de l'ordre de quelques centaines de micromètres, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas adaptées à des applications pour la microélectronique en développement qui, à l'heure actuelle, cherche à élaborer des pistes électriques de largeurs inférieures à 50 nm. Néanmoins, ces travaux montrent que la production de pistes électriques de cuivre sur un substrat céramique tel que l'alumine est possible avec un procédé relativement simple. En effet, les pistes les plus satisfaisantes, obtenues avec les surcouches de carbone, n'ont nécessité aucun préchauffage ni aucune atmosphère particulière, ce qui est d'un point de vue économique, un atout majeur. La finesse des pistes est limitée dans le procédé étudié ici par plusieurs facteurs ; il faudrait en particulier utiliser des grains poudres du même ordre de grandeur que celui des pistes et il faudrait également disposer d'une taille du faisceau laser très fine. Même très focalisé, il ne peut pas néanmoins avoir une taille de faisceau inférieure à sa longueur d'onde qui est déjà de l'ordre du micron (1072 nm). Avoir une taille de faisceau plus faible implique d'utiliser un laser avec une longueur d'onde très inférieure. De nouveaux lasers (à UV, à RX) pourraient peut-être réduire la largeur des pistes, mais il conviendrait alors de refaire une étude complète du procédé car l'interaction laser-matière devient complètement différente.

Enfin, au plan plus fondamental de l'étude des liaisons céramique/métal, ce travail a permis, notamment grâce à des études microscopiques précises, de mettre en évidence une jonction complexe où semblent cohabiter une contribution purement mécanique (formation d'aiguilles de delafossite CuAlO_2 traversant le cuivre pour pénétrer dans le substrat d'alumine), une relation de type chimique (avec la chaîne cuivre/oxyde(s) de cuivre/delafossite/spinelle/alumine pouvant assurer une certaine continuité physico-chimique à l'interface cuivre/alumine), et enfin une jonction simplement physique lorsque coexistent de part et d'autre d'une interface, le cuivre très légèrement oxydé et l'alumine, sans qu'apparaissent de relation structurale ou de réactions entre les deux phases. A l'image de ce dernier aspect relatif à la nature exacte des jonctions cuivre/alumine, de très nombreuses incertitudes et interrogations sont apparues au fil de ce travail qui constituait une première étude dans ces conditions expérimentales au sein du laboratoire SPCTS. Il est donc à souhaiter qu'il puisse être donné une suite sur le système cuivre/alumine, ou sur un autre analogue.

Annexes

Annexe 1 : Fiche d'expérience utilisée pour la mise en œuvre de la méthode de Plackett et Burman (Partie IV-1.2)

Date:		N° Expérience: 1	
Facteurs	Valeurs	Validation 1	Validation 2
Puissance	80		
Diamètre laser	1		
T_{préchauf.}	400		
Vitesse	100		
Recouvrement	0,9		
N° poudre	1		
Masse prédépôt:			
t _{séchage} :			
Réponses	valeur	fichier	
Adhésion			
Conductivité			
Composition			
Morphologie			
Observations			
Expérience N° 1			

Bibliographie

- [1] M. Schneider, *Laser cladding with powder*, Thèse de doctorat, Université de Twente, Enschede, Pays-Bas (1998).
- [2] P. A. Molian, L. Hualan, *Laser cladding of Ti-6Al-4V with BN for improved wear performance*, *Wear* **130** (1989) 337.
- [3] B. C. Oberländer, E. Lugscheider, *Comparison of properties of coatings produced by laser cladding and conventional methods*, *Materials Science and Technology* **8** (1992) 657.
- [4] T. Webber, *Advances in the applications of laser cladding of multi-dimensional part geometries*, *Lasers in motion for industrial applications* **744** (1987) 137.
- [5] S. Atamert, H. K. D. H. Bhadeshia, *Comparison of the microstructures and abrasive wear properties of stellite hardfacing alloys deposited by arc welding and laser cladding*, *Metallurgical Transactions A* **20A** (6) (1989) 1037.
- [6] G. Cai, G. Molino, *Comparison between cladding by means of plasma spray and the more recent technologies of plasma transferred arc, plasma semi-transferred arc and laser on traditional filler material and new nickel base boron-free alloys*, *Proc. laser* **6** (1990) 79.
- [7] J. Li, L. Yuan, *Mathematical method for optimizing the process of heat treatment with powerful lasers*, *Lasers in engineering* **2** (1994) 239.
- [8] P. J. E. Monson, W. M. Steen, *Comparison of laser harfacing with conventional processes*, *Surface engineering* **6** (3) (1990) 185.
- [9] N. Eustathopoulos, B. Drevet, *Interfacial bonding, wettability and reactivity in metal/oxide systems*, *Journal de Physique III France* **4** (1994) 1865.
- [10] M. Gautier, J. P. Duraud, *Formation of metal-ceramic interfaces : a surface science approach*, *Journal de Physique III France* **4** (1994) 1779.
- [11] V. Curicuta, D. Alexander, Y. Liu, et al., *Furnace and laser methods of bonding metals to ceramics : interface investigation*, *Materials Science and Engineering* **B68** (2000) 196.
- [12] E. Snitzer, *Proposed fiber cavities for optical masers*, *J. Appl. Phys.* **32** .
- [13] Poole, Payne, Fermann, *Fabrication of low-loss optical fibers containing rare earth ions*, *Electronics Letters* **21** .
- [14] W.-D. Fan, S.-G. Fun, Q. Zhang, et al., *Yb³⁺-doped double-clad fibre laser based on fibre Braggs grating*, *Chinese Physics Letters* **20** (12) (2003) 2169.
- [15] A. Brenier, *A new evaluation of Yb³⁺-doped crystals for laser applications*, *Journal of Luminescence* **92** (2001) 199.

- [16] V. Gapontsev, W. Krupke, *Fibre lasers grow in power*, Laser Focus World.
- [17] G. Caillibotte, *Etude expérimentale de la refusion superficielle des métaux par laser CO₂ multikilowatts continu*, Thèse de doctorat, Aix-Marseille II (1992).
- [18] J. Ready, *Effects of high power laser radiation*, Academic Press, New York, 1971.
- [19] M. Bass, *Laser-materials interactions*, Encyclopedia of Physical Science **7**.
- [20] D. Bernache-Assolant, *Chimie-Physique du frittage*, HERMES, 1992.
- [21] Y. Rabinovitch, *Céramiques transparentes de YAG dopé terres rares : synthèse, caractérisation, mesures en cavité laser et études spectroscopiques*, Thèse de doctorat, Centrale Paris (2002).
- [22] A. F. A. Hoadley, M. Rappaz, *A thermal model of laser cladding by powder injection*, Metallurgical Transactions B **23B** (1992) 631.
- [23] B. Ollier, et al., *Cladding with laser radiation : properties and analysis*, dans : Proc. ECLAT'92, 1992, p. 687.
- [24] B. Ollier, N. Pirsh, E. W. Kreutz, *Ein numerisches Modell zum Einstufigen Lasers-trahlbeschichten*, Laser und optoelektronik **27 (1)** (1995) 63.
- [25] M. Picasso, A. F. A. Hoadley, *The influence of convection in the laser cladding process*, dans : Numerical Methods in Thermal Problems VII, 1991, p. 199.
- [26] M. Picasso, et al., *A simple but realistic model for laser cladding*, Metallurgical Transactions B **25B** (1994) 281.
- [27] M. Picasso, A. F. A. Hoadley, *Finite element simulation of laser surface treatments including convection in the melt pool*, International Journal of Heat and Fluid Flow **4** (1994) 61.
- [28] M. Picasso, M. Rappaz, *Laser-powder-material interactions in the laser cladding process*, dans : Journal de Physique IV, Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III, Vol. 4, 1994, p. 27.
- [29] H. E. Cline, T. R. Anthony, *Heat treating and melting material with a scanning laser of electron beam*, Journal of Applied Physics **48 (9)** (1977) 3895.
- [30] B. Basu, A. W. Date, *Rapid solidification following laser melting of pure metals I : study of flow field and role of convection*, International Journal of Heat Mass Transfer **35** (1992) 1049.
- [31] Y. Zhang, M. Xi, S. Gao, *Characterization of laser direct deposited metallic parts*, Journal of Materials Processing Technology.
- [32] L. Shepelava, B. Medres, W. Kaplan, et al., *Laser cladding of turbine blades*, Surface and Coatings Technology **123** (2000) 45.
- [33] A. Arlt, R. Müller, *Technology for wear resistant inside diameter cladding of tubes*, dans : Proc. ECLAT'94, 1994, p. 203.
- [34] G. Daurelio, N. Ammanati, *Effetto di depositi superficiali sulla sadatura a laser di laminatidi rame*, La Metallurgia Italiana **83** (1991) 7.
- [35] B. Grünenwald, *Laserbeschichten mit CO₂ und Nd-Yag lasern*, dans : Proc. ECLAT'94, 1994, p. 299.
- [36] B. Brenner, W. Reitzenstein, *Laser hardening of turbine blades*, Industrial Laser Review (1996) 17.

- [37] J. Choi, J. Mazumder, *Non-equilibrium synthesis of Fe-Cr-C-W alloy by laser cladding*, Journal of Materials Science **29** (1994) 4460.
- [38] E. Eiholzer, C. Cusano, J. Mazumder, *Wear properties of laser alloyed and clad Fe-Cr-Mn-C alloys*, dans : ICALEO'84, 1985, p. 159.
- [39] A. Fisher, G. Lensch, *Technical applications of laser surface treatment-hardening, alloying, cladding*, dans : Proc. ECLAT'96, 1996, p. 399.
- [40] R. Gassmann, et al., *Adhesion and microstructure of laser clad coatings*, dans : Proc. ECLAT'92, 1992, p. 405.
- [41] Y. Liu, et al., *Processing, microstructure and properties of laser clad Ni alloy FP-5 on Al alloy AA333*, Metallurgical Transactions B **25B** (1994) 425.
- [42] S. Nowotny, et al., *Influences of the wear resistance of carbide laser claddings*, dans : Proc. ECLAT'94, 1994, p. 252.
- [43] S. Wolf, R. Volz, *Einsatz des Laserstrahlbeschichtens beim Bau von Kunststoffverarbeitungsmaschinen*, Laser und Optoelektronik **27 (2)** (1995) 47.
- [44] G. Bruck, *High power laser beam cladding*, Journal of Metals **39 (2)** (1987) 10.
- [45] F. C. J. Fellowes, W. M. Steen, K. S. Coley, *Ceramic coating for high temperature corrosion resistance by laser processing*, Key Engineering Materials **46** (1990) 435.
- [46] F. Fouquet, et al., *Microstructural and electrochemical characterization of laser deposited 18-10 austenitic stainless steel clad layers*, dans : Journal de Physique IV, Colloque C7, 1993, p. 991.
- [47] A. Gasser, et al., *Oberflächenbehandlung mit Zusatzwerkstoffen*, dans : Proc. ECLAT'96, 1996, p. 287.
- [48] E. Lugscheider, et al., *One-step powder cladding of oxide ceramics on metal substrates with CO₂ laser radiation*, dans : Proc. ECLAT'94, 1994, p. 213.
- [49] J. Singh, et al., *Laser cladding of Ni-Cr-Al-Hf on inconel 718 for improved high temperature oxidation resistance*, High temperature technology **5 (3)** (1987) 131.
- [50] A. A. Wang, S. Sircar, S. Mazumder, *Laser cladding of Mg-Al alloys*, Journal of Materials Science **28** (1993) 5113.
- [51] J. de Damborenea, A. Vázquez, B. Fernández, *Laser clad 316 stainless steel with Ni-Cr powder mixtures*, Materials and Design **15 (1)** (1994) 41.
- [52] Y. T. Pei, et al., *Microstructure of laser-clad SiC-(Ni alloy) composite coating*, Materials Science and Engineering A **A194** (1995) 219.
- [53] I. Smurov, L. Covelli, *Synthesis of nitride and carbide compounds on titanium by means of a solid state laser source technology for wear resistant inside diameter cladding of tubes*, dans : Proc. ECLAT'92, 1992, p. 221.
- [54] V. de Haar, et al., *Effect of process variables on the laser cladding of zirconia technology for wear resistant inside diameter cladding of tubes*, dans : Proc. ICALEO, 1987, p. 189.
- [55] M. Corchia, et al., *Microstructural aspects of wear resistant stellite and colmonoy coatings by laser processing*, Wear **119** (1987) 137.
- [56] Y. Li, W. M. Steen, S. Sharkey, *Laser remelting of plasma sprayed coatings on nuclear valves*, dans : SPIE (Ed.), ICLOE'92, Vol. 1979, 1992, p. 594.

- [57] X. Li, H. Li, Y. Chen, et al., *Silver conductor fabrication by laser writing on Al_2O_3 substrate*, Applied Physics A **79** (2004) 1861.
- [58] O. Baldus, S. Schreck, M. Rohde, *Writing conducting lines into alumina ceramics by a laser dispersing process*, Journal of the European Ceramic Society **24** (2004) 3759.
- [59] S. Ignat, P. Sallamand, D. Grevey, et al., *Magnesium alloys laser (Nd :YAG) cladding and alloying with side injection of aluminium powder*, Applied Surface Science **125** (2004) 106.
- [60] Y. Wang, G. Li, C. Wang, et al., *Microstructure and properties of laser clad Zr-based alloy coatings on Ti substrates*, Surface and Coatings technology **176** (2004) 284.
- [61] X. Lu, H. Wang, *High-temperature sliding wear behaviors of laser clad $Mo_2Ni_3Si/NiSi$ metal silicide composite coatings*, Applied Surface Science **214** (2003) 190.
- [62] H. Wang, L. Cai, *Wear and corrosion resistance of laser clad $Ni_2Si/NiSi$ composite coatings*, Surface and Coatings technology **168** (2003) 202.
- [63] C. Bezençon, A. Schnell, W. Kurz, *Epitaxial deposition of MCrAlY coatings on a Ni-base superalloy by laser cladding*, Scripta Materiala **49** (2003) 705.
- [64] B. Kooi, Y. Pei, J. D. Hosson, *The evolution of microstructure in a laser clad TiB-Ti composite coating*, Acta Materiala **51** (2003) 831.
- [65] S. Corbin, E. Toyserkani, A. Khajepour, *Cladding of an Fe-aluminide coating on mild steel using pulsed laser assisted powder deposition*, Materials Science and Engineering **A354** (2003) 48.
- [66] A. Conde, F. Zubiri, J. de Damborenea, *Cladding of Ni-Cr-B-Si coatings with a high power diode laser*, Materials Science and Engineering **A334** (2002) 233.
- [67] I. Garcia, J. de la Fuente, J. de Damborenea, *(Ti,Al)/(Ti,Al)N coatings produced by laser surface alloying*, Materials Letters **53** (2002) 44.
- [68] R. Jendrzewski, A. Conde, J. de Damborenea, et al., *Characterisation of the laser-clad stellite layers for protective coatings*, Materials and Design **23** (2002) 83.
- [69] J. Ouyang, S. Nowotny, A. Richter, et al., *Laser cladding of yttria stabilized ZrO_2 (YPSZ) ceramic coatings on aluminium*, Ceramic International **27** (2001) 15.
- [70] W. Xibao, L. Yong, Y. Songlan, *Formation of TiB_2 whiskers in laser clad Fe-Ti-B coatings*, Surface and Coatings Technology **137** (2001) 209.
- [71] W. Jiang, P. Molian, *Nanocrystalline TiC powder alloying and glazing of H13 steel using a CO_2 laser for improved life of die-castings dies*, Surface and Coatings Technology **135** (2001) 139.
- [72] J. Przybylowicz, J. Kusinski, *Laser cladding and erosive of Co-Mo-Cr-Si coatings*, Surface and Coatings Technology **125** (2000) 13.
- [73] S. Tondou, T. Schnick, L. Pawlowski, et al., *Laser glazing of FeCr-TiC composite coatings*, Surface and Coatings Technology **123** (2000) 247.
- [74] L. Shepeleva, B. Medres, W. Kaplan, et al., *Laser induced Cu/alumina bonding : microstructure and bond mechanism*, Surface and coatings technology **125** (2000) 40.

- [75] O. Gingu, M. Mangra, R. Orban, *In-Situ production of Al/SiC composite by laser depositing technology*, Journal of Materials Processing Technology **89-90** (1999) 187.
- [76] A. Hidouci, J. Pelletier, *Microstructure and mechanical propoerties of MoSi₂ coatings produced by laser processing*, Materials Science and Enginnering **A252** (1998) 17.
- [77] L. Fouilland-Paille, S. Ettaqi, S. Benayoun, et al., *Structural and mechanical characterization of Ti/TiC cermet coatings synthesized by laser melting*, Surface and Coatings Technology **88** (1996) 204.
- [78] J. Feng, M. Ferreira, R. Vilar, *Laser cladding of Ni-Cr/Al₂O₃ composite coatings on AISI 304 stainless steel*, Surface and Coatings Technology **88** (1996) 212.
- [79] S. Ayrault, A. Chateauinois, J. Soulier, et al., *Deposition of a ceramic coating on a thermoplastic polymer by atmospheric plasma and laser cladding*, Surface and Coatings Technology **79** (1996) 119.
- [80] C. Tassin, F. Laroudie, M. Pons, et al., *Carbide-reinforced coatings on AISI 316 L stainless steel by laser surface alloying*, Surface and Coatings Technology **76-77** (1995) 450.
- [81] E. Darque-Cerreti, E. Felder, *Adhésion et adhérence*, Collection Sciences et techniques de l'Ingénieur, CNRS, 2003.
- [82] E. M. Lifshitz, *The theory of molecular attractive force between solids*, Soviet Physics **2 (1)** (1956) 73.
- [83] S. H. Yang, S. Kang, *Fracture behavior and reliability of brazed alumina joints via Mo-Mn process and active metal brazing*, Journal of Materials Research **15,10** (2000) 2238.
- [84] M. Labrador, *Procédé de revêtement par émaillage de l'invar et du kovar et leur oxydation dans l'air chaud*, Thèse de doctorat d'université, Université de Limoges (1998).
- [85] A. Zanchetta, E. Gabbay, P. Lefort, *Thermal expansion and adhesion of ceramic to metal sealings : case of porcelain-kovar junctions*, Journal of the European Ceramic Society **15** (1995) 233.
- [86] S. Yi, P. Trumble, D. R. Gaskell, *Thermodynamic analysis of aluminate stability in the eutectic bonding of copper with alumina*, Acta Materiala **47 (11)** (1999) 3221.
- [87] V. Leroux, J. Labbe, T. Nguyen, et al., *Wettability of non-reactive Cu/Si-Al-O-N systems I. Experimental results*, Journal of the European Ceramic Society **21** (2001) 825.
- [88] Y. V. Naidich, *Wettability of solids by liquid metals*, Prog. Surf. Membrane Sci. **14** (1981) 353.
- [89] G. Bordier, C. Noguera, *Electronic structure of a metal-insulator interface : towards a theory of nonreactive adhesion*, Physical Review B **44** (1991) 6361.
- [90] J. Oudar, *Oxydation des métaux, monographies*, Vol. 2, Villars Cie, 1962, Ch. Le cuivre, p. 256.
- [91] T. Fujimura, S.-I. Tanaka, *In-situ high temperature X-ray diffraction study of CuAl₂O₃ interface reactions*, Acta Materiala **46** (1998) 3057.
- [92] V. Leroux, *Mouillabilité et travail d'adhésion des systèmes non-réactifs cuivre/céramiques à haute température*, Thèse de doctorat, Université de Limoges (1998).

- [93] M. W. Chase, J. Curnutt, J. Downey, et al., *JANAF Thermochemical Tables, 1982 Supplement*, J. Phys. Chem. Ref. Data **11** (3) .
- [94] A. Maitre, P. Lefort, *Représentation thermodynamique des systèmes solides réactifs : Application à la réduction carburante de divers oxydes.*, L'actualité chimique (1999) 35.
- [95] S. Valette, *Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique*, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2004).
- [96] S. Karam, *Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt*, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2004).
- [97] J. Goupy, *La méthode des plans d'expériences*, Bordas, 1988.
- [98] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain-Tourbier, *Plans d'expériences : construction et analyse*, Lavoisier, 1994.
- [99] G. Gaussorgues, *La thermographie infrarouge*, Lavoisier, 1989.
- [100] R. Wood, *Copper-plated ceramic electronic circuits*, Materials World **9** (3) (2001) 19.
- [101] S. Menecier, J. Jarrige, J.-C. Labbe, P. Lefort, *Identification of parameters involved in the bonding of copper tracks on alumina substrates by a laser process*, Journal of European Ceramic Society, Sous presse (2006).
- [102] S. Menecier, J. Jarrige, J.-C. Labbe, P. Lefort, *Relevant parameters for laser bonding of copper on alumina*, Journal of High Temperature Material Processes, Accepté (2006).
- [103] F. Marty, *Réduction carbothermique de l'alumine sous atmosphère d'azote ou d'argon*, Thèse de doctorat, Université de Limoges (1988).
- [104] A. C. D. Chaklader, A. M. Armstrong, S. K. Misra, *Interface reactions between metals and ceramics. IV. Wetting of sapphire by liquid copper-oxygen alloy*, Journal of American Ceramic Society **51** (11) (1968) 630.
- [105] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical properties of inorganic substances I*, Verlag Stahleisen, 1991.
- [106] M. A. Biondi, *Optical and infrared absorption of copper at 4.2K*, Physical Review **96** (1954) 534.
- [107] T. Holstein, *Optical and infrared volume absorptivity of metals*, Physical Review **96** (1954) 535.
- [108] J. A. Rayne, *Temperature dependence of the absorptivity of copper in the near infrared*, Physical Review Letters **3** (11) (1959) 512.
- [109] Y. Zhu, K. Mimura, M. Isshiki, *Influence of oxide grain morphology on formation of the CuO scale during oxidation of copper at 600-1000°C*, Corrosion Science **47** (2005) 537.
- [110] V. Leroux, *Mouillabilité et travail d'adhésion des systèmes non-réactifs cuivre/céramiques à hautes températures*, Thèse de doctorat, Limoges (1998).

- [111] A. Meier, M. D. Baldwin, P. Chidambaram, et al., *The effect of large oxygen additions on the wettability and work of adhesion of copper-oxygen alloys on polycrystalline alumina*, Materials Science and Engineering **A196** (1995) 111.
- [112] K. P. Trumble, K. A. Rogers, *Influence of Cu_2O and $CuAlO_2$ interphases on crack propagation at $Cu/\alpha-Al_2O_3$ interfaces*, Journal of American Ceramic Society **80** (2) (1997) 424.
- [113] G. Zhou, *Dynamics of copper oxidation investigated by in-situ uhv-tem*, Ph.D. thesis, University of Pittsburg (2003).

Résumé

Un procédé laser est utilisé pour élaborer sous air des pistes de cuivre sur des substrats d'alumine. La recherche de paramètres pertinents pour l'obtention d'une piste adhérente de cuivre conductrice de l'électricité sur le substrat est d'abord menée à l'aide d'un plan d'expériences de type Plackett et Burman. Cette méthode statistique permet de déterminer les paramètres influant sur le procédé. Une oxydation partielle des grains de cuivre apparaissant durant le traitement, des études de mouillabilité du cuivre oxydé sur l'alumine ont ensuite été menées. Les oxydes Cu_2O et CuO favorisent le mouillage et, simultanément, la formation d'une interphase CuAlO_2 et CuAl_2O_4 qui assure la liaison alumine/cuivre dans une continuité physico-chimique aux interfaces. Des analyses supplémentaires spectroscopiques, à la microsonde de Castaing et au MET ont permis d'avancer un schéma réactionnel spécifique au système cuivre-alumine-oxygène sous irradiation laser.

Mots clés : Laser-Cuivre-Alumine-Mouillabilité-Plan d'expériences- Spectroscopie- Microscope Electronique à Transmission

Abstract

A laser process was used to elaborate copper tracks on alumina substrates in air. Relevant parameters were found using a Plackett and Burman design of experiments to achieve a copper track with good bonding and good electrical conductivity. This statistical method allowed determining reference parameters and pointing of the process. Copper, partially oxidized during laser treatment, with important consequences on the bonding with alumina, so the wetting properties of oxidized copper on alumina have been studied, showing that CuO and Cu_2O favored wetting and, simultaneously led to the formation of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 interphases which were responsible of the bonding alumina/copper with a physical and chemical continuity in the interfacial zone. Others analyses with Castaing microprobe and TEM and spectroscopy allowed advancing a reactional mechanism, specific to the copper-alumina-oxygen system undergoing a laser irradiation.

Keywords : Laser-Copper-Alumina-Wettability-Design of experiments- Spectroscopy- Transmission Electronic Microscope