



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Génie Electrique

Présentée et soutenue par *Michaël DECUP*
Le 27 octobre 2010

Titre :

Impact des procédés industriels de traitement sur les propriétés diélectriques des substrats d'Alumine utilisés dans les modules de commutation haute tension

JURY

M. Omar JBARA (Rapporteur et Président du jury)
M. Alain SYLVESTRE (Rapporteur)
M. David MALEC (Directeur de thèse)
M. Vincent BLEY (Co-Directeur de thèse)
M. Serge AGNEL (Invité)
M. Philippe MOLINIE (Invité)

Ecole doctorale : *Génie Electrique, Electronique et Télécommunications, Toulouse (GEET)*
Unité de recherche : *Laboratoire Laplace, site UPS, UMR 5213*

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier mes directeurs de thèse David MALEC et Vincent BLEY pour m'avoir non seulement sélectionné parmi tous les candidats, mais également pour leur apport sur le plan scientifique ainsi que pour tout le temps qu'ils m'ont consacré durant ces trois dernières années.

Je tiens également à adresser ma profonde reconnaissance à tous les membres du jury avec une pensée particulière pour Omar JBARA qui m'a fait l'honneur de le présider. Je souhaite également remercier Alain SYLVESTRE qui, tout comme Omar JBARA, a accepté de rapporter mes travaux. Ces remerciements sont également destinés à Serge AGNEL et Philippe MOLINIE, qui m'ont fait le privilège d'assister à ma soutenance en tant qu'invités, mais aussi pour les discussions très intéressantes et enrichissantes ainsi que pour leurs précieux conseils qu'ils m'ont délivrés au cours de nos diverses rencontres.

Je tiens également à remercier tous les membres de l'équipe MDCE, qui ont également contribué au bon déroulement de la thèse. Je souhaite souligner le temps que tous les membres m'ont consacré au cours de ces dernières années. Il me paraît impossible de ne pas parler des moyens techniques qui ont été mis à ma disposition par l'équipe MDCE, ce qui m'a permis de travailler dans de bonnes conditions et qui sans lesquels tous ces travaux n'auraient pas pu être réalisés.

Bien entendu le bon déroulement de ces trois ans de travaux de recherche n'aurait pas pu avoir eu lieu sans les différents services communs du laboratoire. En effet, ces services qui nous apportent au quotidien leurs aides, que ce soit dans les tâches administratives, pour nous permettre d'avoir un système informatique toujours en bon état de fonctionnement, d'avoir des systèmes de mesure qui répondent aux doigts et à l'œil et bien entendu de préparer et d'analyser nos échantillons de façon optimale. Pour tout cela ainsi que la joie et la bonne humeur quotidienne qu'ils ont données durant ces trois années, et qui m'a apporté un réel plaisir à travailler avec elles, j'adresse un grand merci à Sonia, Gisèle, les 2 Christine, les 2 Benoits, Patrick, Patrice, Jacques...

Je souhaite aussi remercier la direction du laboratoire, qui met tout en œuvre pour que l'on puisse travailler dans un environnement et un cadre très convivial et plaisant. Je la remercie également pour son écoute ainsi que la vigilance qu'elle porte au bien être de tous les doctorants et ce malgré leurs nombres de tâches diverses et variées à réaliser.

Je remercie bien évidemment tous mes collègues de bureau qui se sont succédé durant ces trois années Cyrille, Elise, Fathia, Oana, Rabih et Van-hai et qui ont fortement contribué à créer une ambiance chaleureuse et conviviale. Ces remerciements sont également destinés à toutes les personnes du laboratoire avec qui avec qui j'ai pu également partager des moments très agréables : Axel, Cristina, Duc, Eddy, Flavien, Ludovic, Mandana, Mireille, Mohamad, Nadine, Patricia, Thomas, Tomer...

Il me paraît impossible de finir ces remerciements sans parler de mes ami(e)s et de ma famille qui m'ont soutenu, qui m'ont aidé dans les moments difficiles, mais qui m'ont également fait vivre des moments merveilleux et pour cela je dédicace cette thèse à mes parents, Cédric, Jérôme, Sebsa, Lilou, JM, Orlando, Celine, Jean-Louis, Chahinez, Elodie, Gregory, Allison, Nico, Sophie, ...

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les travaux de recherche qui sont présentés dans cette thèse ont été réalisés au Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) de Toulouse. Ils s'inscrivent dans le cadre d'un programme de collaboration entre laboratoires français autour du Groupement d'Intérêt Scientifique 3DPHI (3D Power Hybrid Intergration). Ce programme traite de l'intégration hybride des systèmes de l'électronique de puissance en associant des laboratoires de spécialités différentes : science des matériaux, physique des semi-conducteurs, thermique, architecture des systèmes,... Il vise au développement de nouveaux concepts architecturaux et technologiques, de nouveaux matériaux fonctionnels, de nouveaux concepts de refroidissement et de leur intégration pour la réalisation des convertisseurs de puissance du futur. Le projet 3DPHI dispose actuellement d'une plateforme technologique opérationnelle et en sera très prochainement doté d'une seconde. Une partie des expériences développées dans le cadre de ce travail a été réalisée grâce aux dispositifs de cette plateforme.

De nos jours, de nombreux domaines tel que le ferroviaire, l'automobile et l'avionique utilisent des convertisseurs statiques de puissance. L'élément clé de ces systèmes est le module de commutation qui est l'interrupteur élémentaire du convertisseur. Ces modules sont constitués d'un assemblage en série ou en parallèle de composants (transistors-diodes) montés sur un support (substrat céramique) et interconnectés par des fils et des pistes conductrices pratiquées sur le substrat. En règle générale, un isolant encapsule l'ensemble dans un boîtier pour assurer sa protection contre les agressions externes. Tous ces éléments sont choisis et dimensionnés pour qu'ils puissent supporter sans dégradation prématurée les contraintes électriques, thermiques et mécaniques existant au sein du module. Notre étude s'est portée plus particulièrement sur les substrats qui équipent ces modules. En effet, avant d'être intégrés, ceux-ci doivent subir différentes étapes technologiques tel que la découpe, le perçage, le traitement de surface, le nettoyage... qui sont réalisées par différents moyens technologiques : mécaniques, laser, thermiques ou chimiques. Ces étapes sont susceptibles de modifier les propriétés diélectriques des substrats et ce de façon bénéfique, néfaste ou neutre. C'est la raison pour laquelle, avant de tenter une quelconque démarche visant à réduire les dimensions de ces substrats, il est absolument nécessaire d'estimer quantitativement l'impact de ces traitements sur leurs propriétés diélectriques. Nous nous sommes focalisés sur l'alumine alpha polycristalline à 96% de pureté, la plus utilisée en électronique de puissance car elle présente un excellent compromis coût-performances. Les travaux que nous présentons dans ce manuscrit ont donc pour objectif :

- d'étudier l'évolution quantitative des propriétés diélectriques des substrats en alumine en fonction des différents traitements industriels qu'ils subissent avant insertion dans les modules de puissance
- de fournir, lorsque des évolutions sont constatées, des interprétations physiques permettant de comprendre ces évolutions
- le cas échéant, de tenter de proposer des traitements permettant une réduction des dimensions des substrats sans en affecter leurs propriétés diélectriques.

En complément de cette démarche de quantification de la relation traitement/propriétés diélectriques des substrats aluminés, nous apporterons notre contribution à la compréhension des mécanismes de conduction volumique et de rigidité diélectrique de ce matériau.

La présentation de ces travaux de recherche s'articule en trois parties :

Chapitre 1 : dans ce premier chapitre nous présenterons le rôle ainsi que les propriétés attendues des substrats céramiques utilisés en électronique de puissance. Nous y décrirons également leur processus de fabrication (frittage), en mettant en avant les variantes industrielles (différents types d'ajouts de frittage, cycle de frittage, ...). Les conditions du frittage sont en effet primordiales car elles vont agir sur la microstructure, la nature des défauts,... et ainsi conférer à l'alumine toutes ses propriétés, qu'elles soient mécaniques, électriques ou thermiques. Par la suite, nous présenterons les différents types de traitements industriels post-frittage en vue d'une intégration dans un module de puissance (découpe, perçage, traitement de surface, nettoyage...). Les dispositifs et protocoles associés pour la réalisation de ces traitements seront détaillés. Pour chacun de ces traitements, une revue bibliographique de leurs effets sur l'alumine viendra compléter ce chapitre.

Chapitre 2 : dans ce deuxième chapitre, les caractéristiques (composition, nature des ajouts et impuretés,...) des substrats en alumine que nous étudierons seront fournies. Nous détaillerons ensuite les manipulations qui seront mises en œuvre de manière à reproduire certains des traitements industriels post-frittage: traitements chimique, laser et thermique. Nous donnerons ensuite, en les analysant, les résultats de ces traitement en s'attachant à déterminer s'ils modifient :

- les pertes diélectriques (une partie du substrat est soumise à un champ alternatif)
- la conductivité électrique (des zones du substrat sont soumises à un champ électrique continu)
- la rigidité diélectrique en alternatif. Si une modification est observée, l'évolution de la rigidité diélectrique sous tension continue sera également estimée
- les propriétés de surface, notamment l'écoulement des charges (l'écartement entre pistes du substrat dépend directement de cette propriété).

Pour chacune des variations observées, nous tenterons de la relier aux modifications de la microstructure induite par le traitement en cause. De manière à exacerber certaines évolutions, certains traitements (laser et chimique) seront volontairement accentués (impacts laser à forte fluence, température de recuit élevée).

Chapitre 3 : dans ce chapitre, nous apporterons notre contribution à la compréhension des mécanismes de conduction volumique et de rigidité diélectrique de l'alumine polycristalline. En s'appuyant sur les résultats du chapitre précédent et en les complétant par des expériences complémentaires, nous tenterons de définir si :

- la conductivité électrique de l'alumine est bien, comme le suggèrent les études menées antérieurement à la nôtre, dominée par les propriétés de volume et non par l'interface
- la rupture diélectrique de l'alumine est d'origine électromécanique et qu'elle prend naissance en surface de substrat dans des défauts inhérents à leur processus de fabrication.

Introduction générale 7

CHAPITRE I : Etat de l'art sur la fabrication, le traitement et les propriétés des alumines utilisées comme des substrats en électronique de puissance

I.1. Introduction	15
I. 2. Utilisation et propriétés recherchées des céramiques techniques	15
I.2.1 Les céramiques en électronique de puissance	17
I.2.2 Rôle et propriétés des céramiques en électronique de puissance	18
I.2.2.1. Rôle des substrats céramiques	18
I.2.2.2. Propriétés mécaniques	19
I.2.2.3. Propriétés thermiques	21
I.2.2.4. Propriétés électriques	23
I.2.3 Présentation des différentes céramiques utilisées en électronique	25
I. 3. Fabrication des substrats d'alumine	26
I.3.1 Généralité et fabrication de l'alumine (Al_2O_3).....	26
I.3.2 Matières premières	30
I.3.3. Mise en forme	31
I.3.4. Frittage	31
I. 4. Défauts introduits lors du processus de fabrication des alumines alpha.....	33
I.4.1 Les phases secondaires	33
I.4.2 Les défauts ponctuels	33
I.4.2.1. Les défauts intrinsèques	33
I.4.2.1.1. Les lacunes	35
I.4.2.1.1. Les atomes interstitiels	36
I.4.2.2. Les défauts extrinsèques	36
I.4.3 Les dislocations	37
I. 5. Traitements industriels subis après frittage	38
I.5.1. Les traitements mécaniques	38
I.5.2. Les traitements chimiques	40
I.5.2.1. Rôles et utilisations	40
I.5.2.2. Produits et protocoles utilisés pour le nettoyage	41
I.5.2.3. Influence des traitements chimiques sur la structure et les propriétés électriques des céramiques	41
I.5.3. Les traitements laser	44
I.5.3.1. Principe de fonctionnement	44
I.5.3.2. Interaction laser-céramiques	45
I.5.3.2.1. Effet photochimique	45
I.5.3.2.2. Effet thermique	45
I.5.3.2.3. Effet photomécanique	47
I.5.3.3. Effet des paramètres du laser sur les traitements	47
I.5.3.3.1. La vitesse de déplacement	47
I.5.3.3.2. La fluence	48
I.5.3.3.3. Le nombre de répétition du tir laser	48
I.5.3.3.4. La fréquence de répétition du tir laser	49
I.5.3.3.5. Le gaz d'assistance	50
I.5.3.4. Influence des traitements laser sur la structure et les propriétés électriques des céramiques	50
I.5.3.4.1. Laser CO_2	51
I.5.3.4.2. Laser Nd-YAG	52
I.5.3.4.3. Laser excimère (KrF)	54
I.5.4. Les traitements thermiques	55
I.5.4.1. Rôle et utilisation	55
I.5.4.2. Influence des traitements thermiques sur la structure et les propriétés électriques des céramiques	55

I.6. Conclusions	58
------------------------	----

CHAPITRE II : Etude expérimentale de l'effet des traitements industriels sur les propriétés diélectriques des alumines alpha

II.1. Introduction	61
II.2. Caractéristiques des alumines étudiées	61
II.2.1. Composition des alumines vierges	61
II.2.2. Structure des alumines étudiées	63
II.2.3. Protocole de nettoyage et de stockage	65
II.3. Dispositifs expérimentaux et protocoles associés	66
II.3.1. Dispositif de traitement des alumines	66
II.3.1.1. Traitements chimiques	66
II.3.1.2. Traitements laser	67
II.3.1.1.1. Traitements laser Nd-YAG	67
II.3.1.1.2. Traitements laser CO ₂	68
II.3.1.1.3. Traitements laser excimère (KrF)	69
II.3.1.3. Traitements thermiques	69
II.3.2. Dispositif de mesures diélectriques	70
II.3.2.1. Conduction électrique (DC)	70
II.3.2.2. Spectroscopie diélectrique (AC)	73
II.3.2.3. Rigidité diélectrique 50Hz (sinus)	74
II.3.2.4. Potentiel de surface	75
II.4. Résultats expérimentaux	77
II.4.1. Traitements chimiques	77
II.4.2. Traitements laser	80
II.4.2.1. Traitement laser Nd-YAG	80
II.4.2.1.1. Conduction et rigidité diélectrique	82
II.4.2.1.2. Spectroscopie diélectrique	83
II.4.2.2. Traitement laser CO ₂	85
II.4.2.2.1. Conduction volumique et rigidité diélectrique	86
II.4.2.2.2. Spectroscopie diélectrique	86
II.4.2.3. Traitement laser KrF	91
II.4.2.4. Synthèse des effets des traitements laser sur les propriétés diélectriques des alumines	94
II.4.2.4.1. Conduction et rupture diélectrique	94
II.4.2.4.1. Spectroscopie diélectrique	100
II.4.3. Traitements thermiques	105
II.4.3.1. Conduction et rigidité diélectrique	107
II.4.3.2. Spectroscopie diélectrique	109
II.5. Conclusion	111

CHAPITRE III : Contribution à la compréhension des mécanismes de conduction électrique volumique et de rigidité diélectrique de l'alumine alpha

III.1. Introduction	115
III.2. Conduction électrique volumique	115
III.2.1. Introduction	115
III.2.2. Mécanismes de conduction électrique des isolants	116

III.2.2.1. Mécanismes contrôlés par l'interface	119
III.2.2.1.1. Effet Schottky	120
III.2.2.1.2. Effet Fowler Nordheim (ou injection «tunnel»)	122
III.2.2.2. Mécanismes contrôlés par le volume	122
III.2.2.2.1. Conduction de type Poole-Frenkel	122
III.2.2.2.2. Conduction limitée par charge d'espace (SCLC)	124
III.2.3. Apport des expériences réalisées dans notre étude et expériences complémentaires	126
III.2.3.1. Apport des mesures réalisées après traitement laser	126
III.2.3.2. Apport des mesures réalisées après traitement thermique	130
III.2.4. Conclusion	131
III.3. Rigidité diélectrique de l'alumine	131
III.3.1. Introduction	131
III.3.2. Théories de claquage diélectrique dans les solides	132
III.3.2.1. Rupture d'origine électronique	133
III.3.2.2. Rupture d'origine thermique	135
III.3.2.1. Rupture d'origine mécanique	135
III.3.3 Apport des expériences réalisées dans notre étude et expériences complémentaires	138
III.3.3.1. Localisation du canal de rupture	138
III.3.3.2. Relation entre localisation du point de rupture et valeur de la rigidité diélectrique	140
III.3.3.3. Mesure complémentaire	142
III.4. Conclusion	143
Conclusion générale	145
Perpectives	149
Annexes	151
Annexe 1 :	153
Processus «Bayer» d'extraction de l'alumine	
Annexe 2 :	155
Techniques de mise en forme des céramiques	
Annexe 3 :	159
Types et procédés de frittage des céramiques	
Annexe 4 :	163
Composition d'un laser	
Annexe 5 :	167
Présentation des différents types de laser et critères de choix	
Références bibliographique	173
Liste des figures et des tableaux	189

CHAPITRE I

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LA FABRICATION, LE TRAITEMENT ET LES PROPRIÉTÉS DES ALUMINES UTILISÉES COMME SUBSTRATS EN ÉLECTRONIQUE DE PUISSANCE

I.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de définir le rôle des substrats céramiques utilisés en électronique de puissance et ceci afin d'analyser et d'exploiter au mieux les résultats expérimentaux qui seront détaillés dans les chapitres II et III. Pour cela, nous décrivons les propriétés attendues de ces substrats céramiques, nous détaillerons leur processus de mise en œuvre ainsi que les défauts qui peuvent être introduits au cours des étapes de leur fabrication. Pour finir, nous décrivons les principaux traitements industriels subis par nos substrats céramiques après frittage accompagné d'un bilan bibliographique de leurs effets sur la microstructure.

I.2. Utilisation et propriétés recherchées des céramiques techniques

Avant toute chose nous allons nous intéresser à l'étymologie des mots et en particulier à celui de la céramique. La céramique vient de mot grec «Keramos» qui signifie terre cuite, car la première utilisation des céramiques remonte à l'antiquité avec la poterie. La céramique est donc apparue bien avant la métallurgie et le travail du verre. Après un développement principalement dédié aux ustensiles de cuisine et à l'art, l'industrialisation croissante de la deuxième moitié du XIX^{ième} siècle va modifier le rapport à la céramique : procédés de fabrication en masse, développement des modes de transport,... ; les ateliers se transforment en fabriques. L'évolution de la chimie au début du XX^{ième} siècle et l'étude des matériaux va initier le développement de nouvelles céramiques pour des applications industrielles : la céramique industrielle est née. Depuis les 30 dernières années, les céramiques ont connu un grand essor technologique et regroupent actuellement tous les produits dont l'élaboration comporte une étape de densification à l'état solide réalisée par l'étape de frittage (étape que nous décrivons dans le [paragraphe 2.1 du chapitre I](#)).

Les céramiques techniques sont présentes dans beaucoup de domaines, nous pouvons citer par exemple, le médical avec les prothèses dentaires (de part sa qualité esthétique et son excellente bio-compabilité [Osor⁰⁹], les prothèses de hanches..., la mécanique pour les outils d'usinage, de polissage..., les fluides avec les membranes de filtration de l'eau et encore bien d'autres domaines d'applications. Les principales céramiques techniques sont regroupées dans le [tableau 1](#) d'après leurs fonctions et leurs domaines d'application.

FONCTIONS	EXEMPLE D'UTILISATION	COMPOSITION
Electriques	Isolant électrique	Al ₂ O ₃ , BeO, AlN
Electroniques	Ferroelectricité (condensateurs)	BaTiO ₃ , SrTiO ₃
	Piézo-électricité (filtres, transducteurs)	PZT (PbZrTiO ₃)
	Semiconductivité (thermistances, varistances)	BaTiO ₃ , SiC, ZnO
	Conductivité ionique (sondes à oxygène)	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃
	Supraconductivité	YBaCuO, LaSrCuO

FONCTIONS	EXEMPLE D'UTILISATION	COMPOSITION
Magnétiques	Ferrites doux (têtes magnétiques, capteurs)	Fe ₃ O ₄ , CrO ₂
	Ferrites durs (aimants, unité de mémoire)	(Pb, SR)0-6 Fe ₂ O ₃
	Bandes et disques magnétiques	Fe ₂ O ₃ , CrO ₂
Chimiques	Détecteurs de gaz	ZnO, Fe ₂ O ₃ , SnO ₂
	Catalyseurs	cordiérite, zéolithe
	Micro-filtration, membrane	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
Thermiques	Réfractérité (radiateur IR)	ZrO ₂ , TiO ₂
	Réfractérité (échangeurs de chaleurs)	SiC
Mécaniques	Tenue mécanique (outils de coupe, filières)	WC - Co, TiC, TiN
	Bon comportement à l'usure et au frottement (joints d'étanchéité, buses, paliers, roulements)	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC, B ₄ C
	Tenue mécanique (abrasif)	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiC
Thermomécaniques	Résistance à la contrainte à haute température (turbines, moteurs, aubes, soupapes, tuyères)	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiC, composites
Optiques	Réflexion optique	TiO ₂
	Eclairage, fenêtres transmission IR	mullite, Al ₂ O ₃
	Détection IR	SeZn, SZn
	Lasers	Y ₂ O ₃ / ThO ₂
	Luminescence	oxydes de terres rares
Biomédicales	Biocompatibilité (ciments, prothèses dentaires et articulaires)	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , C/C
	Biocompatibilité (compléments osseux)	hydroxyapatite HA
Nucléaires	Combustibles	UO ₂ , UO ₂ / PuO ₂
	Protection	Al ₂ O ₃ , B ₄ C, C, SiC
	Dispositif de contrôle	BN, EuO ₂ , Gd ₂ O ₃
Militaires	Résistances au choc (blindage, écrans thermiques, détection)	Al ₂ O ₃ , SiC

TABLEAU 1 : Principales céramiques industrielles [Dena⁹⁶]

Parmi tous ces domaines d'applications, le plus grand consommateur de céramiques techniques est celui de l'électronique. En effet, les céramiques utilisées en électronique représentent à elles seules 70 % du volume mondial des céramiques techniques [Carm⁹⁹]. Dans ce travail de thèse, nous allons nous intéresser spécifiquement à cette application, pour laquelle nous allons par la suite décrire plus en profondeur les besoins.

1.2.1. Les céramiques en électronique de puissance

Si les céramiques en électronique représentent le plus gros du marché des céramiques industrielles, c'est qu'il y a plusieurs raisons à cela. Tout d'abord l'électronique est un large domaine qui est présent dans l'industrie mais également dans notre quotidien (téléphones, voitures, trains, avions, ordinateurs...). La deuxième raison est que dans le domaine de l'électronique, les céramiques sont utilisées dans diverses fonctionnalités (tableau 1). Bien entendu suivant l'application et la fonctionnalité visée, les céramiques ainsi que leurs propriétés attendues ne seront pas les mêmes. Dans notre étude, nous

allons nous consacrer uniquement aux céramiques utilisées dans la réalisation de substrats pour l'électronique de puissance. Pour cela, nous allons tout d'abord décrire le rôle de ces substrats afin de mieux identifier les propriétés recherchées.

I.2.2. Rôle et propriétés des céramiques en électronique de puissance

I.2.2.1. Rôle des substrats céramiques

A l'heure actuelle de nombreux systèmes électrotechniques comportent des convertisseurs statiques permettant la conversion de l'énergie électrique dans de nombreux domaines de l'industrie avec un essor des applications embarquées telles que l'avionique, l'automobile, le ferroviaire. Les éléments clés de ces convertisseurs statiques sont les modules de puissance renfermant le ou les composants semi-conducteurs de commutation (diode, IGBT, MOS, MOSFET, TRIAC, GTO, THYRISTOR, ...). La **figure I.1** illustre le panel d'exemples de modules de puissance, leur domaine d'application associé et les puissances commutées. Nous remarquons que ces modules recouvrent une large gamme de puissance allant de quelques volt ampère a plusieurs dizaines de méga volt ampère.

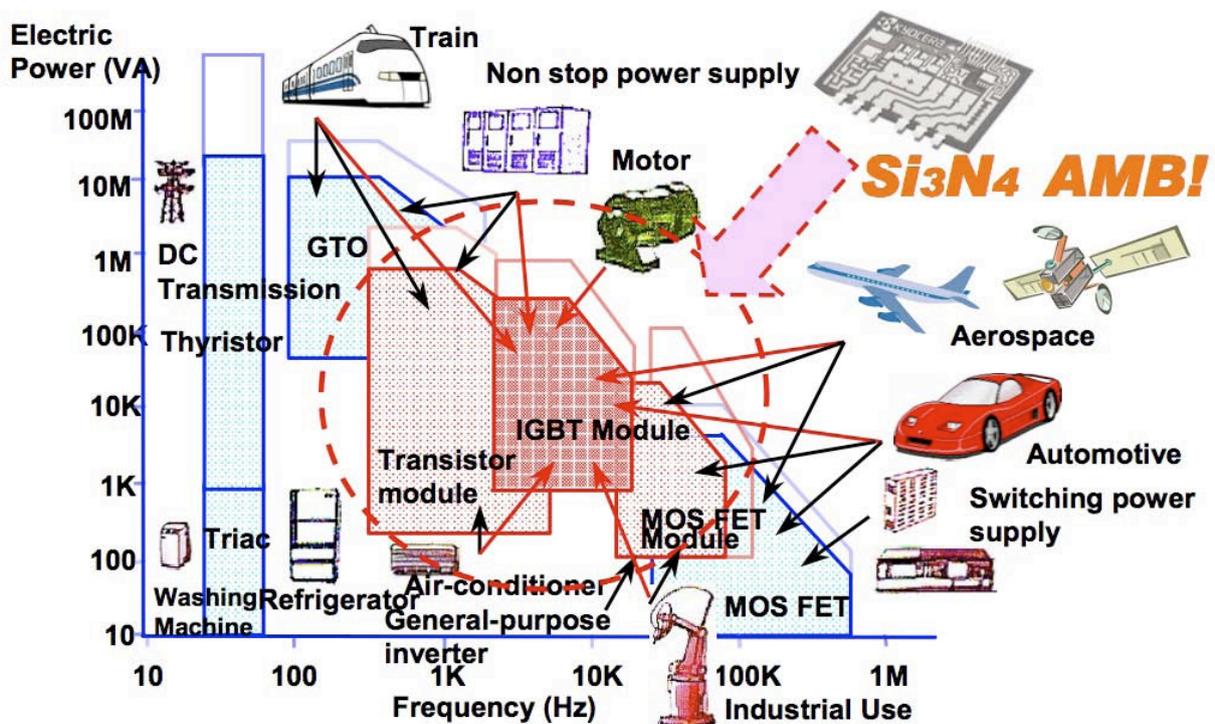


FIGURE I.1 : Marché et application des modules de puissance [Kyoc¹⁰]

Il est intéressant de constater que les puissances que peuvent commuter ces modules ne cessent de croître au fil des années (**figure I.2 a**) et peuvent dans certains cas être colossales, telle que l'indique la (**figure I.2 b**).

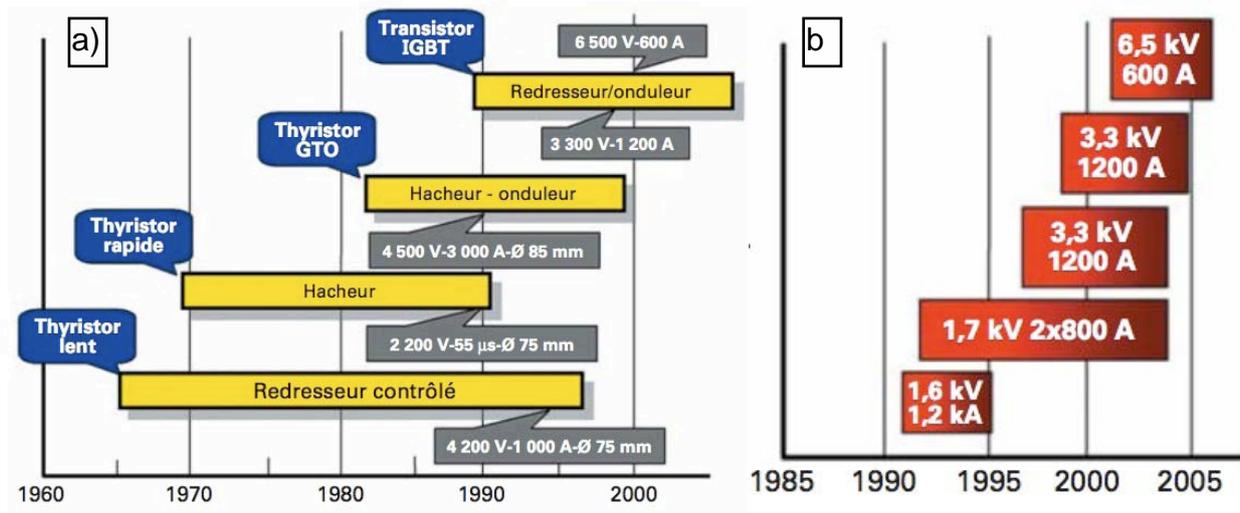


FIGURE I.2 : Evolution des semi-conducteurs utilisés en traction ferroviaire [Chap⁰⁴]

a) Evolution des semi-conducteurs au cours du temps, b) Evolution du transistor IGBT au cours du temps

Pour faciliter la compréhension du rôle des substrats en électronique de puissance, nous allons nous intéresser à un seul type de module de puissance : les modules à IGBT (Isolate Gate Base Transistor). Ce module est constitué de plusieurs cellules élémentaires identiques, dont la structure est donnée sur la figure 1.3 c. Ces cellules élémentaires sont constituées de diodes et d'IGBT reliés électriquement par des fils de connexions et des métallisations. Ces dernières sont réalisées sur un substrat isolant électrique qui permet également de supporter mécaniquement l'ensemble. Les figures 1.3.a) et b) illustrent l'exemple d'un module de puissance à IGBT permettant de commuter 1,2 kA sous 3,3 kV.

Afin de réaliser des modules de puissances commutant des forts niveaux de courant sous très haute tension, les puces élémentaires sont connectées respectivement en parallèle et en série (figure 1.3.c).

Ce développement rapide des composants de puissance tel que les IGBT a permis un saut technologique mais celui-ci ne fut pas aisé car les forts niveaux de tension et de courant ont engendré des contraintes mécaniques, thermiques et électriques de plus en plus élevées. Nous allons décrire en détail ces contraintes ainsi que les propriétés attendues de ces substrats.

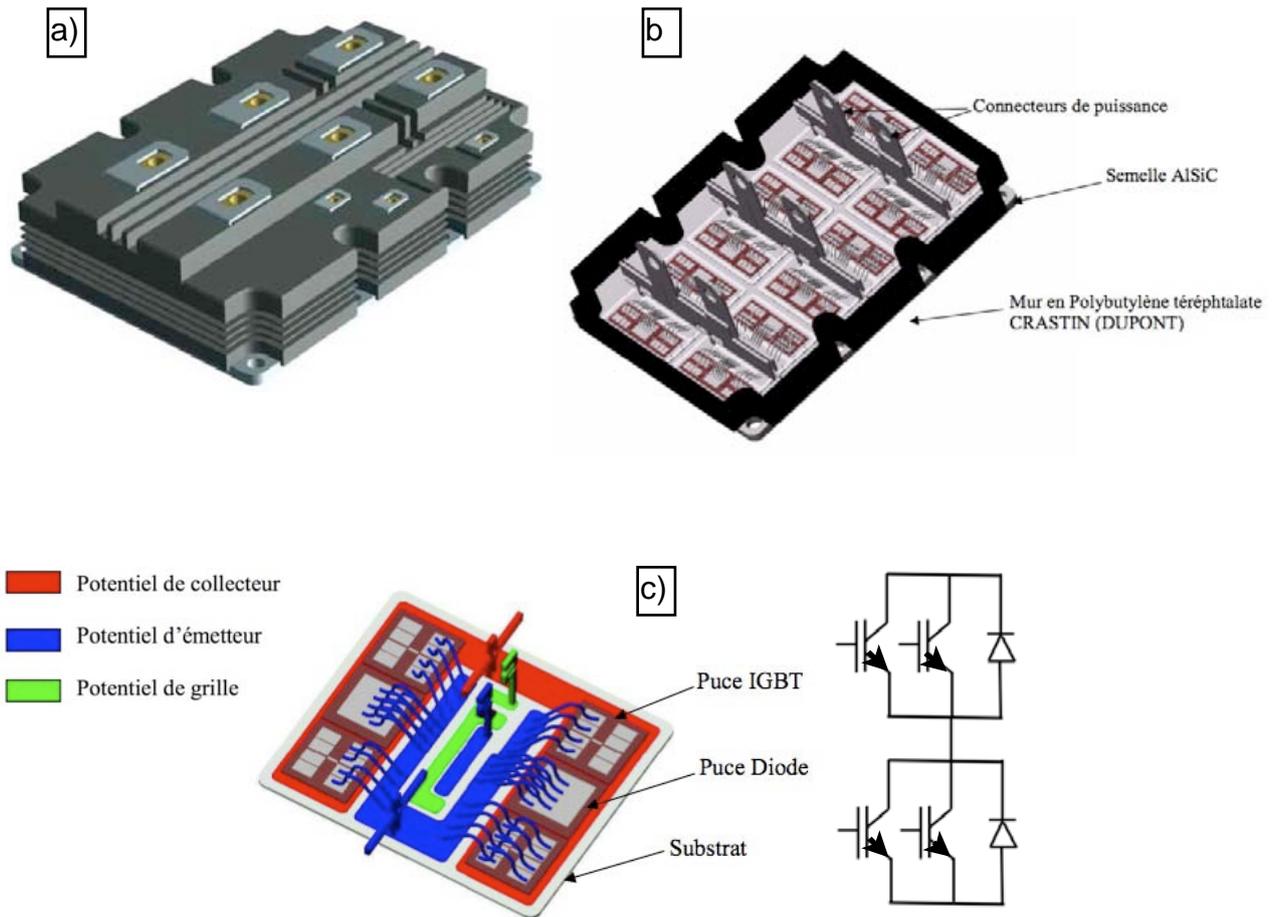


FIGURE I.3 : Présentation d'un module IGBT [Brei⁰³]
 a) Représentation d'un module de puissance fermé
 b) Représentation d'un module de puissance ouvert
 c) Représentation d'une cellule élémentaire

1.2.2.2. Propriétés mécaniques

Le premier rôle des substrats céramiques est de supporter mécaniquement les éléments composant le module, autrement dit les pistes conductrices et les composants semi-conducteurs (puces) qui le composent. Si à première vue cette fonction ne semble pas poser de problème particulier, force est de constater au vue des causes de défaillances des modules que ce n'est pas le cas. Nous verrons en effet dans le paragraphe [1.2.3 du chapitre I](#) que l'élévation de température des éléments composant le module de puissance chauffent, engendre des déformations notamment au niveau de l'interface entre les pistes conductrices et le substrat. Le niveau de déformation réversible (dilatation ou rétraction) de l'une des dimensions géométriques en fonction de la température est défini par le coefficient d'expansion thermique (ou CTE Coefficient of Thermal Expansion).

De manière à réduire les contraintes tangentielles induites lors d'un échauffement, il serait souhaitable d'employer des éléments ayant des CTE très proches de celui du silicium (4,1 ppm/°C), élément de base des semi-conducteurs. Dans la réalité, les éléments constituant le module (substrat, pistes conductrices, semelle, brasures, ...) ont des CTE qui peuvent être éloignés les uns des autres ([tableau 2](#)), ce qui provoque des contraintes et par la suite des déformations substantielles des modules de puissance ([figure 1.4](#)). Dans le futur, les composants de puissance seront réalisés à base de semi-

conducteur à grand gap tel que le SiC, le GaN, le diamant qui ont respectivement des CTE de 2,77 ppm/°C (SiC 3c,β); 5,12 ppm/°C (SiC 6H,α et SiC 4H,α); de 5,4 à 7,2 ppm/°C (GaN) et de 0,8 ppm/°C pour le diamant [Hudg⁰²], (valeurs proches de celle du silicium, hormis pour le diamant) ce qui va permettre (excepté pour le diamant) de garder des CTE similaires entre les différentes parties du module de puissance et donc d'éviter l'apparition de nouvelles contraintes thermodynamiques qui sont à l'origine de fissures.

Matériaux	CTE (ppm/°C)
Substrat AlN	4,5
Substrat AlSiC (grande concentration de SiC)	7
Substrat Al ₂ O ₃ (alumine)	6,5
Métaux composites (MMC) (W/Cu, 85/15)	6,5
Substrat Béryllium (BeO)	6,1
Support en cuivre (Cu), DBC métal	17
Tungstène (W)	4,6
Molybdène (Mo)	4,9
Aluminium (Al)	23
Plomb (Pb)	29
Soudure 95/5 (Pb/Sn haute température)	29
Soudure 50/50 (Pb/Sn)	29
Soudure 40/60 (Pb/Sn proche de l'eutectique)	25
Etain	23
Silicium	4,1

TABLEAU 2 : Valeurs de CTE pour différents matériaux (à 25°C) [Hudg⁰²][Lost⁹⁹]

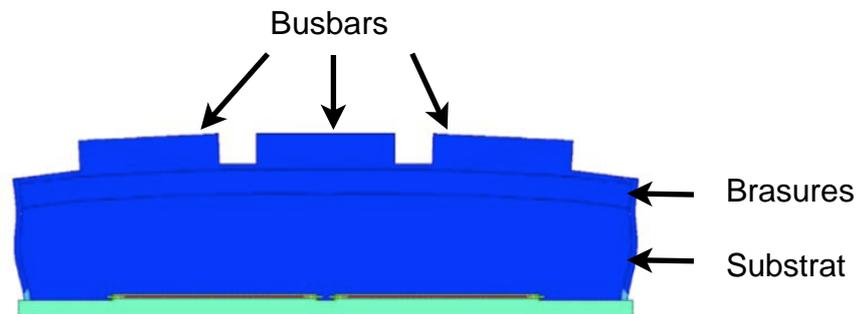


FIGURE I.4 : Simulation d'une déformation d'un module de puissance sous l'effet de la chaleur [Lu⁰⁹]

Les déformations précédemment décrites peuvent provoquer des fissures, décollements, voire ruptures de certains éléments (pistes, substrat, ...). La figure I.5 indique à titre d'exemple les valeurs des contraintes mécaniques supportées par un substrat AlN métallisé avec du cuivre par Direct Bonding Copper (DBC). L'assemblage final d'éléments à CTE différents devra donc être testé sous forte sollicitation thermique de manière à garantir la fiabilité de fonctionnement demandée.

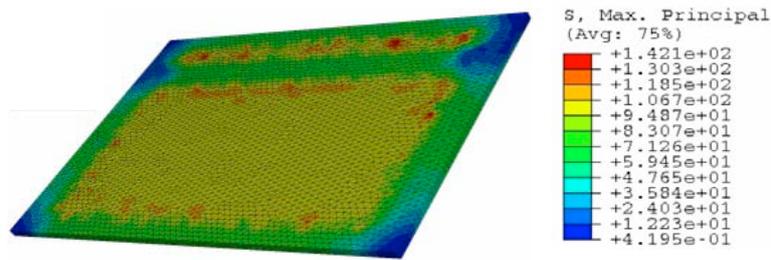


FIGURE I.5 : Champs de contraintes principales maximales dans le substrat (exprimé en MPa), après 2 cycles d'assemblage du procédé DBC [Zean⁹⁸]

I.2.3.3. Propriétés thermiques

Les semi-conducteurs n'étant pas parfaits, ceux-ci vont engendrer des pertes, que ce soit à l'état passant, à l'état bloqué et en commutation (figure I.6). Ces pertes vont avoir pour conséquence l'augmentation de la température de jonction du semi-conducteur qui va se transmettre aux autres éléments du module. Ces modules de puissances étant actuellement fermés hermétiquement et noyés dans un gel d'encapsulation mauvais conducteur thermique (conductivité thermique maximale de 1,48 W/mK [Wang⁰³]), le principal moyen d'extraction des calories reste la conduction thermique entre les semi-conducteurs et le dissipateur via le substrat. Le dissipateur thermique ne peut être aisément disposé sur la face supérieure du module qui est déjà dédié aux reports des connectiques (figure I.7).

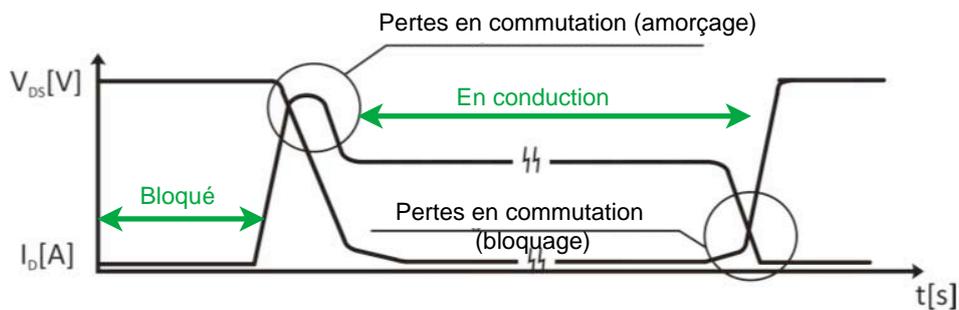


FIGURE I.6 : Pertes en commutation, à l'état bloqué et passant des IGBT [Mari⁰⁹]

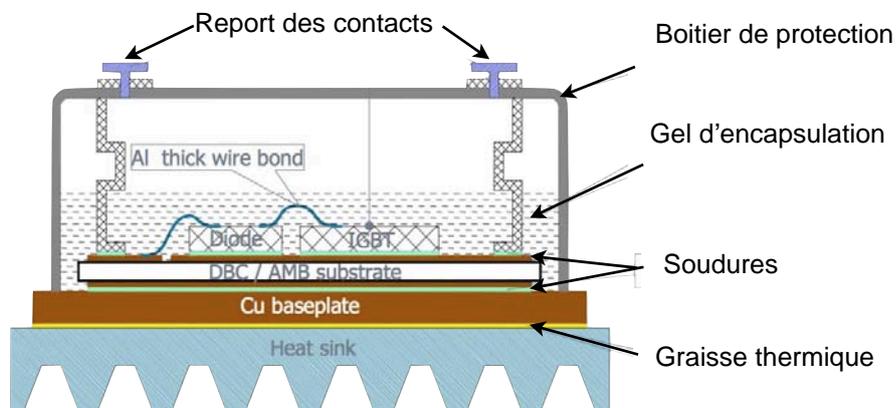


FIGURE I.7 : Vue en coupe d'un module IGBT « classique » [Schu⁰⁴]

Le substrat doit être en conséquence un bon conducteur thermique afin de transférer le flux de chaleur issu des semi-conducteurs et ainsi éviter une dégradation trop rapide du module de puissance. Cette forte contrainte exclue totalement l'utilisation de matériaux polymères. Les différents types de substrats céramiques possèdent des conductivités thermiques assez variées (figure I.8). Dans certains cas (forte dissipation de chaleur) il est envisageable de renforcer le refroidissement en utilisant des radiateurs à circulation de liquide forcé (figure I.9).

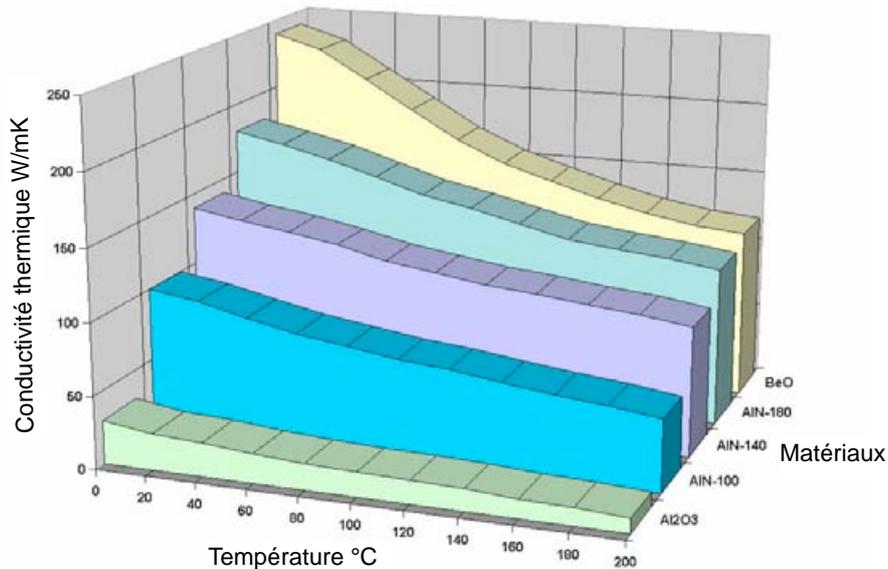


FIGURE I.8 : Comparaison des conductivités thermiques (Ance¹⁰) (le nombre suivant la notation AlN correspond à la conductivité thermique des substrats à 0°C (W/m°C))

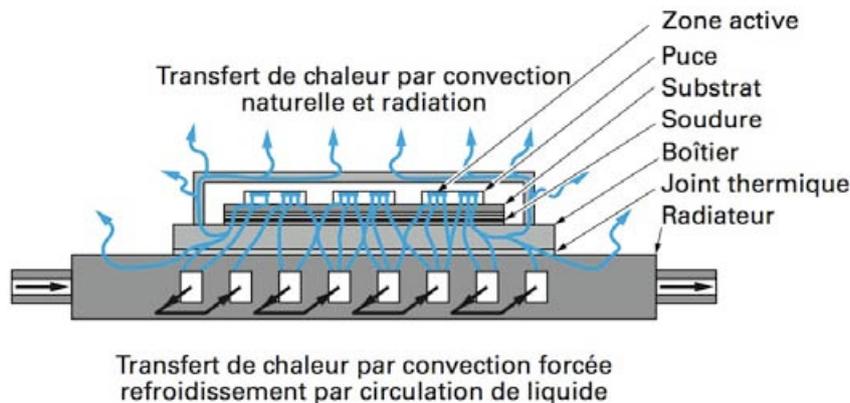


FIGURE I.9 : Refroidissement d'un composant ou d'un circuit intégré de puissance [Dork⁰³]

A l'heure actuelle, la limite en température de fonctionnement des composants de puissance traditionnels atteint les 125°C [Clus⁹⁸] (limite de température de jonction du silicium). L'apparition imminente des semi-conducteurs à grand gap (SiC, GaN, diamant...) dont certains sont déjà commercialisés, nous laisse présager que les composants de puissance ainsi que tous ces constituants devront supporter des températures de fonctionnement avoisinant les 400°C. Certains substrats sont déjà en mesure de supporter cette gamme de température et ce n'est donc pas un problème en soi (figure I.10).

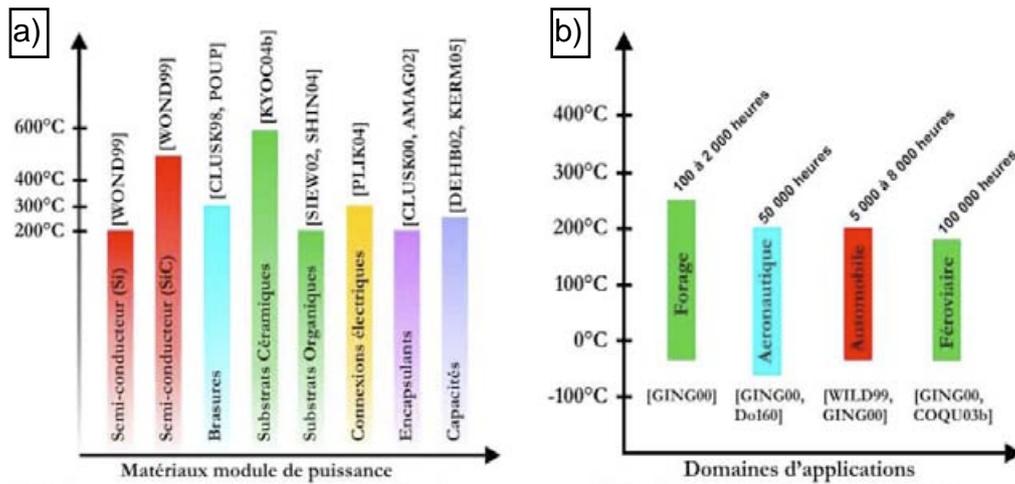


FIGURE I.10 : Température limite d'utilisation des matériaux et des applications [Dupo⁰⁶]

- a) Limites en température des éléments d'électronique de puissance
- b) Plage de température et durée de vie attendue des modules en fonction des domaines d'applications

I.2.2.4. Propriétés électriques

En marge de ses fonctions de support mécanique et de conduction thermique, le substrat doit assurer l'isolation électrique des composants semi-conducteurs par rapport aux dissipateurs. Il doit également remplir cette fonction entre les différentes pistes portées à des potentiels différents. Les propriétés diélectriques visées sont donc :

- Une valeur élevée de sa rigidité diélectrique. Compte tenu des tensions continues appliquées aux substrats (quelques kV), le matériau choisi devra présenter une rigidité diélectrique de quelques dizaines de kV
- Une conductivité électrique volumique faible (certaines zones du substrat sont soumises à des champs électriques continus (tableau 3)). Pour une conductivité électrique faible, il faut entendre une conductivité supérieure à 10^{-12} S/cm [Meng⁹³]
- Une conductivité électrique surfacique faible pour réduire les risques de cheminement (creepage distances)
- Des pertes diélectriques faibles (certaines zones sont soumise à des champs électriques variables (tableau 3))

Structures	Contraintes	Interrupteur du haut/Interrupteur du bas				
		Substrat	gel	Circuit Imprimé	Polymère du Boîtier	Résine
Mise à la terre par point milieu (A)	Continue positive	✓				
	Continue negative	✓				
	MLI Bipolaire	✓/✓				
	MLI monopolaire positive	surface	✓	volume/surface	✓	✓
	MLI monopolaire negative	surface	✓	volume/surface	✓	✓
Mise à la terre par potentiel négatif (B)	Continue positive	✓				
	Continue negative					
	MLI Bipolaire					
	MLI monopolaire positive	✓/✓ v.s / v.s	✓/✓	✓/✓ v.s / v.s	✓/✓	✓/✓
	MLI monopolaire negative					

Tableau 3 : Champs électriques supportés par les substrats utilisés dans la conception d'onduleur, suivant leurs types de structures à savoir : (A) à point milieu et (B) mise à la terre par potentiel négatif [Lebe⁰⁶]

Tel que nous l'avons rappelé dans le [paragraphe 1.2 du chapitre I](#), dans un module de puissance les pistes électriques supportent les niveaux de tension du module, soit jusqu'à 6,5 kV pour les derniers composants sur le marché. On peut donc imaginer assez aisément qu'autour de ces pistes nous serons confrontés à des zones de renforcement de champ électrique notamment sur les angles des métallisations, au niveau du point triple ([figure I.11](#)). Ces renforcements sont plus ou moins importants suivant l'écartement des pistes et bien entendu à l'heure de l'intégration de puissance il est intéressant de diminuer cet écartement tout en conservant la fiabilité.

Dans les modules de puissance un gel encapsulant est employé pour diminuer les distances d'isolement entre les différents potentiels électriques et nous permet donc de s'affranchir de la norme prEN 50124 [[Norm⁹⁹](#)]. En effet, la distance d'isolement minimale dans un milieu non pollué doit être de 3,2 mm/kV, ce qui signifierait que pour un module de 6,5 kV les pistes collecteurs et émetteurs devraient être espacées de 20,8 mm, ce qui, dans un cadre d'une intégration optimisée, est une hérésie.

De plus, malgré l'utilisation de gel, la répartition du champ électrique est non homogène et peut atteindre des valeurs très intenses ([figure I.11 b](#)) pouvant entraîner une dégradation du substrat. Pour rendre cette contrainte linéaire et par conséquent obtenir une contrainte maximale moindre pour permettre le rapprochement des pistes, il existe plusieurs techniques telles que les anneaux de garde, les anneaux diviseurs de champs ou l'utilisation d'un vernis répartiteur de potentiel sur la surface.

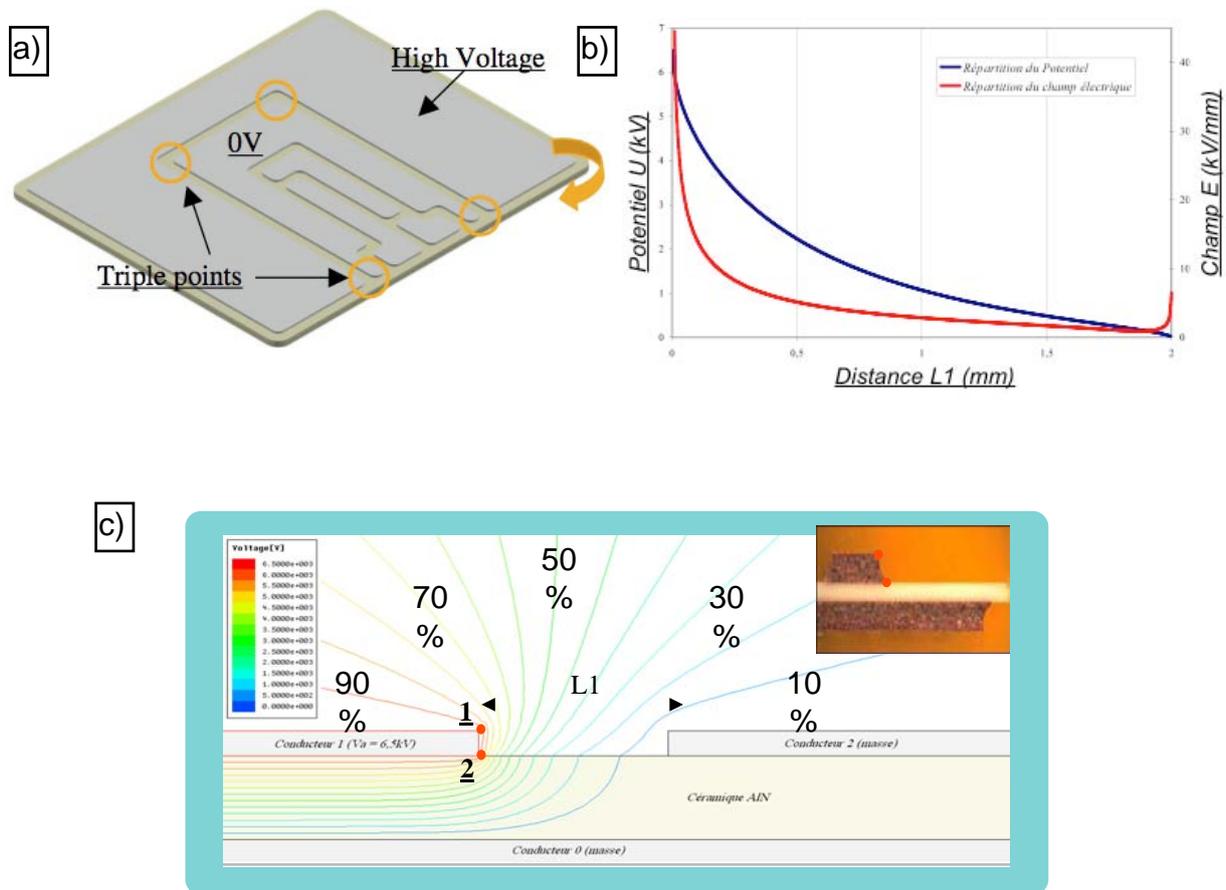


FIGURE I.11 : Champ électriques dans une cellule élémentaire [[Duch⁰⁷](#)]
 a) Point triple, b) et c) Evolution du potentiel électrique entre 2 pistes électriques

1.2.3. Présentation des différentes céramiques utilisées en électronique

A l'heure actuelle, il existe plusieurs céramiques ayant des propriétés pouvant correspondre aux caractéristiques électriques, mécaniques et chimiques recherchées. Nous pouvons citer l'alumine (Al_2O_3), le nitrure d'aluminium (AlN), l'oxyde de béryllium, (BeO), le nitrure de bore (BN), le nitrure de silicium (Si_3N_4), le carbure de silicium (SiC)... Si tous ces matériaux ont de «bonnes» propriétés électriques, thermiques et chimiques, il existe d'autres paramètres tel que coût et la toxicité qui sont à considérer lors du choix. A titre d'exemple l'oxyde de béryllium qui, malgré sa forte conductivité thermique de 230 W/mK, est peu utilisé à cause de la toxicité de la poudre [Haus⁰²]. Les principales caractéristiques de ces matériaux ont été rassemblées dans les **tableaux 4 à 7**.

Ces tableaux contiennent des plages de valeurs car les propriétés de ces céramiques dépendent fortement du processus de fabrication. La grande majorité des substrats utilisés en électronique de puissance sont des substrats en alumine (Al_2O_3) ou en nitrure d'aluminium (AlN). L'alumine pure à 96 % représente à elle seule 80 % des substrats pour les circuits hybrides [Peti⁹⁷]. Du fait de son coût élevé (environ 7 fois supérieur à l'alumine), le nitrure d'aluminium est quant à lui plutôt réservé aux applications de très forte puissance nécessitant une très forte dissipation thermique.

	Conductivité thermique (W/m°C)	CTE (10 ⁻⁶ /°C)	Rigidité mécanique (Mpa)	Rigidité électrique AC (kV/mm)
Alumine	26–35	6.8–9	300–400	10–20
Nitrure de bore	20–60	0.1–6	20–90	40–200
Nitrure d'aluminium	150–180	4.3–6.2	300–350	14–17
Nitrure de silicium	20–30	2.6–3.6	500–800	10–14

TABLEAU 4 : Caractéristiques de céramiques (données a température ambiante) [Chas⁰⁹]

	Al_2O_3	BN	AlN1	AlN2	Si_3N_4
Stabilité chimique	+	-	+	+	+
Rigidité diélectrique	+	-	+	+	
Stabilité	+	+	+	--	
Rigidité mécanique	+	--	+	+	(++)
Conductivité thermique	-	-	++	++	(-+)
Stabilité	-	+	-	-	
CTE	-		+	+	++
Résistance aux chocs thermiques	-	-	+	+	+
Coût	+	-	-	-	--

++:Très bon; +: Bon; -+:Pas très bon; -: Mauvais; --: inacceptable

TABLEAU 5 : Comparatif de céramiques (AlN 1 et 2 proviennent de fabricants différents mais sont de mêmes dimensions) [Chas⁰⁹]

CHAPITRE I

	Al ₂ O ₃	AlN	BeO	SiC	Si ₃ N ₄
Densité (g/cm ³)	3,3 - 4,0	3,2 - 3,3	3,0	3,2	3,2 - 3,3
Coefficient d'expansion thermique (50 - 400 °C) [x 10 ⁻⁶ / K]	7,5	4,8	9,0	3,7	3,2
Conductivité thermique (W/m.K)	13 - 25	140 - 200	200 - 250	50 - 170	30 - 110
Résistance à la flexion (MPa)	480 - 520	340 - 450	200 - 250	380 - 450	580 - 1140
Résistance à la rupture (MPa.m ^{1/2})	3,8 - 4,4	3,1 - 3,6	--	3,9 (3,2 - 5,0)	3,7 - 8,0
Module de Young (GPa)	300 - 400	310	300 - 350	390 - 410	290 - 320
Constante diélectrique	9,0 - 9,5	8,6	6,7	42	10,3
Coefficient de perte (tan δ) [x 10 ⁻³]	0,7 - 2,0	0,5	0,2 - 0,4	--	14,3
Tension de claquage (kV)	> 22	> 25	> 20	--	> 15

TABLEAU 6 : Propriétés physiques de différents substrats (source AnCeram) [Lepa¹⁰]

	Al ₂ O ₃	BeO	Cordiérite	SiC	AlN	Verre dévitrifié
Constante diélectrique						
Conductivité thermique						
Dilatation thermique						
Cofrittage avec un métal						
Coût						
Toxicité						
Température de frittage						
	Bon		BonMoyen		Mauvais	

TABLEAU 7 : Récapitulatif des principales propriétés des principaux substrats céramiques [Haus⁰²]

I.3. Fabrication des substrats d'alumine

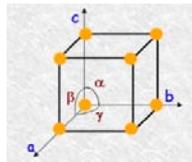
Les propriétés des substrats vont dépendre fortement de leurs microstructures telles que les phases secondaires qui seront définies au [paragraphe 3.1 du chapitre I](#). Pour comprendre leurs origines, nous allons par conséquent présenter les techniques de fabrication des substrats, à l'origine de ces différentes microstructures.

I.3.1. Généralité et fabrication de l'alumine (Al₂O₃)

L'alumine est un terme générique donné aux oxydes d'aluminium de formule chimique Al₂O₃. En réalité il existe sept types d'alumine notés : Al₂O₃ χ, κ, γ, δ, θ, η et α qui se distinguent par leurs différentes formes cristallographiques définies dans le [tableau 8](#). En plus de leurs différents types de cristallographie, les alumines métastables peuvent

être également divisées en deux catégories dans lesquelles l'arrangement des anions oxygène sont dans une structure [Azar⁰⁹] :

- > Cubique à Face Centrées (cfc), cas de l'Al₂O₃ γ (cubique), Al₂O₃ θ (monoclinique), Al₂O₃ δ (tétragonale ou orthorhombique), Al₂O₃ κ (orthorhombique), Al₂O₃ κ (cubique), Al₂O₃ η (cubique).
- > Hexagonale Compacte (hcp), cas de l'Al₂O₃ α (rhomboédrique).



$a = b = c;$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ\text{C}$

$a = b \neq c;$
 $\alpha = \beta = 90^\circ\text{C};$
 $\gamma = 120^\circ\text{C}$

$a = b \neq c;$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ\text{C}$

$a = b \neq c;$
 $\alpha = \beta = 90^\circ\text{C};$
 $\gamma = 120^\circ\text{C}$

$a \neq b \neq c;$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ\text{C}$

$a \neq b \neq c;$
 $\alpha = \beta = 90^\circ\text{C} \neq \gamma$

$a \neq b \neq c;$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Système	Arrangement des anions oxygène				
	simple (P)	centré (I)	à 2 faces centrées (C)	à faces centrées (F)	structure rhomboédrique (R)
cubique					
hexagonal		Al ₂ O ₃ γ Al ₂ O ₃ κ Al ₂ O ₃ η			
tétragonal (quadratique)					
trigonal (rhomboédrique)	Al ₂ O ₃ κ	Al ₂ O ₃ δ			
orthorhombique					Al ₂ O ₃ α
monoclinique		Al ₂ O ₃ δ Al ₂ O ₃ κ			
triclinique		Al ₂ O ₃ θ			

TABEAU 8 : Les 14 réseaux de Bravais avec a, b, c qui caractérisent les dimensions des différents systèmes et α,β,γ qui caractérisent les angles des différents systèmes [Chan¹⁰]

L'alumine alpha possède une structure rhomboédrique (figure I.12.a). Elle appartient au groupe d'espace D_{3d} dont les paramètres de la maille (qui désignent les dimensions géométriques de la maille élémentaire) sont: a=b=4,758 Å, c=12,991 Å [Gitz⁷⁰]. Le cristal peut être décrit comme un empilement hexagonal compact d'anion O²⁻ dont les deux tiers des interstices sont occupés par les cations Al³⁺ [Boch⁰¹].

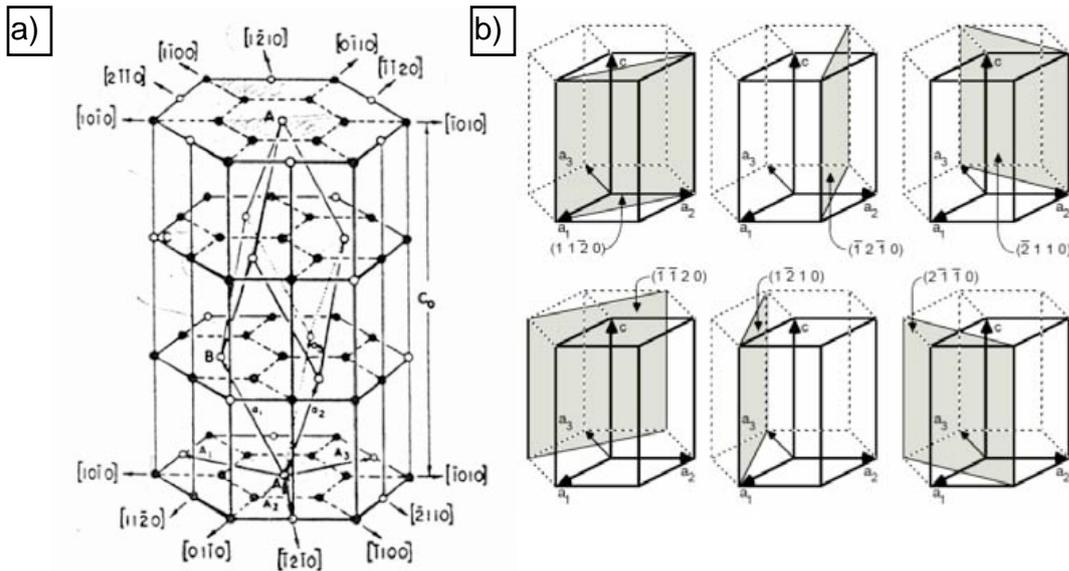


FIGURE I.12 :

- a) Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine α [Poul⁰²]
(entre crochet sont donnés les indices de Miller-Bravais qui donnent l'orientation des plans dans l'espace
- b) Exemple de plans pour une structure rhomboédrique

Les atomes d'oxygènes constituent un empilement hexagonal compact du type ABAB où les atomes d'aluminium occupent les sites octaédriques entre les couches A et B (figure 1.13). De plus, la formule Al_2O_3 impose de n'avoir que deux sites sur trois d'aluminium occupés, où chaque atome d'aluminium est entouré par six atomes d'oxygène [Farh⁹⁴].

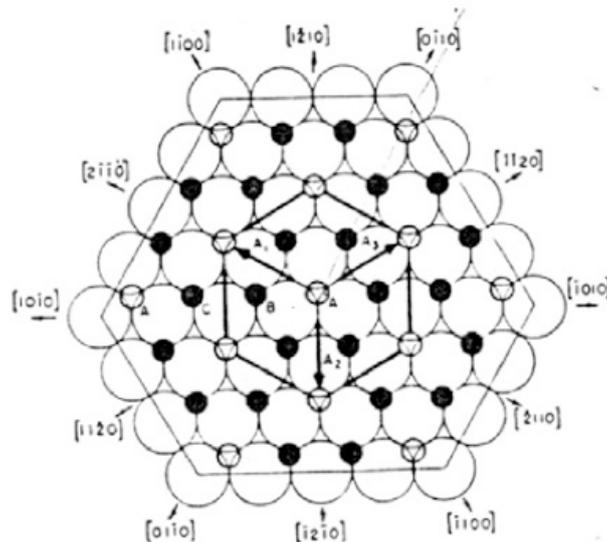


FIGURE I.13 : Représentation du plan basal de l'alumine α (ions oxygène grand cercle vide, cations aluminium petits cercles pleins, lacunes petits cercles vides) [Poul⁰²]

Les charges des ions Al^{3+} et O^{2-} du corindon sont respectivement de +2,34 et -1,56; les liaisons Al-O peuvent être considérées comme iono-covalente (donc à la fois des liaisons ioniques et covalentes) avec une forte dominance du caractère ionique [Moln⁰⁰] (60% de liaisons ioniques et 40% de liaisons covalentes).

Dans le cas où l'alumine n'est constituée que d'oxygène et d'aluminium, on parle d'alumine mono-cristalline (saphir). Si lors de la fabrication des substrats, d'autres éléments (ajouts) tel que le magnésium, le silicium... sont présents, ils prendront la place des cations Al^{3+} , nous parlerons dans ce cas d'alumine polycristalline.

Toutes les alumines ont des propriétés et des fonctionnalités différentes, cependant il existe une caractéristique commune entre les alumines χ , κ , γ , δ , θ et η : ce sont toutes des alumines de transition. Autrement dit, elles sont instables thermiquement et vont changer de phase en fonction de la température. On peut noter à l'aide de la **figure I.14** que toutes ces phases se transforment en alumine α vers $1100^{\circ}C$ et ce de façon irréversible car celle-ci est la seule forme thermiquement stable de l'alumine. Cependant, dans certaines conditions et notamment lors d'un traitement laser de surface, une phase α peut à nouveau se retransformer en phase γ , comme nous le montrerons dans le chapitre II.

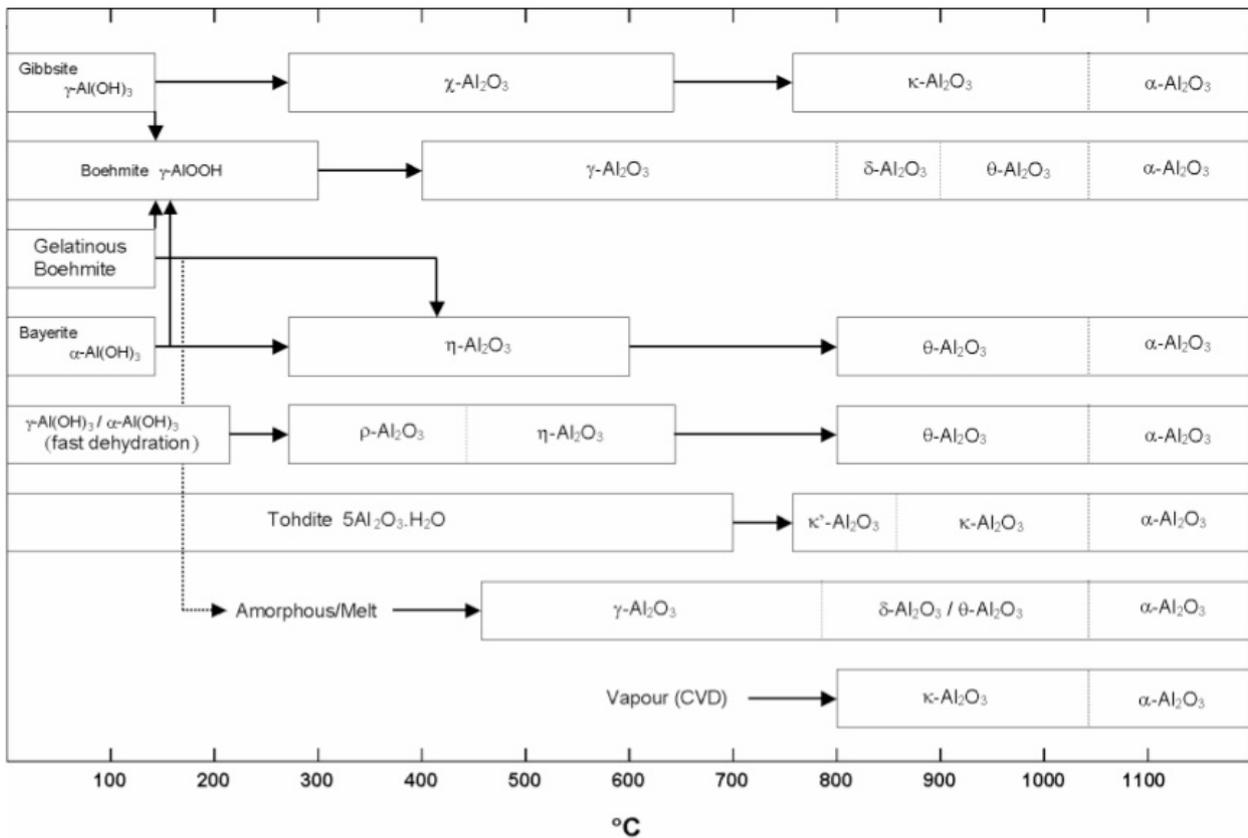


FIGURE I.14 : Séquences de transition des alumines en fonction de la température [Pagl⁰⁴]

Les alumines principalement utilisées dans l'industrie sont naturellement les alumines les plus stables thermiquement, à savoir les alumines α . Par la suite, nous allons décrire en détail chacune des phases du cycle d'élaboration d'un matériau céramique et plus particulièrement celles de l'alumine. Les phases d'élaboration, sont les suivantes :

- a) Obtention de la poudre à partir de la bauxite (matière première)
- b) Mise en forme
- c) Frittage.

I.3.2. Matières premières

L'alumine est un matériau présent naturellement dans la bauxite ([figure I.15.a](#)), minerais dont les constituants sont l'alumine (environ 55%), la silice (5%), l'oxyde de fer Fe_2O_3 (15%) et d'autres minéraux (25%) [[Gour⁰⁶](#)]. La bauxite porte un nom dérivé d'un village du sud de la France «les baux de provence» où elle a été découverte par Pierre Berthier en 1821 alors qu'il cherchait du minerai de fer pour le compte d'un industriel lyonnais. A l'heure actuelle elle est principalement issue des mines australiennes qui produisent environ 30% de la production mondiale et qui représentait 62 mégatonnes de minerais par an en 2006 ([figure 1.14.b](#)). Sachant que pour obtenir 1 tonne d'alumine il est nécessaire d'extraire entre 1,9 et 3,6 tonnes de bauxite on peut aisément en déduire la quantité d'alumine traitée.

a)



b)



FIGURE I.15 : Présentation de la bauxite :

a) Mine de Bauxite, b) Production mondiale de bauxite de 2006, en millier de tonnes [[USGS](#)]

L'alumine est présente dans la bauxite sous sa forme hydratée dont les différentes phases sont les suivantes [[Lamb⁹³](#)]:

* L'hydroxyde d'aluminium, connu sous le nom d'hydrargillite et gibbsite, dont la formule chimique est $\text{Al}(\text{OH})_3$

* Le métahydroxyde, connue sous le nom de boehmite et diapore, dont la formule chimique est $\text{AlO}(\text{OH})$

L'extraction de l'alumine a partir de la bauxite est majoritairement réalisée à partir du procédé « Bayer », du nom de son inventeur autrichien Karl Joseph Bayer, qui a été mis au point en 1887 et dont le principe est donné en [annexe 1](#). Une fois la poudre obtenue, il ne reste plus qu'à réaliser l'objet souhaité. Cependant, la réalisation d'un objet céramique est plus complexe que celle d'un objet métallique. En effet la mise en oeuvre de ce dernier est réalisé en deux étapes, production d'un demi-produit (barre, tôle, fil...), à partir duquel on pourra le transformer par diverses opérations (découpe, perçage,..) en produit fini. Or dans le cas des céramiques la mise en oeuvre du matériau et l'obtention de l'objet céramique sont généralement couplées. La difficulté de réalisation vient principalement du fait qu'à partir d'une poudre on doit obtenir un matériau dense dont les dimensions finales doivent respecter scrupuleusement le cahier des charges.

I.3.3. Mise en forme

La mise en forme de la pièce finale peut être réalisée par différentes techniques qui vont dépendre des dimensions et de la complexité de l'objet à réaliser. Elle peut être obtenue par pressage, extrusion ou coulage. Ces trois techniques sont décrites dans l'[annexe 2](#).

I.3.4. Frittage

Grâce aux étapes décrites dans l'[annexe 2](#), nous obtenons des objets « crus » constitués d'une agglomération de poudre d'alumine. Pour obtenir un élément compact qui conserve sa forme, celui-ci doit être chauffé (sans fusion d'au moins l'un de ces constituants) pour consolider et densifier la poudre précédemment obtenue. Cette opération appelée frittage s'effectue à une température comprise entre 0,6 et 0,8 T_f , T_f étant la température de fusion du matériau ($T_f = 2050^\circ\text{C}$ à $\pm 6^\circ\text{C}$ pour l'alumine). Le frittage provoque un retrait, c'est à dire une réduction du volume entre le matériau cru et le matériau final ([figure I.16](#)).

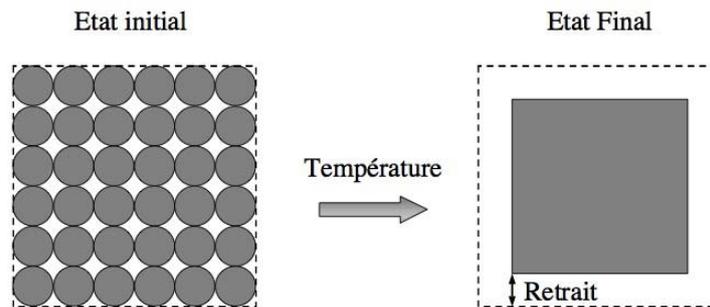


FIGURE I.16 : Principe du processus de frittage [[Gend⁰¹](#)]

Le frittage est l'étape la plus importante de la fabrication des substrats céramiques. C'est en effet cette opération qui va conférer au produit fini toutes ses caractéristiques : porosité, densité, phases secondaires, taille des grains, pureté et défauts que nous décrirons plus en détail au [paragraphe 3 du chapitre I](#). Ces caractéristiques, qui vont avoir un impact sur les propriétés électriques, sont contrôlées en agissant sur plusieurs paramètres du frittage tel que le type de frittage, le temps de frittage, la température, les ajouts, l'atmosphère, ... Le frittage est composé de 3 phases ([figure I.17](#)) :

- Formation des ponts entre les grains par densification et non par grossissement des grains ([figure I.17.a](#)) (cette étape est terminée lorsque la densité de la céramique atteint environ 65% de la densité théorique relative).
- Elimination de la porosité ouverte, autrement dit disparition des pores qui communiquent avec l'extérieur (cette étape est terminée lorsque la densité de la céramique atteint environ 92% de la densité théorique relative).
- Elimination de la porosité fermée (pores qui sont enfermés dans l'objet fritté). Ce sont les pores les plus difficiles à évacuer car ils devront être évacués par diffusion dans le solide.

Afin d'obtenir un matériau homogène et dense après l'étape de frittage, il est nécessaire de limiter autant que possible le grossissement des grains tout en diminuant la porosité ([figure 17 b](#)). Ce point est important car les propriétés thermo-mécaniques décroissent généralement avec la taille des grains [[Pand⁰⁸](#)]. Les types de frittage, ainsi que les procédés de frittage sont décrits dans l'[annexe 3](#).

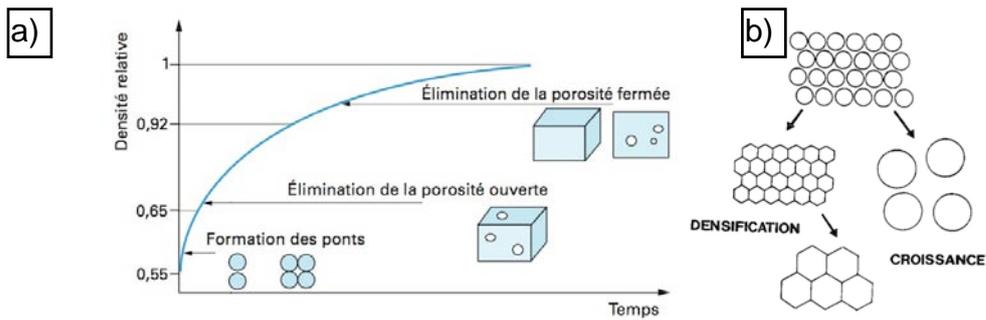


FIGURE I.17 : Frittage des céramiques [Bern⁰⁵], a) Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification, b) Description des deux possibilités de réduction des interfaces

Les ajouts de frittage qui sont employés pour faciliter le frittage permettent de contrôler la microstructure de la céramique et favorise la densification à température donnée. Les tableaux 9 et 10 récapitulent les effets des types d'ajouts sur la microstructure de l'alumine. Ces ajouts ont toutefois aussi des effets non désirés, comme l'apparition des phases secondaires et de défauts (paragraphe 3 du chapitre I).

Type d'ajouts	Conséquences sur la microstructure	Effet de la ségrégation inter-granulaire sur la déformation à haute température
α -Al ₂ O ₃	Diminue température de transition à l'alumine- α i.e. augmente cinétique de transformation (germe de croissance) [KUM, 85] Aide à la densification	
MgO	Diminue anisotropie des grains [CHE,96], [RAD, 99] Utile pour densification [DYN, 82], [RAD, 99]	Augmente les taux de fluage
SiO ₂	Aide à la densification	Augmente les taux de fluage
Co-dopage SiO ₂ +NaO ₂ SiO ₂ +CaO SiO ₂ +MgO	Croissances anormales allongées des grains d'alumine- α [SON, 90]	Diminue les taux de fluage Croissances anormales orientées des grains d'alumine- α
Fe ₂ O ₃	Diminue température de transition à l'alumine- α (agent nucléant) i.e. augmente cinétique de transformation [WAK, 62], [BYE, 74], [DYN, 82] Aide à la densification [TAR, 97]	Augmente les taux de fluage [TAR, 97] Croissances anormales en plaquettes des grains d'alumine- α
Y ₂ O ₃	Grains équiaxes	Diminue les taux de fluage [LAR, 99], [YOS, 00]
ZrO ₂	Si dopant : aide à la densification [WAK, 97] Si 2 ^{de} phase : Diminue la taille des grains	Diminue les taux de fluage [WAK, 97]
Co-dopage MgO+ Y ₂ O ₃		Diminue les taux de fluage [LAR, 90], [ROB, 91]
ZrO ₂ + Y ₂ O ₃	Diminue la taille des grains	Diminue les taux de fluage
SiO ₂ + Fe ₂ O ₃	Diminue la taille des grains	Diminue les taux de fluage [WIL, 93]

TABLEAU 9 : Récapitulatif des effets des ajouts de frittage sur les propriétés de l'alumine [Poul⁰²]

Type d'ajouts	Augmentation	Pas d'effet	Diminution
TiO ₂	X		
MnO	X		
Cu ₂ O	X		
CuO	X		
Fe ₂ O ₃		X	
Y ₂ O ₃		X	
ZrO ₂		X	
BaO			X
Cr ₂ O ₃			X
SnO ₂			X
MgO			X

TABLEAU 10 : Effet des impuretés sur le grossissement des grains [Ming⁸⁹]

I.4. Défauts introduits lors du processus de fabrication des alumines alpha

Dans le paragraphe précédent, nous avons introduit la structure de l'alumine en considérant un cristal parfait. En réalité de nombreux défauts structuraux existent dans l'alumine alpha et font l'objet de ce paragraphe.

I.4.1. Les phases secondaires

Nous avons vu précédemment que ces phases étaient introduites lors du frittage en phase liquide. Les ajouts vont créer une phase liquide qui va varier en fonction des impuretés et des températures atteintes. La [figure 1.18](#) indique en fonction de la nature et de la teneur en ajouts, les phases secondaires obtenues (principalement situées aux joints de grains). Nous constatons également qu'en fonction de la température de frittage, les phases peuvent évoluer et modifier les propriétés du matériau.

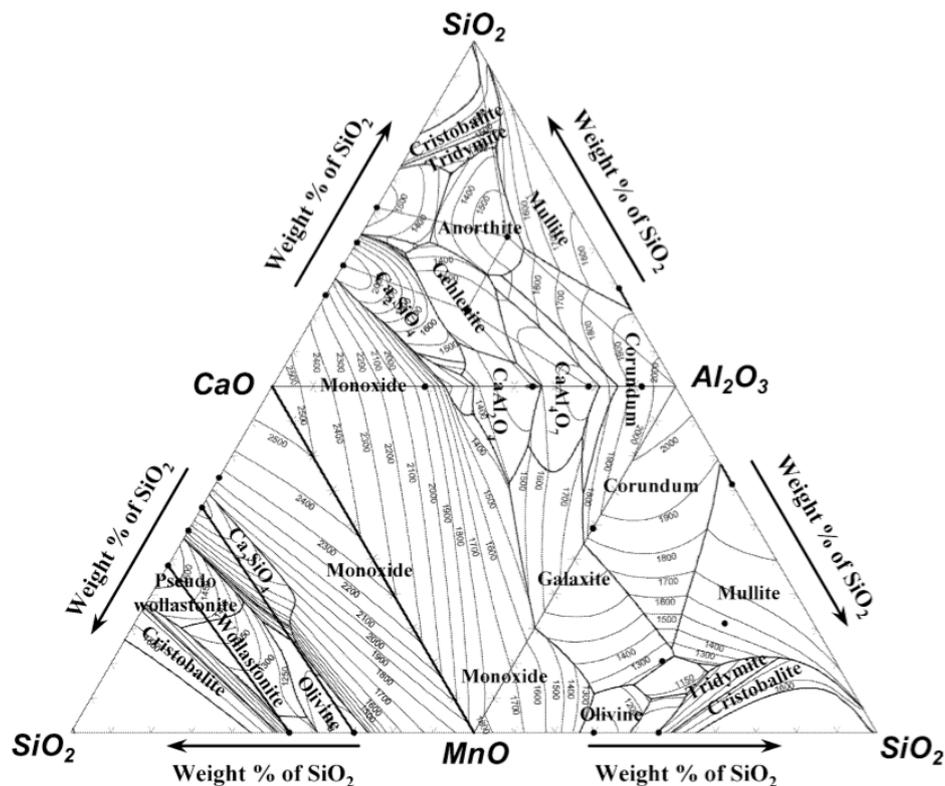


FIGURE I.18 : Diagramme ternaire des phases pour des systèmes CaO-MnO-SiO₂-Al₂O₃ [Kang⁰⁴]

I.4.2. Les défauts ponctuels

Les défauts ponctuels sont des défauts qui peuvent être créés lors de l'élaboration des céramiques mais peuvent être aussi modifiés ou créés lors des divers traitements (polissage, par bombardement de photons...). On distingue deux types de défauts : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

I.4.2.1. Les défauts intrinsèques

Nous avons décrit dans le [paragraphe 2.2 du chapitre 1](#), la structure parfaite d'un cristal d'alumine. Dans certains cas les ions O²⁻ et/ou Al³⁺ ne figurent pas aux places initialement prévues, d'où l'introduction de lacunes et d'atomes en position interstitielles.

I.4.2.1.1. Les lacunes

Une lacune est une absence d'ions O^{2-} ou d'ions Al^{3+} que l'on nommera respectivement lacune d'oxygène et lacune d'aluminium. Dans le cas de l'alumine les lacunes sont en grande majorité des lacunes anioniques d'oxygène car leurs énergies de formation est deux fois plus faible que celle des lacunes cationiques d'aluminium. Par conséquent nous nous concentrerons d'avantage sur les lacunes d'oxygène.

Les lacunes d'oxygène sont également appelé F-center (F pour Farben en allemand ce qui signifie couleur). Le nom F-center (notation utilisée par les physiciens) provient du fait que les lacunes anioniques ont d'abord été étudiées sur des cristaux d'halogénure alcalins dans lesquels, les défauts ont des bandes d'absorption situées souvent dans le visible. Cette dénomination a été retenue pour ce type de défauts même s'ils n'ont pas le même type de transition optique [Moln⁰⁰]. Cependant, il existe une autre notation (notation de Kröger-Vink) qui est surtout utilisée par les chimistes mais que l'on rencontre peu dans la littérature.

Il existe plusieurs lacunes d'oxygène tel que décrit ci-dessous [Song⁰⁷] [Tosh⁰²] (figure I.19)

- * F (lacune d'oxygène ayant piégé deux électrons)
- * F^+ (lacune d'oxygène ayant piégé un électron)
- * F_2 (2 lacunes d'oxygène ayant piégé quatre électrons)
- * F_2^+ center (2 lacunes d'oxygène ayant piégé trois électrons)
- * F_2^{2+} center (2 lacunes d'oxygène ayant piégé deux électrons)
- * F_{cation} (lacune d'oxygène entourée d'un cation bivalent en substitution d'un ion Al^{3+} ayant piégé quatre électrons)

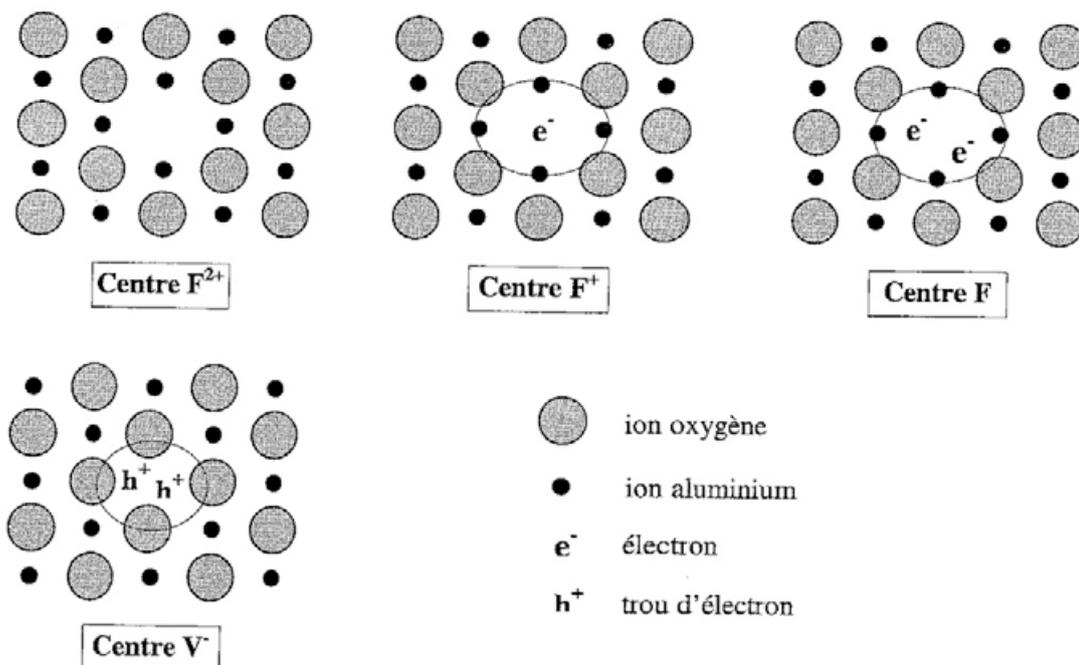


FIGURE I.19: Représentation des principaux centres colorés [Papi⁹⁷]

Michizono et al. [Mich⁰⁷] ont montré que dans des alumines commerciales de différentes puretés, le F⁺ center est le défaut prédominant et stable de l'alumine (tableau 11).

	Pureté (%)	Taille des grains (µm)	SEE (θambiant)	SEE (650°C)	CL	Puissance max. (MW)	CL sous signaux rf
HA92	92	10	7.5	5.5	F ⁺	120	F ⁺ ,F
HA960	96	3	7	6.5	F ⁺	<200	F ⁺ ,F
UHA99	99	4	10	9.5	F ⁺	>220	F ⁺
KP990	99.5	4	6.5	6	F ⁺	>200	F ⁺
SSA-S1	99.6	15	10.5	9	F ⁺	—	F ⁺
HA997	99.7	10	9	7.5	F ⁺	>220	F ⁺
KP999	99.9	15	8.5	8	F ⁺	—	F ⁺
Sapphire	100	—	8	9	F ⁺ ,F	<40	F ⁺ ,F
MgO	100	—	9	8	—	—	—

TABLEAU 11 : Résumé des tests d'émission secondaire d'électron (SEE) et de cathodoluminescence (CL) pour différentes alumines commerciales [Mich⁰⁷]

Toutes ces lacunes d'oxygène possèdent des hauteurs de pièges différentes (figure I.20) et peuvent être distinguées par des mesures de luminescence (cathodoluminescence ou photoluminescence...). Ces lacunes peuvent subir des modifications avec certains traitements. Par exemple si l'on apporte suffisamment d'énergie (rayons UV), un électron peut être excité jusqu'à se retrouver dans la bande de conduction. Avec suffisamment d'énergie, un F-center peut se transformer en F⁺ center, ...

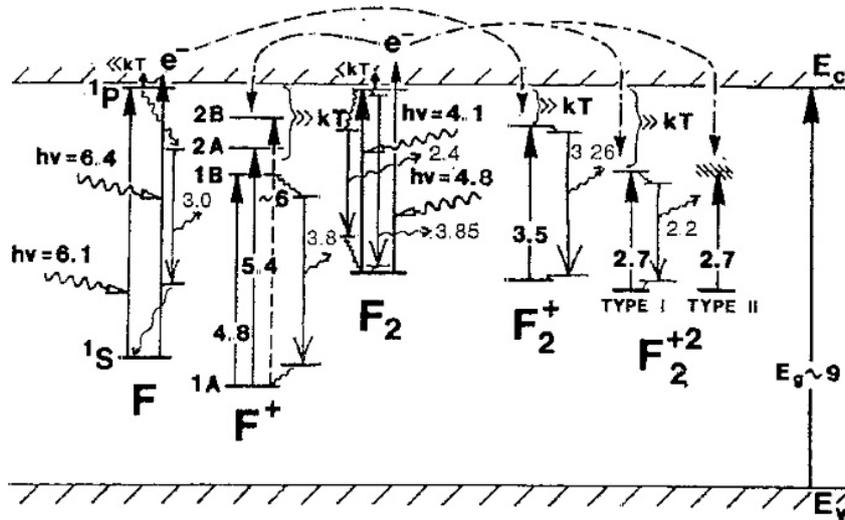


Figure I.20: Diagramme des lacunes d'oxygène avec leurs énergies d'absorption et d'émission [Evan⁹⁴]

I.4.2.1.2 Les atomes interstitiels

Les atomes interstitiels ne sont pas situés sur leurs sites cristallographiques, tel que l'illustre la figure I.21. Leur insertion définit localement la géométrie de la maille cristalline.

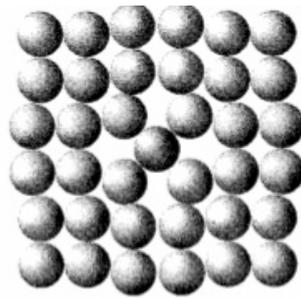


FIGURE I.21 : Représentation d'un atome en position interstitielle

1.4.2.2. Les défauts extrinsèques

Pour favoriser le frittage, des ajouts de frittage sont généralement employés. Ceux-ci vont modifier la structure cristalline de l'alumine. Ces cations étrangers peuvent prendre la place des cations d'aluminium, mais peuvent avoir des tailles et des valences différentes (figure I.22 a et b).

* Les cations isovalents :

Les cations étrangers ont la même valence que les cations aluminium, donc n'influent pas sur le nombre d'électrons dans le réseau. Par contre ils ont des tailles différentes par rapport aux cations aluminium ce qui affecte la taille du réseau.

* Les cations bivalents :

Dans ce cas, la taille du réseau ainsi que la valence seront également affectés : les cations Al^{3+} , seront remplacés par des cations de valence inférieure (Mn^{2+} , ...), créant ainsi un déficit de charges positives. Pour respecter la neutralité du cristal, des lacunes d'oxygène ou des ions en position interstitielle vont faire leur apparition. La création d'une lacune d'oxygène, à cause de la présence d'un cation bivalent, donne naissance à un centre coloré connu sous le nom de F_{cation} .

* Les cations tétravalents :

Ce cas est assez similaire aux cations bivalents excepté que l'on ne se retrouve pas avec un déficit de charges positives mais négatives. Pour retrouver la neutralité du cristal, il y aura apparition de lacunes d'aluminium ou d'interstitiels d'oxygène.

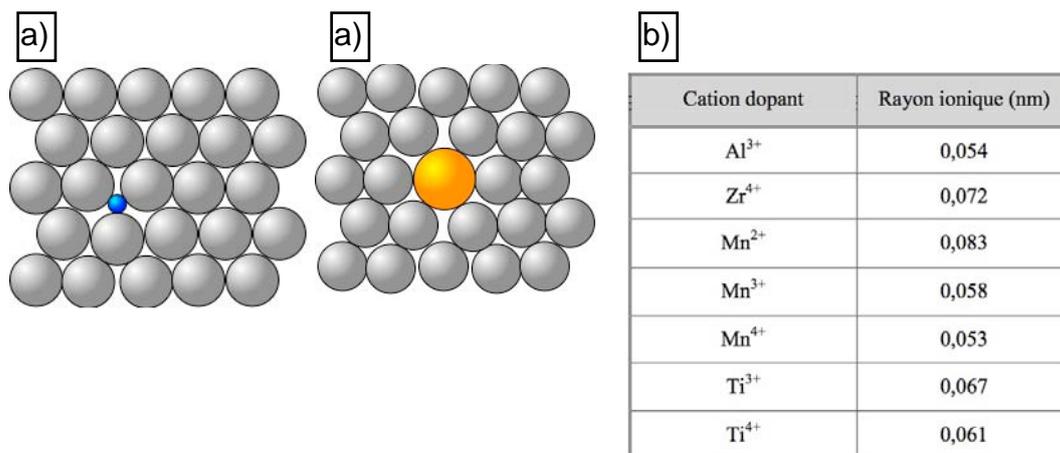


FIGURE I.22 : Défauts extrinsèques [Sal103], a) Représentation de cations de taille différente que celle de l'aluminium dans le réseau, b) Rayon ionique de différents cations, dont celui de l'aluminium

I.4.3. Les dislocations

Les dislocations, dont le concept fut introduit en 1917 par le mathématicien Vito Volterra, représentent les déformations locales du réseau et plus précisément une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. En 1934 leur rôle a été mis en évidence sur la déformation plastique des métaux.

Pour définir une dislocation, on prend un solide dans lequel on introduit une ligne droite notée L. Puis on entaille le solide en suivant cette ligne droite. Sans déformer les deux lèvres on les écarte l'une de l'autre, puis on ajoute ou enlève de la matière entre les deux lèvres. Pour finir on rassemble les deux sections et on relâche les forces externes. Si une des lèvres subit une translation par rapport à l'autre c'est une dislocation. Si l'on a une rotation, c'est une disclinaison (figure I.23).

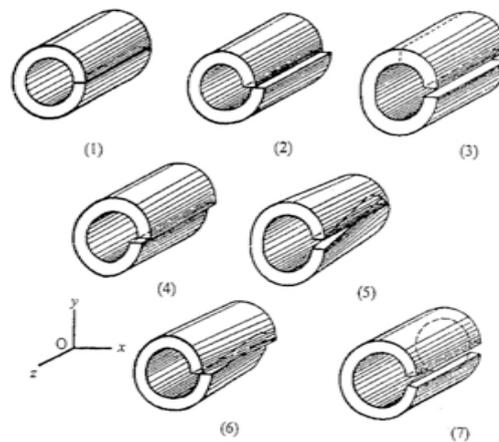


FIGURE I.23 : Présentation des 6 types de dislocations: de 2 à 4 dislocation de translation et de 5 à 7 disclinaison [Mart⁰⁰]

La dislocation est définie par deux vecteurs : le vecteur ligne et le vecteur de Burgers (noté b). Le vecteur ligne représente l'axe central du défaut alors que le vecteur de Burgers donne le sens du décalage. Pour déterminer le vecteur de Burgers on trace un circuit fermé dans le cristal parfait puis on retrace le même circuit dans le cristal contenant la ou les dislocations, de ce fait le circuit ne se ferme plus (figure I.24.a).

- Si b est perpendiculaire à L la dislocation est « coin »
- Si b est parallèle à L la dislocation est « vis »
- Si b est quelconque la dislocation est dite « mixte »

Les dislocations «vis» sont dues à l'apparition d'un demi-plan supplémentaire. Les dislocations coins présentent une succession atomique de plans connectés pour former une spirale autour d'une ligne de dislocation. Les dislocations mixtes sont les dislocations simultanément « coin » et « mixte » (figure I.24.b).

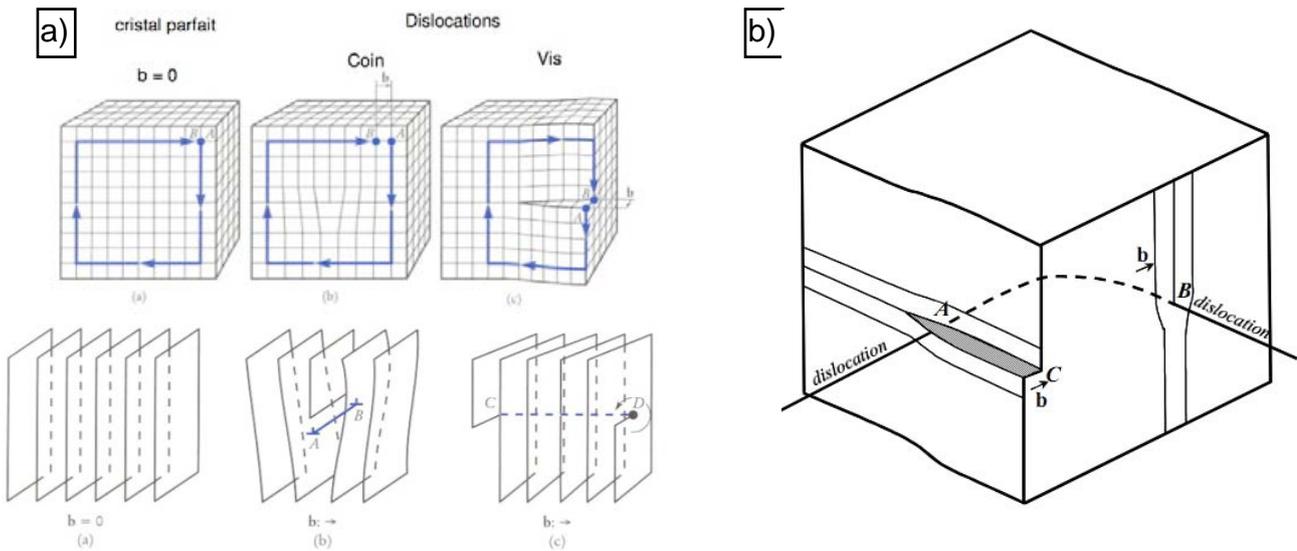


FIGURE I.24 : a) Représentation des dislocations « coin » et « vis » [Szym⁰⁹], b) Représentation d'une dislocation « mixte » [Gour⁰⁶]

I.5. Traitements industriels subis après frittage

Après fabrication, les substrats vont présenter des propriétés physiques directement liées aux différentes étapes de cette fabrication. Ces propriétés peuvent être modifiées par les traitements post-frittage qui sont opérés avant insertion dans le module de puissance. Ces traitements peuvent être classés en quatre catégories :

- Les traitements mécaniques (action mécanique)
- Les traitements lasers (action d'un faisceau laser)
- Les traitements thermiques (recuits)
- Les traitements chimiques

Ils font partie intégrante des étapes préalables :

- De découpe et de perçage
- De traitement de surface
- De nettoyage

I.5.1. Les traitements mécaniques

Les traitements mécaniques concernent les étapes nécessitant l'action mécanique d'un outil : forêt, scie, meule... et permettant de réaliser les opérations de découpe, perçage et de surfacage. Même si ce marché ne progresse pas rapidement comparativement à celui des traitements laser, il reste toujours présent (figure I.25).

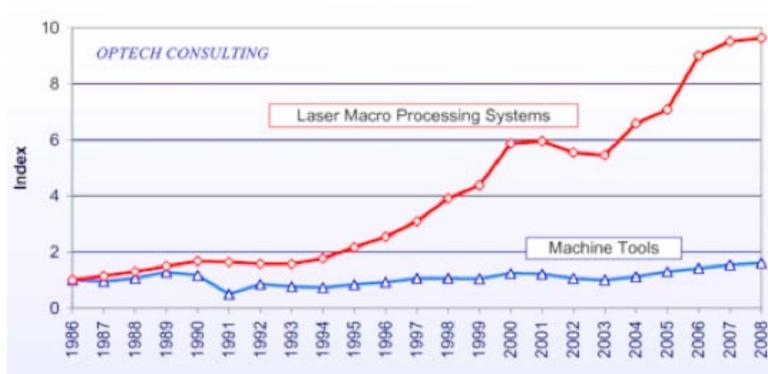


FIGURE I.25 : Marché mondial des machines-outils et des lasers [Opte⁰⁹]

Les différents traitements mécaniques sont :

➤ Le polissage mécanique (figure I.26.a) nécessite un suivi et un entretien de la meule de polissage dû à la détérioration des bords afin de respecter la norme de tolérance de la forme ainsi que la reproductibilité du polissage au fur et à mesure des passages [Jack⁰⁷].

➤ La découpe et le perçage mécanique (figure I.26.b et c) sont utilisés pour adapter l'échantillon à la taille souhaitée. L'alumine étant un matériau extrêmement dur (dureté Vickers : 13,7 [Kyoc]), peu d'outils sont capables de la découper. Cette étape est généralement réalisée par des scies diamantées qui nécessitent l'emploi d'un liquide assurant la lubrification et le refroidissement et qui va inévitablement contaminer les céramiques (figure I.26 d).

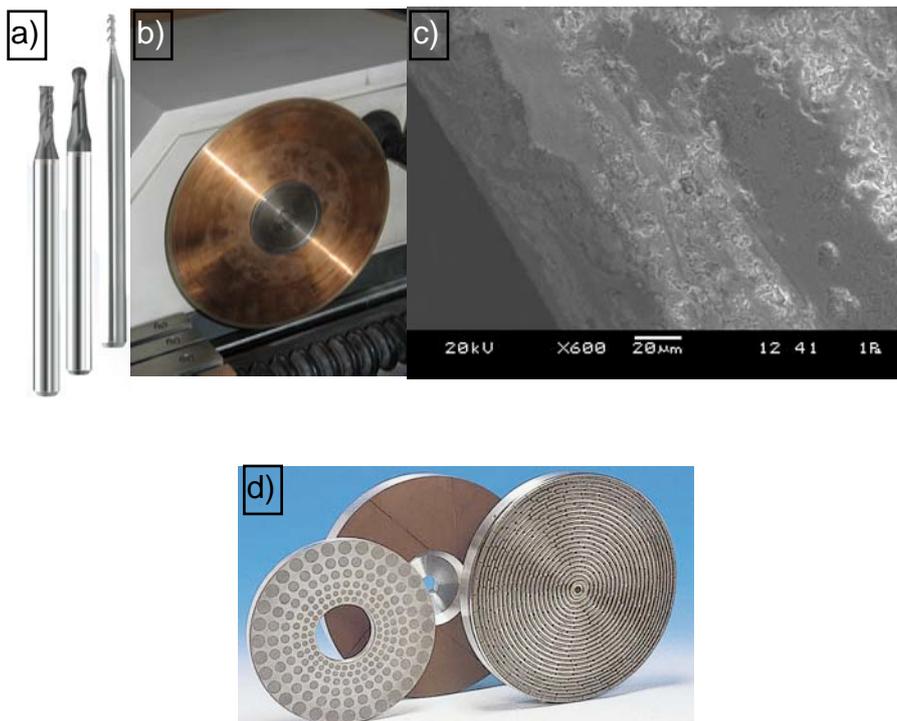


FIGURE I.26 : Présentation des outils d'usinage pour les céramiques
 a) Fraises pour usiner la céramique [Kyoc^{10_bis}]
 b) Scie diamantée pour découper la céramique
 c) Vue en coupe d'une alumine découpée à l'aide d'une scie diamantée
 d) Meule diamant pour céramique [Dire¹⁰]

➤ Le report des connectiques en faces arrières assuré par un perçage du (des) substrats (figure I.27). Cette étape technologique peut être réalisée par des outils mécaniques [Kaca⁰⁹].

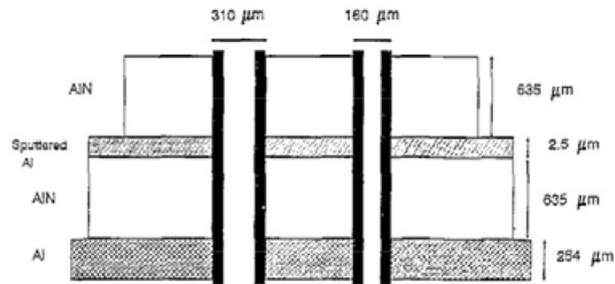


FIGURE I.27 : Schéma d'un substrat multicouche comprenant des Vias [Lump⁹⁷]

Les traitements mécaniques (découpe, rectification) sont des traitements que l'on peut qualifier «d'agressifs» : il y a arrachement brutal de matière. Ces traitements provoquent l'apparition de fissures et de dislocations qui peuvent être présentes jusqu'à une profondeur de 10 microns [Lieb⁹⁹]. Le polissage permet en partie de supprimer cette couche fragilisée et de relâcher les contraintes occasionnées. Cependant le polissage peut également créer des effets non désirés tels que des : lacunes (arrachement d'ions O^{2-} et Al^{3+}), ions en position interstitielle [Vall⁹⁸], [Biga⁹⁶] et même provoquer l'apparition de dislocations [Hock⁷¹].

I.5.2. Les traitements chimiques

I.5.2.1. Rôles et utilisations

Ces traitements sont utilisés pour plusieurs fonctions, nous pouvons citer :

➤ Le nettoyage : Les traitements chimiques sont surtout utilisés dans le cadre du nettoyage des céramiques afin de les débarrasser de leurs impuretés de surface. Le nettoyage est une étape importante dans le cadre d'un processus industriel. Par exemple pour les étapes de dépôt par sérigraphie, afin d'augmenter l'adhérence de la couche conductrice en surface et dans les perçages et pour augmenter son écoulement, il est nécessaire d'effectuer un nettoyage afin d'obtenir des surfaces propres et sans zone vitreuse. Cette couche est présente en surface de l'alumine suite aux traitements lasers [Brev⁹⁷]. La suppression de cette couche peut être réalisée par traitement chimique à l'aide d'un acide organique [Brev⁹⁵] ou bien par traitement thermique.

➤ Les traitements de surface : Ils permettent de modifier la structure de la surface en vue de transformer les propriétés optiques, mécanique, ... Nous pouvons citer par exemple l'utilisation de traitements de surface pour améliorer l'adhésion de la métallisation. Le dépôt chimique [Töpp⁹⁹] est une des techniques qui est utilisée pour métalliser les substrats. Il faut sensibiliser puis «activer» la zone que l'on souhaite métalliser, puis il suffit de plonger l'échantillon dans un bain chimique qui va déposer le métal sur la zone activée. L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'elle ne nécessite l'utilisation d'aucune source électrique (d'où son nom «electroless»). L'étape d'activation peut tout aussi bien être réalisée par la création d'une couche catalytique de chlorure de palladium réalisée par différents moyens, mais dont le coût de la matière

première (le palladium) est très élevé. Elle peut aussi être avantageusement réalisée par irradiation laser [Föls⁹⁴].

I.5.2. Produits et protocoles utilisés pour le nettoyage

Les nettoyages chimiques peuvent être classés en deux catégories : le nettoyage en phase aqueuse et le nettoyage en milieu solvant organique. Le nettoyage en phase aqueuse utilise la propriété de tensio-activité d'un produit de lavage pour favoriser le déplacement des polluants, tandis que le nettoyage en milieu solvant organique utilise le pouvoir solvant du produit pour dissoudre les impuretés tels que les corps gras [Medi⁰⁶]. Cependant le nettoyage chimique possède plusieurs inconvénients :

- Le coût : 50% du prix du nettoyage est imputable à l'utilisation des produits chimiques avec tout ce que cela implique comme l'utilisation d'eau ultra pure pour le rinçage et le nettoyage, le traitement des bains... [Groj⁰⁶]
- Le contrôle : les lasers ont l'avantage d'être plus précis, facilement contrôlables et respectant l'environnement [Lee⁰⁰].

Les produits et les procédés de nettoyage utilisés industriellement sont souvent confidentiels. Cependant, à partir des brevets déposés il est possible de dégager les tendances concernant les processus les plus utilisés. A titre d'exemple le brevet de Moriayama et al. [Brev⁰⁴], dont s'inspirent les fournisseurs de substrats, préconise un nettoyage en trois étapes :

- Utilisation d'une solution alcaline dont le pH est supérieur à 10 afin d'obtenir un « bon nettoyage ». Cette solution contient des métaux alcalins, des acides organiques, une série de solvants à base de glycol et d'eau pure. L'utilisation d'un bain ultrasonique et d'une température de 60 à 80°C permet d'améliorer la capacité de nettoyage et de diminuer sa durée.
- Nettoyage avec un liquide acide pour mettre en solution le métal présent à la surface de la céramique,
- Traitement thermique pour retirer par évaporation les contaminants organiques résiduels. Ce traitement thermique doit être réalisé à une température supérieure à 1000°C pour une meilleure efficacité.

I.5.2.3. Influence des traitements chimiques sur la structure et les propriétés électriques des céramiques

Il est généralement admis que l'alumine résiste bien aux agressions chimiques (figure I.28). Cependant, Genthe et al. [Gent⁹²] ont montré que la résistance à la corrosion dépendait fortement de la microstructure et de la composition des joints de grains qui sont fortement dépendant du type et de la quantité d'ajouts de frittage ainsi que des conditions de frittage (figure I.29). Cependant, le domaine de stabilité de l'alumine correspond à un pH compris entre 4 et 9 [Shac⁰⁸].

CHAPITRE I

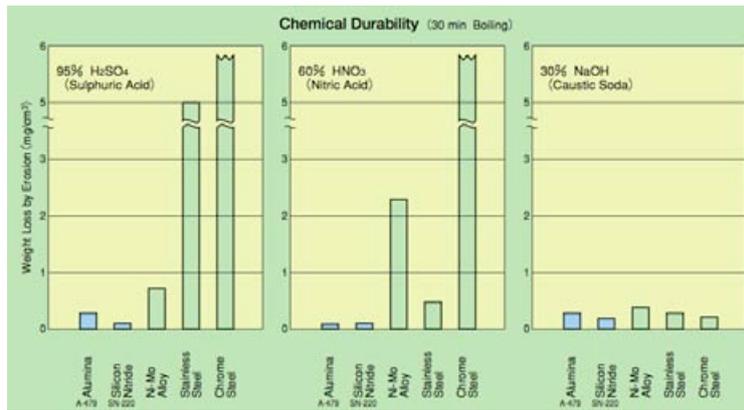


Figure I.28 : Effet du traitement chimique sur la perte de masse de différents matériaux dont l'alumine [Kyoc]

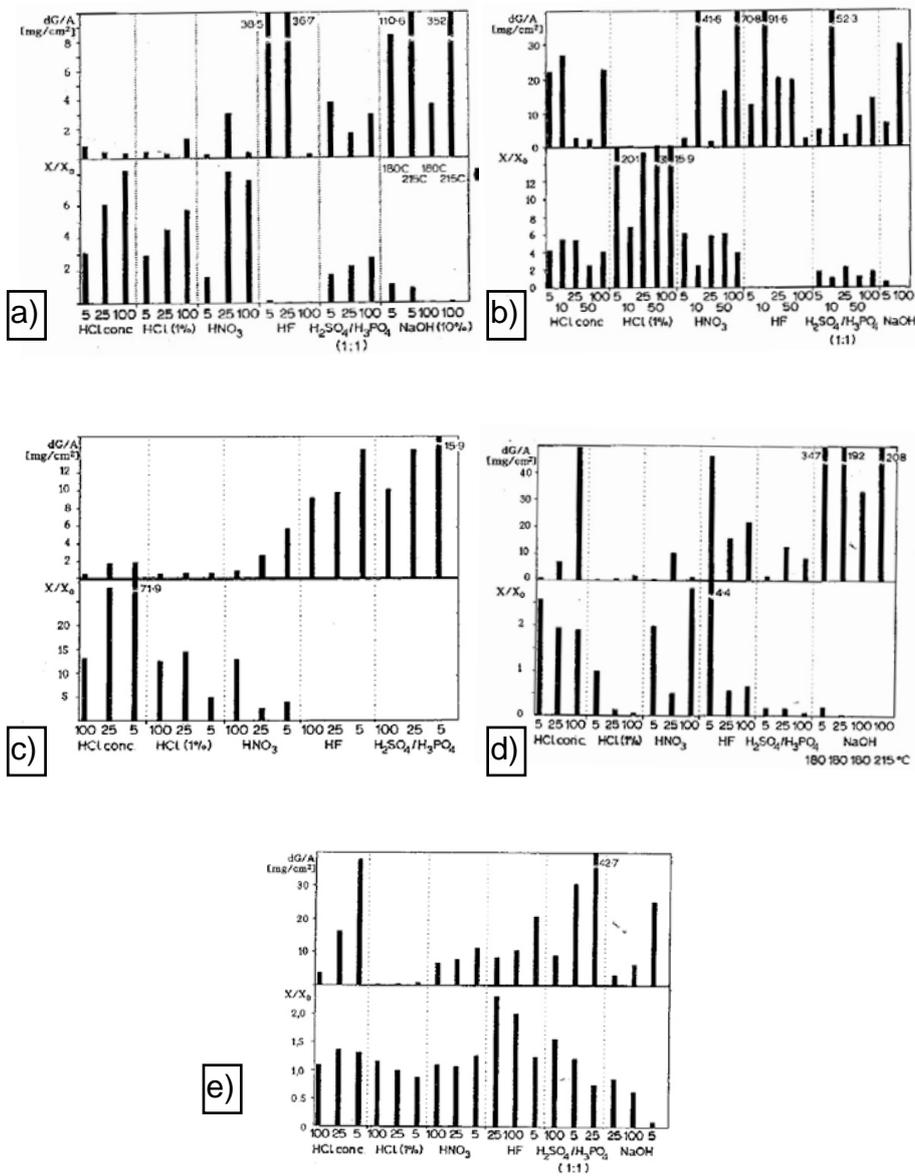


FIGURE I.29 : Perte de masse et concentration d'ajouts dans différentes solutions des aluminés dopées
a) MgO, b) Y₂O₃, c) BaO, d) ZrO₂, e) Cr₂O₃ [Gent⁹²]

Pour cela, ils ont tracé des courbes en «dG/A» (mg/cm^2), qui représentent la perte de masse relative par unité de surface. Ils ont également représenté la concentration des ajouts de frittage dans différentes solutions chimiques. Si ce nombre vaut 1 cela signifie que la concentration des éléments dans la solution est identique à la concentration dans le volume. Avec ces deux paramètres qui sont tracés en fonction de la concentration des ajouts de frittage, on peut obtenir une bonne information sur le comportement face à la corrosion. En effet la perte relative de masse caractérise la résistance à la corrosion, qui doit être corrélée avec la concentration de la solution.

Grâce à cela, ils ont montré notamment que l'alumine dopée avec du MgO possède une bonne résistance à la corrosion (excepté lors de l'utilisation de l'acide fluorhydrique (HF) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) (figure 1.29.a)) et que les alumines dopées au Cr_2O_3 étaient relativement stables (figure 1.29.e). Lorsque les alumines sont dopées au ZrO_2 la résistance à la corrosion décroît significativement avec la concentration d'ajouts (figure 1.29.d), ce qui est également le cas pour les alumines dopées au BaO (figure 1.29.c).

Al-Dargazelli et al. [Darg⁹⁹] ont quant à eux étudié des alumines de 97,55 % de pureté nettoyées chimiquement pour supprimer les contaminants inorganiques de surface, puis ayant subi un traitement thermique afin d'enlever les contaminants organiques. Ils ont constaté que le courant de fuite surfacique des alumines nettoyées chimiquement diminuait mais que dans le même temps le nombre de décharges disruptives de surface augmentait (figure 1.30.a et b). Ils ont attribué ces phénomènes respectivement à une faible conductivité de surface et à une augmentation du courant d'émission secondaire (rapport du nombre total d'électrons émis sur le nombre d'électrons injectés).

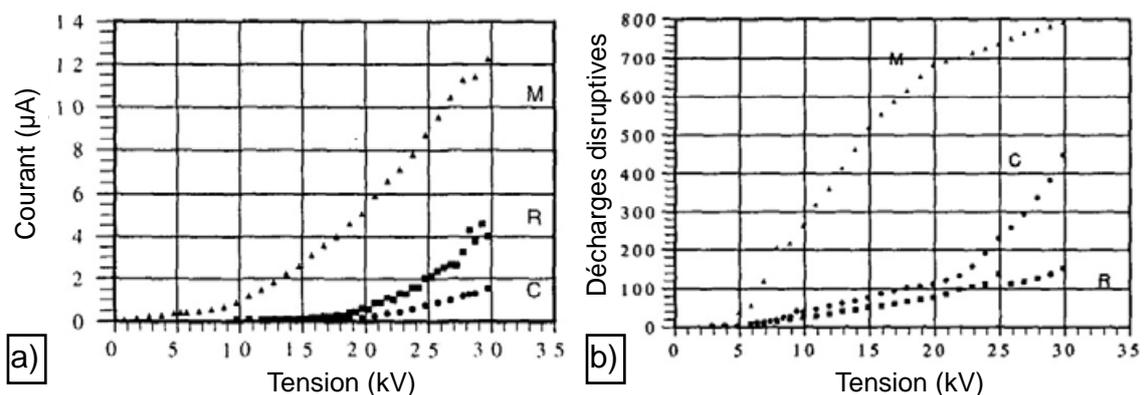


FIGURE I.30 : Effet du nettoyage et de la métallisation sur les propriétés électriques des alumines [Darg⁹⁹]
 a) Courbes $I=f(V)$ pour des alumines brutes (R), nettoyées chimiquement (C) et métallisées (M)
 b) Courbes du nombre de décharges disruptives= $f(V)$ pour des alumines brutes (R), nettoyées chimiquement (C) et métallisées (M)

Les traitements chimiques sont également utilisés pour des traitements plus sévères tels que les attaques chimiques, qui sont nécessaires pour la réalisation de membranes d'alumine poreuses [Ste⁰²] ou pour dissoudre des membranes d'alumines dans le cadre d'une élaboration d'interconnexion électrodéposées [Hung⁰⁸].

I.5.3. Les traitements laser

Le laser représente à lui seul 10 % du marché mondial des machines-outils et pèse pas moins de 4 milliard d'euros (chiffres de 2002). La croissance annuelle du marché à été estimée à 15-20% pour la période 2002-2006 [Cerla⁰⁴]. Si les lasers rencontrent un tel franc succès, c'est qu'ils sont utilisés pour différents types d'applications tels que la transformation des matériaux (domaine qui représente 20 à 25% du marché des lasers [Laur⁹⁶]), la découpe, le perçage, le marquage, le soudage... Les lasers ont la capacité de réaliser tous ces types de traitements, car il existe toute une gamme de lasers pouvant fournir des puissances allant de quelques mW jusqu'à une centaine kW.

Tous ces lasers ont des avantages communs face aux outils «conventionnels», comme le fait qu'ils :

- N'exercent pas de fortes pressions mécaniques sur les pièces comme le ferait un forêt ou une scie,
- Ne fonctionnent pas sur le principe d'un contact mécanique supprimant ainsi les pièces d'usure,
- Peuvent cibler une zone de traitement
- Permettent d'obtenir des précisions de l'ordre du μm [Dutt⁰³].

I.5.3.1. Principe de fonctionnement

Comme l'indique l'acronyme LASER : Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, ils fonctionnent par le principe de l'émission stimulée qui fut découverte par Albert Einstein en 1917. L'émission stimulée se différencie de l'émission spontanée par le fait que cette dernière résulte de la désexcitation naturelle d'un atome (passage d'un niveau énergétique E_2 à E_1 avec $E_2 > E_1$) ce qui génère un photon de longueur d'onde λ qui ne possède pas de direction précise (phénomène que l'on peut retrouver dans un tube fluorescent). L'émission stimulée provient du fait qu'un photon rencontre un atome déjà excité qui provoquera sa désexcitation et le forcera ainsi à émettre un photon en tout point similaire au premier (même quantité d'énergie, même fréquence, se propageant dans la même direction) (figure I.31). Le fait que la lumière se propage dans la même direction est une des particularités du laser, on dit que la lumière est cohérente. Ceci permet donc d'avoir un fort niveau de fluence (exprimé en J/cm^2). La longueur d'onde du faisceau ainsi obtenue est donnée par la relation suivante :

$$E_2 - E_1 = h \cdot \lambda \quad 1.$$

Avec E_2 : l'énergie du niveau supérieur, E_1 : l'énergie du niveau inférieur, h : la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-32}$ J.s) et λ : la longueur d'onde.

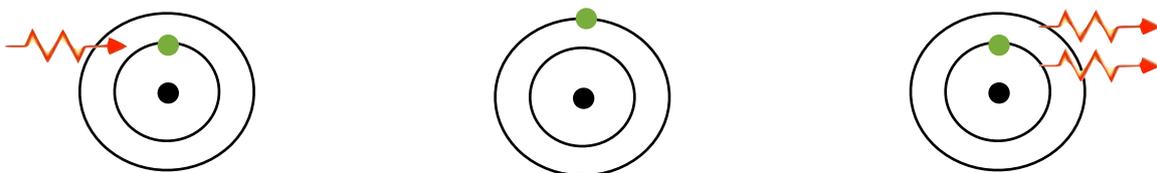


FIGURE I.31 : Principe de l'émission stimulée
 ● Atome; ○ Niveau d'énergie; ● électron

Les compositions d'un laser actif, du mécanisme de pompage et du résonateur optique sont données dans l'[annexe 4](#).

Les différents types de lasers et notamment les lasers CO₂, Nd-YAG et excimère employés pour réaliser différentes étapes de traitement des substrats céramiques sont détaillés dans l'[annexe 5](#).

1.5.3.2. Interaction laser-céramiques

Le choix du laser ne va pas dépendre seulement des paramètres intrinsèques du laser. Il reste un critère à prendre en considération et qui n'est pas des moindres, à savoir le type d'interaction laser-céramique rencontré. Ces interactions vont dépendre à la fois du coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde du faisceau, de sa rugosité... mais aussi de la durée de l'impulsion et de sa densité de puissance ([figure I.32](#)).

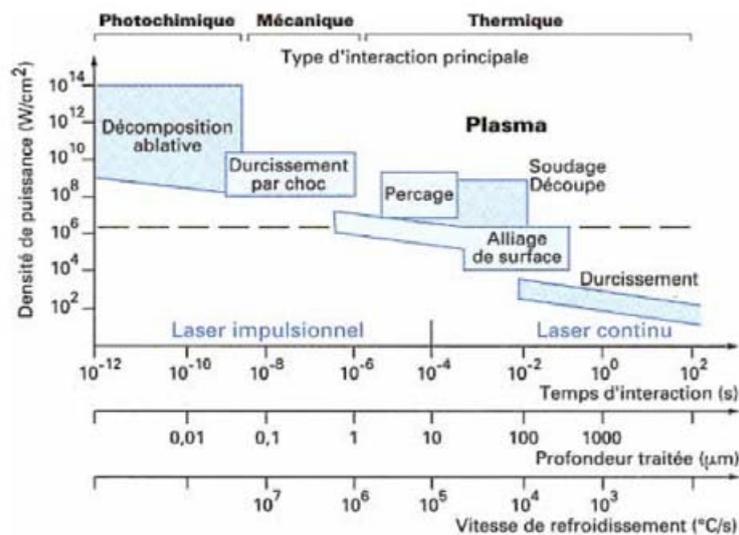


Figure I.32 : Effets de la puissance et du temps d'interaction d'un faisceau laser [[Laur⁹⁶](#)]

Lorsqu'un faisceau interagit avec un matériau il va se diviser en trois parties : une partie est réfléchiée, une autre transmise et la troisième qui est absorbée. Bien entendu, seuls les photons absorbés vont pouvoir créer un des effets énumérés ci-dessous.

1.5.3.2.1 Effet photochimique

Cet effet est apporté par des lasers dont les photons possèdent une énergie suffisante pour briser des liaisons atomiques. Ceci est typiquement le cas des lasers excimère dont l'énergie des photons est comprise entre 3,5 eV et 6,4 eV. Cela permet de réaliser des traitements tels que des percages avec une résolution de l'ordre du micromètre (faible longueur d'onde) sans avoir de zones affectées thermiquement (ZAT) qui sont indésirables [[Geor⁰⁵](#)].

Cette interaction peut se résumer en trois étapes [[Dami⁹⁴](#)]:

- Absorption du faisceau
- Ruptures des liaisons de valence
- Ejection de matière

I.5.3.2.2 Effet thermique

Dans ce cas l'énergie apportée par les photons n'est pas suffisante pour briser des liaisons atomiques telles que les liaisons ioniques. Par-contre, si la fluence est assez importante, on peut atteindre les températures de fusion et de vaporisation du matériau. C'est d'ailleurs le principe du perçage et de la découpe qui consiste en premier lieu à fondre la matière puis à l'éjecter par vaporisation (figure I.33).

Cette interaction se résume donc en trois étapes [Dami⁹⁴]:

- Absorption du rayonnement laser et chauffage par conduction thermique
- Fusion de la cible
- Vaporisation de la matière avec éventuellement apparition d'un plasma que nous détaillerons ultérieurement.

Cependant, un effet thermique induit deux problèmes majeurs. Le premier inconvénient est que la zone située autour du traitement laser sera affectée thermiquement, ce qui entraîne l'apparition d'une zone vitreuse dans le cas des alumines à 96% riches en silice. Le deuxième inconvénient réside dans le fait que le refroidissement brutal du matériau va engendrer de fortes contraintes mécaniques qui vont se solder par l'apparition de fissures. Pour éviter ce fort gradient de température et par conséquent l'apparition de réseaux de fissures, il existe plusieurs techniques :

- Combinaison de deux sources lasers : une source laser CO₂ pour le traitement et une diode laser pour contrôler le gradient de température [Tria⁰²].
- Traitement laser effectué dans une chambre où la température est contrôlée [Lee⁹²]
- Optimisation de la vitesse laser et de la densité de puissance afin de limiter les contraintes thermiques et donc mécaniques [Tria⁰⁶].
- Utilisation d'un laser femto ou nano-seconde qui, par son temps d'interaction court, minimise les effets thermiques. Valette et al. [Vale⁰⁵] ont montré qu'un perçage d'une plaque d'aluminium obtenu avec un laser nano-seconde provoque une zone affectée thermiquement de 30-40µm de large contre seulement 2µm pour un laser femto-seconde.

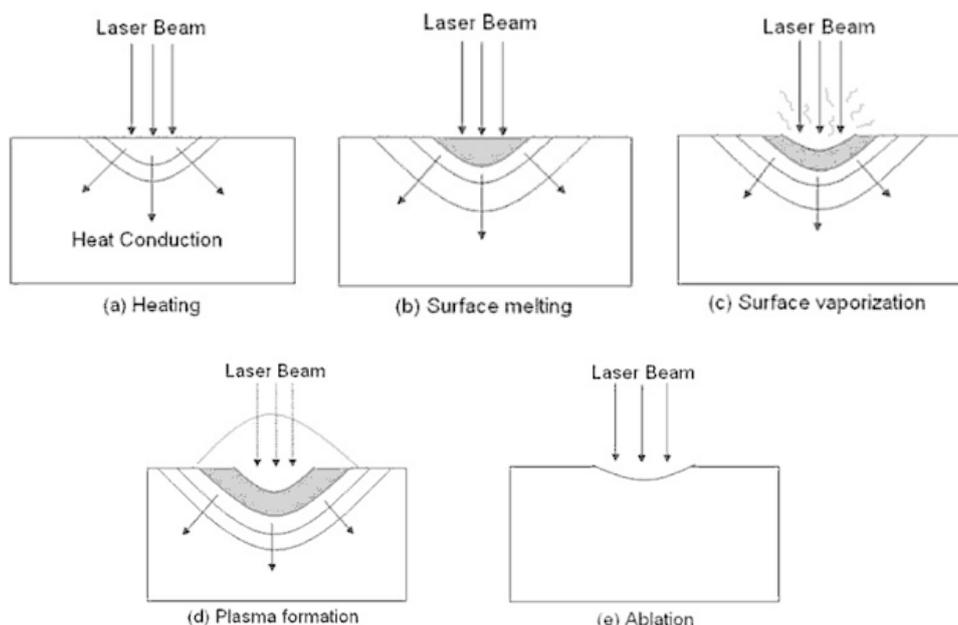


FIGURE I.33 : Différents effets provoqués pendant l'interaction laser-céramique [Daho⁰⁸]

I.5.3.2.3. Effet photomécanique

Si la densité du faisceau laser dépasse une valeur seuil, la cible est vaporisée. Les débris peuvent alors être ionisés et former un plasma, nommé également «plasma plume» qui peut s'élever jusqu'à une température de 50 000°C [Töns⁹⁸] (figure I.34). Ce plasma va également générer une pression sur la cible pouvant atteindre 500 MPa [Töns⁹⁸].

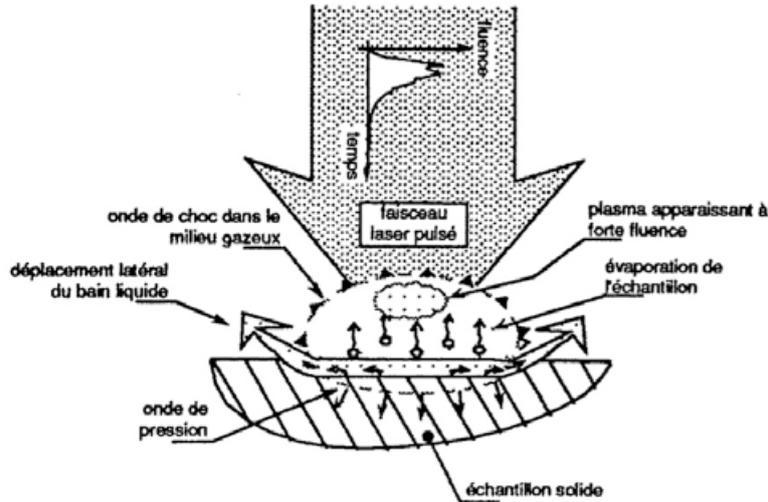


FIGURE I.34 : Formation d'un plasma par vaporisation [Stau⁹⁴]

I.5.3.3. Effet des paramètres du laser sur les traitements

Dans cette partie, nous allons donner une liste non exhaustive des effets des nombreux paramètres de réglage des lasers sur les traitements. Notons qu'à cause d'un trop grand nombre de paramètres, il n'est pas concevable d'extrapoler ces résultats à tous les traitements.

I.5.3.3.1. La vitesse de déplacement

La vitesse de déplacement modifie fortement la densité de fissures. En effet, plus la vitesse de déplacement du faisceau laser est grande, plus la contrainte thermique au refroidissement sera grande et ce même avec un système de préchauffage (figure I.35).

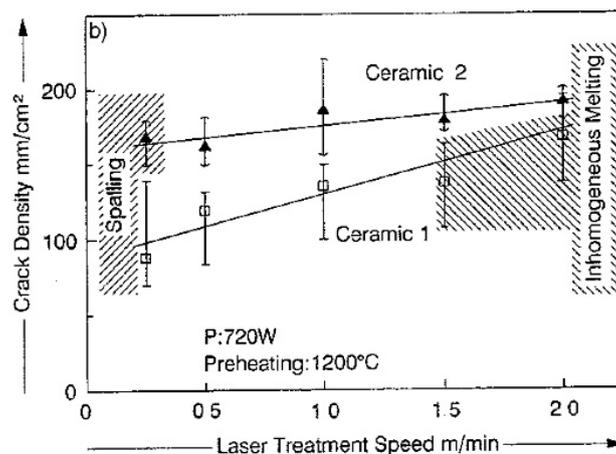


FIGURE I.35 : Effet de la vitesse de déplacement sur la densité de fissures [Lee⁹²] (Céramiques 1 et 2 sont des alumines de 99,7% de pureté et respectivement de référence commerciale Al25, Al24 du fournisseur Degussit)

1.5.3.3.2. La fluence

La fluence représente la densité d'énergie du faisceau laser par unité de surface, elle est donc exprimée en J/cm^2 . Suivant le type de laser choisi (CO_2 , YAG, excimère...), elle aura des ordres de grandeurs très différents. Par exemple pour les lasers CO_2 et Nd-YAG on parlera de plusieurs centaines de J/cm^2 , alors que pour les lasers excimère on parlera plutôt de centaines de mJ/cm^2 . Cette différence s'explique par le fait que chaque type de laser possède une gamme de densité de puissance et un temps d'interaction qui lui sont propres. Comme le montre la **figure I.36** le réglage de la densité de puissance permet d'obtenir les effets souhaités (soudage, découpe, traitement de surface, ...)

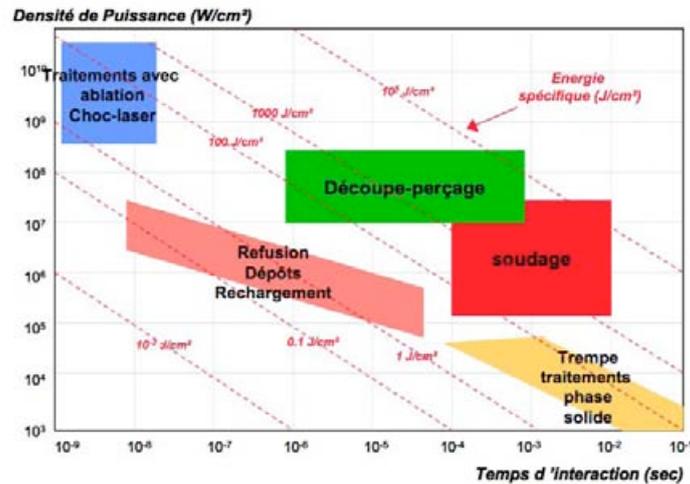


FIGURE I.36 : Types d'interaction laser-matière en fonction de la densité de puissance [Peyr⁰⁶]

La fluence va agir sur plusieurs paramètres tels que l'épaisseur de la zone fondue, la porosité de la surface traitée et sa rugosité. Les **figures I.37 a, b et c** nous indiquent l'évolution de ces paramètres en fonction de la fluence pour un traitement laser Nd-YAG appliqué sur des aluminés de pureté de 99,6% et de porosité surfacique de 40% :

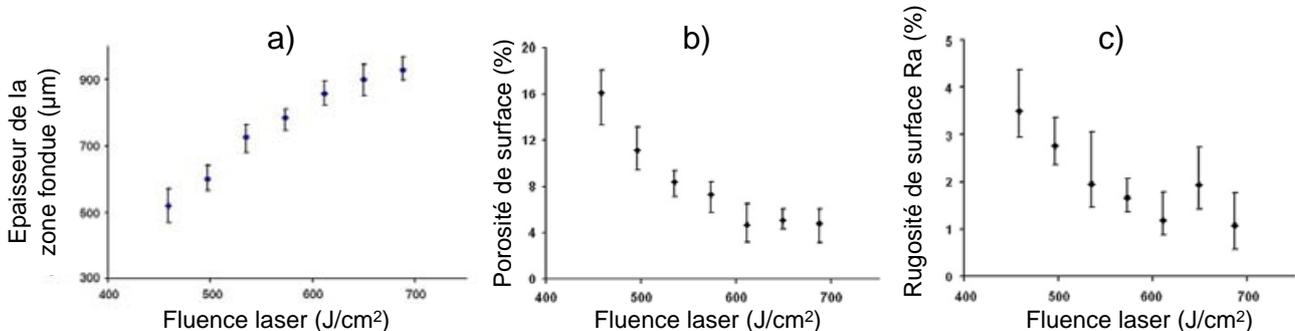


FIGURE I.37 : Effet de la fluence sur différents paramètres : [Hari⁰⁸]

a) Epaisseur de la zone fondue, b) Rugosité, c) Porosité ouverte

1.5.3.3.3. Le nombre de répétitions du tir laser

Le nombre de tirs laser peut avoir des effets différents suivant la fluence choisie. L'exemple de la **figure I.38** concerne un traitement laser excimère KrF (248nm) sur alumine-13% titane. Les auteurs ont montré que suite aux traitements de «forte» fluence ($800 mJ/cm^2$), plus le nombre de tirs est élevé et plus les grains commencent à se séparer

(figures 1.38.a et b). Ce phénomène est également accompagné par une légère augmentation de la porosité. Pour ce qui est des traitements de faible fluence (400 mJ/cm²) ils ont constaté que le diamètre des fissures augmentait (figures 1.38.c et d).

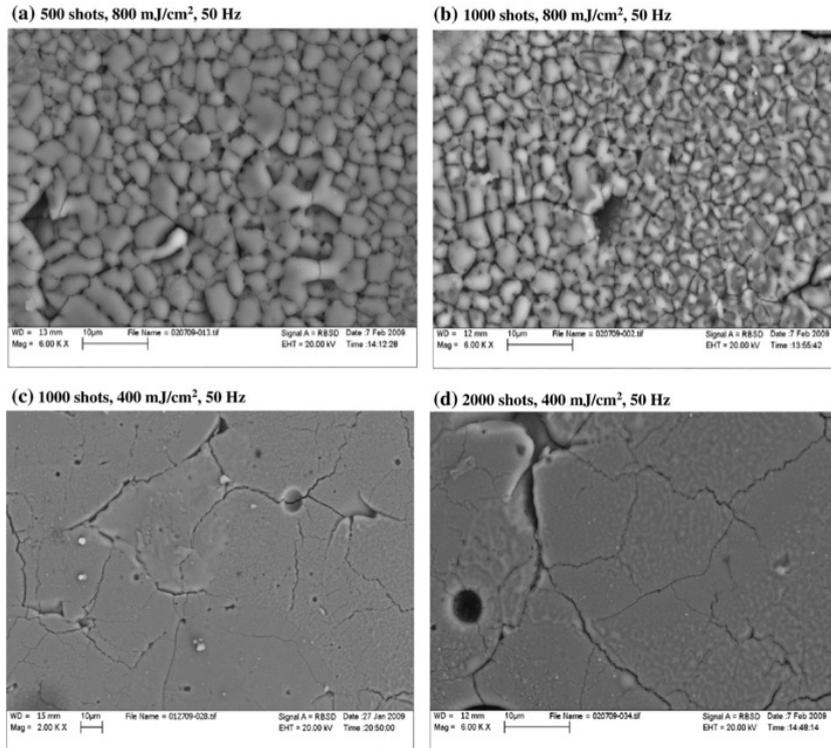


FIGURE 1.38 : Effet du nombre d'impact laser KrF sur la morphologie de l'alumine-titane [Ibra⁰⁹]

1.5.3.3.4. La fréquence de répétition du tir laser

Les effets peuvent être là encore très variés. Selon l'étude d'Ibrahim et al. [Ibra⁰⁹], l'augmentation de la fréquence modifie radicalement la structure jusqu'à aboutir à une structure granulaire (figure 1.39). L'étude de Bai et al. [Bai⁰⁶] qui porte sur de l'alumine à 96% et d'épaisseur 635µm (figure 1.40.a et b) traitées par un laser Nd-YAG, montre un effet beaucoup plus modéré.

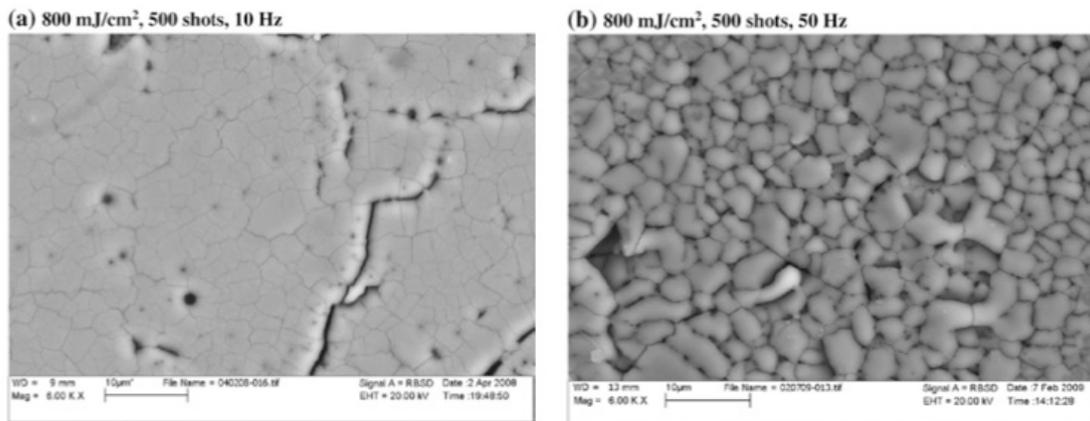


FIGURE 1.39 : Effet de la fréquence des tirs laser Nd-YAG sur la morphologie de l'alumine-titane [Ibra⁰⁹]

I.5.3.3.5. Le gaz d'assistance

L'étude de Bai et al. [Bai⁰⁶] a montré que des alumines à 96 % de pureté et d'épaisseur 635 μm , traités par laser Nd-YAG, la nature du gaz d'assistance (azote ou oxygène) n'a pas d'incidence majeure sur le sillon créé par le laser. La seule différence se situe au niveau de l'irrégularité des parties fondues suite aux traitements sous oxygène et ce seulement pour des fréquences de 50 et 60 Hz. Bai et al. ont également montré que la fréquence est le paramètre principal qui influence la morphologie du sillon.

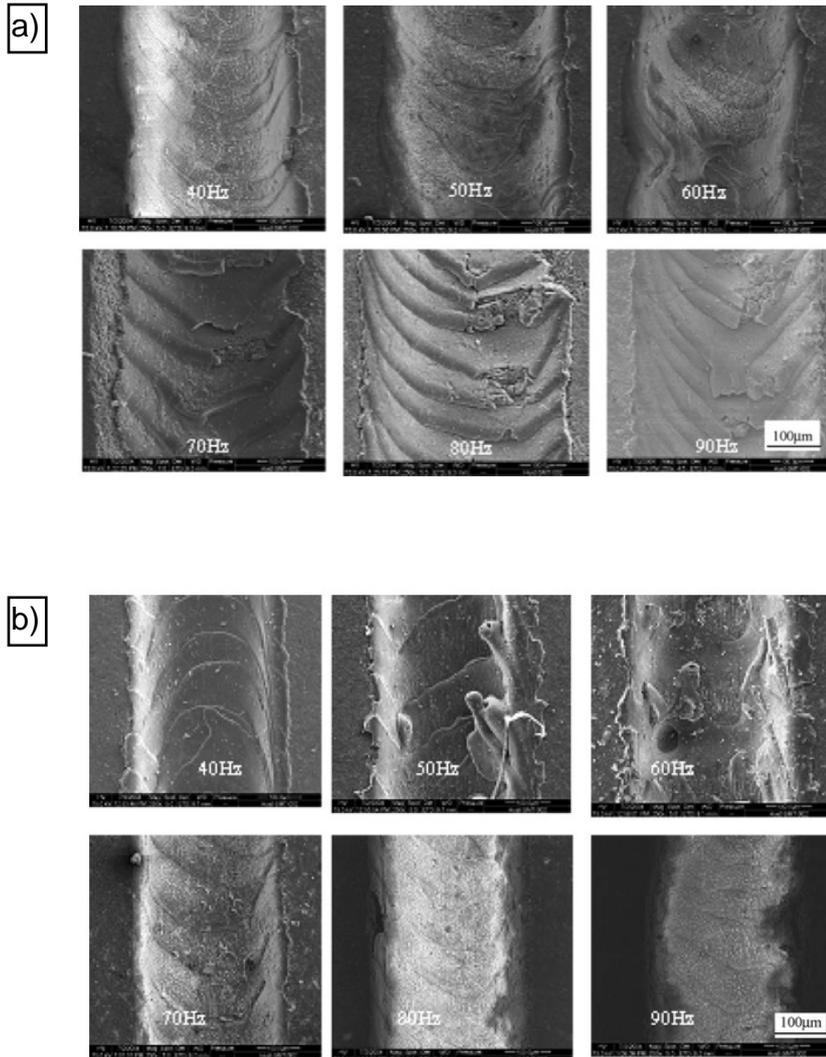


FIGURE I.40 : Effet de la fréquence et du gaz d'assistance du laser Nd-YAG sur la forme du sillon d'une Alumine (vitesse d'avance 4mm/sec) [Bai⁰⁶]

- a) Effet du laser Nd-YAG avec de l'azote comme gaz d'assistance (3 bars)
- b) Effet du laser Nd-YAG avec de l'oxygène comme gaz d'assistance (3 bars)

I.5.3.4. Influence des traitements laser sur la structure et les propriétés électriques des céramiques

L'objectif de ce paragraphe est de faire un état de l'art des effets des traitements laser (laser CO₂, Laser YAG et laser excimère (KrF)) sur les propriétés des céramiques et plus précisément celles des alumines.

I.5.3.4.1. Laser CO₂

Les lasers CO₂ sont utilisés à une très forte majorité pour effectuer des opérations de découpe, de perçage, de gravure et de marquage sur les céramiques et composites [Capp⁰⁰]. La longueur d'onde du laser CO₂ est « moyennement » absorbée par l'alumine comparativement au laser excimère. Le coefficient d'absorption de l'Al₂O₃ pour une longueur d'onde de 10,6µm est de 10⁴ cm⁻¹ [Abei⁹²]. Ceci implique que les traitements lasers CO₂ s'effectueront sur une profondeur assez importante.

Les traitements lasers CO₂ génèrent des modifications de couleur du matériau traité [Wang⁰⁴]. Les analyses XRD (X-ray Diffraction) ont permis d'attribuer cela à une modification de la phase principale du matériau. Ceci semble être conforté par l'étude de Triantafyllidis et al. [Tria⁰⁵], qui montre que ces types de traitements lasers modifient l'état de surface, mais n'apportent pas de changement significatif dans la composition ou dans la quantité d'oxygène comparé à l'alumine vierge. Par contre ils ont montré qu'ils peuvent impacter l'état de surface en les rendant plus lisse, moins rugueux et en diminuant l'angle de contact de la mouillabilité.

Des études sont menées afin d'utiliser le laser CO₂ pour réaliser des pistes conductrices sur des substrats alumine [Bald⁰⁴] et sans ajout de matière. Cela permettrait de réduire le nombre d'étapes technologiques et par conséquent le coût. Cette idée vient des traitements laser ultraviolet que l'on fait subir aux substrats en nitrure d'aluminium (AlN) pour créer des pistes conductrices. Ces traitements décomposent l'AlN par la réaction suivante [Nico⁹⁹] :



Après le passage du faisceau laser, l'aluminium se solidifie à nouveau et permet d'obtenir ainsi une piste conductrice. L'exemple de la figure I.41 illustre le résultat obtenu en terme de résistance. L'efficacité du laser CO₂ comparée au laser excimère y est montrée.

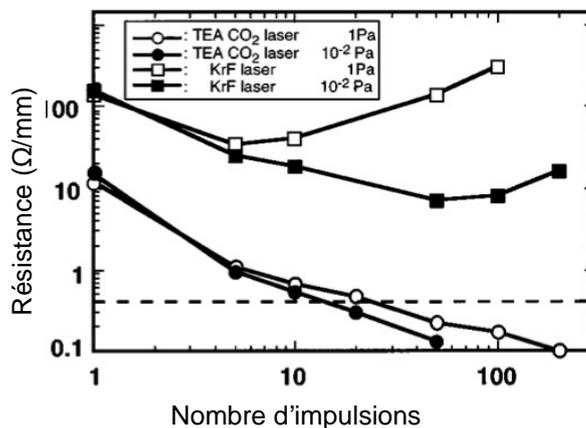


FIGURE I.41 : Résistance des lignes d'aluminium (500µm de largeur) obtenue après traitements lasers sur AlN en fonction du nombre d'impulsions. Le trait en pointillé représente la résistance des lignes conductrices normalement utilisées dans les circuits électroniques [Yabe⁹⁷]

Les études de Stolz et al. [Stol⁹⁷], [Stol⁹⁹], ont montrés qu'il était possible d'obtenir des résultats similaires avec un substrat Al₂O₃ immergé dans une solution d'éthanol (C₂H₅OH) et exposé à un faisceau laser CO₂. Ils ont réalisé des portions de pistes

conductrices avec une résistivité de $0,5 \Omega \cdot \text{cm}$, ce qui reste élevé mais pas lorsqu'on la compare à la résistivité de l'alumine qui est supérieure à $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. La **figure I.42** permet d'apprécier l'effet de la vitesse de passage du faisceau laser sur la valeur de la résistance de la piste. Cela montre l'importance du traitement laser. Cependant, les auteurs attribuaient la diminution de la résistance à la présence de l'éthanol qui diminue l'absorption du faisceau laser par le substrat (ils ont remarqué que le même traitement sans éthanol conduisait à une ablation du substrat). L'éthanol peut également jouer le rôle de réactif qui rend possible la modification du substrat en un matériau conducteur.

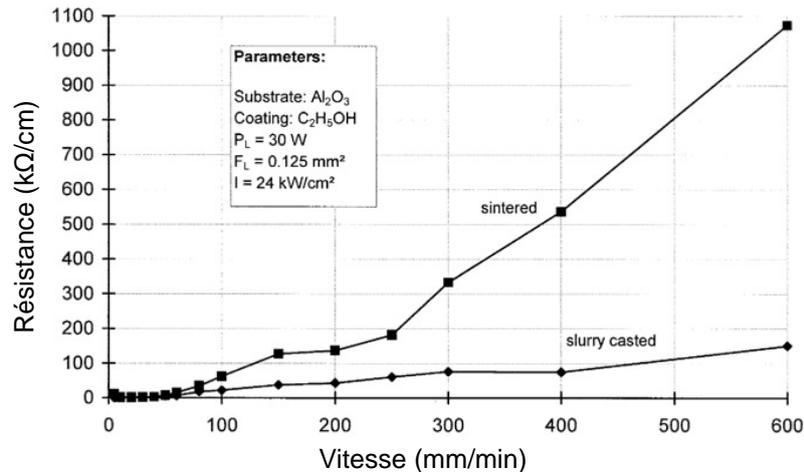


FIGURE I.42 : Valeur de la résistance de la piste métallique obtenue après traitement laser en fonction de la vitesse de passage du faisceau laser [Stol⁹⁷]

Les traitements lasers CO_2 peuvent également modifier la valeur du champ électrique nécessaire au cheminement. Yu et al. [Yu⁰⁸] ont étudiés ce phénomène sur des alumines 96% de pureté, traités par laser CO_2 et ce pour des différentes densités d'impact laser de densités d'énergie. Ils ont constaté que le champ de contournement augmente avec la densité d'impact laser au cm^2 . Par contre pour une densité d'impacts laser donnée, suivant la fluence choisie, on peut avoir un contournement pour un champ électrique plus faible que celui de l'alumine vierge.

1.5.3.4.2. Laser Nd-YAG

Tout comme les lasers CO_2 , les lasers Nd-YAG sont utilisés pour les opérations de découpe, perçage, fraisage, marquage, ... Le laser Nd-YAG est « faiblement » absorbé comparé au laser CO_2 et excimère. Le coefficient d'absorption de l' Al_2O_3 pour une longueur d'onde de $1,065 \mu\text{m}$ est de seulement 30 cm^{-1} [Abe⁹²].

Tel que nous avons pu le voir sur les **figures I.37 a, b et c**, la fluence élevée du laser Nd-YAG induit un effet important sur la rugosité, la porosité et l'épaisseur de la zone portée à la température de fusion. De plus cet effet de la fluence sur la porosité a été confirmée par l'étude de Harimkar et al. [Hari⁰⁷] (**figure I.43**). Cependant, Samant et al. [Sama⁰⁸], en utilisant la méthode d'analyse de Taguchi, ont montré que le facteur le plus influant sur la porosité n'était pas la fluence mais la fréquence de répétition du tir laser ainsi que la vitesse d'avance du faisceau qui jouent un rôle primordial sur l'augmentation de la taille des grains (**figure I.44**).

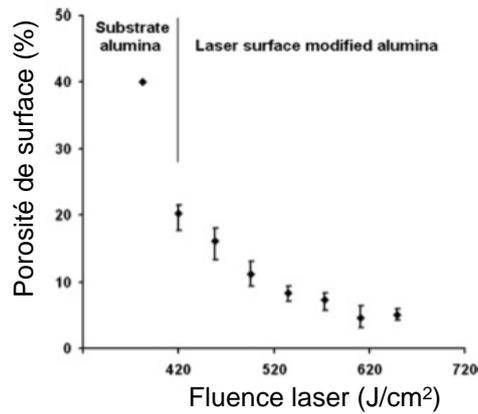


FIGURE I.43 : Effet de la fluence laser sur la porosité de surface de l'alumine [Hari⁰⁷]

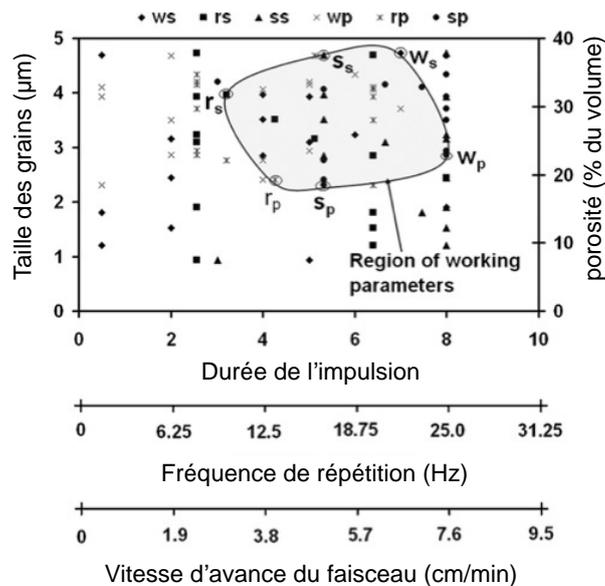


FIGURE I.44 : Effet des paramètres laser sur la microstructure de l'alumine [Sama⁰⁸]

(Les préfixes W, R, S correspondent respectivement à : la fréquence du tir laser, le taux de répétition du tir et la vitesse de balayage du faisceau laser; Les suffixes P et S correspondent respectivement aux paramètres donnant le moins de porosité et une taille de grain maximale)

Harimkar et al. [Hari^{08_bis}] ont mis en évidence que la densification et la rugosité de surface augmentent avec de forts niveaux de fluence laser, ce qui apporte une meilleure résistance à la propagation des fissures. Ils ont clairement montré qu'à faible fluence les fissures sont intergranulaires et transgranulaires, contrairement aux alumines traitées avec une forte fluence laser où les fissures sont majoritairement intergranulaires.

De part leurs effets thermiques (effet que nous avons décrit dans le [paragraphe 5.3.2.2. du chapitre I](#)), le perçage d'alumine avec des lasers Nd-YAG entraîne une expulsion de matière en fusion qui va se redéposer et se condenser sur la périphérie interne ainsi qu'autour de la cavité et qui peut même partiellement la refermer. Là encore, les paramètres laser tels que la fluence et le temps d'interaction laser-matière vont fortement influencer le résultat avec des formes et des tailles de ZAT différentes ([figure I.45](#)). De part leur faible longueur d'onde par rapport au laser CO₂, les laser Nd-YAG sont réservés aux opérations exigeant des précisions de traitements élevées.

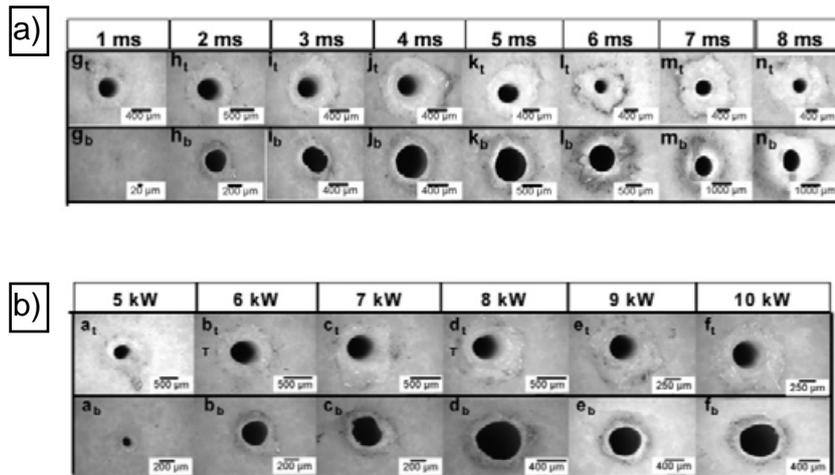


FIGURE 1.45 : Images des entrées (en haut) et des sorties (en bas) des perçages en fonction :
 a) du temps d'interaction, b) de la puissance du tir laser pour un tir de 2ms [Kaca⁰⁹]

1.5.3.4.3. Laser excimère (KrF)

Les lasers excimère peuvent être utilisés pour différentes applications telles que l'amélioration de l'adhésion, la modification de la mouillabilité de surface, l'augmentation de la capacité de l'activité catalytique de la surface... [Thom⁹²]. Les photons des lasers UV, qui rappelons-le correspondent aux photons de fortes énergies, sont fortement absorbés par l'alumine [Scit⁰⁰]. Ceci est confirmé par le fort coefficient d'absorption à savoir 10^8 cm^{-1} [Oliv⁰⁷].

Plusieurs études ont montré que les alumines traitées par laser excimère jouent un rôle favorable pour les étapes de dépôts de cuivre chimique (electroless). Cette méthode consiste à immerger le substrat dans une solution auto-catalytique qui contient en solution les ions du métal à déposer. Ce procédé est réalisé sans circulation de courant externe. Cependant, si cette méthode ne peut s'appliquer directement sur des alumines vierges mais seulement sur des alumines ayant subis un traitement laser excimère, l'explication physique de ce phénomène ne fait pas encore l'unanimité :

- Fölser [Föls⁹⁴] pense que cela est dû à une augmentation de la concentration d'aluminium suite au traitement laser
- Le brevet [Brev⁹⁴], suggère que suite au traitement on retrouve en surface (jusqu'à 20nm de profondeur) une phase γ , qui constituerait un réseau ouvert dans lequel chaque lacune cationique serait un site attractif pour un ion métallique
- Zhang et al. [Zhan⁹⁷] ont également montré que le cuivre se déposait seulement sur la zone traitée par le laser excimère. Cependant, pour lui la cause de ce phénomène reste encore inexpliquée (formation de particules d'aluminium, de lacune d'oxygène ou dislocations).

D'autres études se sont porté sur les effets des traitements laser appliqués à de l'alumine mais sans se focaliser sur le dépôt électroless. On peut trouver notamment les études de :

- Cappelli et al. [Capp⁰⁰] qui suite à des traitements lasers excimère (ArF) sur l'alumine n'ont pas constaté de variation significative dans la composition chimique de l'alumine.
- L'étude de Sciti et al. [Scit⁰⁰] qui portait quant à elle sur des alumines traitées par laser excimère KrF. Les analyses des zones fondues ont démontré que les impuretés (Ti, Si, Ca, Mg et Na) migraient vers la surface, et ce, dès un nombre limité d'impulsions laser (<10); l'augmentation du nombre d'impulsions provoquant même la disparition totale en surface de certaines de ces impuretés. Il est à noter qu'après traitement, l'alumine devenait « marron », ce changement de couleur correspondant au seuil d'ablation.

1.5.4. Traitements thermiques

1.5.4.1. Rôle et utilisation

Les traitements thermiques sont pratiqués pour réaliser plusieurs fonctions :

- L'élimination de la vitrification en surface des substrats produit par l'usinage laser
- L'évaporation des impuretés organiques déposées pendant les différentes manipulations et traitements.
- L'atténuation de la cambrure des substrats, la relaxation des contraintes mécaniques et la réduction des effets de l'usinage mécanique de surface (diminution des dislocations) ce qui permet notamment d'obtenir une surface plus plane pour les étapes de dépôt ultérieures (sérigraphie).

Ces traitements sont généralement réalisés par un cycle long de plusieurs dizaines d'heures contenant un palier à 1300-1500°C. Pour éviter de faire subir des contraintes mécaniques fortes, qui pourraient se traduire par l'apparition de fissures et aller même jusqu'à casser le substrat, les rampes de montée et de descente en température sont de l'ordre du °C/min.

1.5.4.2. Influence des traitements thermiques sur la structure et les propriétés diélectriques des céramiques

Plusieurs études portent sur l'effet des traitements thermiques de l'alumine à haute pureté.

Tai et al. [Tai⁹⁹], ont étudié l'effet des traitements thermiques entre 1300°C et 1700°C pendant 10 heures sur des alumines de pureté supérieure à 99,99 % et ce sous différentes atmosphères (argon (Ar) et argon-vapeur d'eau (Ar/H₂O)). Ils ont constaté que les traitements sous Ar/H₂O à 1700°C conduisaient à une modification de la résistance à la flexion, du volume et de la microstructure (figure 1.46). Une attaque des joints de grains et une croissance anormale des tailles des grains a été relevée, contrairement aux traitements sous Ar où celles-ci sont plus modérées. Si l'attaque des grains est plus sévère avec de l'Ar/H₂O cela a été attribué à la formation de gaz Al(OH)₃ et Al(OH)₂ particulièrement actif le long des joints de grains.

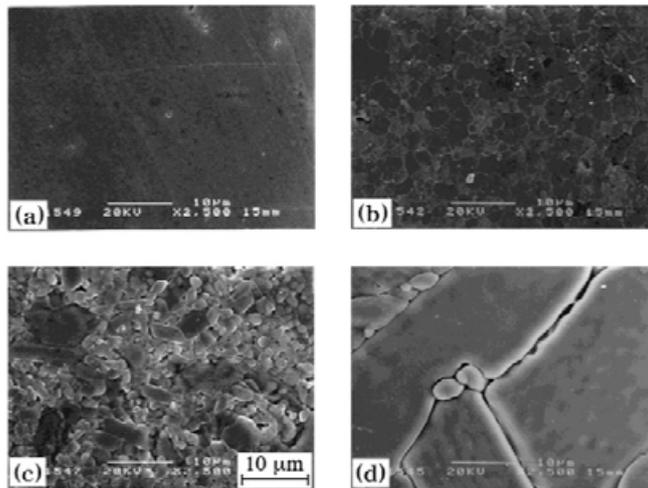


FIGURE I.46 : Images MEB de substrats alumine a) avant et après traitements sous Ar/H₂O pendant 10h à b) 1500°C, c) 1600°C et d) 1700°C [Tai⁹⁹]

Yue et al. [Yue⁹⁹] ont quant à eux montré que les impuretés localisées dans les joints de grains jouaient un rôle important dans la corrosion. En effet les aluminés de 99,99% de pureté ayant subi un traitement à 1800°C (argon et air), 1900°C (air/vapeur d'eau) font apparaître des points blancs qui seraient formés par les impuretés qui diffuseraient vers l'extérieur et fusionneraient. Ils n'ont pas constaté de perte de masse ni de changement de volume et ce même après un traitement dans toutes les atmosphères précédemment citées sous 2000°C pendant 10 heures.

Liebault [Lieb⁹⁹], qui a travaillé sur des aluminés monocristallines, a montré que des recuits à 1500°C pendant 4 heures apportaient une réorganisation des défauts tel que la diminution de la densité des dislocations et la diminution des lacunes d'oxygène. Cet auteur justifie sa proposition par le fait que les impuretés migrent vers des zones de distortion du réseau plus favorables, ce qui entraînerait une augmentation des F_{cation} . Les traitements à 1700°C pendant 4 heures, permettent la poursuite de la migration des impuretés, réduisant ainsi le nombre de F_{cation} de part l'arrivée d'un deuxième cation bivalent.

Touzin et al. [Touz¹⁰] se sont focalisés sur des aluminés polycristallines contenant de 3,64 à 7,89% d'ajouts de frittage. Ils se sont notamment focalisé sur l'effet de la température de frittage sur la microstructure. Ces ajouts vont conduire à la création de phases secondaires telles que la spinelle ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) et l'anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Durant la montée en température les grains de plus petites tailles vont se dissoudre dans la phase secondaire liquide, provoquant une modification des phases intergranulaires dans la direction de l'alumine (figure 1.47). De part son enrichissement en alumine, le liquide se solidifie par précipitation et par la formation d'une phase vitreuse. Les aluminés dont le frittage est en phase liquide (cas de notre étude) vont posséder des phases secondaires différentes suivant la température de frittage. Pour les auteurs, la modification des phases va jouer un rôle sur le champ de rupture diélectrique à haute température car ils pensent que l'anorthite apporte des pièges profonds contrairement à la phase vitreuse qui améliore l'écoulement des charges, ce qui en fait une phase favorable à la rupture diélectrique.

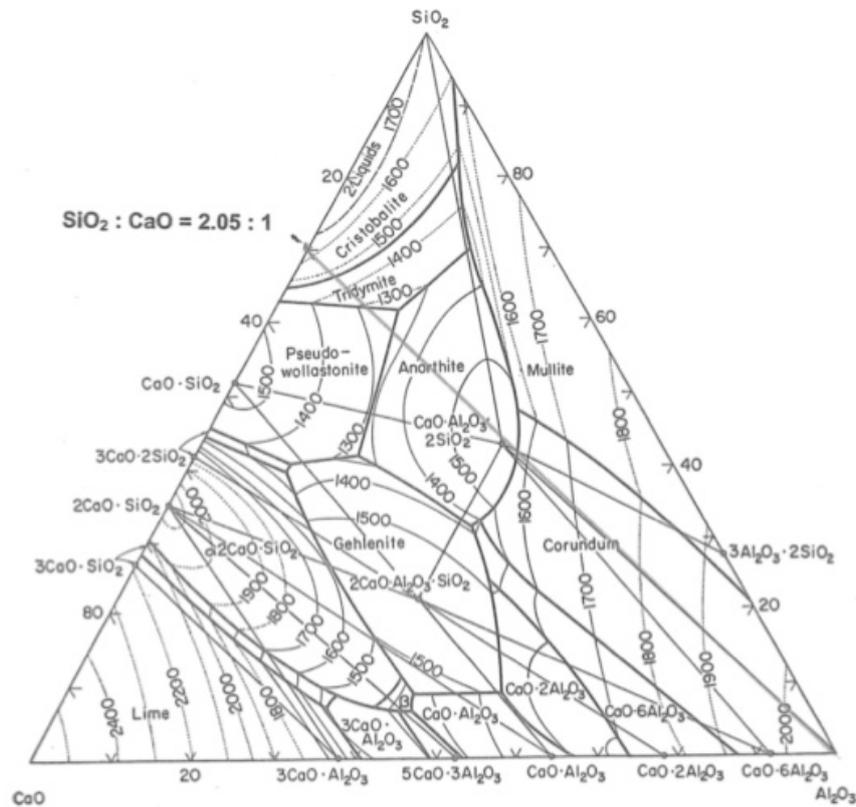


FIGURE 1.47 : Diagramme de phase du système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ [Touz¹⁰]

Quant aux travaux de Bigarre [Biga⁹⁶] qui portent sur des alumines monocristallines, ils ont permis de mettre en évidence que les lacunes sont des sites favorisant le piégeage. Il a mis en évidence que les traitements thermiques à hautes températures ($> 1500^\circ\text{C}$) permettent la diffusion des cations vers les lacunes (ce qui rejoint les travaux de Liebault) et permet donc de réduire le nombre de lacunes dans le cristal. Par exemple un cation monovalent (qui possède un déficit de 2 charges positives) peut s'associer avec une lacune d'oxygène à qui il manque deux électrons et ce afin d'avoir un site neutre. Donc les traitements thermiques permettent de diminuer le nombre de lacunes en les neutralisant avec deux cations bivalents ou un cation monovalent. Il a également montré que les dislocations qui constituent des perturbations importantes du réseau cristallin favorisent la concentration des impuretés ou des lacunes. Ces impuretés ou lacunes, peuvent être éliminées par des traitements thermiques à hautes températures qui permettent la montée des lignes de dislocation.

Les traitements thermiques augmentent en premier lieu la taille des grains se trouvant sur les premières couches atomiques situées à la surface de l'échantillon. Si la température de traitement est plus élevée, les grains en surface vont poursuivre leurs croissances et ceux se trouvant dans le volume vont également se mettre à croître [Weon⁹⁹]. Pour limiter la croissance des grains en volume Tai et al [Tai⁹⁹], ont montré qu'un traitement à 1700°C sous $\text{Ar/H}_2\text{O}$ permettait d'agir uniquement sur les grains de surface.

I.6. CONCLUSIONS

Nous avons présenté dans ce chapitre les éléments de commutation de puissance dans lesquels les substrats céramiques jouent un rôle primordial. En plus des fonctions de support mécanique et de tampon thermique entre les composants et le radiateur, ces substrats doivent posséder d'excellentes propriétés diélectriques, à savoir :

- Rigidité diélectrique élevée
- Conductivité électrique volumique faible
- Conductivité surfacique faible
- Pertes diélectriques faibles.

Après une description des céramiques candidates à cette fonction de substrat, nous avons focalisé notre attention sur l'alumine alpha qui est la plus utilisée. Par la suite, nous avons décrit les différentes étapes constituant les processus de fabrication de ces substrats. Nous nous sommes focalisé plus précisément sur l'étape de frittage qui va conférer au substrat ses propriétés électriques, mécaniques et thermiques. Nous avons également énuméré les différents « défauts » que comporte une alumine industrielle et qui sont introduits tout au long du processus de fabrication.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons détaillé les traitements post-frittage des alumines, traitements lasers, mécaniques, recuits thermiques ou traitements chimiques qui sont pratiqués afin de réaliser des découpes, des perçages, des traitements de surface, du nettoyage... Ces traitements pourraient également modifier la microstructure, la quantité et la position des défauts dans l'alumine. Comme nous le montrerons dans les chapitres suivants, ces modifications peuvent aussi induire des transformations dont les effets sur les propriétés électriques, mécaniques et thermiques doivent être connus. Ainsi, il est nécessaire d'évaluer l'impact de ces traitements en vue de compléter les connaissances permettant d'améliorer la fiabilité des substrats. Très peu d'études expérimentales sur ce sujet, exceptées celles destinées à réduire la résistivité de surface, ont été réalisées et publiées. L'objectif des chapitres suivant consiste donc à apporter des informations nouvelles quant à l'impact de ces traitements sur les propriétés diélectriques des substrats alumines.

CHAPITRE II

CHAPITRE II: ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EFFET DES TRAITEMENTS INDUSTRIELS SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES ALUMINES ALPHA

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de synthétiser les résultats expérimentaux permettant de quantifier et de qualifier les modifications apportées par les traitements laser, thermiques et chimiques sur les propriétés diélectriques des substrats d'alumine. Cela nous permettra ainsi de corréliser les propriétés électriques des substrats avec leur microstructure. Ces propriétés dépendent fortement du processus de fabrication des substrats ([paragraphe 3 du chapitre I](#)), il est donc capital de mener notre campagne de mesure sur des substrats possédant initialement les mêmes propriétés. Pour cela, tous les substrats employés dans cette étude proviennent du même fabricant (Kyocera) et du même lot, garantissant ainsi les mêmes compositions élémentaires (ajouts de frittage), le même cycle de mise en forme et de frittage, les mêmes traitements post-frittage, ... Nous avons choisi de travailler sur des substrats de 635 μm (1/40 de pouce) d'épaisseur; les épaisseurs des substrats des modules de commutation s'échelonnent de 127 μm à 1,046 mm. En ce qui concerne les dimensions latérales, les échantillons se présentent sous la forme de substrats de 3 pouces de côté (7,62 cm). Après analyse de la composition exacte des substrats qui vont être étudiés dans ce travail, nous détaillerons les protocoles expérimentaux qui ont été définis ainsi que les matériels qui ont servis à les mettre en œuvre. Nous analyserons ensuite les résultats expérimentaux obtenus.

II.2. Caractéristiques des alumines étudiées

II.2.1. Composition des alumines vierges

En préalable à tout traitement, nous avons cherché à déterminer la structure et la composition exacte de nos substrats. Les analyses XRD (X-Ray Diffraction) réalisées au CIRIMAT de Toulouse à l'aide d'un diffractomètre Brücker D4, nous ont permis de confirmer que nos substrats, étaient réellement constitués d'alumine alpha ([figure II.1.a](#)). Cette technique consiste à placer l'échantillon sous forme d'une poudre aplanie dans une coupelle. Puis durant le bombardement de l'échantillon par des rayons X, un détecteur tournant permet de mesurer l'intensité des rayons X ré-émis par le matériau. Il suffit ensuite de comparer le spectre obtenu avec les bases de données des matériaux connus. Dans notre cas, les raies obtenues correspondent aux raies caractéristiques de l'alumine alpha dont les paramètres de la structure cristalline telles nous les avons définies dans le [paragraphe 2.2 du chapitre I](#) sont : $a = b = 4,758 \text{ \AA}$, $c = 12,991 \text{ \AA}$. Les principaux pics sont donnés par la fiche JCPDS-ICCD de la [figure II.1.b](#).

En complément, des mesures EDX (Energy Dispersive X-ray) ont également été réalisées sur nos échantillons. Cette technique consiste à utiliser les électrons du faisceau MEB qui possèdent une énergie très supérieure aux énergies de liaison des électrons. Ces électrons, en traversant l'échantillon, vont engendrer plusieurs effets. L'un des plus importants consiste en une émission de rayons X, caractéristique de l'atome. Le spectromètre de dispersion en énergie EDX va convertir l'énergie du photon en paires électron-trou. Ces paires électron-trou permettent le passage d'un courant électrique sous forme d'une impulsion. L'amplitude de ce courant est proportionnelle à l'énergie de chaque photon, ce qui nous permet donc de retrouver la nature des éléments constituants

le matériau. Ces mesures ont montré que ces alumines étaient composées essentiellement des éléments aluminium (Al), silicium (Si), magnésium (Mg) et argent (Ag) (figure II.2.a). L'argent provient de la métallisation nécessaire pour réaliser cette mesure. A l'aide du logiciel microanalyst [Micr] et des résultats précédemment obtenus, nous avons déterminé les proportions de ces éléments (figure II.2.b). Les résultats obtenus démontrent que le pourcentage d'impuretés excède les 4%.

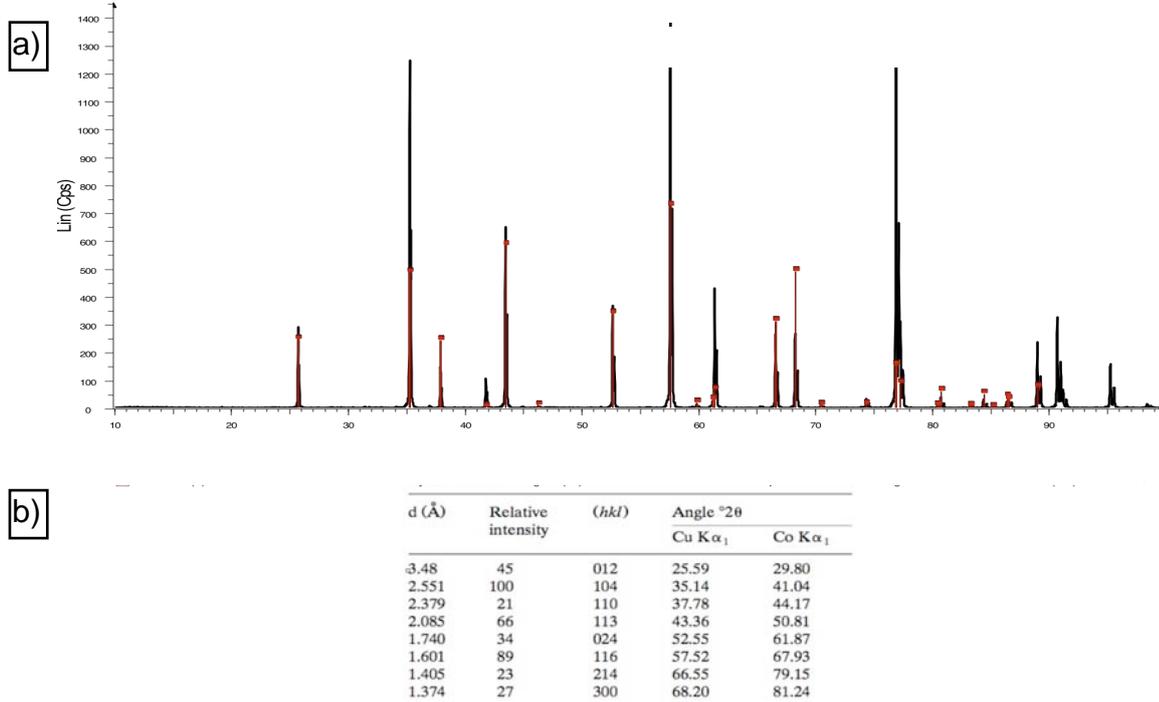


FIGURE II.1 : Analyse XRD de l'alumine vierge

- a) Résultats XRD de l'alumine vierge (Spectre noir : Résultat analyse XRD réalisée avec une anode cuivre Spectre rouge : Spectre issu de la fiche Al₂O₃ a=b=4,7554; c=12,991; α=β=90°C; γ=120°C)
- b) Principaux pics de réflexion de l'analyse XRD pour l'alumine alpha (corindon) [Fere⁰⁰]

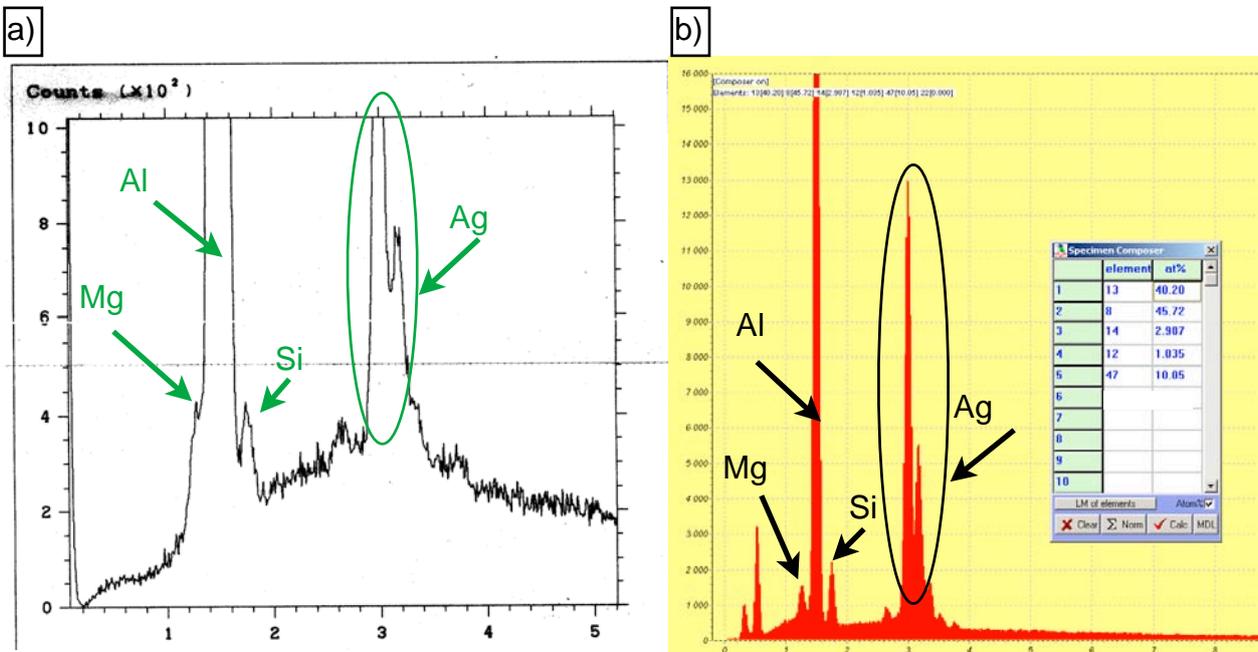


FIGURE II.2 : Analyse EDX, a) Résultats de la mesure EDX, b) Simulation des mesures EDX avec le logiciel microanalyst.net (éléments 13: aluminium; 8: Oxygène; 14: Silicium, 12: Magnésium; 47: Argent)

Nous avons finalement réalisé des mesures complémentaires d'ICP (Induction Coupled Plasma) qui sont adaptées pour détecter et quantifier la présence de traces d'éléments dans un matériau. La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse qui sépare ces ions en masse. Il faut tout de même préciser que cette mesure permet uniquement de trouver la quantité d'un élément que l'on soupçonne d'être présent dans le matériau étudié. Après un bilan bibliographique des impuretés et ajouts contenus dans les alumines commerciales [Mcd], [Ande], [Kyoc], [Coor], [Poul⁰²], nous avons cherché des éléments les plus probables. Les résultats de cette analyse, qui sont donnés dans le **tableau 12**, montrent que nous ne retrouvons pas les quatre pour-cent d'ajouts qui sont donnés par le fabricant, ce qui nous laisse donc supposer que nos alumines sont constituées d'autres éléments que nous n'avons pas identifiés ou bien que les ajouts de frittage ont des répartitions inhomogènes dans le volume de nos échantillons ou enfin que les 4% «d'impuretés» affichés par le fabricant est une teneur maximale.

ELEMENTS	PRESENCE
Silicium	1,1 %
Bore	0,86 %
Magnésium	0,47 %
Calcium	0,21 %
Sodium	800 ppm
Fer	290 ppm
Titane	38 ppm
Barium	30 ppm
Zirconium	20 ppm
Yttrium	20 ppm
Chrome	20 ppm
Manganèse	< 20ppm

TABLEAU 12 : Résultats de l'analyse ICP de l'alumine alpha vierge (96% de pureté)

II.2.2. Structure des alumines étudiées

Les images obtenues par un Microscope Electronique à Balayage (MEB) (JEOL JSM-6060LV) (**figure II.3**), indiquent que nos échantillons possèdent des tailles de grains très variées qui s'échelonnent de 1,5 μm à 12 μm . La distribution du nombre de grains en fonction de leur taille est une gaussienne (voir l'exemple de la **figure II.4**). Pour nos échantillons, la médiane de la gaussienne se situe vers 3-4 μm (donnée fabricant). Lorsque l'on couple nos images MEB avec le logiciel ImageJ, nous pouvons déterminer le taux de porosité ouverte de notre matériau qui, dans notre cas, est estimé à 3,3 % (**figure II.3.b**) (ImageJ est un logiciel libre de traitement d'image développé par le National Institute of Health (NIH)). Ces données sont importantes, car elles nous permettront d'étudier l'influence des traitements lasers, thermiques et chimiques sur la microstructure de nos alumines.

A l'aide d'un profilomètre mécanique (KLA Tencor, modèle Alpha-step IQ), nous avons pu déterminer la rugosité de surface Ra de nos alumines vierges qui a été estimée à 310nm (figure II.5). Ra est le paramètre international de la rugosité et qui est calculé suivant la relation suivante :

$$Ra = (1/L) \int_0^L (z(x)) dx \quad 3.$$

Avec L: distance de mesure de la rugosité, z: variation de hauteur

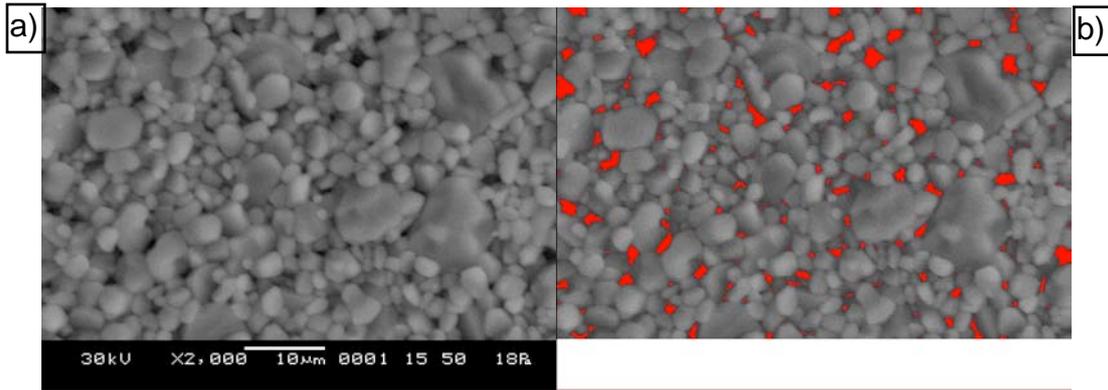


FIGURE II.3 : Analyse MEB d'un échantillon vierge

a) Image MEB d'un échantillon d'alumine vierge, b) Détermination de la porosité ouverte (par le logiciel : image J)

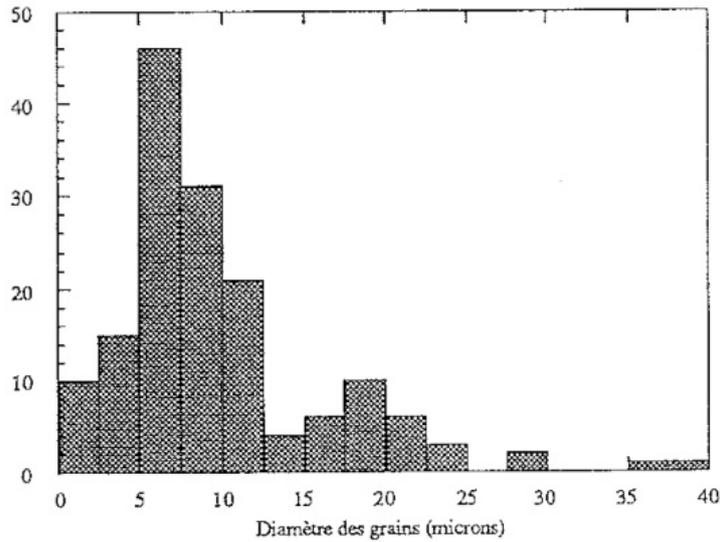


FIGURE II.4 : Répartition granulométrique d'un substrat d'alumine produite par la société Matroc [Biga⁹⁶]

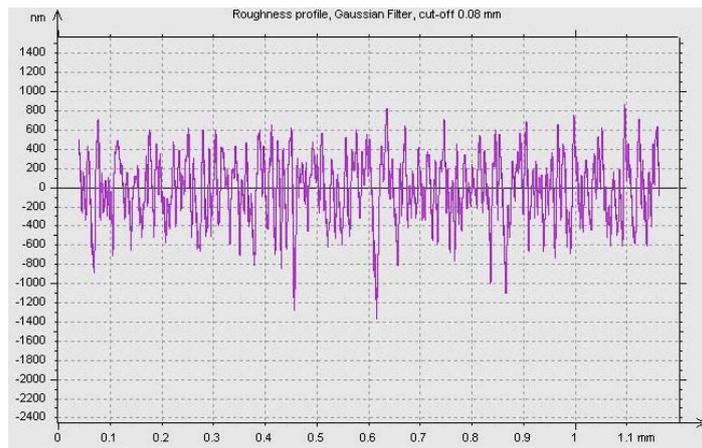


FIGURE II.5 : Profil de rugosité des alumines alpha étudiées ($R_a = 310 \text{ nm}$)

II.2.3. Protocole de nettoyage et de stockage

Afin de supprimer les impuretés apportées par les manipulations de nos échantillons, le stockage,... nous avons nettoyé nos substrats en suivant le protocole généralement suivi par les fournisseurs. Ce traitement est composé de trois étapes :

➤ Un détergent alcalin RBS 25MB dilué dans de l'eau désionisée à 20% est chauffé dans un bain marie à 60°C. Une fois que le détergent a atteint cette température, on y place l'échantillon pendant 10 minutes durant lesquelles on enclenche le bain ultrasonique ($f=45\text{kHz}$) pour une meilleure efficacité du nettoyage (figure II.6).

➤ L'échantillon est ensuite rincé à l'eau désionisée (DI) afin d'enlever complètement les résidus de détergent. Le contrôle du rinçage est effectué avec un conductivimètre qui permet de contrôler la conductivité. Si elle est différente de zéro (conductivité de l'eau DI), cela signifie qu'il reste toujours des traces de détergent. Le rinçage est alors poursuivi jusqu'à disparition complète du détergent.

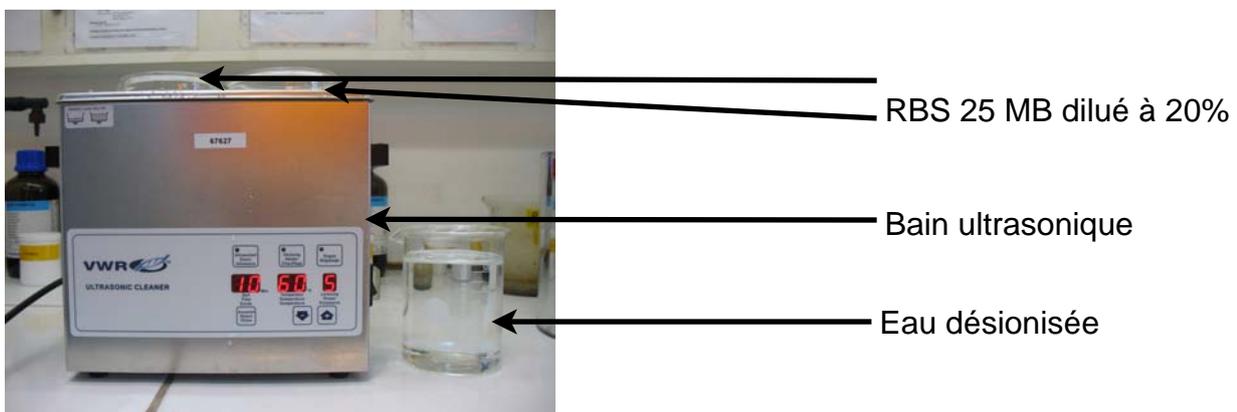


FIGURE II.6 : Système de nettoyage par ultrason de nos substrats

➤ La dernière étape de ce nettoyage consiste à faire subir à nos échantillons un cycle thermique dont le but est d'évaporer l'eau et les contaminants organiques. Le cycle choisi est décrit ci-dessous (figure II.7). Il respecte une rampe de montée en température

faible afin de limiter les contraintes mécaniques subis par nos substrats. La température de nettoyage basse garantie que la structure et la composition de nos alumines ne sera pas modifiée (pas de changement de phase, pas de fusion d'additifs, pas de croissance des grains...).

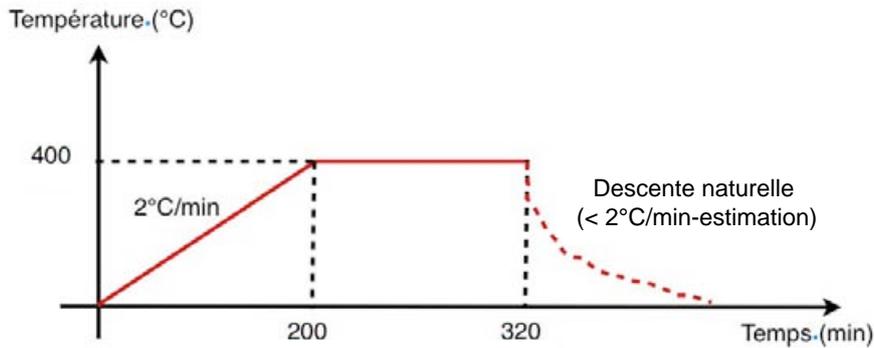


FIGURE II.7 : Cycle thermique de l'étape de nettoyage de nos substrats

Une fois nettoyés, il est important de protéger nos échantillons des contaminants extérieurs avant d'entreprendre une quelconque mesure. Ils ont à cet effet été stockés dans un dissicateur dans lequel un vide d'air est réalisé. Il est à noter que nous avons placé ce dissicateur à l'abri de la lumière. Les rayons UV peuvent en effet modifier les propriétés des substrats : Luo et al. [Luo⁰¹] ont montré un effet de l'UV/ozone sur les propriétés de surface de l'alumine.

II.3. Dispositifs expérimentaux et protocoles associés

II.3.1. Dispositifs de traitement des alumines

II.3.1.1. Traitements chimiques

Comme nous l'avons précisé au [paragraphe 4.3 du chapitre I](#), les alumines possèdent une bonne résistance aux traitements chimiques si le pH est compris entre 4 et 9 [Shac⁰⁸]. Par conséquent, de manière à estimer l'impact des traitements chimiques de nettoyage nous avons choisi volontairement un traitement assez « violent » tel que celui utilisé pour dissoudre des membranes d'alumine, ce qui est généralement obtenu avec une solution alcaline chaude (80°C) dont le pH est de 14 [Brev⁰⁵],[Tabé⁰⁶],[Luan⁰⁸] (figure II.9). A noter que nous nous sommes limité aux nettoyages réalisés avec des solutions basiques et non acides, car se sont des solutions utilisées industriellement (figure I.28) [Brev⁰⁴]. Le protocole est le suivant :

- Utilisation d'une mole par litre d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans de l'eau désionisée (soit 40g par litre)
- Chauffage de la solution à 80°C dans un bain marie (figure II.8)
- Immersion des substrats pendant 5 minutes dans la solution
- Rinçage avec de l'eau désionisée.

A l'issue de ce traitement chimique, les échantillons ont été nettoyés en suivant le protocole décrit au [paragraphe 1.3 du chapitre II](#) avant toute mesure.

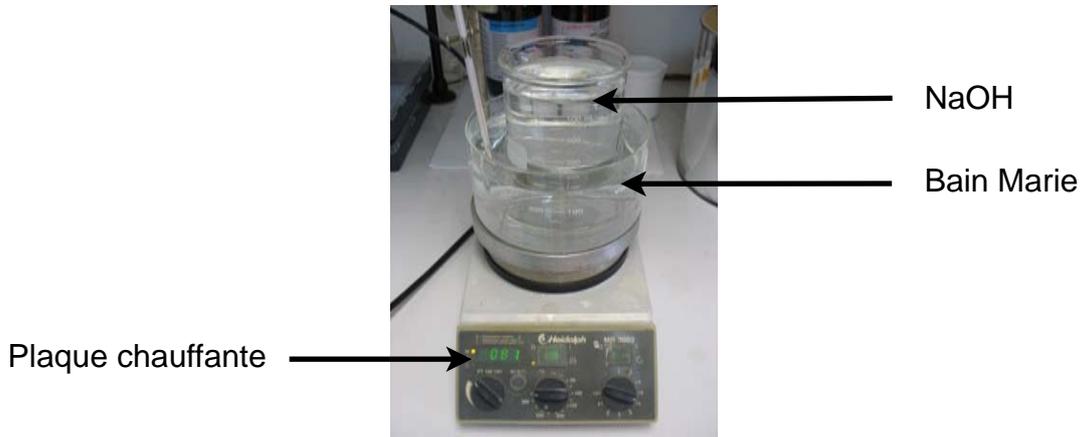


FIGURE II.8 : Photo du matériel nécessaire aux traitements chimiques

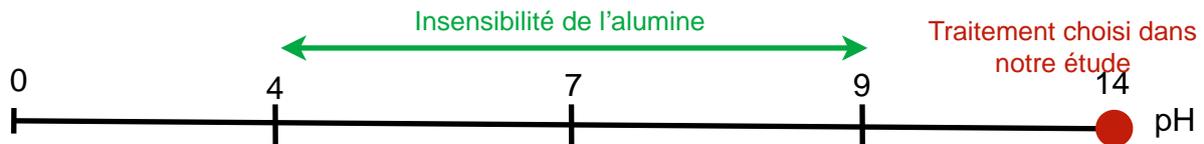


Figure II.9 : Effet du pH de la solution chimique sur l'attaque de l'alumine

II.3.1.2 Traitements laser

II.3.1.2.1. Traitements laser YAG

Afin de réaliser ces traitements, nous avons employé un laser Nd-YAG (non doublé) de marque Quantel (type YG542), qui fournit un faisceau TEM (Transmission Electron Microscopy) fondamental de longueur d'onde de $1,064\mu\text{m}$, d'énergie maximale par impulsion de 1J (figure II.10). Ce laser possède une durée d'impulsion comprise entre 2 et 40 ns dont la fréquence d'impulsion est ajustable de 1 à 30 Hz. Nous avons réalisé des traitements avec des fluences différentes : 171 J/cm^2 , 430 J/cm^2 et 735 J/cm^2 (valeurs mesurées) et ce pour différents types de gaz d'assistance (air, azote, oxygène) à différentes pressions (2, 5 et 7,5 bar). Ces choix de réglage ont été fait de telle sorte que les impulsions laser soient reproductibles pour garantir un traitement le plus homogène possible sur la surface de l'échantillon. Cette reproductibilité à été mesurée à l'aide d'un capteur pyrométrique (de marque Cohérent et de référence L25LP-YAG). La courbe représentant l'énergie et la reproductibilité du faisceau laser en fonction des différents paramètres de réglage à également été prise en compte. Suite à plusieurs essais, notre choix s'est porté sur les paramètres suivants : (focale de 100mm)

- Delay: $600\mu\text{m}$; Tension: 700V; ce qui correspond à une fluence de 171 J/cm^2
- Delay: $500\mu\text{m}$; Tension: 900V; ce qui correspond à une fluence de 430 J/cm^2
- Delay: $500\mu\text{m}$; Tension: 1100V; ce qui correspond à une fluence de 735 J/cm^2

De manière à obtenir un sillon lors d'un traitement par laser YAG sur une alumine, les paramètres tels que la fréquence des tirs et l'avance du faisceau laser doivent être analysés [Bai⁰⁶]. Après de nombreux tests, nous avons finalement choisi de réaliser nos traitements laser avec des fréquences d'impulsions de 10 Hz et une vitesse d'avance du faisceau de 810 $\mu\text{m}/\text{sec}$. Dans ces conditions les effets du traitement laser YAG étaient suffisants pour obtenir les sillons recherchés. Ces sillons sont en effet représentatifs des modifications de structure subies par les alumines lors des opérations de découpe. Nous avons choisi un pas laser de 250 μm entre deux passages. Le choix du pas nous permettra de localiser le point de rupture dans les essais qui seront décrits au [paragraphe 3 du chapitre III](#). Les dimensions de l'électrode d'application de la tension permettront en effet de solliciter simultanément des zones traitées et non traitées.

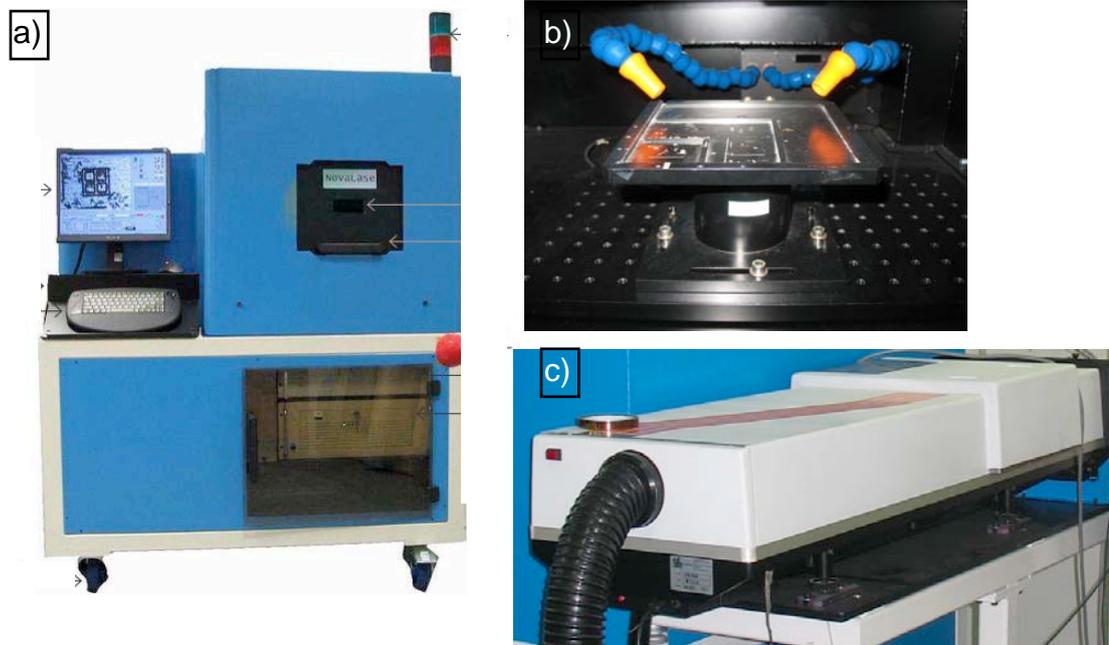


FIGURE II.10 : Photos du laser Nd-YAG de marque Quantel de type YG542

a) Vue d'ensemble de la station, b) Vue de la zone de travail avec soufflette de gaz, c) Vue de laser Nd-YAG

II.3.1.2.2. Traitements laser CO₂

Les traitements lasers CO₂ (de longueur d'onde $\lambda=10,6\mu\text{m}$) ont été réalisés par la société IMPAK, grâce à un laser Cohérent Everlase 150 ([figure II.11](#)) dont la puissance maximale peut atteindre 150 Watts.



FIGURE II.11 : Photo du laser CO₂ Cohérent, Everlase 150

D'après les paramètres fournis par la société IMPAK, à savoir la fréquence des impulsions laser, le rayon du faisceau, la puissance moyenne de l'impulsion et sa durée, nous sommes à même de déterminer la fluence de chaque condition expérimentale de traitement (tableau 13).

Fréquence laser (Hz)	Rayon du faisceau (mm)	Puissance moyenne du tir (W)	Durée du tir (ms)	Fluence (J/cm ²)
125	0,08	1	1	40
125	0,08	2	1,8	85
125	0,08	3	2,4	125
125	0,08	4	2,8	170
125	0,08	5	3,5	210
125	0,08	6	3,7	255

TABLEAU 13 : Paramètres de réglage du laser CO₂

Ces niveaux d'énergies ont été choisis de manière à obtenir des traitements sans effet sur la microstructure jusqu'à des traitements sévères qui auront donc un impact sur une profondeur assez importante. Il est à noter que les passages laser sont espacés de 150 µm, de manière à permettre, comme dans le cas des traitements Nd-YAG, d'identifier la zone préférentielle de rupture diélectrique .

II.3.1.2.3. Traitements laser excimère KrF

Ces traitements ont été réalisés par la société ALPHANOV par l'utilisation d'un laser excimère KrF LAMBDA PHYSICS. Ce laser possède un faisceau d'une longueur d'onde de 248nm, d'une durée d'impulsion de 25 ns et d'une énergie maximale par impulsion de 450mJ. Nous avons choisi plusieurs fluences qui permettront d'obtenir des traitements dit « faibles impacts » jusqu'à des traitements dit « forts impacts ». Les fluences choisies sont : 0,75 J/cm², 1,5 J/cm² et 3 J/cm².

La longueur du faisceau (10mm) et la taille de la surface à traiter (42mm×42mm), nous imposaient d'avoir un recouvrement entre les différents passages lasers. La fluence qui a été estimée à partir de la profondeur ablatée, a été modifiée en jouant sur la distance de travail (Wd), ce qui se répercute aussi sur la largeur du faisceau, car le faisceau est divergent :

- Fluence de 0,75 J/cm² : Wd= 20 cm; largeur du spot 5,5 mm; fréquence 50 Hz;
- Fluence de 1,5 J/cm² : Wd= 14,5 cm; largeur du spot 0,75 mm ;
fréquence 50 Hz
- Fluence de 3 J/cm² : Wd= 13,5 cm; largeur du spot 0,45 mm ; fréquence 10 Hz

II.3.1.3. Traitements thermiques

Pour étudier les effets des différents traitements thermiques, nous avons appliqué à nos substrats des traitements compris entre 1050°C et 1700°C sous différentes atmosphères (air, azote et oxygène). La liste détaillée des traitements thermiques appliqués est donnée dans le tableau 14. Une rampe de montée de 2°C/min et une rampe de refroidissement d'environ 2,5°C/min ont été respectées afin de limiter les contraintes

mécaniques. Ces traitements à haute température ont été réalisés par un laboratoire extérieur (SPCTS de Limoges).

NUMERO DU TRAITEMENT	TEMPERATURE (°C)	ATMOSPHERE (Sous pression atmosphérique)	RAMPE DE MONTEE (°C/min)	DUREE PALIER (heure)	REFROIDISSEMENT
1	1050	O ₂	2	4	naturel
2	1050	N ₂	2	4	naturel
3	1100	Air	2	4	naturel
4	1400	Air	2	4	naturel
5	1500	Air	2	4	naturel
6	1600	Air	2	4	naturel
7	1700	Air	2	4	naturel
8	1700	Air	2	24	naturel

TABLEAU 14 : Paramètres des traitements thermiques

II.3.2. Dispositif de mesures diélectriques

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les différents dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés, accompagnés de leurs principales caractéristiques ainsi que des protocoles utilisés pour effectuer les manipulations.

II.3.2.1. Conduction électrique

Dans cette étude, nous avons choisi d'étudier la conduction volumique sous tension continue, en raison de l'application visée et des paramètres physiques que l'on peut déterminer. En effet dans les modules de puissance, des zones du substrat sont soumises à des champs électriques continus (tableau 3). Il est donc indispensable d'étudier l'effet des traitements laser, thermiques et chimiques sur la conduction électrique volumique de ces zones.

Pour estimer la conduction volumique, une tension continue est appliquée sur des électrodes déposées en regard sur les deux faces opposées du substrat. Après un régime transitoire lié au courant de déplacement, le courant se stabilise à une valeur i_c appelée courant de conduction (figure II.12). La durée du régime transitoire dépend de la nature de l'isolant testé, de la valeur du champ électrique appliqué et des conditions environnementales d'essais (température, hygrométrie, pression,...). Lorsque le régime permanent est atteint, la valeur du courant de conduction est enregistrée puis l'échantillon est court-circuité de manière à revenir à l'état initial pour l'application d'une autre valeur de tension. En pratique la phase de dépolarisation s'arrête lorsque le courant atteint la sensibilité du circuit de mesure, estimée dans notre cas à moins de 0,5 pA.

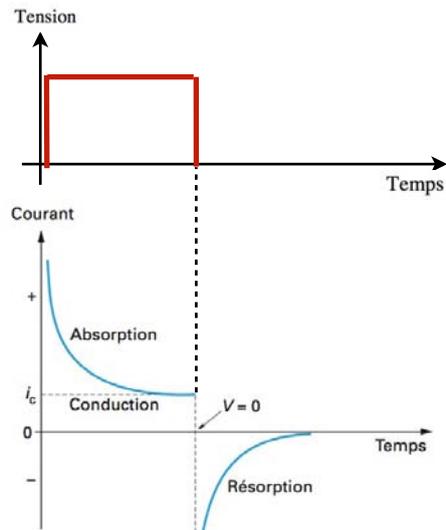


FIGURE II.12 : Evolution du courant lors de l'application d'un échelon de tension

Les échantillons sont composés de trois électrodes. L'électrode n°1 et n°2 appliquent une tension aux bornes de l'échantillon, ce qui nous permettra ainsi d'obtenir la réponse en courant de l'échantillon. Quant à l'électrode n°3 (appelée anneau de garde), elle permet de ne pas prendre en compte dans la mesure l'effet du courant surfacique. L'anneau de garde permet également de supprimer les effets de bords entre les deux électrodes de mesures.

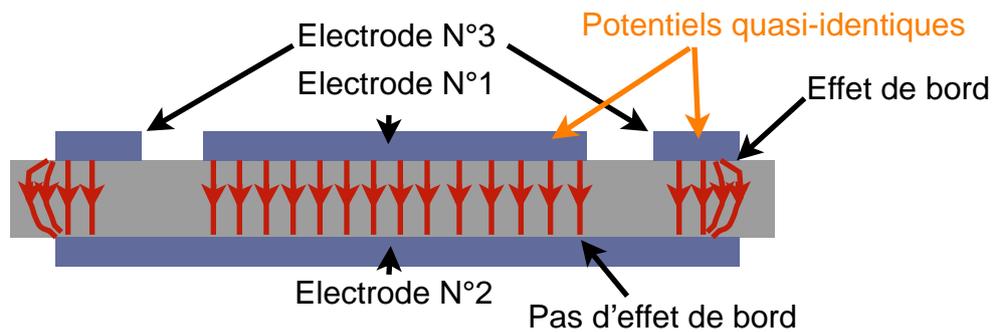


FIGURE II.13 : Présentation des échantillons pour la mesure de courant de conduction volumique

Nous avons choisi de métalliser nos échantillons à l'argent pour éviter toute oxydation des électrodes notamment à haute température. Cette métallisation de 150 nm d'épaisseur a été réalisée par évaporation. En ce qui concerne la dimension des électrodes, nous avons respecté la norme ASTM D-257 [Astm⁰⁵]. La forme de l'électrode N°1 est laissée libre (carrée, rectangulaire ou circulaire), par-contre sa taille (coté d'un carré, plus petit coté d'un rectangle ou diamètre d'un cercle) doit être d'au moins 4 fois supérieure à l'épaisseur de l'échantillon. Quant à l'écart entre l'électrode de mesure et l'anneau de garde, il doit être deux fois supérieur à l'épaisseur de l'échantillon. Ayant travaillé sur des échantillons de 635 μm d'épaisseur, nous avons donc choisi une électrode centrale (n°1) de 25 mm de diamètre, et un écart entre l'électrode N°1 et N°3 de 1,3 mm (figure II.13). Le circuit de mesure est celui représenté dans la figure II.14.

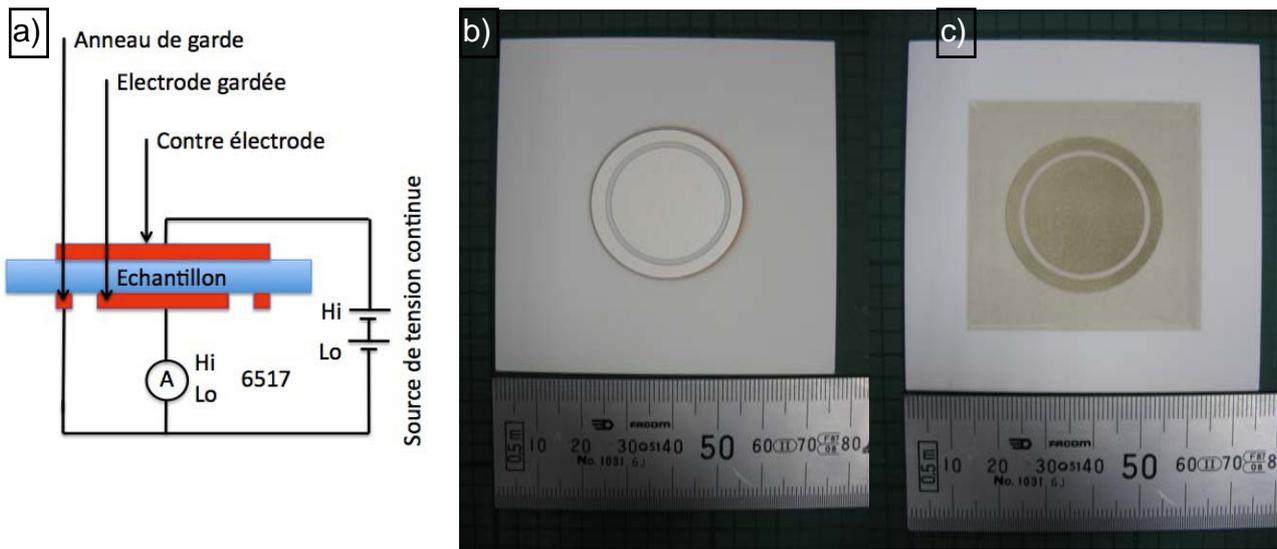


FIGURE II.14 : Principe de la mesure du courant de conduction

- a) Schéma de câblage pour la mesure de courant de conduction volumique [Keit⁹⁴]
- b) Alumine vierge métallisée, c) Alumine traitée par laser CO₂ 170 J/cm² métallisée

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour ces mesures, l'un pour les mesures à température ambiante, le second pour les essais en température (figure II.15). Les deux bancs sont composés respectivement :

- d'un électromètre Keithley 6517 (résolution 0,1 pA), Keithley 485 (résolution 0,5 pA)
- d'une alimentation Fug HCN 350-6500 (6,5 kV), Technix SR30-300 (30 kV)
- d'une cage de faraday qui permet de s'affranchir des « bruits » extérieurs : Etuve Memmert (250°C)
- d'un câble Triaxial

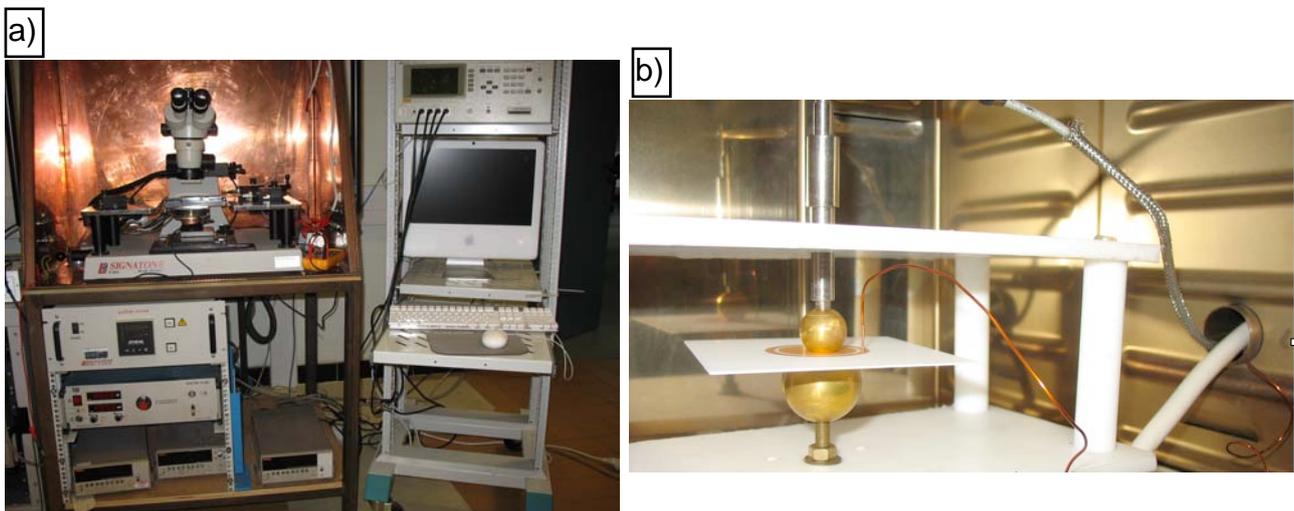


FIGURE II.15 : Banc d'essais des mesures de courant de conduction

- a) Banc N°1, b) Banc N°2

Afin de rester proche des conditions de fonctionnement des substrats, nous avons appliqué à nos échantillons des tensions s'échelonnant de 1 à 10 kV. A titre d'exemple, les modules actuels à IGBT sollicitent leurs substrats avec des champs électriques valant, hors renforcements locaux :

- 5,2 kV/mm pour les modules 3,3 kV (substrats 635 μm)
- 6,4 kV/mm pour les modules 6,5 kV (substrats 1,016 mm)

Dans les études comparatives destinées à évaluer l'impact des traitements industriels sur la valeur du courant de conduction, deux valeurs de tension de polarisation ont été choisies :

- 3,3 kV à 20°C
- 8 kV à 135°C

Ces deux tensions de polarisation permettent de solliciter le substrat selon deux mécanismes de conduction : conduction ohmique (exemple de la [figure II.16](#)) et conduction à haut champ. Ces modes de conduction différents seront détaillés dans le [chapitre III](#).

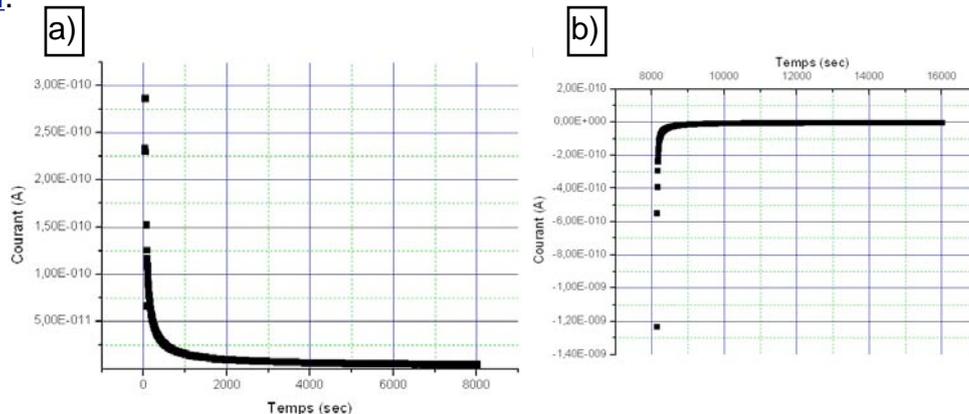


FIGURE II.16 : Courant transitoire d'une alumine alpha soumise à un champ de 5,2 kV/mm à 20°C
 a) Courant de polarisation, b) Courant de dépolarisation

II.3.2.2. Spectroscopie diélectrique

Les échantillons qui ont permis d'effectuer les mesures de spectroscopie diélectrique sont les mêmes échantillons que ceux employés pour les mesures de courant de conduction.

Notre système de mesure est un dispositif de mesures diélectriques de marque Novocontrol Alpha-A, qui permet des mesures dans une large bande de fréquence comprise entre 10 μHz et 10 MHz et pour une gamme de température comprise entre -150°C et +400°C ([figure II.17](#)). Pour éviter de modifier les propriétés de nos échantillons, la mesure est réalisée sous atmosphère inerte (azote). C'est d'ailleurs ce gaz qui va être chauffé et nous permettre d'effectuer les mesures à différentes températures. Les tensions alternatives et continues qui sont applicables varient entre $10\text{mV} < U_{\text{alternative}} < 150\text{V}_{\text{rms}}$ et $0,5\text{V} < U_{\text{continue}} < 1,5\text{V}$.

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi les conditions expérimentales suivantes :

- Tension AC de 1,5 V rms
- Mesures à 20°C et 135°C
- Gamme de fréquence comprise entre 10⁻¹ Hz et 10⁷ Hz
- Pour chaque mesure on enregistre la fréquence, la température, le module de la capacité, tan δ, le module de Z et tan (φ)

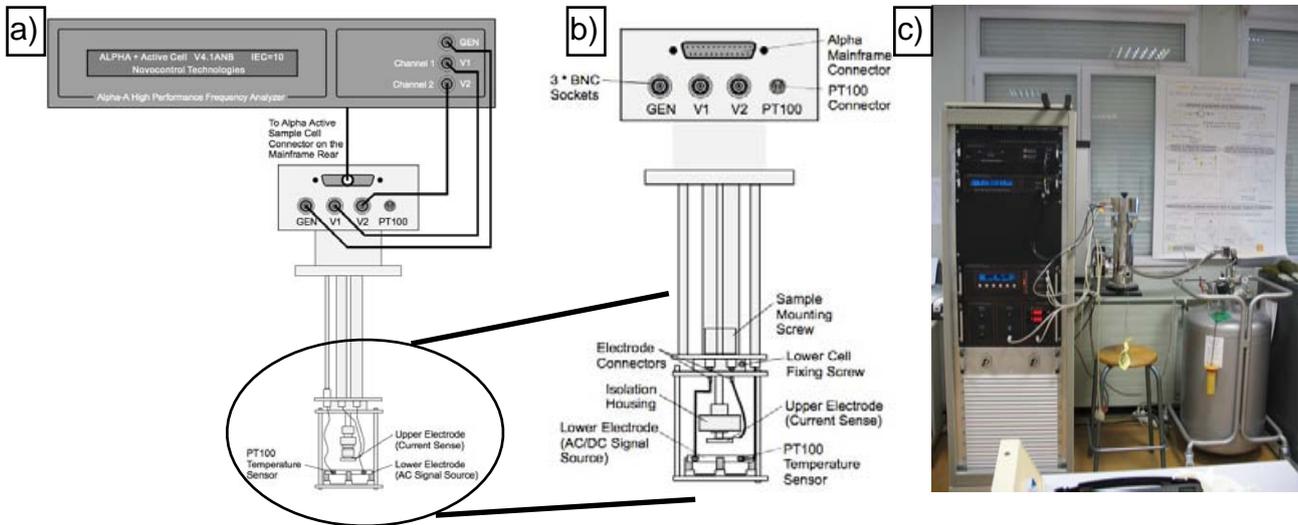


FIGURE II.17 : Description du novocotrol [Novo⁰⁵]

- a) Schéma du branchement de la cellule de mesure, b) Schéma détaillé de la cellule de mesure
c) Photo du banc de mesure

II.3.2.3. Rigidité diélectrique 50Hz (sinus)

Les essais de rupture ont été réalisés sous tension sinusoïdale 50 Hz. Il n'existe pas en effet de norme, ni de banc de test expérimental permettant d'estimer la tenue en tension sous tension de type « MLI » (Modulation de Largeur d'Impulsion). La cellule de mesure ainsi que les électrodes d'application de la tension sont données dans la figure II. 18.

De manière à éviter le cheminement en surface de la céramique, nos essais ont été réalisés en remplissant la cellule d'un liquide diélectrique (perfluorohexane C₆F₁₄ [Fc⁷²]) possédant un champ de rupture cinq fois plus élevé que celui de l'air à savoir 15kV/mm pour 1mm (figure II.18.a).

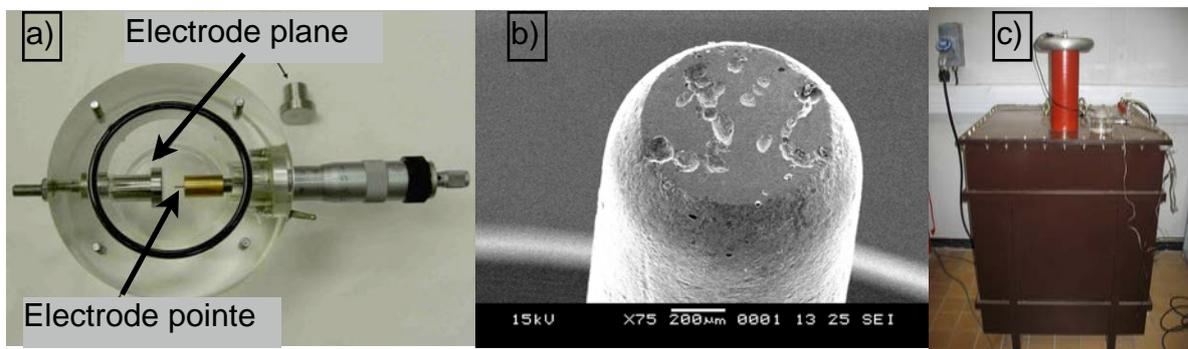


FIGURE II.18 : Description de la cellule de mesure de la rupture diélectrique

- a) Photo de la cellule de mesure de rupture diélectrique
b) Image MEB de l'électrode « pointe » après utilisation
c) Photo du transformateur haute tension

L'électrode de petite dimension est une électrode sphérique qui à été polie pour présenter une surface plane de contact d'un diamètre de 700 μm . Cette électrode permettra de solliciter une surface englobant des zones traitées et non traitées laser (traitements laser CO₂ et Nd-YAG). Le polissage de cette électrode fait apparaître des bords francs (en circonférence). Ces bords seront le siège d'intensification du champ électrique et les claquages pourraient apparaître uniquement sur ces bords. Cependant, comme le montre la [figure II.18.b](#), les points de rupture sont bien arbitrairement localisés sur la surface plane de l'électrode, indiquant que cette intensification du champ en périphérie ne perturbe en rien la mesure de la rigidité diélectrique de nos échantillons. Le courant de court-circuit lors de la rupture de la céramique est fortement limité par l'impédance du secondaire du transformateur d'essai (quelques dizaines de k Ω). Néanmoins, l'apparition d'un arc, même limité en amplitude de courant, endommage la surface des électrodes ([figure II.18.b](#)). L'électrode de faible dimension a, en conséquence, été remplacée plusieurs fois lors de la campagne de mesure. L'électrode « de grandes dimensions » a quant à elle été rectifiée et polie à chacun de ces changements. Toutes les mesures de rigidité diélectrique ont été réalisées à température ambiante.

La norme l'ASTM D149 [[Astm⁰⁴](#)] à été respectée lors de nos tests de rigidité diélectrique. Celle-ci préconise d'ajuster la rampe de montée en tension de façon à obtenir une rupture diélectrique dans un temps inférieur à 20 sec. Par conséquent, nous avons choisi une rampe de montée de 1,6 kV/sec.

Afin d'obtenir des statistiques significatives, 16 essais différents ont été réalisés pour chaque type d'échantillon. Les résultats de mesure ont été traités avec la statistique de Weibull à 2 paramètres, selon la norme IEEE-std930 [[IEEE⁸⁷](#)]. Les intervalles de confiance à 90% ont été tracés grâce à l'utilisation d'un logiciel inspiré par les travaux de Lawless [[Lawl⁷⁵](#)].

II.3.2.4. Potentiel de surface

Le potentiel de surface à connu son heure de gloire dans les années 70. Avec l'apparition de nouvelles mesures telles que les mesures de charge d'espace rendues possibles par la mise au point des techniques PEA (Pulse Electro Acoustic), la méthode de l'onde thermique (MOT), la LIPP (Laser Induced Pressure Pulse), la Flimm (Focused Laser Induced Modulation Method)... cette technique a été délaissée. Cependant, elle ne fût pas totalement abandonnée et reste présente dans de nombreux laboratoires. Si cette technique est toujours utilisée c'est qu'elle possède plusieurs avantages face aux « nouvelles » techniques de mesure de charge d'espace, à savoir que c'est une technique :

- Simple
- Peu onéreuse
- Fournissant des informations sur le mouvement des charges.

La mesure s'articule en deux temps :

- 1) On dépose des charges par effet corona. Il est à noter qu'il existe d'autres techniques de dépôt de charges tel que par rouleau électrostatique [[Llov⁰²](#)].
- 2) On mesure le potentiel de surface via une sonde électrostatique (moulin à champ, diapason...) qui est soit immobile pour l'estimation du déclin de potentiel de surface en fonction du temps, soit mobile pour dresser une cartographie de la répartition des charges sur la surface de l'échantillon. Deux exemples de mesures (sonde statique ou mobile) sont donnés dans la [figure II.19](#).

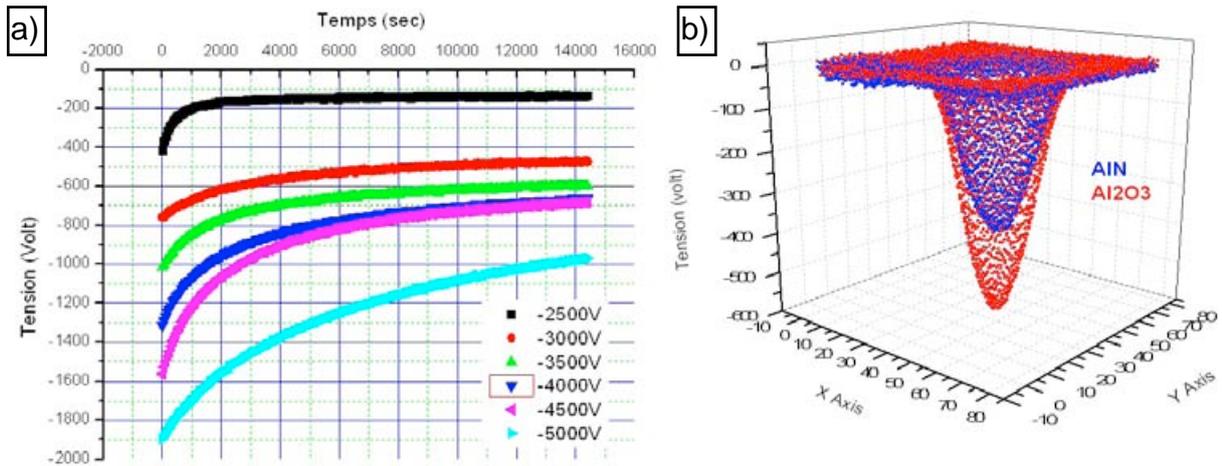


FIGURE II.19 : Exemple de mesure de potentiel de surface (T=20°C)

- a) Déclin de potentiel en fonction du temps d'une alumine alpha pour plusieurs tensions de chargement
- b) Répartition des charges sur des échantillons d'AlN et d'Al₂O₃ (chargement à -2500V, T=20°C)

Dans cette étude nous avons utilisé deux systèmes de mesure du potentiel de surface dont celui du laboratoire Laplace (Toulouse) et celui de Supélec (Gif-sur-Yvettes) présentant les caractéristiques résumées dans le **tableau 15** :

		LAPLACE	SUPELEC
ALIMENTATION	Marque	SRS	TREK
	Modèle	PS350	610D
	Rayon de courbure de la pointe	5µm	qq µm
	Tension / courant	+/- 5000V	0-2mA (DC) Alimentation reliée a une résistance pour fixer le potentiel (figure II.21)
VOLTMETRE	Marque	Isoprobe	Monroe
	Modèle	260	263
	Tension	+/- 2000V	+/- 2000V
	Précision de la sonde	3*6mm à 1 mm de hauteur	diamètre 500 µm à 1 mm de hauteur
ORDINATEUR		*Contrôle l'alimentation * Pilote la table XY * Permet la réalisation de cartographies suivant les formes décrites sur la figure II.20	* Contrôle l'alimentation * Enregistre les acquisitions * Réalise des cartographies de forme «serpentin» figure II.20
BOITE A GANT		Protège de l'environnement extérieur	Néant

TABLEAU 15 : Principales caractéristiques des bancs expérimentaux du LAPLACE et de SUPELEC



FIGURE II.20 : Représentation des formes «serpentin» et «escargot»

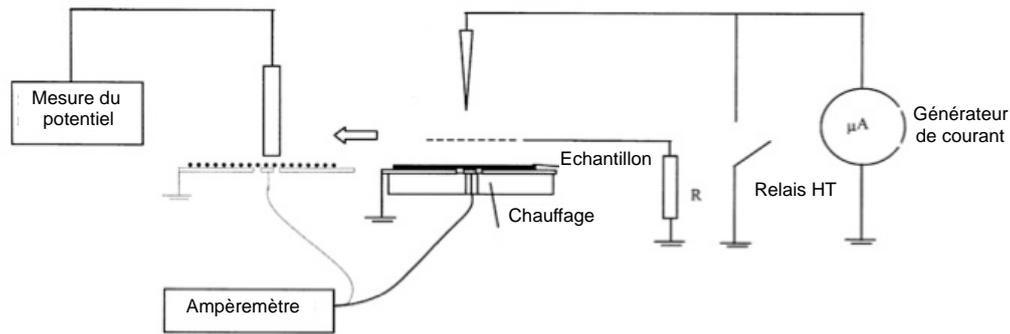


FIGURE II.21 : Représentation de la manipulation du potentiel de surface de Supélec [Llov⁰⁴]

Avant chaque mesure, les charges présentes en surface du substrat sont neutralisées par un coton imbibé d'alcool. Une fois cette étape effectuée, nous déposons des charges pendant 60 sec (1 sec pour le banc Supelec) par effet corona avec le générateur réglé à -1500 Volt pour la manipulation du Laplace et 15 μ A avec une résistance de 100 M Ω pour l'obtention d'une tension de 1500 Volt pour la manipulation de Supelec. Puis on effectue des acquisitions temporelles de 2 heures ou 4 heures avec le voltmètre électrostatique.

Nous avons déposé à la surface des échantillons une plaque d'inox reliée à la masse découpée en son centre d'un disque de 35 mm de diamètre. Cette plaque « pochoir » permet de déposer des charges uniquement sur les parties traitées, notamment pour les substrats traités par laser (figure II.22).

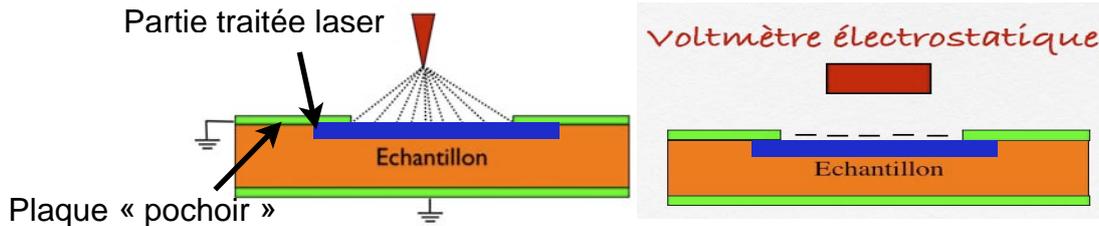


FIGURE II.22 : Représentation des phases de dépôt et de mesure du potentiel de surface

II.4. Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux relatifs aux différents traitements détaillés dans le [paragraphe 2 du chapitre II](#) ont été rassemblés dans cette section. Pour chaque type de traitements, les propriétés diélectriques que nous avons choisies de suivre ont été estimées avant et après traitement.

II.4.1. Traitements chimiques

Les échantillons ont été traités chimiquement en appliquant le protocole détaillé au [paragraphe 2 du chapitre II](#). Lors du traitement, un dépôt blanchâtre est apparu au fond de la solution, trahissant ainsi le processus d'attaque chimique. Une analyse de surface, dont nous pouvons évaluer l'effet sur la [figure II.23](#), a été réalisée pour estimer l'impact de ce traitement. Les résultats sont reportés dans le [tableau 16](#) :

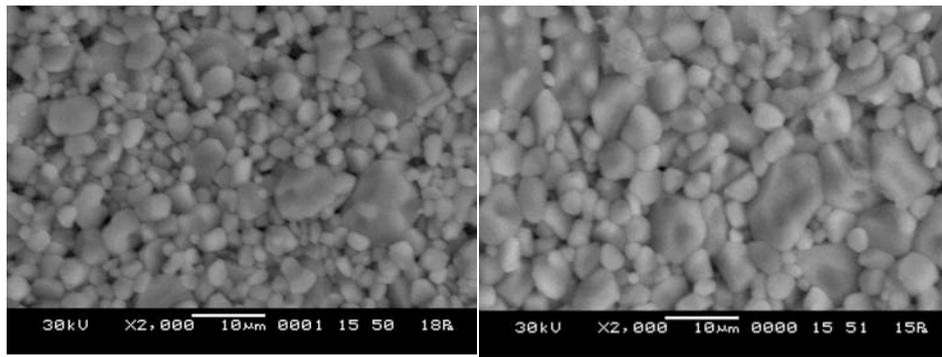


FIGURE II.23 : Analyse MEB des échantillons vierge et ayant subi un traitement chimique
a) Alumine vierge, **b)** Alumine ayant subis un traitement chimique (NaOH 20% 5 min)

	Taille des grains	Porosité ouverte	Rugosité (Ra)
Avant traitement	1,5 à 12 μm	3,3 %	310 nm
Après traitement chimique	1,5 à 13 μm	4 %	256 nm

Tableau 16 : Effet du traitement chimique sur la microstructure de l'alumine

La taille des grains et la porosité ouverte n'ont pas été affectées par le traitement d'attaque. Cependant, l'action de la soude se retrouve sur la rugosité de surface qui a été réduite de 17%, démontrant le début d'attaque. Dans le **tableau 17**, ont été reportés les résultats de courant de conduction et de rigidité diélectrique.

	Avant traitement	Après traitement chimique
Rigidité diélectrique (50Hz) (kV/mm) _{efficace}	21,2	22,2 (+ 4,7%)
Courant de conduction (T= 20°C; V=3,3kV)	5 pA (5,1.10 ¹⁴ $\Omega\cdot\text{m}$)	5,5 pA (4,6.10 ¹⁴ $\Omega\cdot\text{m}$)
Courant de conduction (T= 135°C; V=8kV)	25 nA (1.10 ¹¹ $\Omega\cdot\text{m}$)	28 nA (0,9.10 ¹¹ $\Omega\cdot\text{m}$)

Tableau 17 : Effet du traitement chimique sur les propriétés électriques de l'alumine (résistivités notées entre parenthèses)

La valeur de résistivité de nos aluminés alpha est proche des valeurs déjà publiées dans la littérature (**tableau 18**). Les résultats obtenus montrent clairement que la rigidité diélectrique à 50 Hz et le courant de conduction ne sont pas affectés par le traitement chimique réalisé sur les substrats. Des mesures de déclin de potentiel ont été réalisées et reportées dans la **figure II.24**.

Références	Nos échantillons	[Agne ⁰⁹]	[Tran ⁰⁷]
Champ électrique (kV/mm)	3,3	3,1	-
Température (°C)	20°C	20°C	20°C
Résistivité ($\Omega\cdot\text{m}$)	5,1.10 ¹⁴	1,5.10 ¹⁴	2,6.10 ¹⁴

Tableau 18 : Valeur de la résistivité de l'alumine à 96 % de pureté

CHAPITRE II

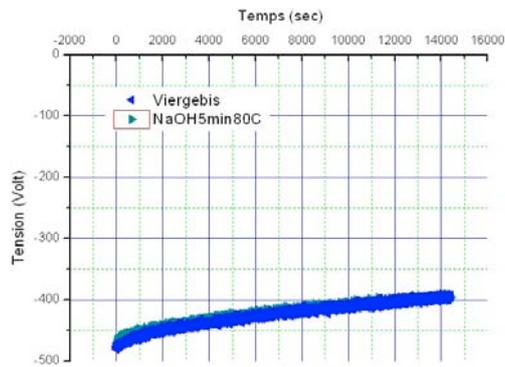
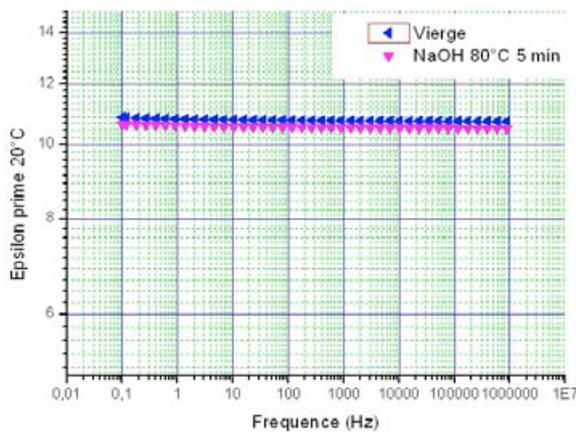


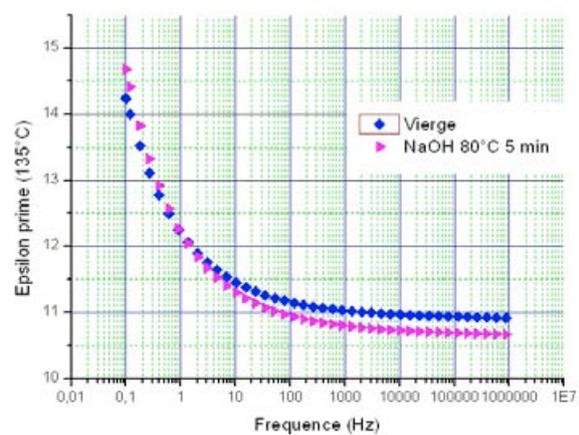
Figure II.24 : Mesure du déclin de potentiel des aluminés vierge et ayant subi un traitement chimique (tension de dépôt : -2500V; T=20°C)

Ces résultats indiquent que malgré les légères modifications de l'état de surface apportées par le traitement chimique (rugosité, porosité de surface, ...), celles-ci n'ont aucune répercussion sur le déclin de potentiel. En effet, ayant la même décroissance (forme et dynamique du déclin), on peut donc conclure que ce traitement chimique n'influe d'aucune manière sur l'écoulement des charges présentes à la surface des échantillons. Les mesures de spectroscopie diélectrique ont été reportées dans les figures II.25 a, b, c, d, e, f, g, h.

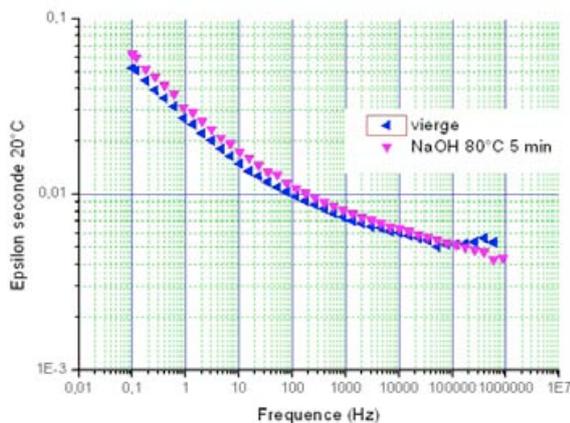
a) $\epsilon' = f(\text{fréquence}); \theta=20^\circ\text{C}$



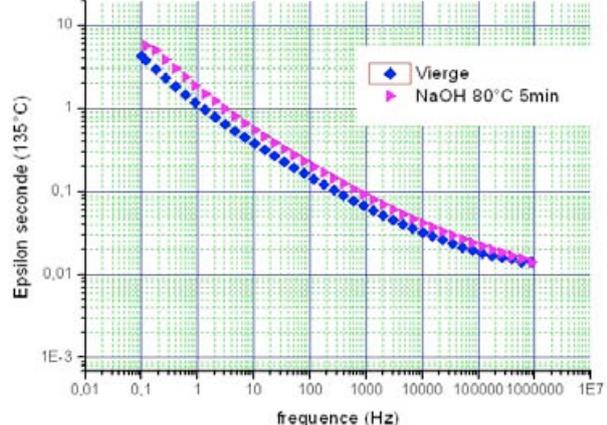
b) $\epsilon' = f(\text{fréquence}); \theta=135^\circ\text{C}$



c) $\epsilon'' = f(\text{fréquence}); \theta=20^\circ\text{C}$



d) $\epsilon'' = f(\text{fréquence}); \theta=135^\circ\text{C}$



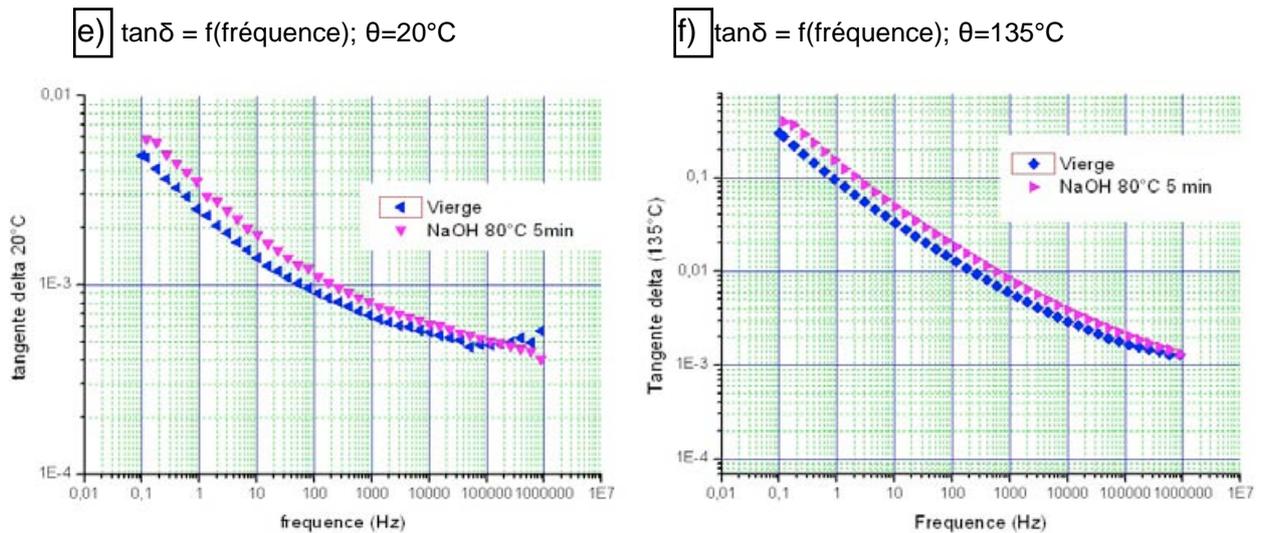


FIGURE II.25 : Résultat de la spectroscopie diélectrique : alumine vierge et alumine traitée chimiquement

La comparaison entre les valeurs obtenues sur l'alumine vierge et l'alumine traitée chimiquement nous amène à conclure que le traitement chimique n'influe pas sur les valeurs de permittivité et de pertes diélectriques du matériau, qui sont des propriétés du volume.

Les traitements chimiques réalisés dans l'hydroxyde de sodium n'ont pas altéré, malgré une attaque de surface qui a été quantifiée par une mesure de rugosité, les propriétés diélectriques de nos substrats d'alumine. L'attaque chimique de surface, si elle est réalisée pendant un temps court, peut donc être considérée comme neutre vis-à-vis des effets qu'elle induit sur les propriétés diélectriques de l'alumine.

II.4.2. Traitements laser

Dans cette section, nous avons rassemblé les résultats concernant l'évolution des propriétés diélectriques des aluminés traités respectivement à l'aide des laser Nd-YAG, CO_2 et KrF.

II.4.2.1. Traitement laser Nd-YAG

Les résultats expérimentaux concernant les traitements laser Nd-YAG ont été rassemblés dans cette section. Comme nous l'avons indiqué dans le [paragraphe 2.1.2.1 du chapitre II](#), trois énergies de tir différentes ont été employées, conduisant à trois niveaux de fluence (171 , 430 et 735 J/cm^2). Les images obtenues grâce au microscope électronique à balayage (MEB et MET) de la [figure II.26](#) montrent clairement, au vu des sillons laissés sur la surface, que les tirs laser sont fortement énergétiques.

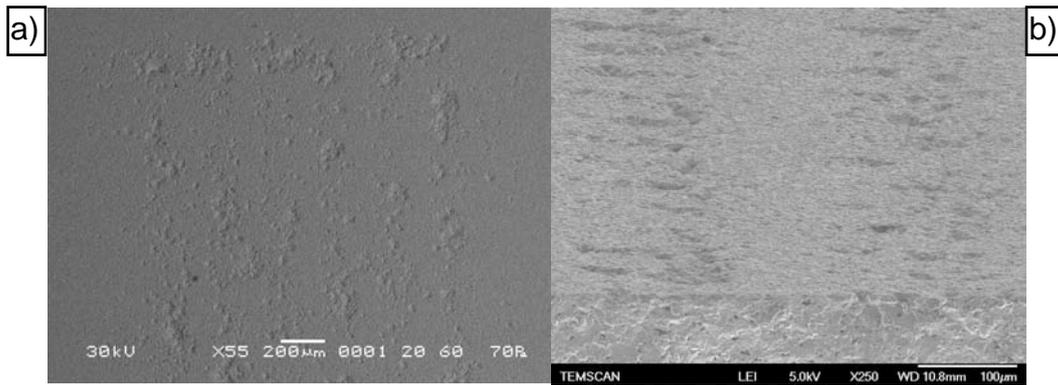


Figure II.26 : Image d'une alumine traitée laser Nd-YAG 735 J/cm²
 a) Vue de dessus (MEB), b) Vue en coupe (MET)

Ces traitements sont représentatifs des traitements de découpe ou marquage laser Nd-YAG et vont à ce titre nous permettre d'estimer si les propriétés diélectriques de l'alumine au voisinage d'une découpe ou d'un marquage sont altérées.

Les images MEB de la figure II.27, ont été prises sur les sillons créés par le passage du faisceau laser. La taille des grains en surface n'est pas modifiée mais l'effet thermique du laser Nd-YAG y est visible : la rugosité est diminuée sur les zones d'où l'alumine a fondu.

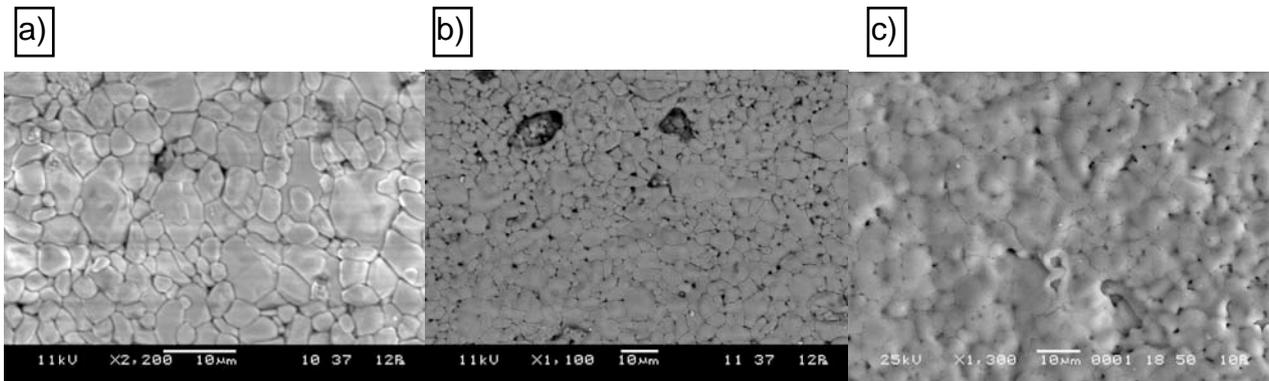


FIGURE II.27 : Images MEB d'alumine ayant subis un traitement laser Nd-YAG
 a) 171 J/cm², b) 430 J/cm², c) 735 J/cm²

Les zones ayant été traitées avec le laser Nd-YAG subissent une modification de couleur et deviennent ocre jaune (figure II.28.a et b). Cette modification de couleur sera discutée à la fin du [paragraphe 4.2.4.1 du chapitre II](#). Cette coloration disparaît après un traitement thermique à 400°C (figure II.28.c).

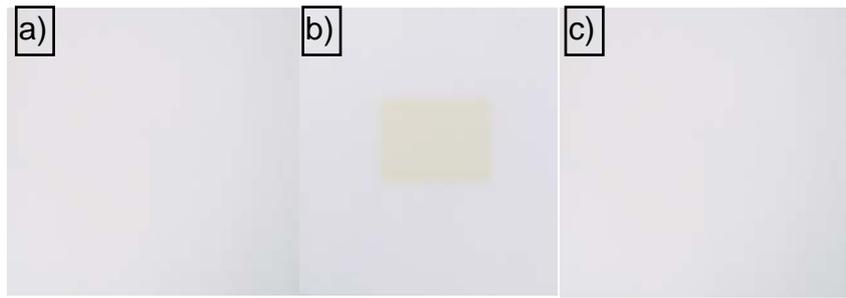


FIGURE II.28 : Photos d'alumine traitée par laser Nd-YAG

a) Alumine vierge, b) Alumine traitée par laser YAG et non nettoyée, c) Alumine traitée par laser YAG et nettoyée par traitement chimique et thermique

II.4.2.1.1. Conduction et rigidité diélectrique

Les propriétés diélectriques des substrats alumine traités par laser Nd-YAG en fonction des paramètres du traitement laser ont été reportées dans les **tableaux 19 et 20**.

		Traitement laser Nd-YAG sous air 2,5 bars		
Alumine	Non traitée	170 J/cm ²	430 J/cm ²	735 J/cm ²
Courant de conduction sous 3,3 kV, 20°C (pA)	5 (5,1.10 ¹⁴ Ω.m)	5,4 (4,7.10 ¹⁴ Ω.m)	5,8 (4,4.10 ¹⁴ Ω.m)	6,1 (4,1.10 ¹⁴ Ω.m)
Courant de conduction sous 8 kV, 135°C (nA)	25 (1.10 ¹¹ Ω.m)	33 (0,7.10 ¹¹ Ω.m)	18 (1,4.10 ¹¹ Ω.m)	27 (0,9.10 ¹¹ Ω.m)
Rigidité diélectrique sinus 50 Hz à 20°C (kV/mm)_{efficace}	21,2	21,0 (-1%)	20,8 (-2%)	20,8 (-2%)

Tableau 19 : Valeurs du courant de conduction (résistivité notée entre parenthèses) et de la rigidité diélectrique d'alumine vierge et traitée par laser Nd-YAG (écarts par rapport au non traités notés entre parenthèses)

		Traitement laser Nd-YAG		
Traitements		170 J/cm ²	430 J/cm ²	735 J/cm ²
Air 2,5 bars		21 (-0,9%)	20,8 (-1,8%)	20,8 (-1,8%)
Air 5 bars		20,9 (-1,5%)	21,3 (+ 0,5%)	20,9 (-1,5%)
Air 7,5 bars		20,7 (-2,3%)	20,9 (-1,4%)	20,9 (-1,5%)
Oxygène 2,5 bars		20,6 (-2,8%)	20,6 (2,8%)	20,9 (-1,5%)
Azote 2,5 bars		20,4 (-3,7%)	20,4 (-3,7%)	20,1 (-5,1%)

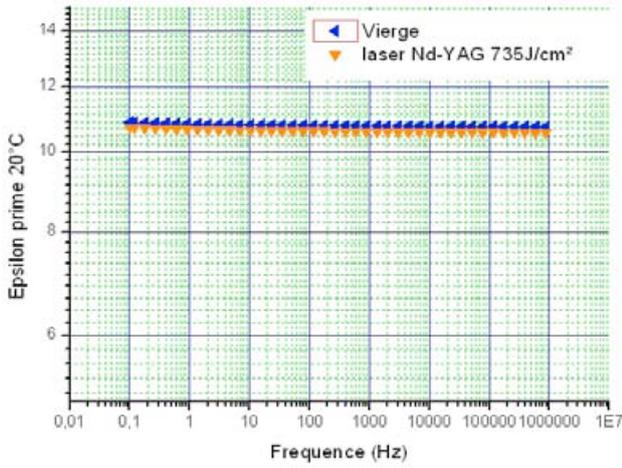
Tableau 20 : Valeurs de la rigidité diélectrique (en kV/mm_{efficace}) d'alumines traitées par laser Nd-YAG avec différentes fluences et gaz d'assistance (écarts par rapport au non traité notés entre parenthèses)

Les mesures reportées dans les **tableaux 19 et 20** indiquent clairement que les traitements laser Nd-YAG ne modifient pas de manière notable la conduction électrique volumique ni la rigidité diélectrique de l'alumine, même lorsque la fluence est élevée.

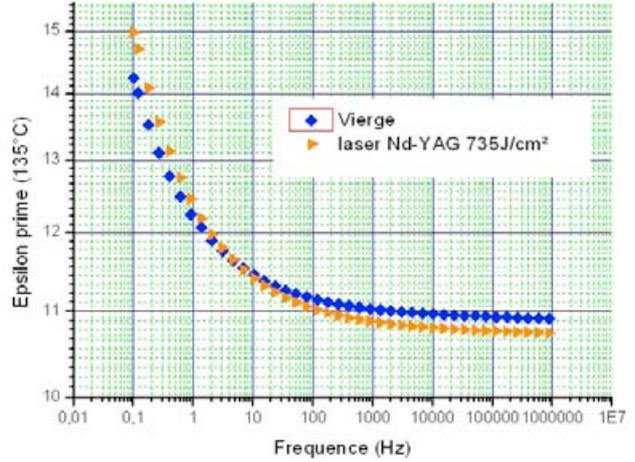
II.4.2.1.2. Spectroscopie diélectrique

Les mesures de conductivité complexe en fonction de la fréquence sur les alumines traitées avec la fluence la plus élevée (735 J/cm²) sont données dans la **figure II.29**.

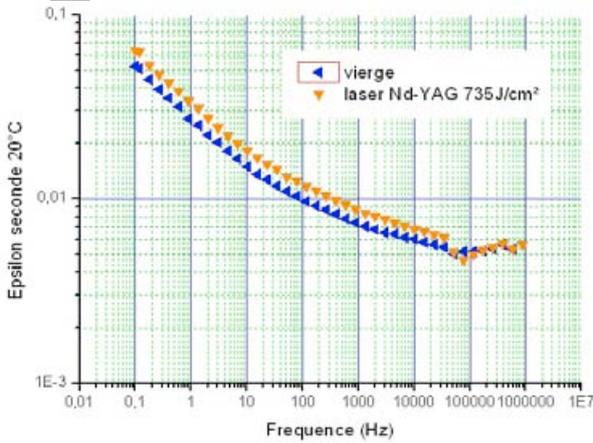
a) $\epsilon' = f(\text{fréquence}); \theta=20^\circ\text{C}$



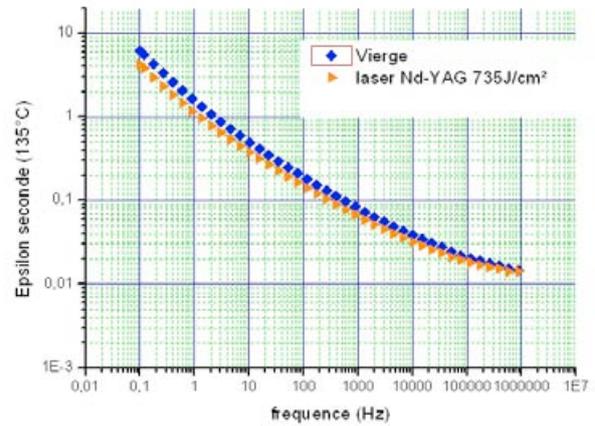
b) $\epsilon' = f(\text{fréquence}); \theta=135^\circ\text{C}$



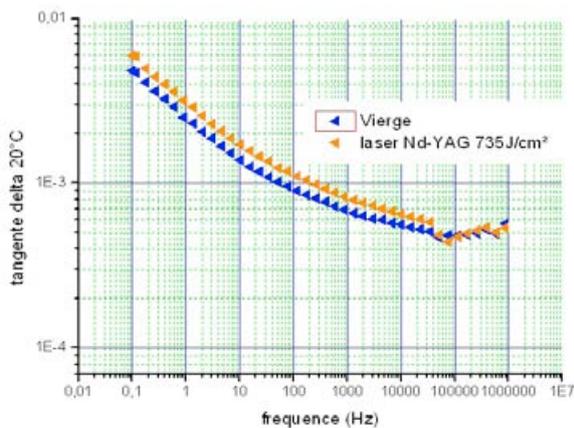
c) $\epsilon'' = f(\text{fréquence}); \theta=20^\circ\text{C}$



d) $\epsilon'' = f(\text{fréquence}); \theta=135^\circ\text{C}$



e) $\tan\delta = f(\text{fréquence}); \theta=20^\circ\text{C}$



f) $\tan\delta = f(\text{fréquence}); \theta=135^\circ\text{C}$

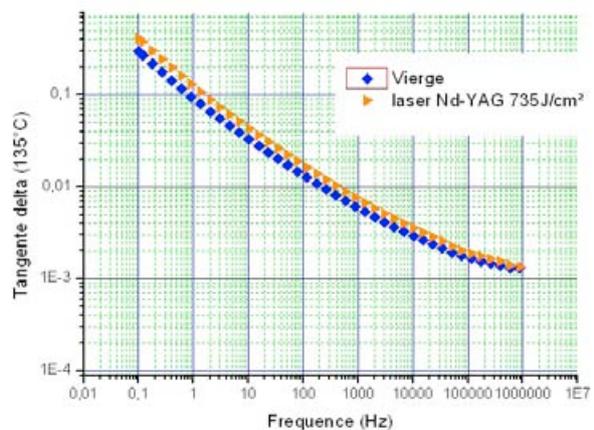


Figure II.29 : Résultat de la spectroscopie diélectrique des alumines vierge et ayant subi un traitement laser Nd-YAG 735J/cm²

Comme l'indiquent clairement les courbes de spectroscopies diélectriques, les traitements laser Nd-YAG de surface, si énergétiques soient-ils, ne modifient pas notablement les propriétés diélectriques de volume des alumines pour les épaisseurs d'échantillons considérés. La faible augmentation des pertes diélectriques sera discutée ultérieurement ([paragraphe 4.3.2 du chapitre II](#)).

Les mesures de potentiel de surface ont été reportées dans la [figure II.30](#).

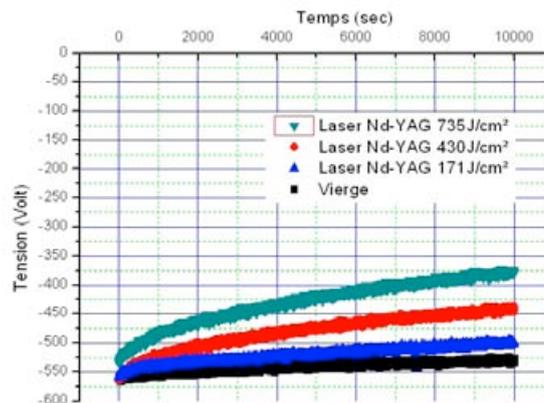


FIGURE II.30 : Déclin de potentiel des alumines traitées par laser Nd-YAG (tension de charge -2500V, $T=20^{\circ}\text{C}$)

Les résultats obtenus indiquent que le traitement de surface modifie sensiblement l'écoulement des charges après coupure du chargement corona. La dynamique des courbes de déclin de potentiel est plus rapide après traitement laser. Nous donnerons une justification physique à ce phénomène dans la synthèse des effets des traitements laser en fin du [paragraphe 3.2 du chapitre II](#).

II.4.2.2. Traitement laser CO_2

Les traitements laser CO_2 apportent à fluence identique de plus fortes modifications sur la microstructure de l'alumine comparativement aux traitements Nd-YAG. Dès le traitement le plus faiblement énergétique, l'effet thermique de l'interaction laser-alumine fait fondre la surface de l'échantillon et conduit à la création de fissures. Ce réseau de fissures est dû au refroidissement brutal de l'échantillon après passage du faisceau laser ([figure II.31.a et b](#)). Comme nous l'avons rappelé dans le [chapitre II](#), il existe des solutions utilisées industriellement pour limiter ces gradients de températures et ainsi éviter la formation de ces réseaux de fissures surfaciques. Nous avons volontairement provoqué ces fissures pour en étudier l'effet sur les propriétés diélectriques des substrats. Le seuil de vaporisation du matériau étant atteint, cela conduit à la création de sillons ([figure II.31.c](#)).

Les images en coupe prise avec un microscope électronique à transmission ([figure II.31.d](#)), nous montrent que ces traitements ont de forts effets thermiques ([paragraphe 4.2.5.2 du chapitre I](#)) et se propagent sur plusieurs dizaines de micromètres dans le volume de l'échantillon.

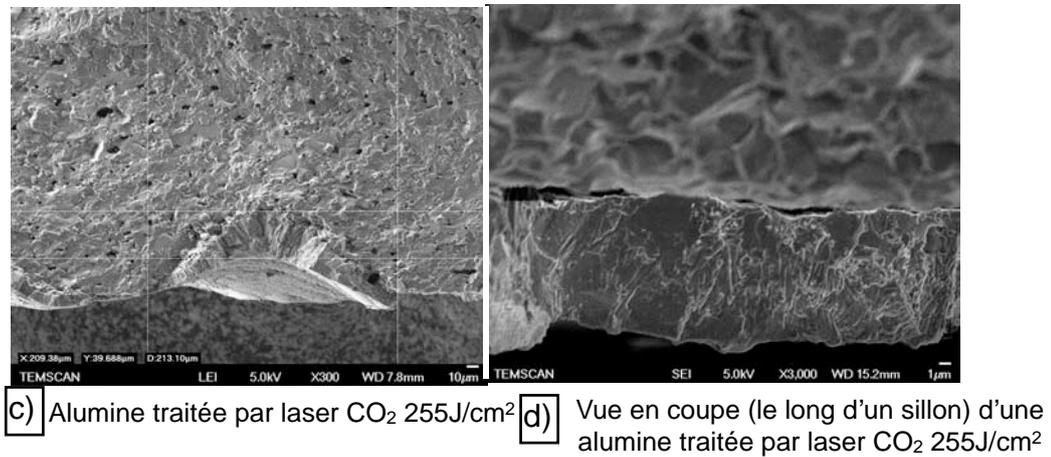
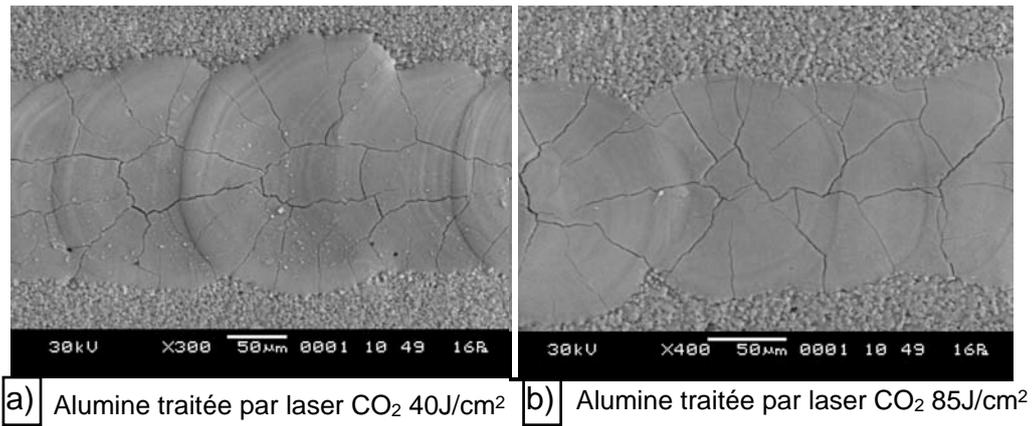


FIGURE II.31 : Images MEB des alumines traitées par laser CO₂

A l'instar des traitements laser Nd-YAG, les alumines traitées laser CO₂ présentent une coloration «ocre jaune» sur les parties traitées. Après un traitement chimique et thermique à 400°C pendant 4 heures, cette coloration s'atténue fortement, voire disparaît (figure II.32).

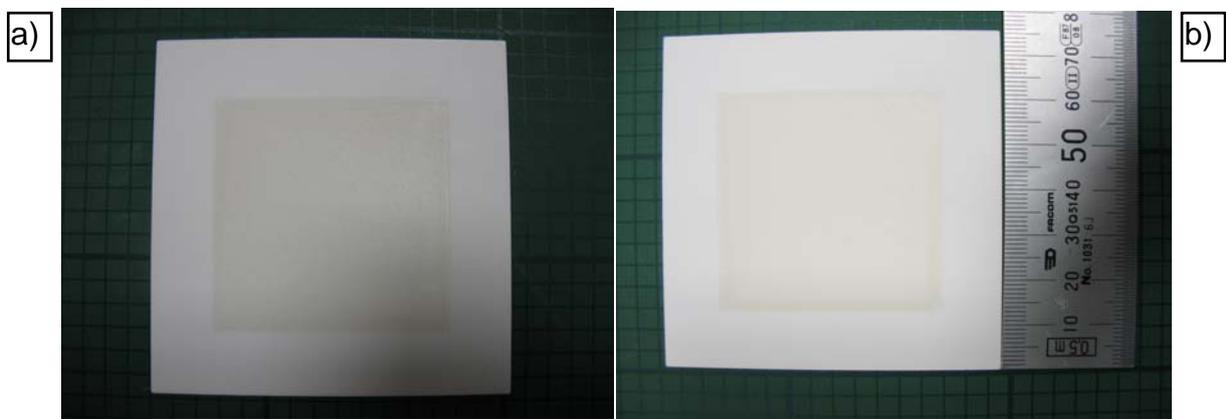


FIGURE II.32 : Photo d'alumines ayant subi un traitement laser CO₂
 a) Alumine traitée laser CO₂ 85J/cm²
 b) Alumine traitée laser CO₂ 85J/cm² après traitement thermique à 400°C

II.4.2.2.1. Conduction volumique et rigidité diélectrique

Les mesures de courant de conduction et de rigidité diélectrique après traitement laser CO₂ ont été reportées dans le **tableau 21**.

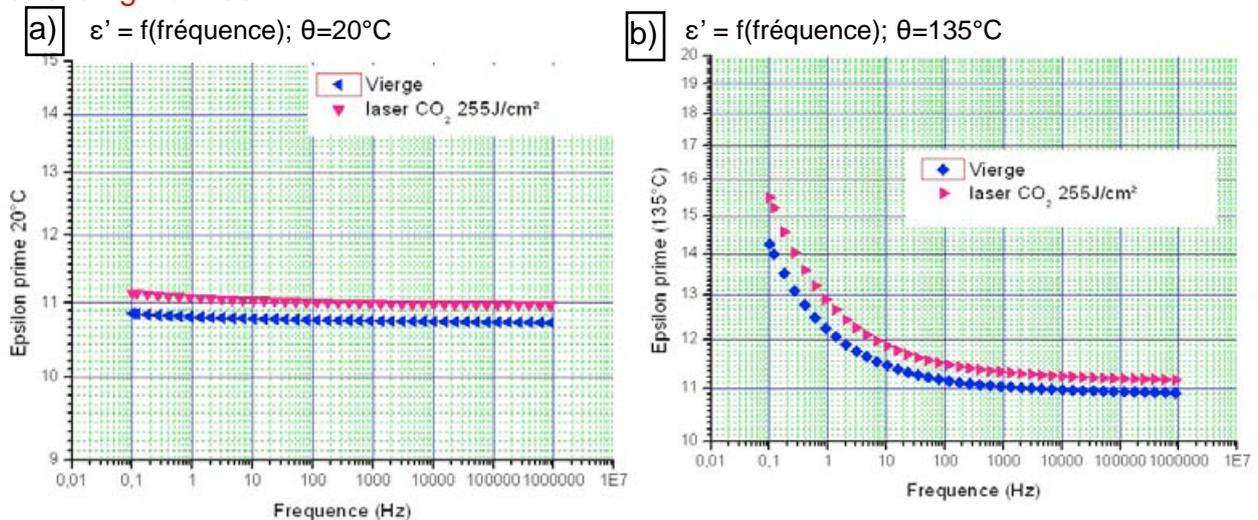
	Traitement laser CO ₂						
	Non traitée	45 J/cm ²	85 J/cm ²	125 J/cm ²	170 J/cm ²	210 J/cm ²	255 J/cm ²
Courant de conduction sous 3,3 kV; 20°C (pA)	5 (5,1.10 ¹⁴ Ω.m)	5,4 (4,7.10 ¹⁴ Ω.m)	5,8 (4,3.10 ¹⁴ Ω.m)	6,1 (4,1.10 ¹⁴ Ω.m)	6,4 (3,9.10 ¹⁴ Ω.m)	6,6 (3,8.10 ¹⁴ Ω.m)	7,2 (3,5.10 ¹⁴ Ω.m)
Courant de conduction sous 8 kV; 135°C (nA)	25 (1.10 ¹¹ Ω.m)	36 (0,7.10 ¹¹ Ω.m)	32 (0,8.10 ¹¹ Ω.m)	34 (0,7.10 ¹¹ Ω.m)	27 (0,9.10 ¹¹ Ω.m)	36 (0,7.10 ¹¹ Ω.m)	23 (1,1.10 ¹¹ Ω.m)
Rigidité diélectrique sinus 50 Hz; 20°C (kV/mm)_{efficace}	21,2	20,7 (-2,3%)	20,9 (-1,5%)	21 (-1%)	20,9 (-1,5%)	20,3 (-5%)	19,9 (-6,1%)

Tableau 21 : Valeurs du courant de conduction (résistivité notée entre parenthèses) et de la rigidité diélectrique d'alumine vierge et traitée par laser Nd-YAG (écarts par rapport au non traité notés entre parenthèses)

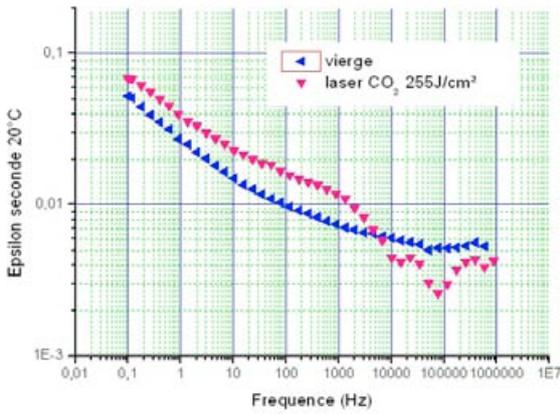
Ces résultats démontrent que les traitements laser CO₂, même s'ils sont très énergétiques et qu'ils modifient très fortement la surface, ne changent pas la valeur du courant de conduction ni celle de la rigidité diélectrique de l'alumine pour les épaisseurs d'échantillons considérés.

II.4.2.2.2. Spectroscopie diélectrique

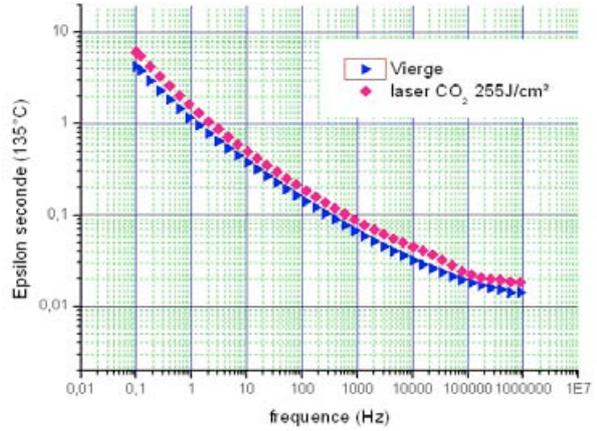
Les mesures de conductivité complexe, de permittivité ϵ' et ϵ'' et de facteurs de pertes des alumines traitées avec la fluence la plus élevée (255J/cm²) sont rassemblées dans la **figure II.33**.



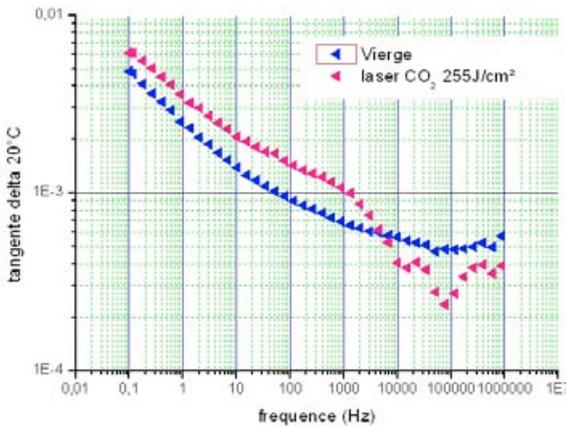
c) $\epsilon'' = f(\text{fréquence}); \theta=20^\circ\text{C}$



d) $\epsilon'' = f(\text{fréquence}); \theta=135^\circ\text{C}$



e) $\tan\delta = f(\text{fréquence}); \theta=20^\circ\text{C}$



f) $\tan\delta = f(\text{fréquence}); \theta=135^\circ\text{C}$

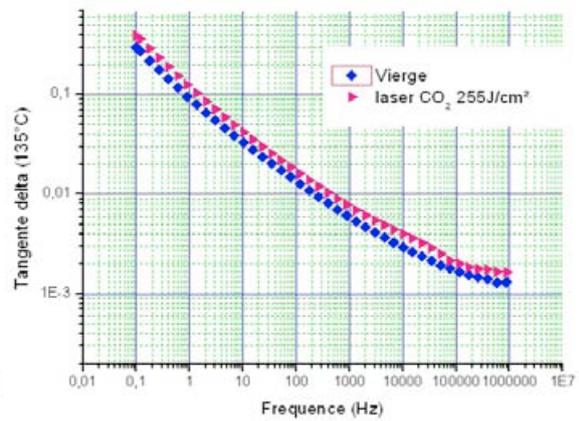


Figure II.33 : Résultat de la spectroscopie diélectrique des aluminés vierge et ayant subis un traitement laser CO_2 255J/cm²

Les courbes de spectroscopie diélectrique relatives à l'alumine traitée avec la fluence la plus élevée ne présentent pas de différences notoires avec celle d'une alumine vierge. Cependant les différences observées sur les pertes diélectriques feront l'objet de discussion lors de la synthèse des effets laser. Les déclins de potentiel sur les échantillons d'alumine traités par laser CO_2 ont été reportés dans la figure II.34. Pour des raisons de clarté, seuls quatre traitements sur les six ont été reportés dans ces courbes de déclin.

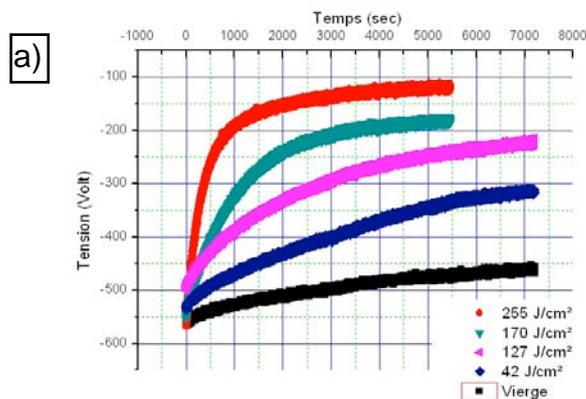


Figure II.34 : Mesures de potentiel de surface d'aluminés ayant subis des traitements laser CO_2
a) Déclin de potentiel (durée de la mesure 2 heures, tension de dépôt : -2500V)

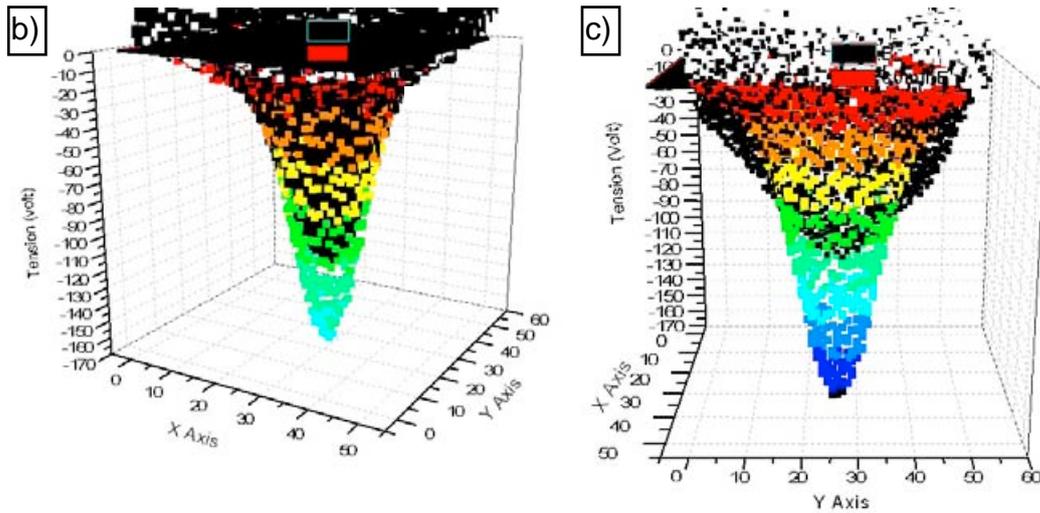


Figure II.34 : Mesures de potentiel de surface d'alumines ayant subis des traitements laser CO₂

b) Cartographie 3D de la répartition des charges d'une alumine vierge t=0s après la charge (couleur), t= 30 min après la charge (noir), c) Cartographie 3D de la répartition des charges d'une alumine traitée par laser CO₂ 170 J/cm² t=0s après la charge (couleur), t= 30min après la charge (noir)

Les alumines traitées avec le laser CO₂ présentent des déclin de potentiel beaucoup plus rapides que ceux observés après traitement laser Nd-YAG. La décroissance est d'autant plus rapide que la fluence est élevée. De manière à vérifier que la disparition progressive des charges est due à un écoulement surfacique, comme nous l'avons suggéré pour le traitement laser Nd-YAG le plus énergétique, nous avons réalisé des mesures de cartographie 2D des charges déposées en fonction de la fluence du traitement laser (40, 125 et 210 J/cm²). Les résultats sont reportés dans la figure II.35. Le sens de transit du faisceau laser (et donc la direction des sillons) a été schématisé par les lignes noires rajoutées sur les cartographies (l'espacement n'est pas réaliste mais donne la direction de passage).

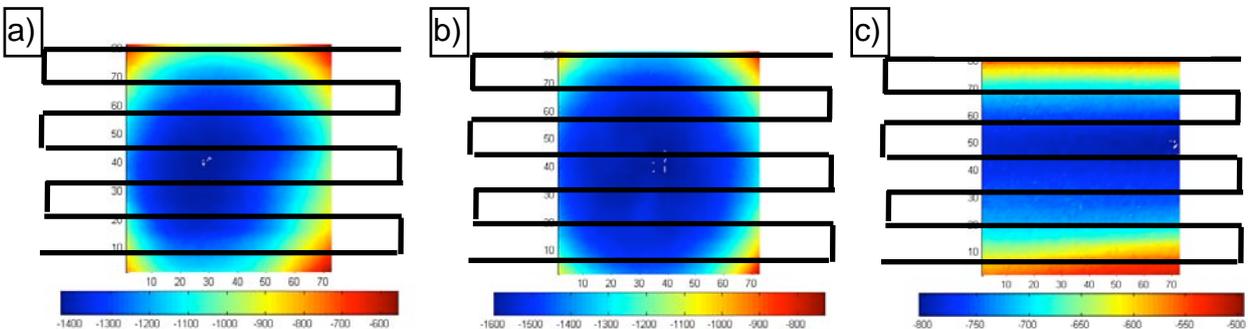


FIGURE II.35 : Cartographie 2D de la répartition des charges d'alumines traitées par laser CO₂ (tension de charge -2500V, T=20°C), a) CO₂ 40J/cm², b) 125J/cm², c) 210J/cm²

Les deux premières cartographies permettent de valider l'augmentation de l'étalement de la charge lorsque la fluence est augmentée : passage de 40 J/cm² à 125 J/cm². La troisième cartographie (210 J/cm²) montre quant à elle que pour des fluences très élevées, les charges vont s'écouler préférentiellement dans la même direction que les sillons « tracés » par le passage du faisceau laser. Ce qui suggère ainsi que les sillons laser sont plus conducteurs que les zones non traitées de l'alumine (figure II.36).

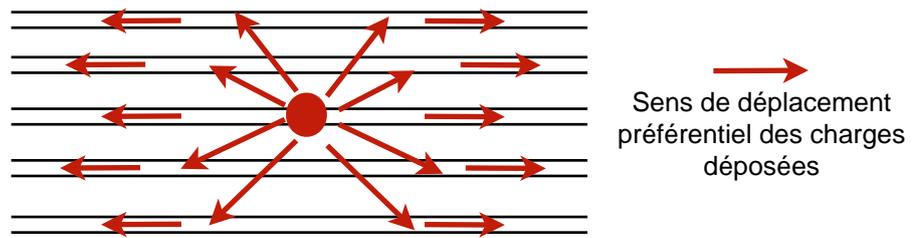


FIGURE II.36 : Scénario de conduction surfacique des charges déposées sur un substrat possédant des sillons générés par laser (vue de dessus)

Les résultats précédant tendent à valider l'hypothèse d'une conduction surfacique, mais il ne faut pas pour autant écarter les autres phénomènes qui peuvent expliquer le déclin de potentiel : la neutralisation atmosphérique (G), les phénomènes piézo-électriques (Pz), l'injection (I), la conduction surfacique (S), ou bien la polarisation (P) (figure II.37).

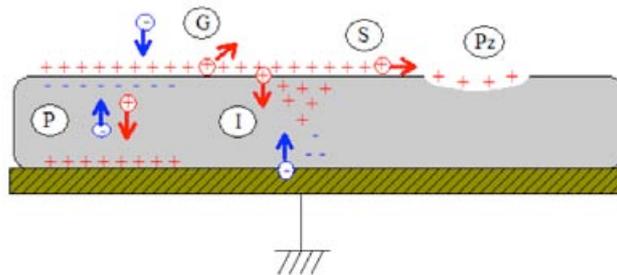


FIGURE II.37 : Différents mécanismes possibles permettant d'expliquer l'évolution du déclin de potentiel [Moli¹⁰]

Les deux premières causes du déclin de potentiel (la neutralisation atmosphérique et les phénomènes piézo-électriques) sont des cas rares et concernent seulement quelques matériaux spécifiques [Moli⁰⁰]. La présence du phénomène d'injection de charges dans le volume, peut se traduire par un croisement des courbes de déclin de potentiel réalisées avec différents niveaux de charges; ce phénomène est connu sous le nom de «cross-over» [Coel⁸⁹]. Nous avons donc réalisé ces mesures, dont les résultats sont donnés sur la figure II.38. Celles-ci ne montrent aucun «cross-over».

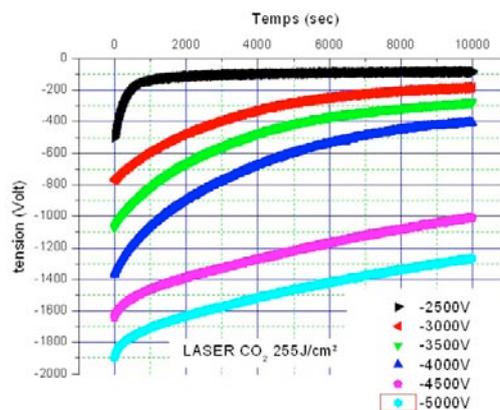


FIGURE II.38 : Déclin de potentiel d'une alumine traitée laser CO₂ avec une fluence de 255 J/cm² et chargée avec différents niveaux de tension

La réponse dipolaire est avant tout fonction du créneau de champ appliqué et non directement fonction de la valeur du champ dans le matériau, c'est pourquoi les courbes de retour de potentiel causées par une réponse dipolaire devraient avoir une allure de même type que celles du déclin mais inversées [Llov⁰²]. Les résultats obtenus (figure II.39) montrent que pour un certain temps, le retour de potentiel est beaucoup plus faible que le déclin. En effet sur une période de 1000 sec, lors du déclin la tension chute de 275 Volts alors que lors du retour du potentiel elle ne gagne que seulement 73 Volts (soit 27% des charges évacuées lors du déclin). Ces résultats tendent à prouver que la réponse dipolaire n'a qu'une faible importance dans le déclin de potentiel.

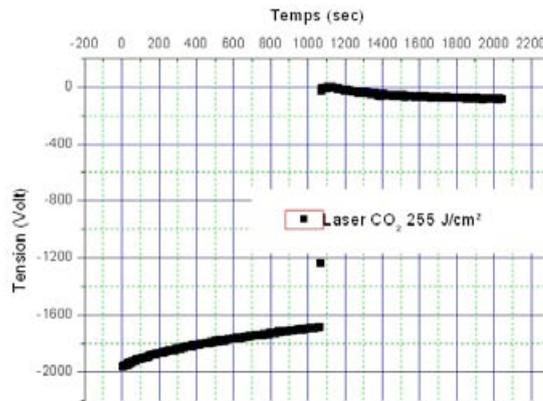


FIGURE II.39 : Déclin et retour de potentiel d'une alumine traitée par laser CO₂ avec une fluence de 255 J/cm²

L'hypothèse d'un déclin de potentiel lié à un écoulement surfacique des charges déposées semble être validée pour les aluminés traités par laser CO₂. Ce dernier phénomène se remarque plus facilement sur la représentation t^*dV/dt développée par Llovera et Molinié [Llov⁰⁴] (figure II.40). Le temps caractéristique de la réponse diminue avec l'augmentation de la fluence laser (courbes interpolées par des polynômes de degré 5).

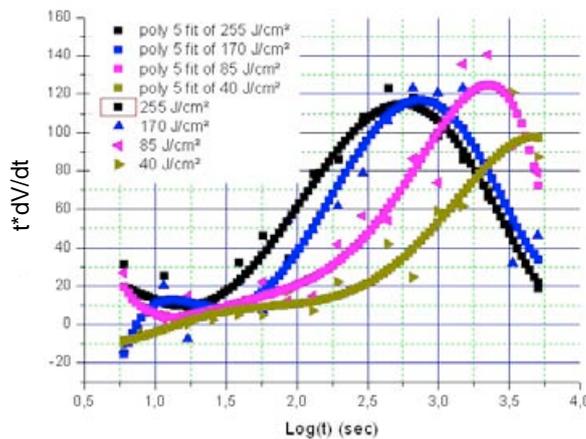


FIGURE II.40 : Représentation t^*dV/dt des courbes du déclin de potentiel de l'alumine traitée par laser CO₂ avec différentes fluences.

II.4.2.3. Traitements laser KrF

Tel que nous le constatons sur la **figure II.41**, les traitements lasers KrF ne modifient pas la taille des grains qui restent comprise entre 1,5 μm et 12 μm . Cependant, ces traitements apportent des modifications de l'état de surface qui se traduisent par une diminution générale de la rugosité comme indiqué dans le **tableau 22**. Cette diminution de la rugosité est en bon accord avec les travaux déjà publiés [Autr⁹⁴]. Il est à noter que ne pouvant pas distinguer visuellement la direction du passage laser, nous avons réalisé les essais de rugosité dans une direction puis dans la direction perpendiculaire à la première. Nous n'avons pas constaté de différence entre les deux mesures. Ceci nous amène à penser que les traitements sont homogènes sur toute la surface de l'échantillon (due au recouvrement des passages laser). La **figure II.41**, montre clairement la « quasi » disparition de la porosité ouverte.

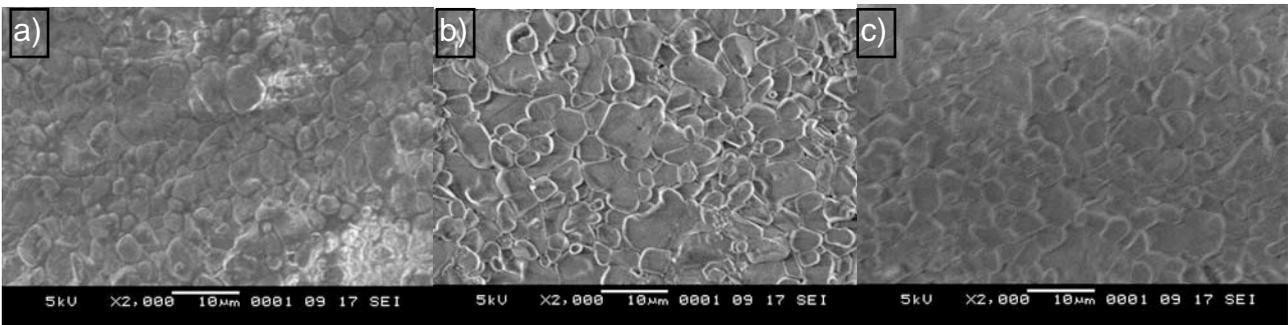


FIGURE II.41 : Images MEB d'alumines ayant subi un traitement laser KrF, a) 0,75J/cm², b) 1,5J/cm², c) KrF 3J/cm²

	Traitement laser KrF			
	Vierge	0,75 J/cm ²	1,5 J/cm ²	3 J/cm ²
Rugosité Ra (μm)	345	315 (-8,7%)	265 (-23%)	245 (-29%)

TABLEAU 22 : Rugosité des alumines ayant subi un traitement laser KrF (écarts par rapport au non traité notés entre parenthèses)

Tout comme les traitements effectués par lasers CO₂ et YAG, les traitements laser KrF apportent une modification de couleur de l'alumine (ocre jaune à brun), qui tend à disparaître pour les « faibles » fluence ou à s'atténuer très fortement pour les fortes fluences après traitement thermique à 400°C pendant 4 heures (**figure II.42**).

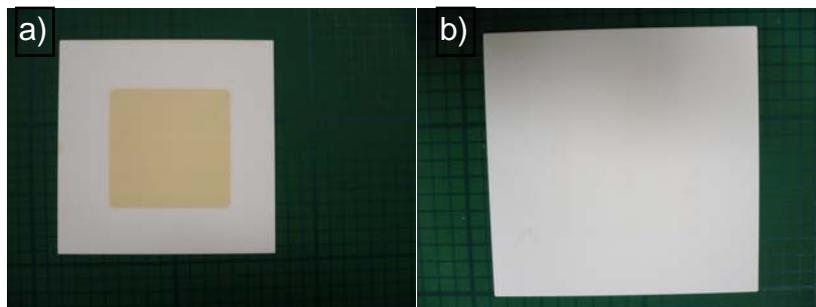


FIGURE II.42 : Photo d'alumines ayant subi un traitement laser KrF

a) Alumine traitée par laser excimère KrF 1,5J/cm², b) Alumine traitée par laser excimère KrF 1,5J/cm² et nettoyée par un traitement chimique et thermique à 400°C

Les mesures de conductivité et de rigidité diélectrique des alumines traitées par laser KrF sont regroupées dans le **tableau 23**.

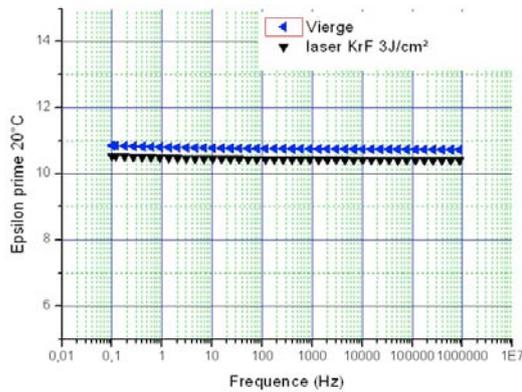
	Traitement laser KrF			
	Vierge	0,75 J/cm ²	1,5 J/cm ²	3 J/cm ²
Courant de conduction sous 3,3 kV; 20°C (pA)	5 (5,1.10 ¹⁴ Ω.m)	4 (6,3.10 ¹⁴ Ω.m)	5 (5,1.10 ¹⁴ Ω.m)	5 (5,1.10 ¹⁴ Ω.m)
Courant de conduction sous 8 kV; 135°C (nA)	25 (1.10 ¹¹ Ω.m)	35 (0,7.10 ¹¹ Ω.m)	36 (0,7.10 ¹¹ Ω.m)	22 (1,1.10 ¹¹ Ω.m)
Rigidité diélectrique sinus 50 Hz; 20°C (kV/mm)_{efficace}	21,2	20,8 (-1,8%)	20,5 (-3,3%)	21,7 (+2,3%)

Tableau 23 : Valeurs du courant de conduction (résistivité notée entre parenthèses) et de la rigidité diélectrique d'alumine vierge et traitée par laser KrF (écarts par rapport au non traité notés entre parenthèses)

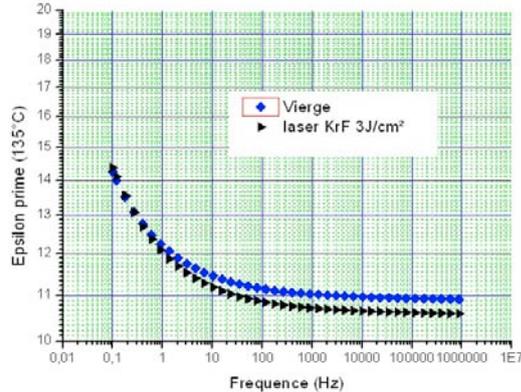
Les traitements laser KrF ne produisent pas d'effets significatifs sur le courant de conduction volumique ni sur la rigidité diélectrique.

Des mesures de spectroscopie diélectriques (conductivité complexe, ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$) ont été réalisées sur les échantillons ayant subi le traitement laser KrF le plus énergétique (3J/cm²). Ces résultats sont rassemblés dans la **figure II.43**.

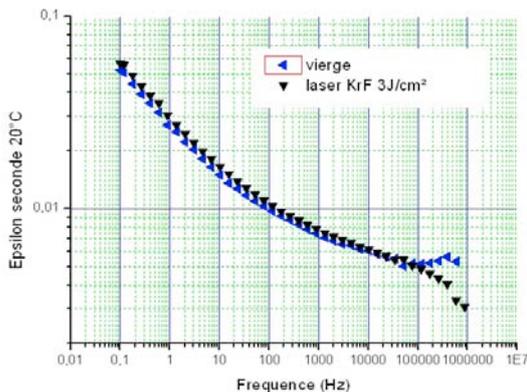
a) $\epsilon' = f(\text{fréquence}); \theta=20^\circ\text{C}$



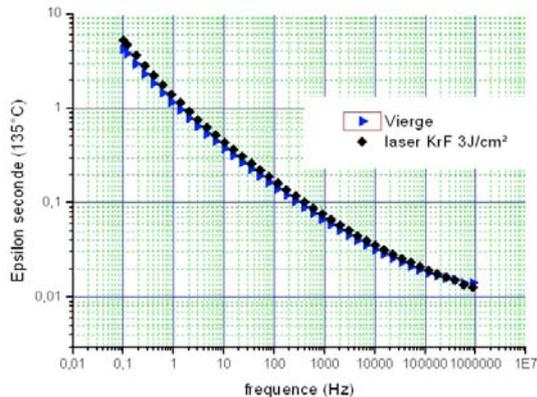
b) $\epsilon' = f(\text{fréquence}); \theta=135^\circ\text{C}$



c) $\epsilon'' = f(\text{fréquence}); \theta=20^\circ\text{C}$



d) $\epsilon'' = f(\text{fréquence}); \theta=135^\circ\text{C}$



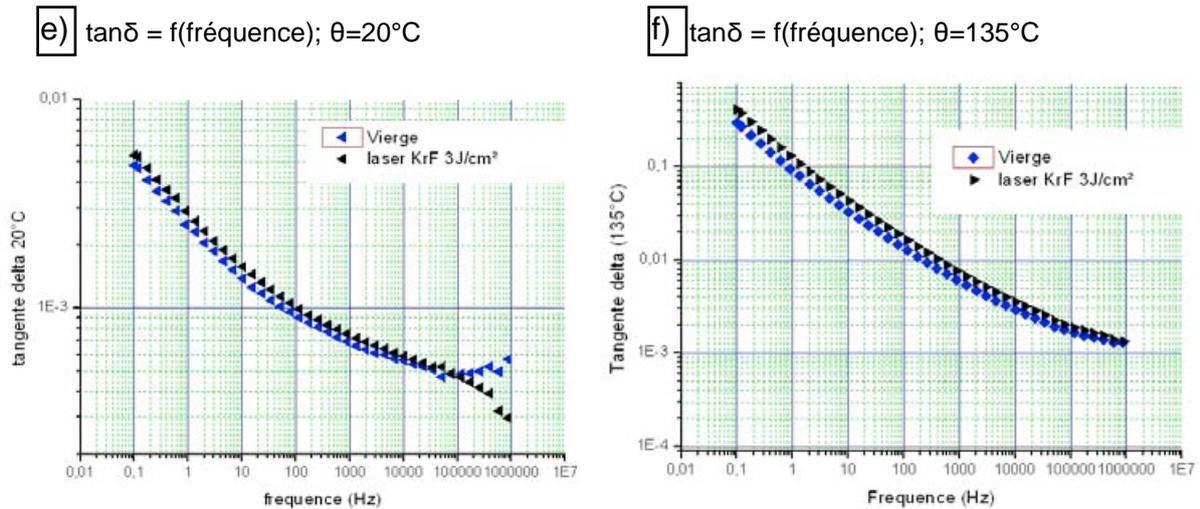


Figure II.43 : Résultat de la spectroscopie diélectrique des alumines vierge et ayant subi un traitement laser KrF 3J/cm²

Ces résultats expérimentaux montrent très peu d'effet des traitements laser KrF sur la permittivité et les pertes diélectriques de l'alumine. Cependant, les différences observées en haute fréquence sur les pertes diélectriques seront traitées ultérieurement.

Les déclins de potentiels des échantillons traités par laser KrF ont été reportés dans la figure II.44.

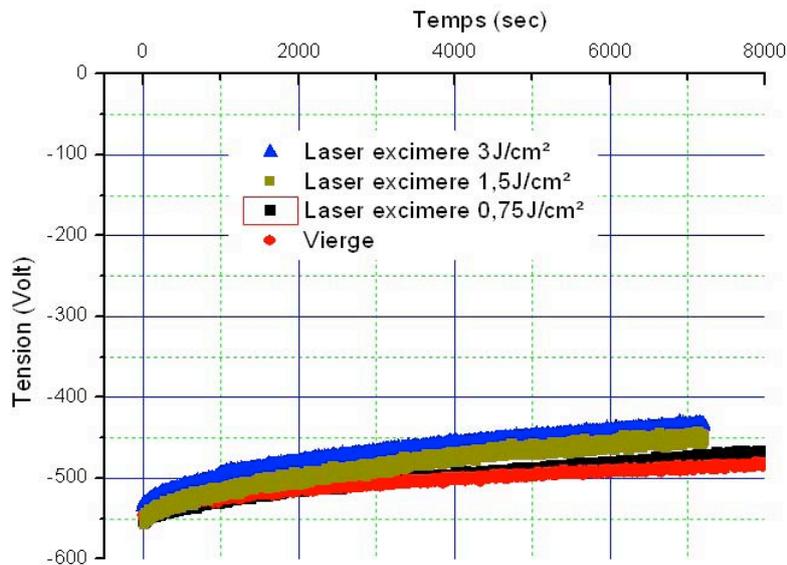


Figure II.44 : Déclin de potentiel des alumines ayant subi un traitement laser KrF

Ces résultats indiquent que les traitements laser KrF ne modifient pas de manière substantielle l'écoulement des charges en surfaces de l'alumine. Cependant, l'aptitude à évacuer les charges déposées augmente sensiblement avec la fluence du traitement laser. Cette tendance pourrait être associée à la diminution des impuretés en surface, comme cela a déjà été montré [Scit⁰⁰]. Certaines de ces impuretés jouant le rôle de pièges, leurs réductions en surface pourrait accroître la mobilité des charges de surface. La courbe de décroissance pour une fluence de 0,75 J/cm² est très proche de celle de l'alumine vierge, ce qui peut être corrélé avec le seuil d'ablation estimé à 1,2 J/cm² pour un traitement laser KrF [Jerv⁹³].

II.4.2.4. Synthèse des effets des traitements laser sur les propriétés diélectriques des alumines

II.4.2.4.1. Conduction et rupture diélectrique

Les traitements laser de surface peuvent modifier la phase de l'alumine sur une épaisseur dont la valeur dépend du type de laser employé et de son énergie. Si la fluence est suffisamment élevée, la température de fusion de l'alumine est atteinte et après coupure du faisceau la zone irradiée refroidit jusqu'à atteindre la température de solidification. Deux zones de refroidissement peuvent être distinguées [Laud⁹⁵] :

- Une zone proche de la surface pour laquelle la dérivée $\partial T/\partial t$ est élevée et normale à la surface
- Une zone plus en profondeur pour laquelle les dérivées $\partial T/\partial t$ sont plus lentes et non orientées dans les mêmes directions

En conséquence le refroidissement induira (figure II.45.a et b):

- Un texturage localisé vers la surface de la zone traitée (arrangement cristallin colonnaire dimensionnel) dans le sens normal à la surface (gradient de température normal à la surface) .
- Un arrangement en trois dimensions lorsque l'on s'éloigne de la surface vers le volume.

La figure II.45.b illustre le réarrangement cristallin dans le sens des $\partial T/\partial t$ normales à la surface.

Malgré les fortes modifications apportées à la surface des alumines traitées par laser (figure II.46), les valeurs de conduction électrique et de rigidité diélectrique (50Hz) ne sont que très peu modifiées pour les épaisseurs traitées (figure II.47 et II.48). Ces résultats tendent à valider l'hypothèse de mécanismes de conduction et de rupture dominés par les propriétés du volume. Cette hypothèse sera développée dans le chapitre III.

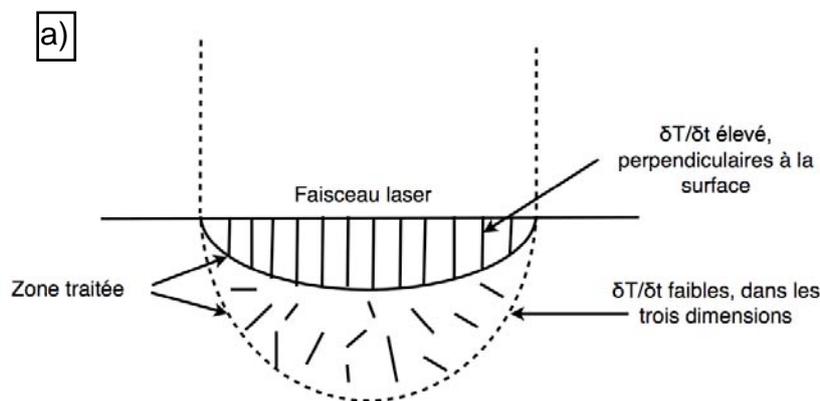


Figure II.45 : Arrangement de la zone fondue dans le sens des $\partial T/\partial t$ normales à la surfaces
a) Cartographie des $\partial T/\partial t$ pendant le refroidissement d'une zone irradiée par laser

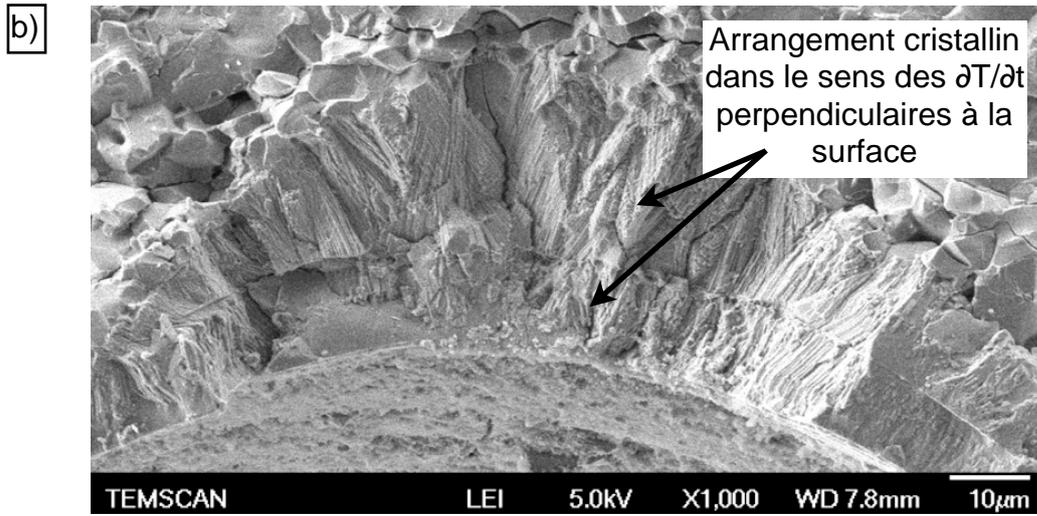


Figure II.45 : Arrangement de la zone fondue dans le sens des $\delta T/\delta t$ normales à la surfaces
 b) Image MET : vue en coupe d'un sillon d'alumine traitée par laser CO₂ à 170 J/cm²

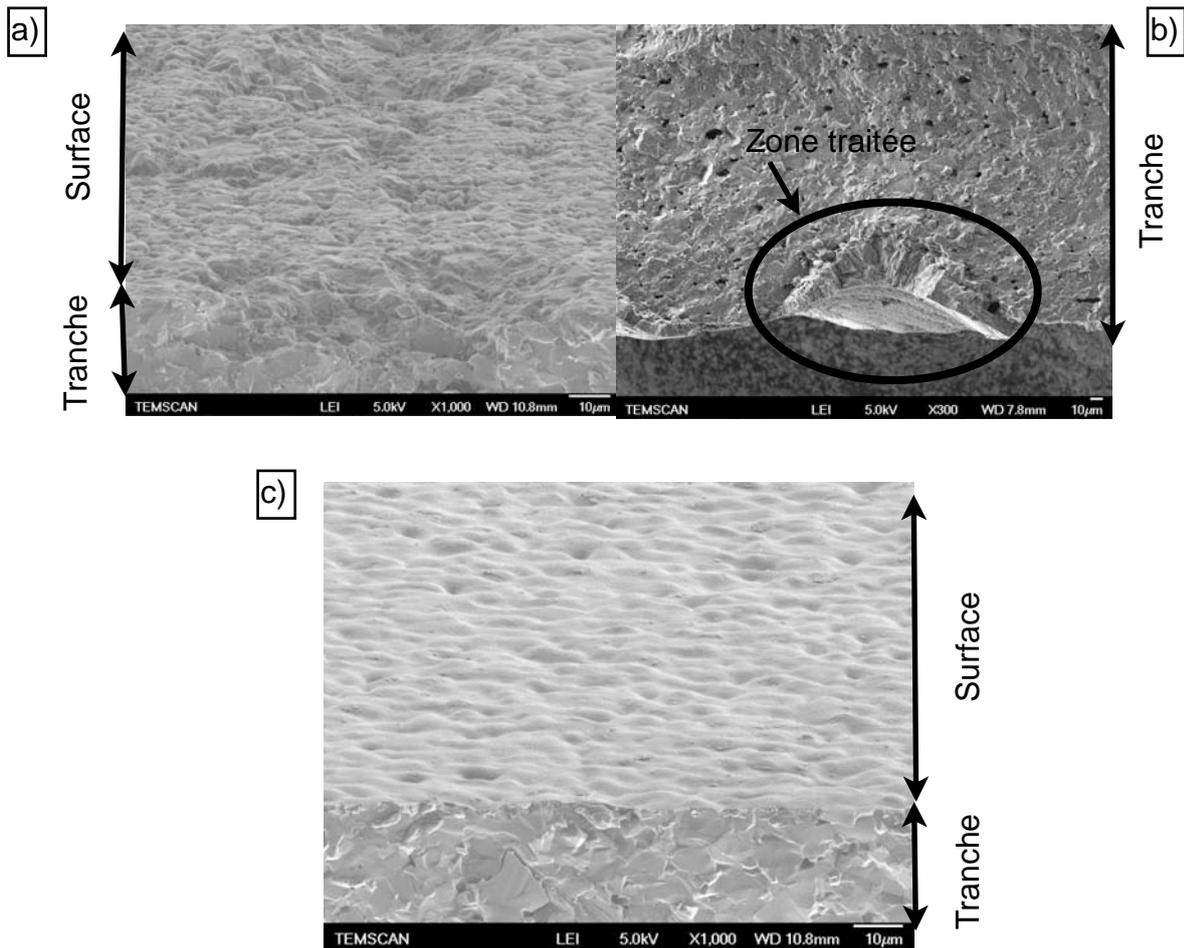


Figure II.46 : Image MEB de la vue en coupe d'alumines traitées par laser
 a) Nd-YAG (735 J/cm²) , b) CO₂ (170 J/cm²) , c) KrF (3 J/cm²)

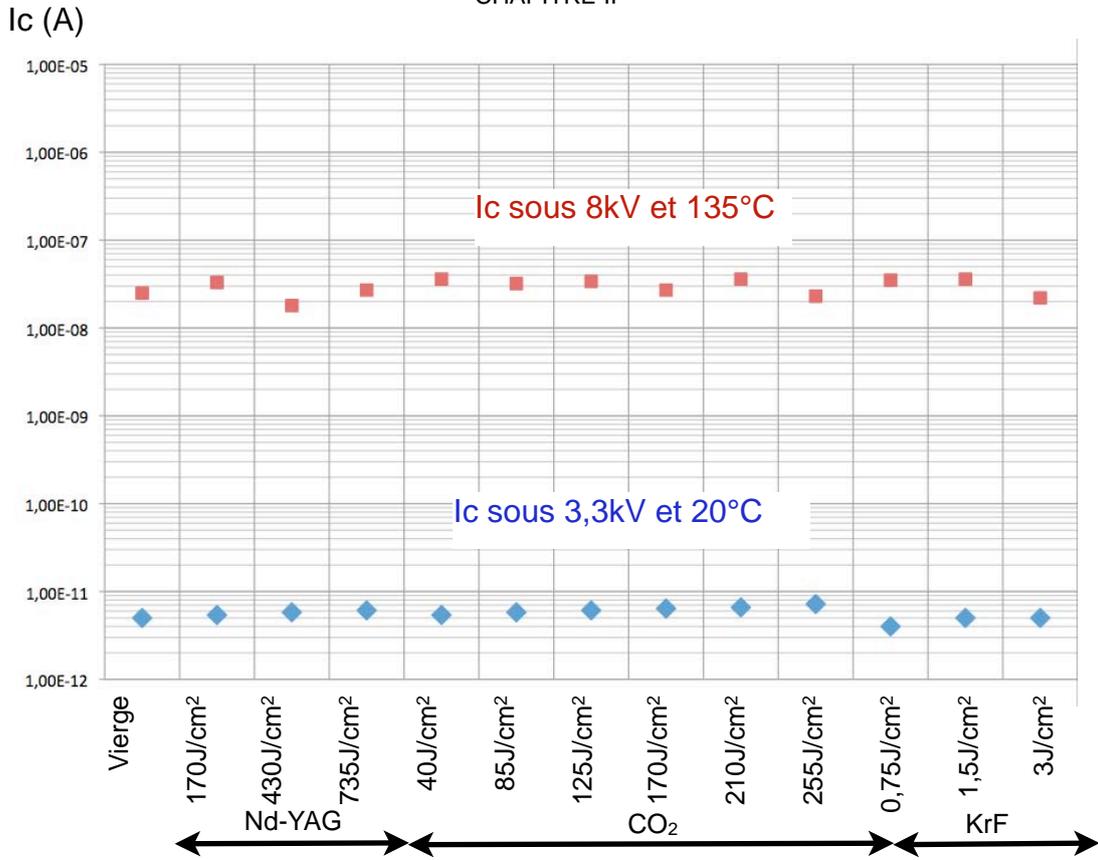


Figure II.47 : Courant de conduction des alumines traitées par laser Nd-YAG, CO_2 et KrF

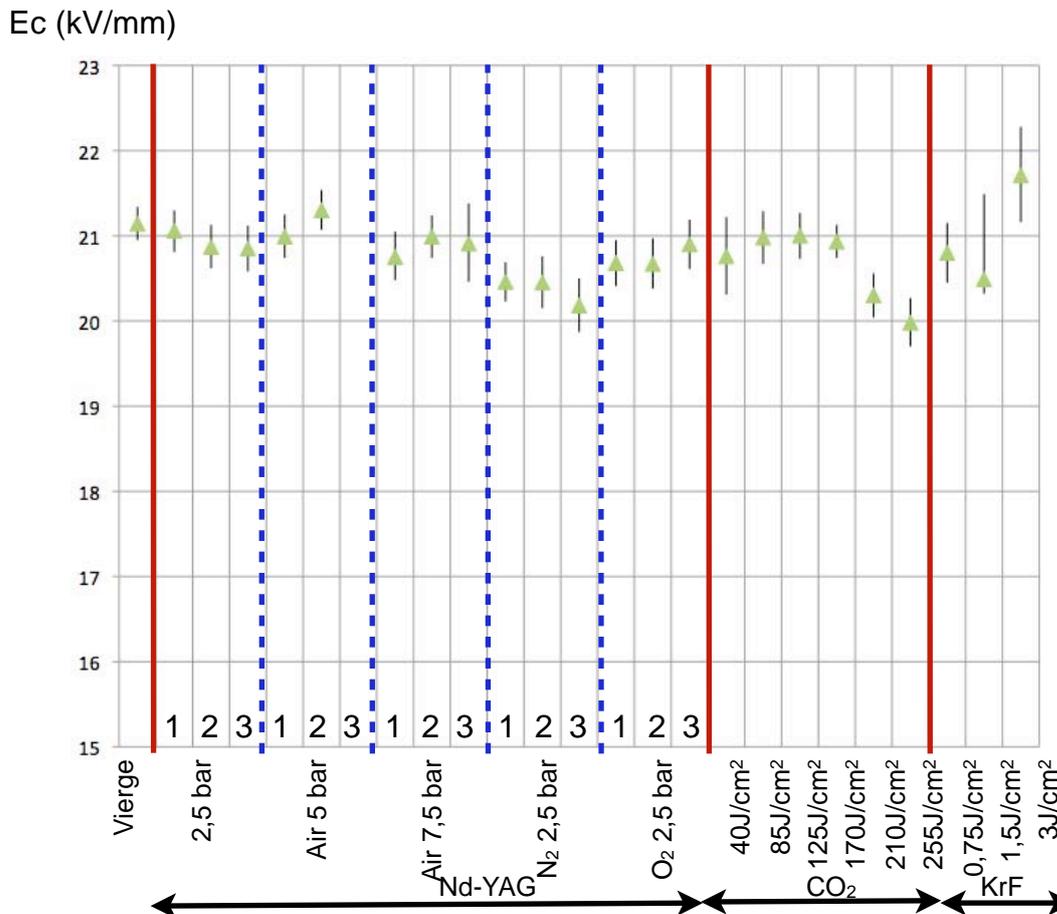


Figure II.48 : Synthèse des valeurs de rigidité diélectrique des alumines traitées par laser Nd-YAG (1: 170J/cm²; 2: 430J/cm² 3: 735J/cm²), CO_2 et KrF

Comme l'indique l'état de l'art, l'interaction laser-alumine peut conduire à l'apparition de phases γ (figure II.49) en surface, tandis que dans la zone traitée plus en volume un réarrangement conduisant à une symétrie cristalline a le temps de se former puisque le $\delta T/\delta t$ est plus lent. La phase γ possède en effet une structure cubique avec moins de symétries que la phase α parfaitement symétrique. Cette hypothèse, validée pour un traitement laser KrF [Laud⁹⁵], a été envisagée pour nos alumines traitées par l'utilisation des trois types de laser. Parmi les caractéristiques qui différencient les phases γ et α , on peut noter la présence de vacances cationiques distribuées dans la structure γ . Ces vacances d'aluminium pourraient correspondre à un excès d'oxygène piégé vers la surface de l'alumine durant la phase de refroidissement. Pour justifier cet excès d'oxygène sur les premiers microns de nos échantillons, il nous faut considérer les réactions possibles lors de la fusion de l'alumine engendrée par les impacts laser (figure II.50).

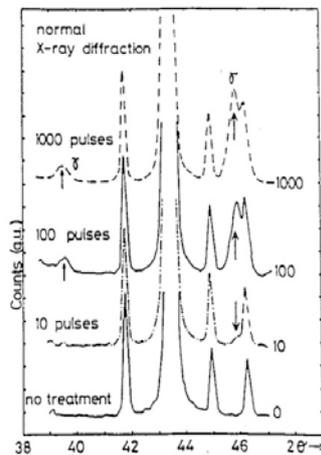


Figure II.49 : Mesures de XRD haute résolution d'alumine traitée par laser KrF (500 mJ/impulsion) faisant apparaître des phases γ [Laud⁹⁵]

Process characteristic	Neutral conditions, 2495 K ^a
Vapor composition	Al, AlO, Al ₂ O, Al ₂ O ₂ , O, O ₂
Ratio between main molecular species in vapor	Al : AlO : Al ₂ O = 100 : 4 : 9
Reaction occurring	$[Al_2O_3] = 2(Al) + 3(O)^c$ $[Al_2O_3] = 2(Al) + 3/2(O_2)$ $[Al_2O_3] = 2(AlO) + (O)$ $[Al_2O_3] = 2(Al) + 1/2(O_2)$ $[Al_2O_3] = (Al_2O) + 2(O)$ $[Al_2O_3] = (Al_2O) + 3(O_2)$ $[Al_2O_3] = (Al_2O_2) + (O)$ $[Al_2O_3] = (Al_2O_2) + 1/2(O_2)$

Figure II.50 : Principales réactions de l'alumine sous haute température (les crochets et les parenthèses font référence respectivement à l'état solide et gazeux) [Folo⁰⁴]

Les deux principales réactions possibles sont résumées dans les deux scénarios suivants :



Dans les deux cas l'alumine tend à se dissocier dans sa phase liquide. Dans le scénario (1), les deux espèces sont produites sous forme moléculaire et peuvent donc être directement évaporées à partir de la surface. Le monoxyde d'aluminium et l'oxygène étant fortement volatiles, il y a ablation de l'alumine. La structure de la surface de l'alumine non ablatée reste donc intacte (pas de changement de phase). Dans le scénario (2), le monoxyde d'aluminium s'évapore tandis qu'un demi-atome d'O₂ doit se recomposer à un autre demi atome d' O₂ avant d'être émis par la surface de l'alumine. Dans ce scénario, si le refroidissement est rapide, certains de ces atomes vont rester piégés dans la phase liquide en refroidissement et contribuer à former une couche d'alumine γ . La stœchiométrie de la surface de l'alumine traitée laser sera donc différente du reste du volume non irradié. Les atomes d'oxygène piégés plus en profondeur pourront, compte tenu de la vitesse de refroidissement plus faible, se recombiner aux atomes d'aluminium pour former à nouveau de l'alumine α .

Les résultats de la [figure II.51](#), confirment la présence d'une modification de la structure cristalline de la surface de nos alumines traitées par laser CO₂ (présence d'un pic à 46° et à 39,2°). L'absence de zone surfacique d'alumine γ pour les traitements laser Nd-YAG et KrF pourrait s'expliquer de deux manières :

> Tout d'abord les mesures XRD réalisées sont des mesures « classiques » et non des mesures XRD « haute résolution ». La présence d'alumine γ en très faible quantité a pu échapper à notre mesure. Rappelons que dans le cas des observations faites sur des alumines traitées laser KrF, le taux d'alumine γ n'excédait pas 0,2% [Laud⁹⁵].

> La présence de la phase γ suite au passage du faisceau laser dépend fortement de la dynamique de l'interaction laser-céramique, comme nous le précisions précédemment. Des paramètres tels que la fluence, la fréquence des tirs lasers, la vitesse de déplacement du faisceau peuvent influencer la formation de phase γ en surface. L'ablation, va, par exemple, favoriser plutôt une réaction de type (1), réaction produisant des produits sous forme moléculaire volatile ne favorisant pas la formation de phases γ après refroidissement.

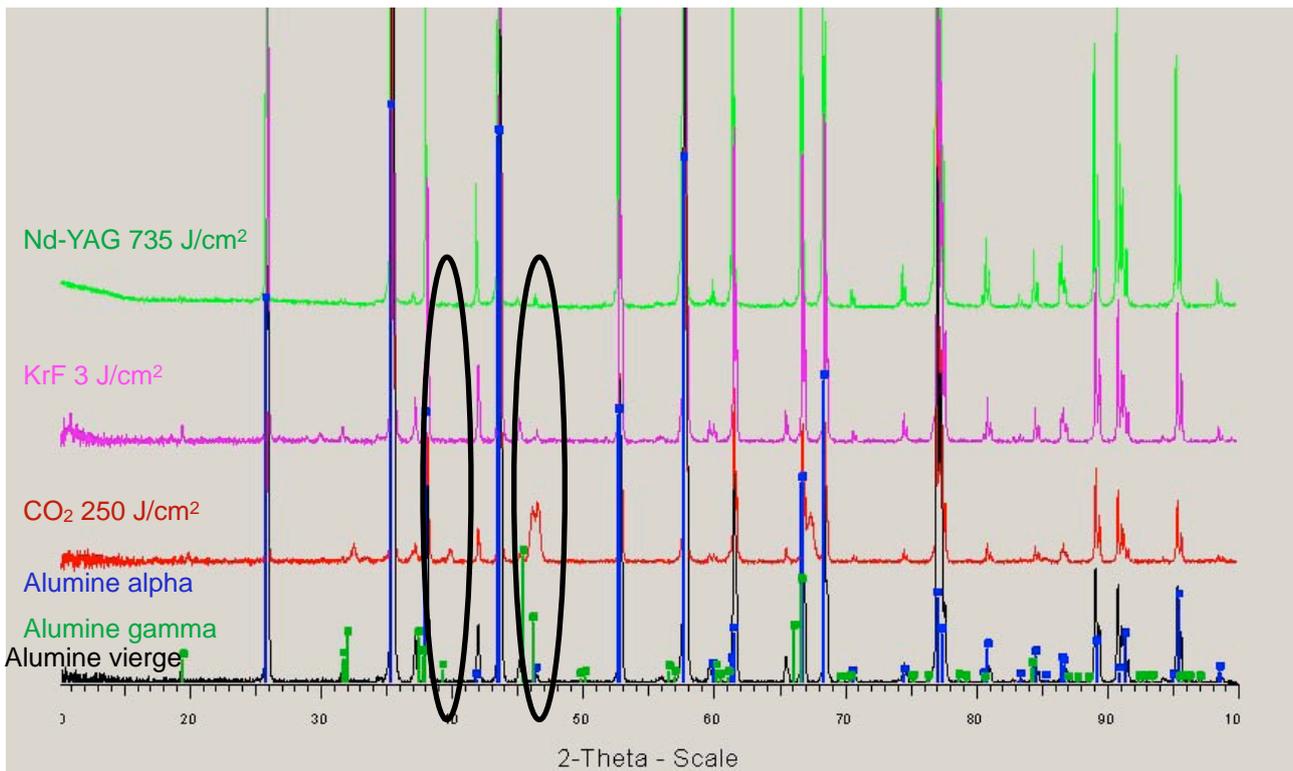


FIGURE II.51 : Mesures XRD

La coloration « ocre jaune » à « ocre brun » des zones traitées par laser (figure II. 28, II.32 et II.42) traduit également une modification de surface de l'alumine. Pour les aluminés traités par laser KrF, la coloration observée ne peut être attribuée à un afflux d'impuretés en surface puisque celles-ci sont plutôt évacuées. Par contre, pour les traitements laser Nd-YAG et CO₂, il est légitime d'envisager cette hypothèse. En effet, certains additifs sont suffisamment volatils pour être émis par la surface tandis que d'autres oxydes vont y rester piégés. La couleur ocre jaune à ocre brun ne peut être attribuée qu'aux oxydes de fer, comme l'indique le tableau récapitulatif des oxydes présents dans nos aluminés (tableau 24).

Oxyde de	Couleur	Température de fusion (°C)
Silicium	Blanche	1650
Bore	Blanche	450
Magnésium	Blanche	2800
Calcium	Blanche	2070
Sodium	Blanche	1130
Fer	ocre «jaune à brun»	1560
Titane	Blanche	1855
Barium	Blanche	1925
Zirconium	Blanche	2715
Yttrium	Blanche	2690
Chrome	Vert	2435
Manganèse	Brun à noir	553

Tableau 24 : Couleur et température de fusion des oxydes présents dans nos aluminés

Les couleurs mentionnées dans ce tableau ne correspondent qu'aux couleurs des oxydes seuls. La couleur d'un mélange d'oxydes peut en effet varier fortement. Le chrome de couleur verte peut, associé au fer, développer une couleur « brun foncé ». Il semble donc difficile de déterminer l'origine de la coloration observée sur des alumines traitées par laser, cependant :

- La coloration ocre « jaune à brun », ne peut être attribuée à l'oxyde de fer puisque son point de fusion est très largement supérieur à la température de traitement des échantillons (400°C).
- Les seuls oxydes pouvant être affectés par le traitement à 400°C seraient les oxydes de bore et de manganèse. Le manganèse est cependant présent à faible quantité dans nos substrats (<20ppm) tandis que le bore est de couleur blanche. L'hypothèse d'une coloration qui emanerait des impuretés et ajouts n'est donc pas plausible.

Une autre hypothèse concernant l'origine de la modification de la coloration peut être avancée. En effet de part son effet thermique et à la présence de carbone dans l'air, le traitement peut créer un phénomène de carbonisation [Fari⁰²] [Brei⁰³]. Stolz et al. [Stolz⁹⁹] ont montré qu'un traitement laser CO₂ sur des alumines immergées dans un liquide contenant du carbone (tel qu'un bain d'éthanol), conduit à une modification de couleur ainsi qu'à une augmentation de la conduction surfacique. D'autres études comme celles de Haussonne et al. [Haus⁹³] ont montré que la carbonisation permet la réduction de l'alumine en aluminium. Ces deux dernières hypothèses pourrait donc expliquer l'augmentation de la conduction surfacique observée suite aux traitements laser CO₂ et Nd-YAG qui possèdent tous deux de forts effets thermiques nécessaires pour la carbonisation. Dans notre cas, c'est le carbone présent dans l'air qui serait responsable de cette « contamination ». Après traitement thermique (ou traitement laser), si les échantillons ne sont pas immédiatement stockés en environnement stérile, une couche de contamination composée de molécules absorbées (composés carbonés ou hydratés) va se former en surface [Rock⁹⁴], [Kall⁹⁴]. L'alumine possède en effet la propriété d'absorber le dioxyde de carbone, surtout lorsqu'elle est chauffée [Yong⁰⁰]. La coloration ocre jaune à ocre brun visible après traitement laser pourrait donc être associées à la formation de cette couche de contamination qui s'évacuerait après un traitement thermique à 400°C.

II.4.2.4.2. Spectroscopie diélectrique

Les courbes de pertes diélectriques des alumines ayant subi des traitements laser CO₂, Nd-YAG et KrF (figures II.29.e, II.33.e et II.43.e) nous indiquent que ces traitements modifient sensiblement ces pertes. Afin d'interpréter ces résultats, nous allons d'abord rappeler les paramètres qui peuvent agir sur le facteur de pertes. Ces pertes peuvent être classifiées en deux catégories :

- Les pertes intrinsèques, directement liées à la structure cristalline de la céramique, qui peuvent être décrites par l'interaction du champ électrique variable avec les phonons [Gure⁹¹]. Elles correspondent aux pertes des cristaux purs. Ces pertes sont estimées à $8 \cdot 10^{-8}$ à 10 GHz. Les mécanismes de pertes dépendent de la symétrie du cristal, en particulier du caractère « axisymétrique ». Pour le saphir les pertes sont associés au processus à 2 phonons (entre 100 et 300K) [Brag⁸⁷] et donnent une relation en T⁵.

➤ Les pertes extrinsèques qui sont liées à la présence de défauts ou d'imperfections du réseau.

Dans le cas de l'alumine polycristalline, les pertes diélectriques sont majoritairement extrinsèques, alors que dans les cristaux idéaux [Gure⁹¹] celles-ci sont originaires des dissymétries cristallines. Parmi les causes liées aux pertes de nos alumines, nous pouvons citer :

- L'existence d'impuretés et d'ajouts de frittage. Même en quantité faible, ces éléments peuvent modifier considérablement les pertes diélectriques : soit en les augmentant, soit en les réduisant [Alfo⁰¹], [Vila⁹⁸] (figure II.52). Les raisons pour lesquelles ces additifs modifient la valeur de $\tan\delta$ ne sont pas clairement identifiées, cependant la présence de certains éléments pouvant éviter la formation de vacances d'oxygène responsables de pertes a été avancé. La quantité d'impuretés ou d'additifs n'est pas non plus un paramètre contrôlant directement la valeur de $\tan\delta$ de l'alumine [Vila⁹⁸].

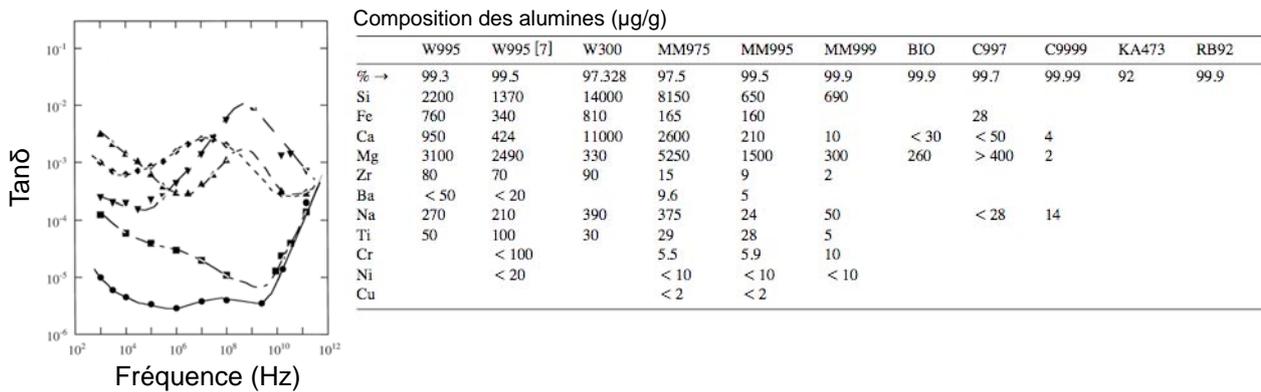


FIGURE II.52 : Effet des ajouts de frittage sur $\tan\delta$ [Vila⁹⁸]

Légende : ◆ : RB92; ▲ : BIO; ▼ : MM999; ■ : C9999; ● : Saphir

- La porosité volumique qui pourrait être associée à une relaxation du réseau cristallin [Mack⁸⁷] [Mack^{87_bis}] [Mack⁹²]. Penn et al. [Penn⁹⁷] ont élaboré une relation liant la valeur de $\tan\delta$ avec celle de la porosité (en %) donnant des résultats concordant avec les résultats expérimentaux (figure II.53) :

$$\tan\delta = (1-P)\tan\delta_0 + A'P/(1-P)^{2/3} \quad 4.$$

Avec $\tan\delta_0$ et A' qui sont des paramètres propres au matériau.

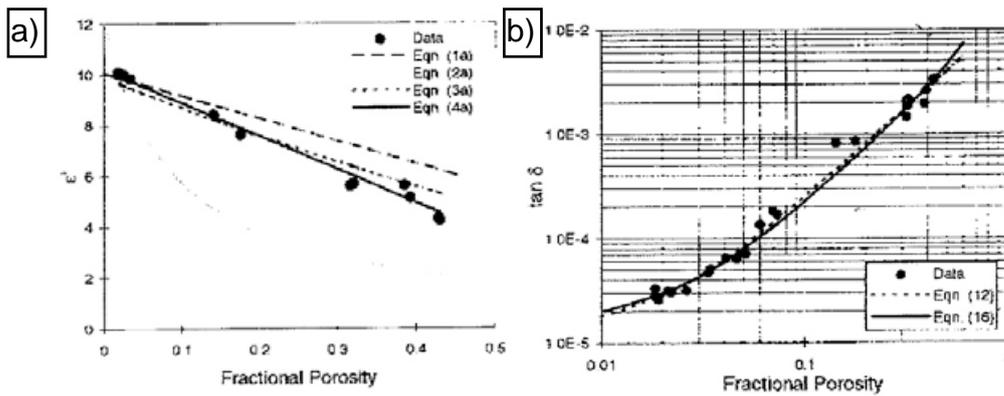


FIGURE II.53 : Effet de la porosité de l'alumine polycristalline sur
a) ϵ' et b) $\tan \delta$ [Penn⁹⁷]

- La présence des joints de grains. En effet les impuretés et additifs se retrouvent concentrés dans ces joints de grains par diffusion qui sont le siège de relaxations de charge d'espace et/ou de dipôles.
- La taille des grains. Là encore les résultats publiés dans la littérature ne convergent pas vers la même conclusion. Les résultats obtenus par Penn et al. [Penn⁹⁷] montrent une augmentation de $\tan \delta$ (à 10Ghz) en fonction de la taille des grains, tandis que ceux de Vila et al [Vila⁹⁸] et Moreno et al. [More⁹¹] ne montrent aucune évolution. Néanmoins dans les matériaux céramiques, il est couramment admis qu'une augmentation de la taille des grains induit une réduction des joints de grains et par conséquent des pertes qui y sont associées.

L'analyse des figures II.29.e, II.33.e et II.43.e qui correspondent respectivement aux traitements laser Nd-YAG, CO₂ et KrF, nous amène à distinguer deux zones dans les courbes de $\tan \delta$ en fonction de la fréquence :

- Une zone (1) à basse fréquence $f < 10^4$ - 10^5 Hz
- Une zone (2) à haute fréquence $f > 10^4$ - 10^5 Hz

Dans la zone (1) les traitements laser KrF ne modifient pas les pertes tandis que pour les traitements laser Nd-YAG et CO₂ ces pertes sont augmentées. Ces pertes augmentent légèrement suite au traitement laser Nd-YAG et augmentent de façon significative suite au traitement laser CO₂. Cette augmentation peut être imputée aux fissures provoquées par ces traitements fortement énergétiques qui vont ainsi augmenter le taux de porosité ainsi que les pertes qui leur sont associées. En effet la densité de fissures après traitement laser KrF est très faible, alors qu'elle commence à augmenter pour les traitements laser Nd-YAG et sont fortement présentes dans le cas des traitements laser CO₂. En ce qui concerne les pertes dans la zone (2), et ce quelque soit le type de laser utilisé, on constate que le traitement laser les diminue. Cette diminution peut être attribuée à une réorganisation préférentielle des cristaux après la phase de refroidissement (réorientation des grains) [Aupi⁰⁴], [Li⁰⁸].

II.4.3. Traitements thermiques

Les résultats expérimentaux relatifs aux traitements thermiques pratiqués sur les alumines sont rassemblés dans ce paragraphe. Les traitements thermiques vont agir sur la microstructure des alumines en augmentant la taille des grains [Tai⁹⁹]. Cette augmentation est attribuée au phénomène de coalescence des grains. Ces modifications de taille des grains vont affecter la surface puis le volume en fonction de la température du traitement réalisé. Les images MEB de la [figure II.54](#) illustrent ce grossissement des grains pour quelques valeurs de traitements.

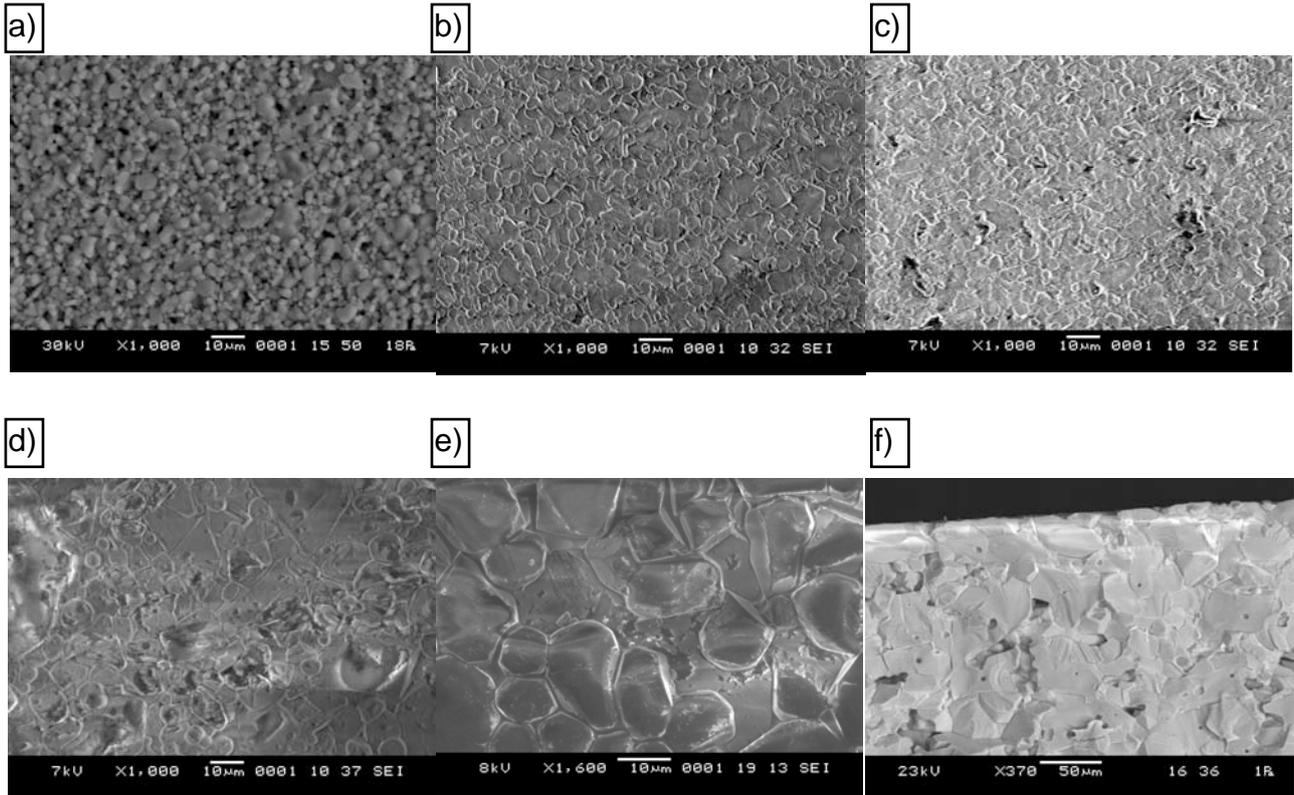


FIGURE II.54 : Images MEB d'alumines ayant subis des traitements thermiques

- a) Alumine vierge
- b) Alumine traitée à 1100°C pendant 4 heures
- c) Alumine traitée à 1400°C pendant 4 heures
- d) Alumine traitée à 1700°C pendant 4 heures
- e) Alumine traitée à 1700°C pendant 24 heures
- f) Vue en coupe d'une alumine traitée à 1700°C pendant 24 heures

L'évolution de la taille des grains en fonction du traitement thermique a été tracée dans la [figure II.55](#).

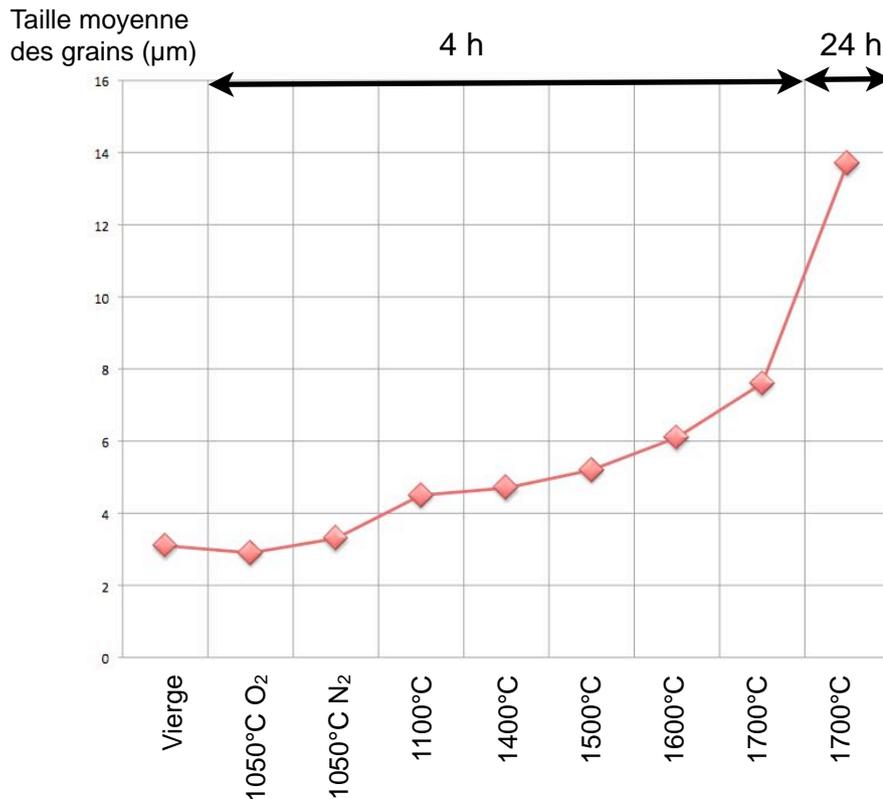


Figure II.55 : Evolution de la taille des grains (mesurée) en fonction de la température du traitement thermique (moyenne effectuée sur 20 grains)

La modification de la taille des grains s'accompagne également d'une augmentation des dimensions initiales des substrats traités (tableau 25). Cette augmentation des dimensions des alumines s'explique par le fait que lors de l'étape de frittage qui est réalisé esous charge, les grains d'alumine vont s'agglomérer et permettre ainsi d'obtenir une microstructure dense [Ashb⁹¹]. Mais lorsque l'on fait subir à ces alumines un traitement thermique a une température proche ou supérieure à celle du frittage, les joints de grains repassent à l'état liquide. Cela permet aux grains de retrouver leurs mobilités, mais n'ayant aucune contrainte mécanique cela va entraîner une dé-densification de notre matériau et ainsi une augmentation des dimensions extérieures.

	Alumine vierge	Alumine traitée à 1700°C 4h	Alumine traitée à 1700°C 24h
Epaisseur (µm)	625	650	670
Section (mm)	76,2 . 76,3	76,4 . 76,6	76,9 . 77

Tableau 25 : Dimensions des alumines avant et après traitements thermique à 1700°C

Les effets des traitements thermiques sur la coloration des alumines est appréciable sur la figure II.56.

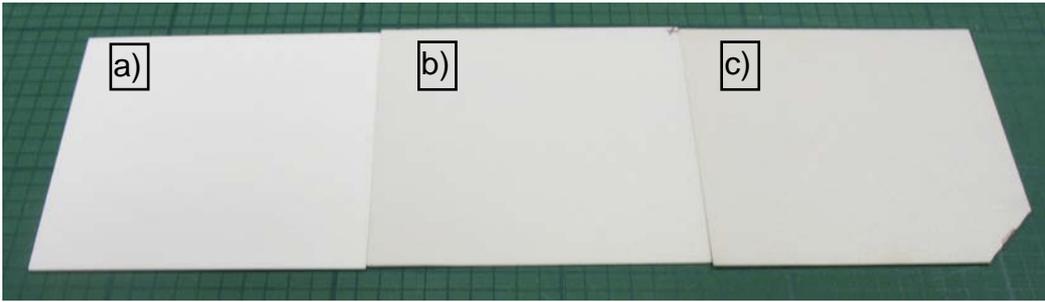


Figure II.56 : Photo des alumines ayant subi un traitement thermique
 a) Alumine vierge
 b) Alumine traitée à 1700°C pendant 4 heures
 c) Alumine traitée à 1700°C pendant 24 heures

Cette coloration grisâtre peut être attribuée à la migration des ajouts et impuretés vers la surface de l'alumine. Compte-tenu des couleurs associées aux oxydes présents dans nos alumines (tableau 24), l'oxyde de fer pourrait être à l'origine de ce changement de couleur.

II.4.3.1. Conduction et rigidité diélectrique

Les effets des traitements thermiques sur la conduction et la rigidité diélectrique sont rassemblés dans les figures II.57 et II.58.

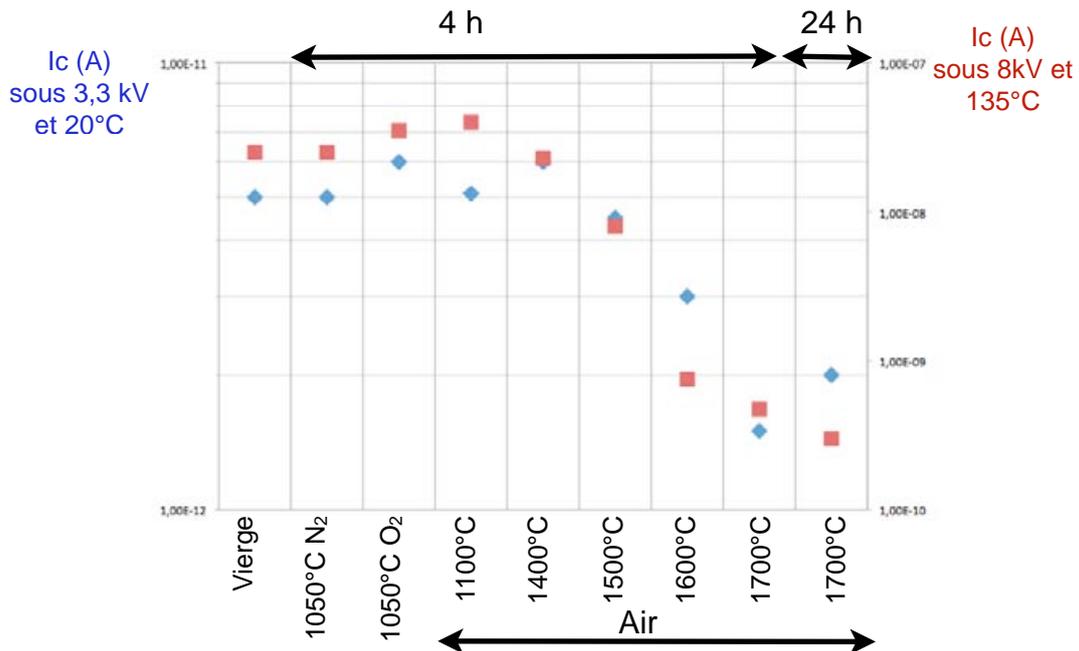


FIGURE II.57 : Courant de conduction volumique de l'alumine en fonction des traitements thermiques

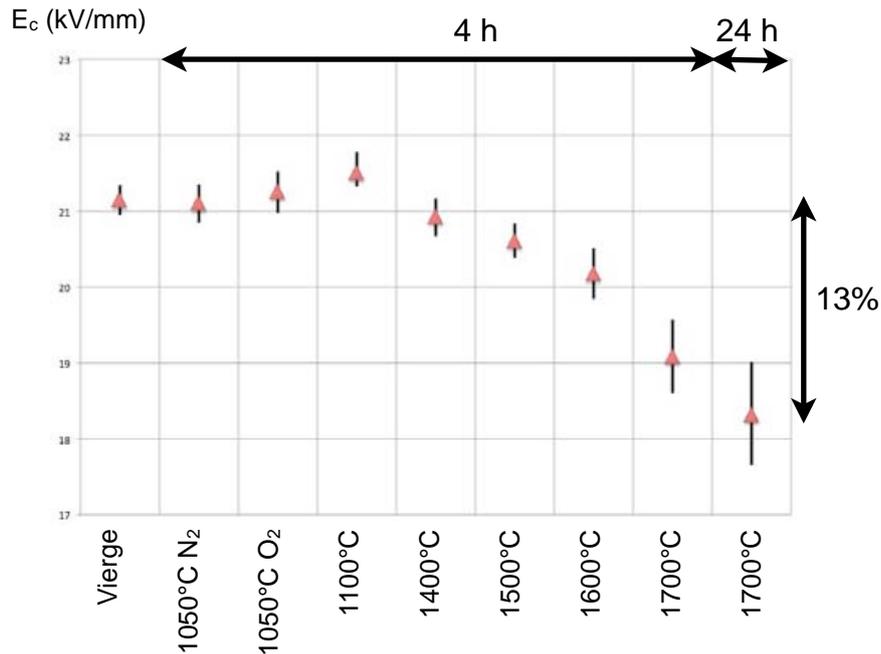


FIGURE II.58 : Rigidité diélectrique (50 Hz) en fonction des traitements thermiques (mesurée à 20°C)

Les résultats obtenus indiquent clairement qu'à partir d'une température de traitement comprise entre 1100 et 1400°C, la conduction électrique et la rigidité diélectrique diminuent progressivement. Cette réduction, évaluée entre l'alumine non traitée et l'alumine traitée à 1700°C pendant 24 heures, s'élève à :

- 15% pour la rigidité diélectrique
- environ 2 décades, pour la conduction électrique à 135°C

L'association des courbes expérimentales (figures II.55 et II.58) permet de tracer l'évolution suivante (figure II.59) :

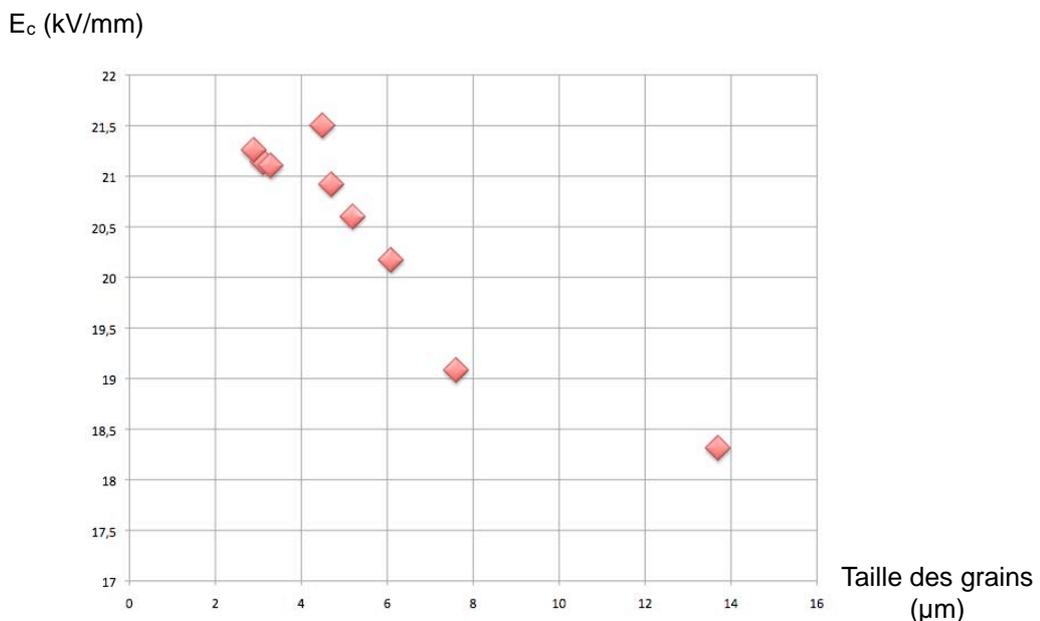


Figure II.59 : Valeur de la rigidité diélectrique de l'alumine (50 Hz, mesuré à 20°C) en fonction de la taille des grains

Les résultats concernant la rupture sont en bon accord avec les résultats déjà publiés sur l'impact de la taille des grains sur la rigidité diélectrique de l'alumine polycristalline (figure II.60).

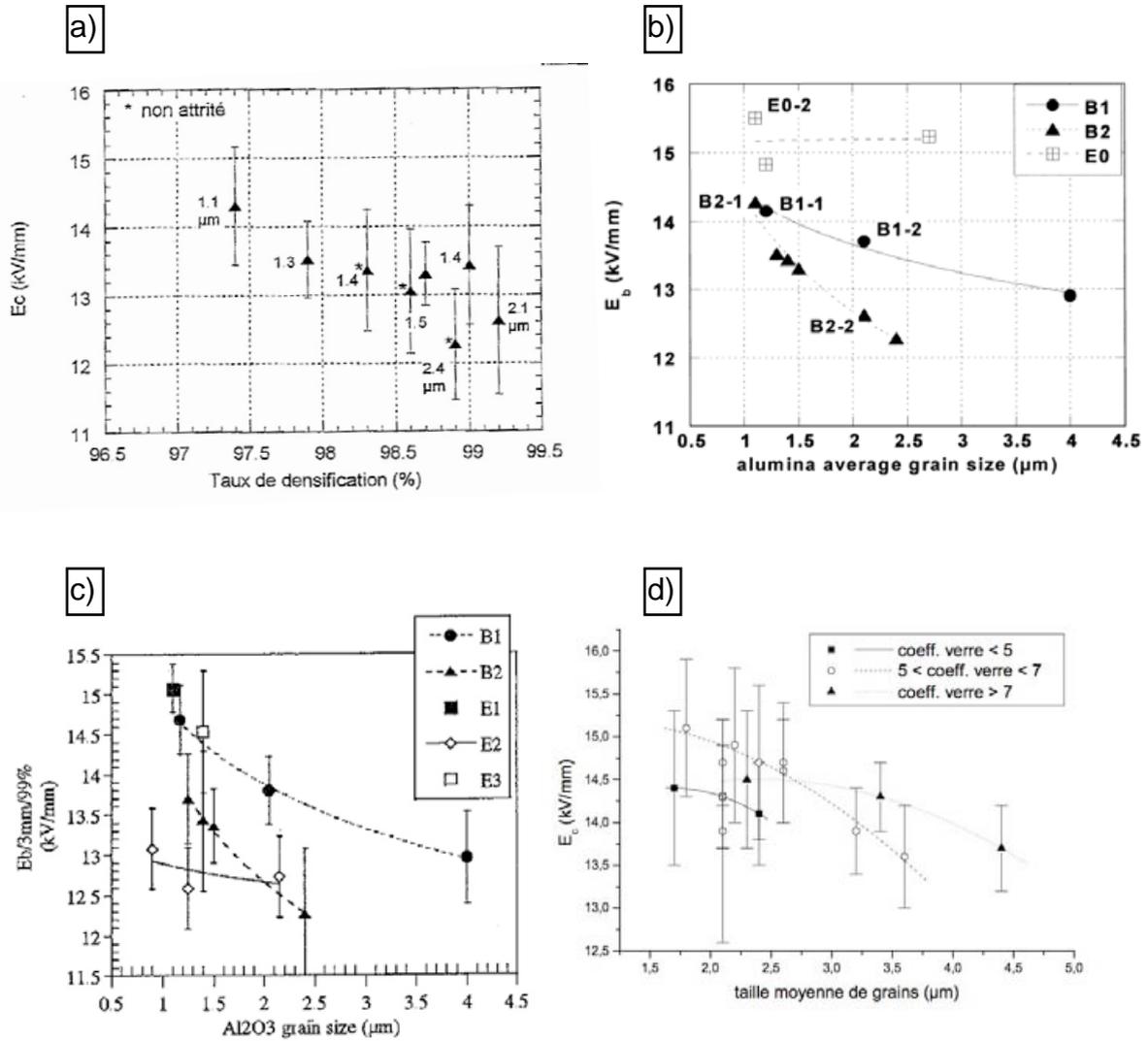


Figure II.60 : Evolution du champ de rupture de l'alumine en fonction de la taille des grains

a) Alumine de Pechiney (ref P772SB) [Lieb⁹⁹], b) Alumine avec différents dopages [Lieb⁰¹]

c) B1: Alumine de Reynolds (ref: RC172DBM); B2 : Alumine de Pechiney (ref P772SB); E1: Alumine de Criceram (ref : A6Z); E2 : Alumine de Baikowski (ref SM6) dopé MgO; E3 : Alumine de Baikowski (ref SM8) dopé CaO [Lieb⁹⁸], d) Alumine avec différentes contenances de phase vitreuse [Touz⁰⁵]

A partir du traitement thermique à 1100°C, la rigidité diélectrique (mesurée sous tension sinusoïdale 50 Hz) décroît sensiblement. Il est également intéressant de quantifier cette chute de tension sous tension continue, puisque ce type de contrainte est également subie par le substrat (tableau 3). Les résultats obtenus ont été reportés dans le tableau 26.

	Traitement thermique						
	Non traitée	1100°C	1400°C	1500°C	1600°C	1700°C 4h	1700°C 24h
Rigidité diélectrique continue 3kV/sec; 20°C (kV/mm)	36.6	37.3 (+1,0%)	36.2 (-0.9%)	35.3 (-3.5%)	33.1 (-9.4%)	31.9 (-12.8%)	29.8 (-18.6%)

TABLEAU 26 : Valeur de rigidité diélectrique de l'alumine sous champ continu (écarts notés entre parenthèses)

Ces valeurs montrent que la rigidité diélectrique sous tension continue évolue de la même manière que la rigidité diélectrique sous tension alternative : à partir d'une température de traitement comprise entre 1100°C et 1400°C, la rigidité diélectrique diminue progressivement (figure II.61).

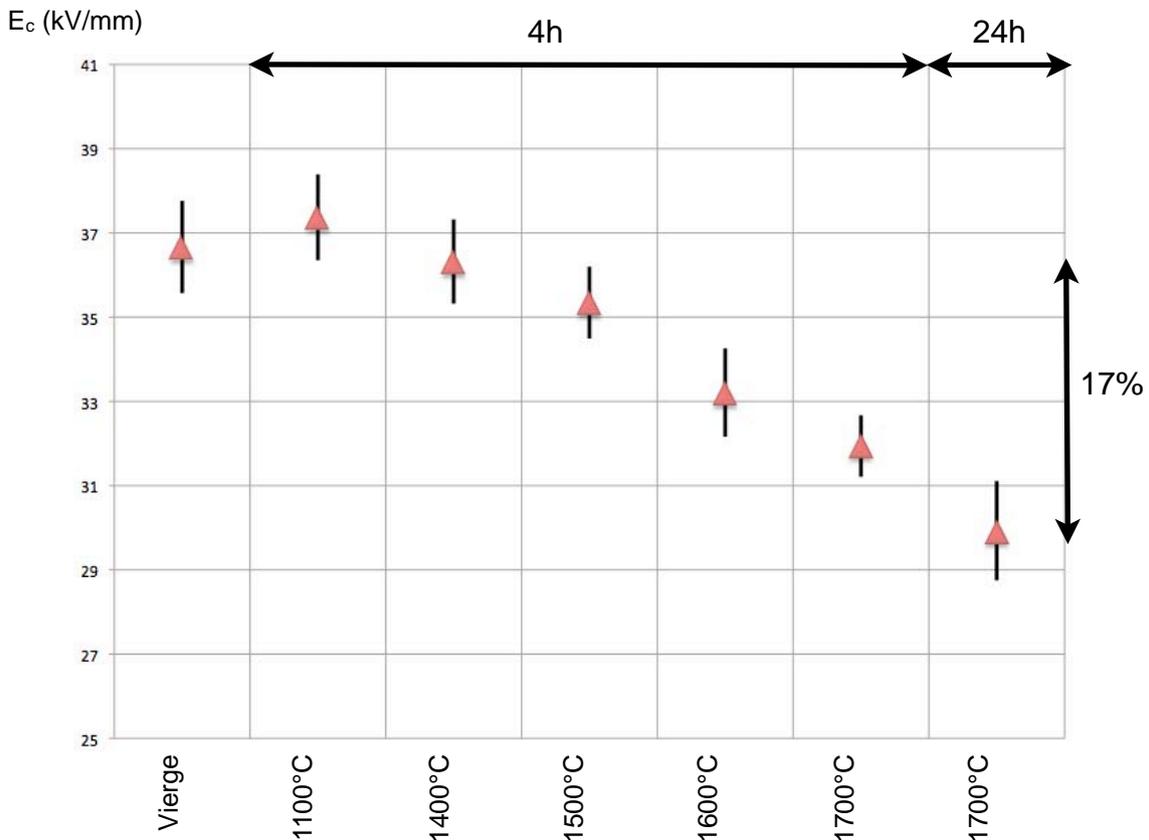


FIGURE II.61 : Champ de rupture diélectrique (tension continue à T=20°C) en fonction des traitements thermiques

Ces résultats tendent à associer la rigidité diélectrique à un phénomène volumique et non surfacique. En deçà de 1100°C les modifications structurales ne concernent que la surface et les premiers micromètres du substrat traité. Ce point sera traité dans le chapitre III. La forte réduction de la conductivité électrique de l'alumine avec la valeur de la température de traitement thermique aurait pu présenter un intérêt pour les substrats. Cependant, outre la réduction de la rigidité diélectrique qu'ils engendrent, ces traitements thermiques augmentent aussi la valeur de la rugosité de surface, comme le montrent nos mesures (tableau 27). Cette augmentation provient de la croissance des grains qui s'effectue sur un substrat laissé libre dans le four.

	Vierge	1050°C O ₂	1050°C N ₂	1100°C	1400°C	1500°C	1600°C	1700°C 4h	1700°C 24h
Rugosité Ra (nm)	310	295	312	290	315	352	364	400	550

Tableau 27 : Rugosité des différentes aluminés traitées thermiquement

Les résultats de déclin de potentiel après traitement thermique sont reportés dans la figure II.62.

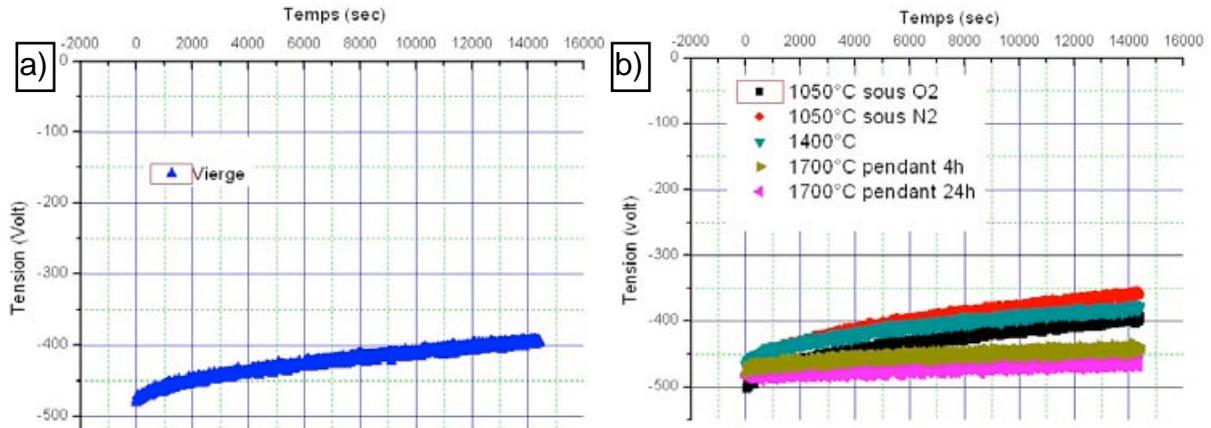


Figure II.62 : Déclin de potentiel pour les aluminés vierges et traités thermiquement (tension de charge -2500V, T=20°C)

En deçà de 1400°C, les traitements thermiques n’influencent pas le déclin de potentiel. En revanche au-delà, la conductivité de surface est sensiblement réduite. L’augmentation notamment pour les traitements à 1700°C, de la taille des grains et la réduction de la densité de joints de grain en surface pourrait expliquer cette réduction de conduction surfacique.

II.4.3.2. Spectroscopie diélectrique

les résultats de spectroscopie après traitements thermiques ont été rassemblés dans les courbes suivantes pour trois températures : échantillon vierge, traité à 1400°C et traité à 1700°C 24h (figure II.63).

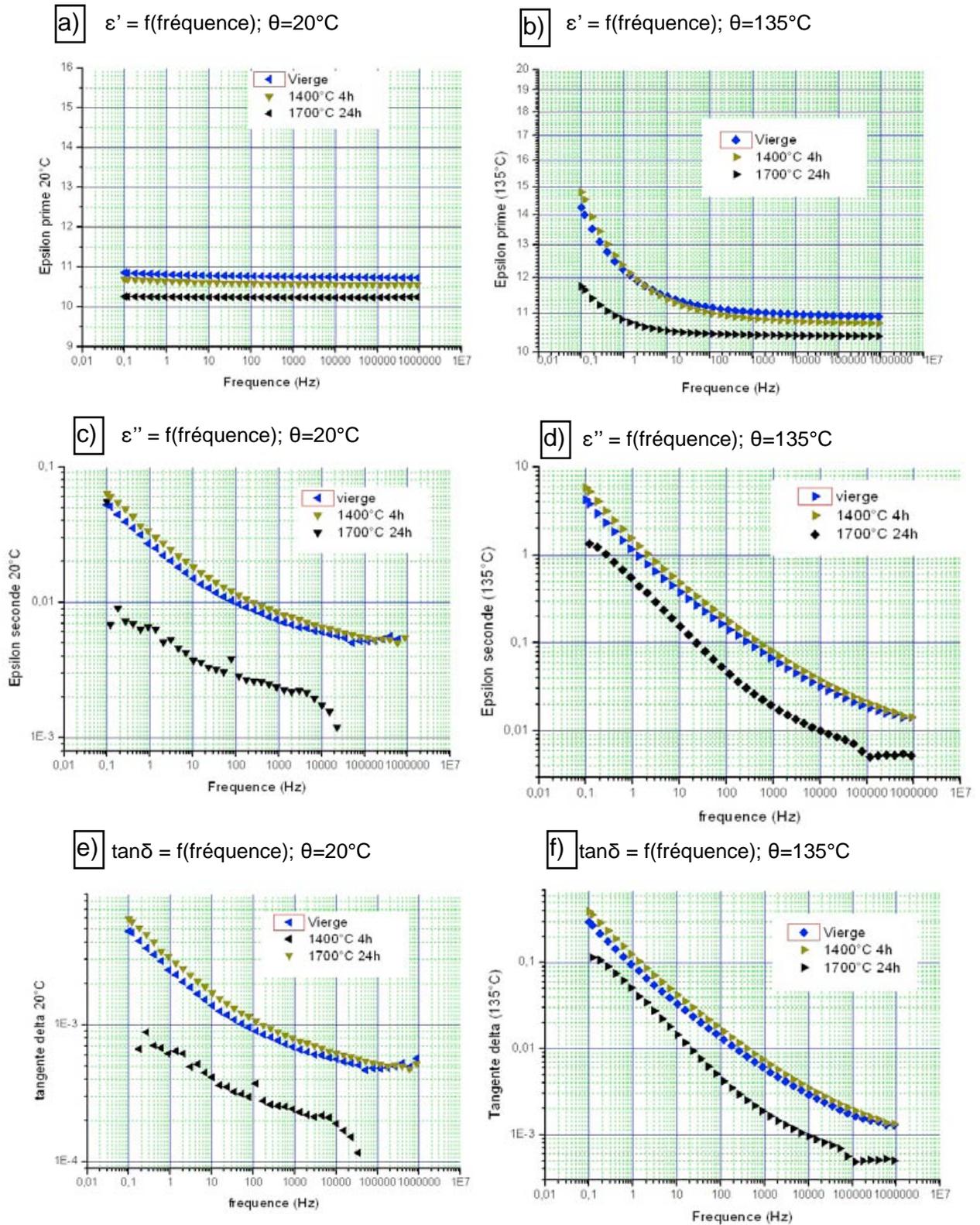


Figure II.63 : Résultats de la spectroscopie diélectrique des alumines vierge et ayant subis des traitements thermiques

La diminution du facteur de pertes de nos alumines traitées à 1700°C peut être interprétée compte tenu des facteurs influents rappelés dans l'analyse des courbes de spectroscopie après traitement laser par la réduction des joints de grains induite par

l'augmentation de la taille des grains. En effet l'augmentation de porosité, liée à l'expansion de l'alumine pendant le traitement thermique [Weon⁹⁹] induira plutôt un effet contraire. Quand aux additifs et impuretés, leurs effets semblent être délicat à évaluer puisque étant évacués vers la surface pour être en partie relâchés pendant le traitement thermique, l'estimation de l'évolution de leur quantité après traitement ne permettra pas de tirer une quelconque conclusion.

En conclusion, les traitements thermiques opérés sur les substrats alumine et destinés initialement au nettoyage de leurs surfaces, ont des effets non négligeables sur leurs propriétés diélectriques. Hormis la rigidité diélectrique, toutes les autres propriétés diélectriques ont été améliorées (facteur de pertes, conductivité électrique) à partir d'une température de traitement comprise entre 1100 et 1400°C.

II.5. CONCLUSION

L'objectif des expériences réalisées et rassemblées dans ce chapitre était d'évaluer et de comprendre l'impact des procédés industriels subis par les substrats alumine sur leurs propriétés diélectriques. Les propriétés qui ont été évaluées sont respectivement la conductivité électrique, la rigidité diélectrique, la permittivité, le facteur de perte et l'écoulement de charges en surface. Ainsi des traitements chimiques, laser et thermiques ont été pratiqués. De manière à bien identifier l'impact de ces traitements, ceux-ci ont été volontairement exacerbés notamment concernant les fluences des traitements laser ainsi que les températures de traitement thermique. Les principales conclusions de nos mesures effectuées sur les alumines et de leurs analyses sont les suivantes :

- Les traitements chimiques à base de soude destinés au nettoyage des substrats ne modifient pas leurs propriétés diélectriques.

- Les traitements laser de surface Nd-YAG, CO₂ et KrF, même à forte fluence, ne modifient ni la conductivité électrique volumique, ni la rigidité diélectrique, ni significativement les pertes diélectriques et ceci malgré les fortes modifications qu'ils engendrent au niveau de la surface traitée : apparition de phases γ , changement de texture, migration d'ajouts et d'impuretés, création de réseaux de fissures, ablation, ... En revanche l'écoulement des charges en surface est modifié par ces traitements : ils augmentent la conduction surfacique surtout lors de traitement Nd-YAG et CO₂.

- Les traitements thermiques, à partir d'une température comprise entre 1100 et 1400°C, influencent la conductivité électrique volumique en la réduisant fortement (environ 2 décades à 130°C pour un traitement à 1700°C). La rigidité diélectrique est quant à elle également réduite (environ 15% en 50 Hz et 18% en continu pour un traitement à 1700°C). La spectroscopie diélectrique et en particulier le facteur de pertes a également été réduit à basse fréquence à partir de cette température seuil. Les mesures de potentiel de surface nous ont montré que la stabilité des charges en surface est accrue suite aux traitements à 1700°C. Ces modifications ont été attribuées principalement à l'augmentation de la taille des grains. L'analyse de nos mesures nous amène à en tirer les trois conclusions synthétiques suivantes :

➤ Hormis les traitements thermiques au delà de 1100-1400°C, les propriétés diélectriques volumiques des alumines polycristallines ne sont pas sensiblement affectées par les traitements industriels conventionnels qu'elles subissent.

➤ Les traitements laser modifient considérablement la conduction électrique surfacique des alumines polycristallines. Ce point doit être adressé lors des étapes de conception des substrats notamment sur la définition des distances de « creepage » entre pistes. Ces augmentations de conduction surfacique pourraient être tirées à profit pour obtenir une répartition plus favorable du champ électrique dans les zones d'intensification naturelle ce celui-ci.

➤ Compte tenu des résultats obtenus, les mécanismes physiques à l'origine de la conduction électrique et de la rupture diélectrique des alumines polycristallines ne peuvent être liés à des phénomènes régis par l'interface mais sont gouvernés par le comportement volumique. Ces deux points seront détaillés de manière exhaustive dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

CHAPITRE III : CONTRIBUTION À LA COMPREHENSION DES MECANISMES DE CONDUCTION ÉLECTRIQUE VOLUMIQUE ET DE RIGIDITÉ DIÉLECTRIQUE DE L'ALUMINE ALPHA

III.1. Introduction

Les résultats expérimentaux présentés et analysés dans le [chapitre II](#) nous ont clairement renseigné sur l'impact des procédés industriels de préparation des substrats d'alumines sur leurs propriétés diélectriques. Ces effets, qu'ils soient neutres, positifs ou négatifs par rapport à l'application devraient nous permettre d'apporter des informations susceptibles d'étayer ou d'infirmer les hypothèses émises sur les phénomènes physiques régissant les propriétés diélectriques des alumines. Ainsi, les différents traitements agissant sur la microstructure de la surface de l'alumine devraient nous indiquer si le scénario selon lequel la rupture diélectrique, serait initiée à partir d'un défaut de surface est envisageable. De la même manière, ces modifications affectant les premiers microns de la surface ne devraient pas influencer le courant de conduction volumique de l'alumine qui, comme le suggère les études réalisées avant les travaux présentés dans cette thèse, serait régi par le volume de l'alumine et non l'interface alumine-électrode.

III.2. Conduction électrique volumique

III.2.1. Introduction

Les mesures de courant de conduction réalisées dans le chapitre précédent ont été menées pour deux valeurs de tensions appliquées à deux températures différentes, soit $V=3\text{ kV}$ à $T=20^\circ\text{C}$ et $V=8\text{ kV}$ à 135°C . Ces valeurs ont été choisies par rapport aux études menées préalablement sur des alumines polycristallines (96%) [[Talb⁰⁷](#)] de manière à se situer :

- Pour $V=3,3\text{ kV}$ à $T=20^\circ\text{C}$ dans le régime ohmique de conduction, repère 1 sur la [figure III.1](#)
- Pour $V=8\text{ kV}$ à $T=135^\circ\text{C}$ dans le régime ohmique de charge d'espace repère 2 sur la [figure III.1](#)

Ces deux couples de valeurs (température, tension) permettent de solliciter nos substrats d'alumines dans les deux régimes pour des tensions appliquées inférieures à 10 kV .

En effet, les conclusions de cette étude ont permis de proposer le modèle de conduction limité par charge d'espace comme étant le modèle le plus adapté au comportement de ces alumines. D'autres auteurs [[Tran⁰⁷](#)] ont également suggéré ce même mécanisme pour l'alumine polycristalline.

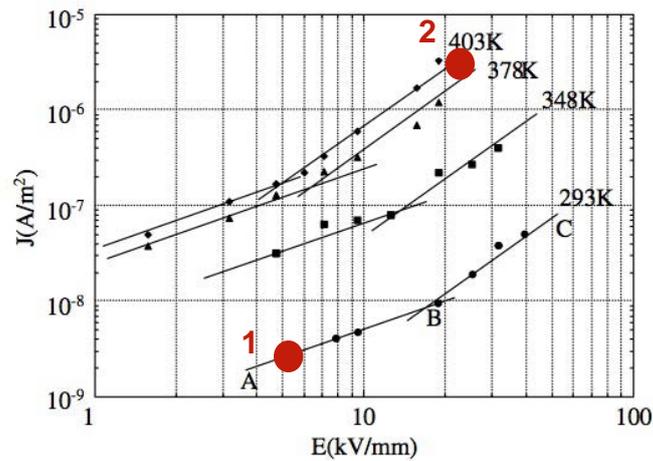


FIGURE III.1 : Courbes $J=f(E)$ pour des aluminés de 96% de pureté en fonction de la température [Talb⁰⁷]

Nous allons dans un premier temps, décliner les différents mécanismes de conduction électrique volumique et définir pourquoi seul celui lié à l'existence de charges d'espace est le plus probable. Nous montrerons dans un deuxième temps comment les mesures réalisées au [chapitre II](#) peuvent appuyer cette hypothèse. Quelques essais complémentaires viendront enrichir notre contribution.

III.2.2. Mécanismes de conduction électrique des isolants

Dans un premier temps, il est primordial de déterminer si le courant de conduction de nos aluminés est un courant de conduction « intrinsèque » ou « extrinsèque ». Le courant de conduction « intrinsèque » est gouverné par les propriétés « intrinsèques » de l'isolant telles que sa microstructure, ses défauts, ... qui vont déterminer le mode de déplacement des porteurs, leur piégeage, ... Le courant de conduction « extrinsèque » est quand à lui gouverné par le déplacement d'impuretés ou d'additifs de fabrication, initialement neutres mais dissociées et mus par le champ électrique de polarisation. Tout isolant non parfait, bascule du mode de conduction « extrinsèque » au mode de conduction « intrinsèque »; le seuil de basculement dépend du nombre d'impuretés-additifs dissociables et de la température d'essai. En effet à haute température la contribution des porteurs « intrinsèques » devient alors prépondérante. La détermination du seuil de basculement à un autre mécanisme s'effectue généralement en traçant la courbe $\log(J) = f(1000/T)$, comme l'indique la [figure III.2](#).

Log J (U.A.)

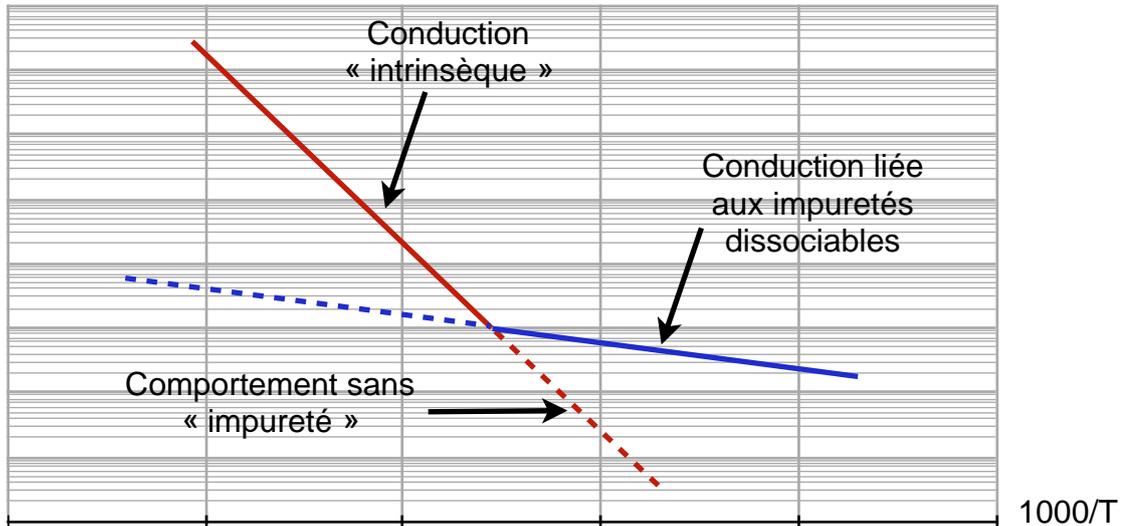


Figure III.2 : Seuil de basculement entre conduction « intrinsèque » et « extrinsèque » d'un isolant contenant des impuretés

Les résultats déjà publiés [Avro⁹⁸], [Tal⁰⁷] montrent que dans la gamme de température qui nous intéresse ($2,45 < 1000/T < 3,4$) l'alumine est gouvernée par un mécanisme de conduction intrinsèque donc uniquement lié aux propriétés de sa microstructure (figures III.3).

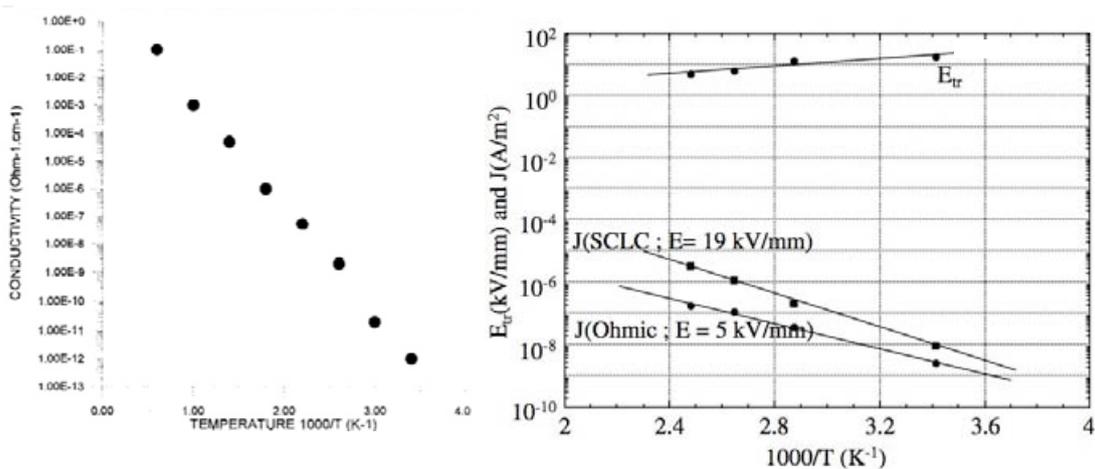


FIGURE III.3 : Variation de la conductivité électrique de l'alumine polycristalline en fonction de la température a) [Avro⁹⁸], b) Alumine 96% [Tal⁰⁷]

Il est important de noter que dans le cas d'une conduction intrinsèque, l'isolant n'est pas nécessairement dépourvu d'impuretés mais que celles-ci :

- Participent minoritairement à la conduction (figure III.4)
- Ne sont pas dissociables et ne participent pas directement à la conduction mais indirectement en jouant le rôle de pièges pour les porteurs majoritaires

Nous avons vérifié qu'avec nos alumines, issues d'un fournisseur différent, les résultats nous faisaient converger vers la même conclusion, comme l'indique la figure III.4.

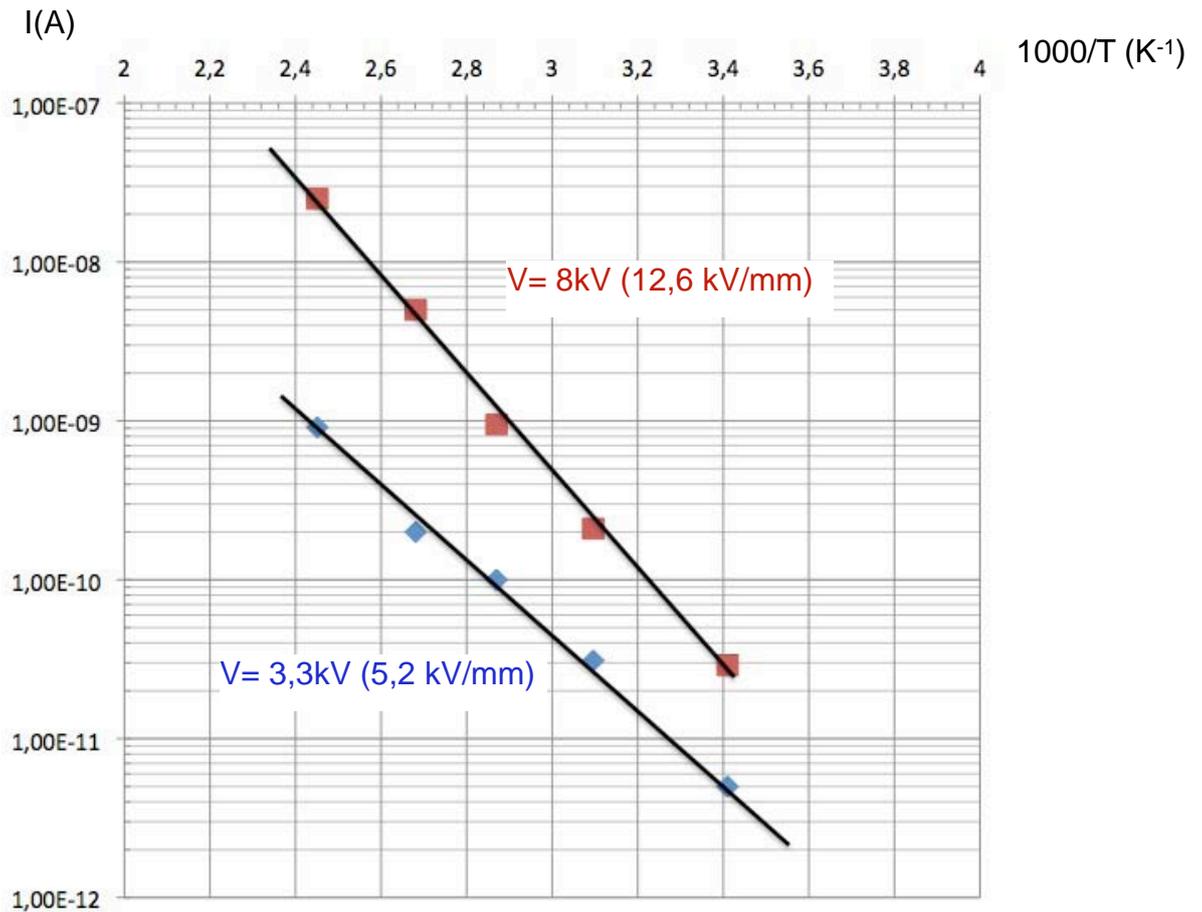


FIGURE III.4 : Evolution du courant de conduction des aluminés alpha 96% en fonction de la température (V=3,3 kV et V=8kV)

Nos essais de conduction se sont limité aux températures de fonctionnement des substrats utilisés dans les modules de puissance, à savoir des températures inférieures à 135°C. Cependant, si l'on estime la conductivité au delà de cette température, la caractéristique $\log\sigma=f(1/T)$ présente un «second» changement de pente, comme le montre les résultats de Ozkan et al [Ozka⁷⁰] (figure III.5).

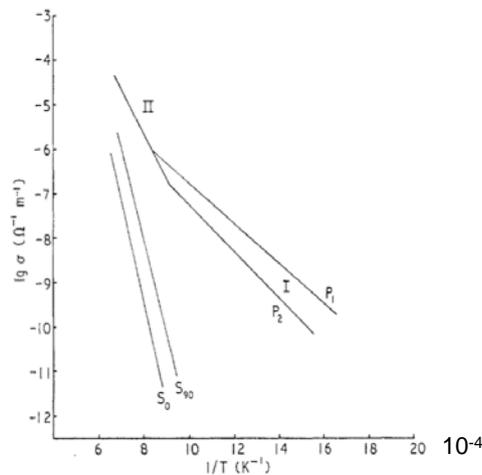


FIGURE III.5 : Conductivité de l'alumine mono (S₀, S₉₀) et polycristalline (P₁, P₂) à haute température (600-1573K) [Ozka⁷⁰]

Selon les études d'Ozkan, la conduction à basse température est principalement une conduction des porteurs dans les joints de grains (intergranulaire). Au delà d'une température seuil (estimé à environ 800°C sur la [figure III.5](#)), la conduction intragranulaire devient prépondérante. Le niveau de la conduction intergranulaire ainsi que le seuil de basculement sont directement liés à la densité de joints de grains. La courbe de la [figure III.4](#) doit être en conséquence modifiée pour prendre en compte le basculement entre la conduction intrinsèque intergranulaire et la conduction intragranulaire.

Les différents modèles d'évolution du courant de conduction en fonction de la température et du champ appliqué se classifient en deux catégories :

- Les mécanismes gouvernés par le volume
- Les mécanismes gouvernés par l'interface

Dans les mécanismes gouvernés par le volume, ce sont les caractéristiques liées à la microstructure de l'isolant qui vont gérer le flux de porteurs. Ces caractéristiques vont agir sur la mobilité des charges et la cinétique de piégeage et de dépiégeage. Certains défauts de structure vont par exemple être autant de pièges potentiels. A contrario, dans les mécanismes gouvernés par l'interface, ce sont les propriétés de l'interface électrodes-isolant telle que la hauteur de barrière d'émission qui vont imposer le courant de conduction.

III.2.2.1. Mécanismes contrôlés par l'interface

Dans ce type de mécanisme le courant de conduction sera limité par le fait que les électrons ne franchissent l'interface électrode-matériau diélectrique qu'après avoir vaincu la barrière de potentiel. Tel qu'indiqué dans la [figure III.6](#), un électron à trois possibilités pour pénétrer dans le volume de l'isolant :

- Passer au-dessus de la barrière de potentiel (1)
- Passer au travers de la barrière de potentiel (2)
- Passer au travers de la barrière de potentiel suite à un gain d'énergie (3)

La première possibilité est connue sous le nom d'effet Schottky, alors que les deux autres sont appelées effet Fowler-Nordheim.

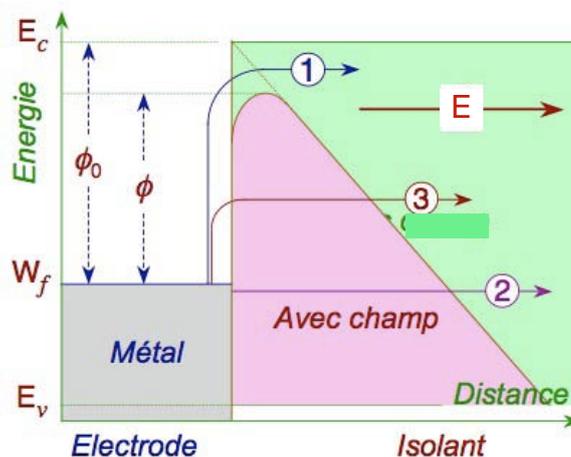


FIGURE III.6 : Mécanismes de passage de l'électron dans le volume

I.2.2.1.1. Effet Schottky

L'effet Schottky [Scho¹⁴], résulte du passage d'un électron par dessus la barrière, obéit à la loi suivante :

$$J = AT^2 \exp[-(\Phi_0 - \beta_s E^{1/2})/kT] \quad 5.$$

avec J: la densité de courant (A/cm²), A: la constante de Richardson-Schottky (120A/cm² pour l'alumine), T: la température en Kelvin, Φ_0 : Travail de sortie du métal (eV), E: champ électrique à l'interface (V/m), k: constante de Boltzman (8,617.10⁻⁵ eV.k⁻¹), β_s : constante de Schottky qui est donnée par la relation suivante (eV.m^{1/2}.V^{-1/2}):

$$\beta_s = (q^3/4\pi\epsilon) \quad 6.$$

où q est la charge élémentaire (1,602.10⁻¹⁹eV) et ϵ la permittivité (F/m)

La première vérification consiste à tracer les points de mesure expérimentaux dans un système d'axes $\log(J/T^2) = f(E^{1/2})$. Les points ainsi obtenus doivent naturellement être interpolés par des droites (figure III.7).

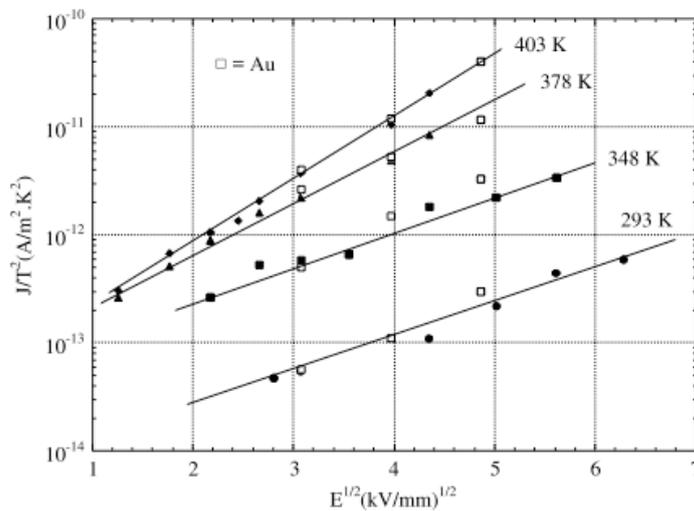


Figure III.7 : Tracé des valeurs de courants de conduction de l'alumine 96% dans un système d'axes Schottky [Talbo⁰⁷]

Malgré l'alignement des points expérimentaux dans ce système d'axes particulier, les pentes obtenues augmentent alors que les valeurs théoriques β_s/kT devraient au contraire diminuer [Talbo⁰⁷]. En outre, le courant de conduction semble indépendant de la nature du métal d'électrode. Des mesures complémentaires seront à ce sujet réalisées et analysées dans le paragraphe suivant. Concernant la valeur du terme β_s/kT , une étude [Tran⁰⁷], réalisée sur l'alumine polycristalline a également montré que la modélisation de son courant de conduction par un mécanisme de type Schottky ne permettait pas de retrouver des valeurs réalistes (tableau 28).

Schottky effect			
Temperature		$\frac{\beta_s}{kT}$	
°C	K	theoretical	From data
<i>Reference sample</i>			
24	297	$4.6357 \cdot 10^{-4}$	$15.8 \cdot 10^{-4}$
50	323	$4.2626 \cdot 10^{-4}$	$14.5 \cdot 10^{-4}$
80	353	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$12.2 \cdot 10^{-4}$
100	373	$3.69 \cdot 10^{-4}$	$11.9 \cdot 10^{-4}$
<i>Aged sample</i>			
24	297	$4.6357 \cdot 10^{-4}$	$12.6 \cdot 10^{-4}$
50	323	$4.2626 \cdot 10^{-4}$	$13.4 \cdot 10^{-4}$
80	353	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$9.16 \cdot 10^{-4}$
100	373	$3.69 \cdot 10^{-4}$	$7.12 \cdot 10^{-4}$

Tableau 28 : Comparaison β_s/kT théorique et expérimentale pour l'alumine [Tran⁰⁷]

Une variante de l'émission de Schottky a été proposée par Simmons [Simm⁶⁵] conduisant à une expression du courant de conduction du type :

$$J = BT^{3/2} E \exp[-(\Phi_0 - \beta_s E^{1/2})/kT] \tag{7.}$$

dans laquelle B est une constante liée à la mobilité des porteurs. Dans ce modèle, on considère que le tracé des valeurs expérimentales obtenues sur un système d'axes [Log (J/E.T^{3/2}) = f(E^{1/2})] donne également un quasi alignement des points dont les pentes ne suivent pas, là non plus, l'évolution suggérée par la relation 13 en fonction de la température (figure III.8). De surcroît, le calcul de la permittivité à 20°C conduit à une valeur excessive, c'est à dire 126.

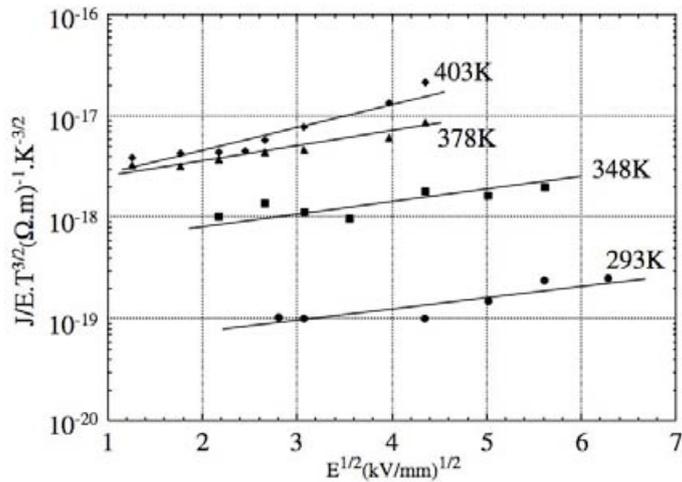


Figure III.8 : Tracé de courant de conduction de l'alumine dans un système d'axes Schottky modifié [Talb⁰⁷]

Toutes ces études préliminaires nous emmènent à écarter à priori le mécanisme de type Schottky comme étant celui qui gouverne le courant de conduction des alumines polycristallines.

III.2.2.1.2. Effet Fowler Nordheim (ou injection « tunnel »)

Dans ce mécanisme, l'électron parvient à traverser la barrière de potentiel avec ou sans gain d'énergie [Fowl²⁸]. Le gain d'énergie permet seulement d'avoir une hauteur de barrière de potentiel plus faible, mais dans les deux cas (avec et sans activation thermique), l'effet Fowler Nordheim est indépendant de la température et obéit à la loi suivante :

$$J = A.E \exp(-B/E) \quad 8.$$

Avec J: la densité de courant (A/m²), E: champ électrique (V/m), A et B qui sont des constantes données par les relations suivantes:

$$A = q^3/(8\pi h \Phi_0) \quad 9.$$

$$B = (8\pi(2m)^{1/2}\Phi_0^{3/2}) / (3hq) \quad 10.$$

Avec h: la constante de Plank (6,626.10⁻³⁴J.s) et m: la masse de l'électron (9,109.10⁻³¹kg)

Compte tenu de l'effet de la température sur le courant de conduction de nos échantillons (figure III.8) et des résultats déjà publiés [Agne⁰⁸] (figure III.9), le mécanisme de type Fowler Nordheim (avec ou sans activation thermique) peut être écarté définitivement de la liste des modèles potentiellement applicables. Notons toutefois que pour des couches très minces (c'est à dire quelques nm), l'effet Fowler Nordheim a été proposé pour décrire la conduction dans l'alumine [Spec⁰⁴] mais ne semble pas applicable à nos échantillons épais.

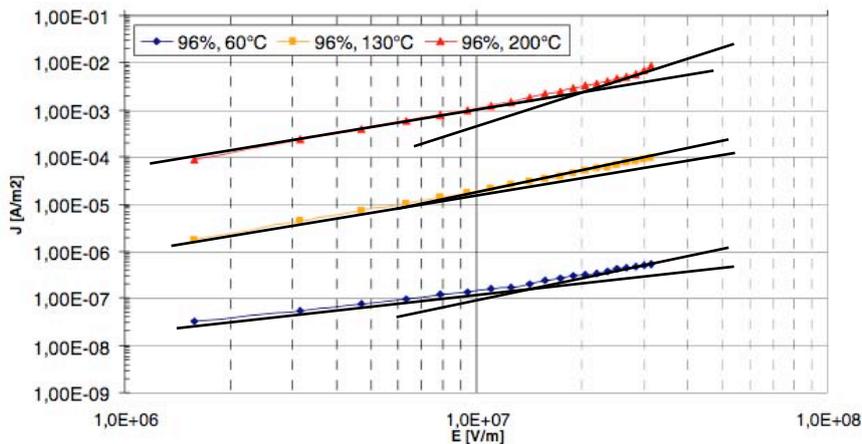


Figure III.9 : Courbes J=f(E) en fonction de la température pour l'alumine polycristalline à 96% [Agne⁰⁸]

III.2.2.2. Mécanismes contrôlés par le volume

III.2.2.2.1. Conduction de type Poole-Frenkel

Ce mécanisme est l'équivalent de l'effet Schottky mais appliqué au volume. La différence se situe dans le fait que la barrière de potentiel à franchir est celle d'un piège où à été capturé un électron et non celle de l'interface électrode-matériau. Si cet électron parvient à franchir cette barrière sous l'effet favorisant du champ électrique qui l'abaisse, il peut participer au courant de conduction qui va évoluer suivant la loi suivante [Fren³⁸] :

$$J = CE.\exp[-(\Phi_t - \beta_{PF}E^{1/2}) / kT]$$

ou C est une constante, E est le champ électrique (V/m), Φ_t la hauteur du piège (eV), k la constante de Boltzman, T: la température en Kelvin et β_{PF} la constante Poole-Frenkel ($\beta_{PF} = 2.\beta_s$).

Le tracé des valeurs expérimentales dans un système d'axe [$\log (J/E) = f(E^{1/2})$] pour l'alumine polycristalline à 96% de pureté fait apparaître des points qui peuvent être considérés comme alignés (figure III.10 et III.11.a). Cependant, comme dans le cas du mécanisme de type Schottky, les pentes de ces droites ne diminuent pas avec la température, comme le suggère le modèle . A 20°C la valeur de permittivité relative extraite de la pente donne une valeur non réaliste de $\epsilon_r = 837$ [Talbo7]. En outre le courant devrait décroître avec l'augmentation de la température (figure III.11.b), ce qui n'est absolument pas vérifié dans notre cas.

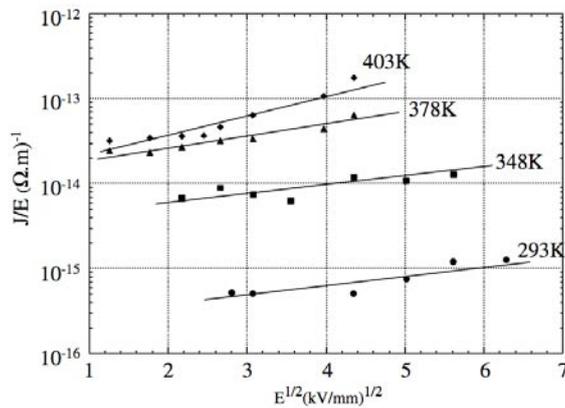


FIGURE III.10 : Evolution du courant de conduction de l'alumine 96% selon le mécanisme de «Poole Frenkel» [Talbo7]

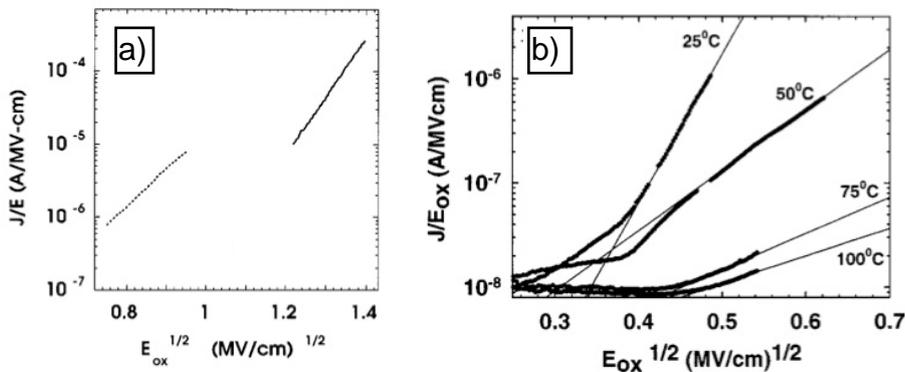


FIGURE III.11 : Effet Poole Frenkel observé sur des aluminés minces (capacités MIS) [Kolo00]
 a) $J/E = f(E^{1/2})$ à température ambiante
 b) $J/E = f(E^{1/2})$ en fonction de la température

Les estimations de l'abaissement de la barrière, en supposant un mécanisme de type Poole-Frenkel régissant la conduction de l'alumine polycristalline, ne donnent également pas de résultats satisfaisants (tableau 29). Le mécanisme de conduction volumique, de type Poole-Frenkel n'est en conséquence pas adapté à décrire le mécanisme de conduction de nos aluminés alpha de forte épaisseur contrairement aux résultats obtenus sur couches minces d'alumine [Kolo00].

Poole-Frenkel's model		
Field (KV/mm)	$\phi_0 - \Delta\phi$ theoretical (eV)	$\phi_0 - \Delta\phi$ from data (eV)
Reference sample		
1	2.08	0.34
2	1.9	0.28
5	1.55	0.35
Aged sample		
1	2.08	0.43
2	1.9	0.32
5	1.55	0.24

TABLEAU 29 : Comparaison entre l'abaissement de barrière mesuré et théorique ($\Phi - \Phi_0$) de l'alumine polycristalline [Tran⁰⁷]

III.2.2.2.2. Conduction limitée par charge d'espace (SCLC)

Ce mécanisme, appliqué au solide, à été proposé la première fois par Mott et Gurney [Mott⁴⁰], puis par Rose [Rose⁵⁵] pour un isolant possédant des niveaux de pièges distribués dans la bande interdite et enfin par Lampert [Lamp⁵⁶], dans le cas d'un seul niveau de piège. La mise en évidence d'un tel mécanisme à partir du régime transitoire du courant d'absorption à été proposée par Many et Rakavy [Many⁶²]. La notion de réduction «effective» de la profondeur des pièges à haut champ électrique (effet Frenkel) a été proposée par Murgatroy [Murg⁷⁰].

L'évolution de la densité de courant en fonction de la tension est donnée dans la figure III.12.

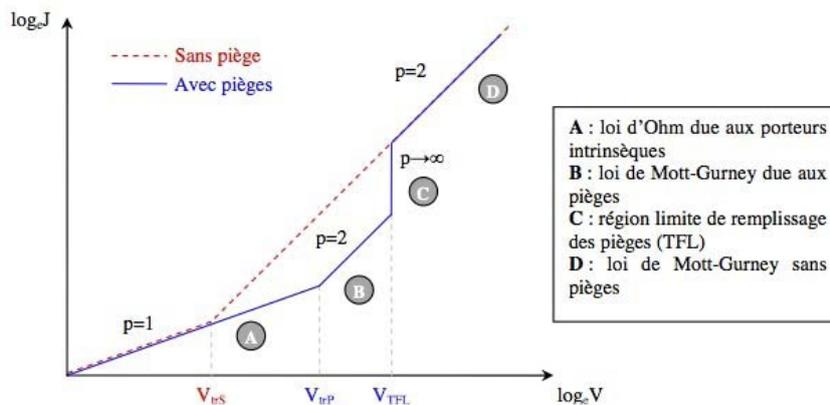


FIGURE III.12 : Caractéristiques courant-tension du courant limité par charge d'espace

Elle se décompose en quatre zones :

➤ La région A, où le champ électrique est faible. Par conséquent le courant va résulter des porteurs intrinsèques qui sont prépondérants face à l'injection de charges. Le courant va suivre la loi d'ohm :

$$J = n_0 q \mu E \tag{12}$$

Avec J: la densité de courant, n_0 : le nombre de porteurs intrinsèques, μ : la mobilité des porteurs et E: Le champ électrique.

➤ La région B où le champ électrique est assez élevé pour que l'injection des charges contribue à la conduction. Dans ce mécanisme, un porteur de charge se déplace suivant la loi suivante :

$$v = \mu E \quad 13.$$

Où v est la vitesse du porteur, μ la mobilité de la charge et E la valeur du champ local.

Si l'on considère que nous avons un seul type de porteur majoritaire et un système unidimensionnel, la densité de courant sera obtenue (suite à quelques simplifications) en résolvant le système d'équations composé de l'équation du courant local (équation 14), de l'équation de poisson (équation 15), l'équation de la continuité (équation 16) et de la relation liant le potentiel électrique au champ électrique (équation 17) :

$$J(x,t) = n(x,t).q.\mu.E(x,t) - D_n.\delta n(x,t) / \delta x \quad 14.$$

$$\delta E(x,t) / \delta x = q . n(x,t) / \epsilon_r \epsilon_0 \quad 15.$$

$$\delta J(x,t) / \delta x = q . \delta n(x,t) / \delta t \quad 16.$$

$$V = \int E(x,t)dt \quad 17.$$

On en déduit que le courant limité par charge d'espace peut être modélisé par la loi de Mott-Gurney :

$$J = 9/8\epsilon_0\epsilon_r\mu V^2/d^3 \quad 18.$$

Avec μ la mobilité des porteurs, V la tension appliquée à l'échantillon et d l'épaisseur de l'échantillon

Dans la zone B, il est nécessaire de tenir compte des pièges. Pour cela, on introduit la mobilité effective des charges qui va être donnée par le coefficient θ qui représente la fraction des porteurs libres injectés (n) par rapport aux porteurs piégés (n_t) :

$$\theta = n/n_t = N/N_t \exp(-\Phi_t/kT) \quad 19.$$

Avec N_c la densité effective d'état dans la bande de conduction, N_t la concentration de pièges ayant une énergie Φ_t . Le taux d'occupation des pièges résulte de l'équilibre entre le piégeage des charges et leur ré-émission thermique dans la bande de conduction.

Finalement, dans la zone B la densité de courant d'un isolant d'épaisseur d est régie par la loi suivante :

$$J = 9/8\epsilon_0\epsilon_r\theta\mu V^2/d^3 \quad 20.$$

La tension de transition entre le zone A et B est donnée par la relation suivante :

$$V_{trp} = (8/9)qn_0d^2/(\epsilon_0\epsilon_r\theta) \quad 21.$$

➤ La région C représente le seuil de remplissage des pièges. Ce seuil qui est représenté par V_{TFL} (TFL: Trap Filled Limit) est donné par la relation suivante :

$$V_{TFL} = qN_t d^2 / (\epsilon_0 \epsilon_r) \quad 22.$$

Il n'est pas toujours possible d'atteindre la région C lors de mesure de conduction car de nombreux isolants possèdent une tension de rupture se situant entre V_{TRP} et V_{TFL} .

➤ Dans la région D tous les pièges sont remplis, on se retrouve donc dans le cas d'un isolant sans piège. Par conséquent on suit la loi de Mott-Gurney sans piège qui est donnée par l'équation 18 :

$$J = 9/8 \epsilon_0 \epsilon_r \mu V^2 / d^3 \quad 23.$$

La tension de transition V_{trs} est donnée par :

$$V_{trs} = (8/9) q n_0 d^2 / (\epsilon_0 \epsilon_r) \quad 24.$$

Les études préliminaires menées au Laplace ont permis de mettre en évidence deux zones distinctes de conduction pour l'alumine alpha (figure III.1). Les pentes observées dans ces deux zones sont respectivement de 1 et 2.

Le modèle décrit précédemment s'applique principalement à des isolants possédant une distribution de pièges « discrète ». Pour l'alumine, cette propriété a été vérifiée [Krog⁸⁴] et le niveau de pièges a été estimé comme étant inférieur à 0,23 eV [Talb⁰⁷]. Notons que les relations de courant limité par charge d'espace s'appliquent plutôt pour des niveaux de pièges faibles [Rakh⁹¹], ce qui est en parfait accord avec le niveau déduit des mesures expérimentales réalisées sur l'alumine polycristalline.

Le modèle de conduction limité par charge d'espace semble être le modèle le plus adapté à la modélisation de la conduction électrique des alumines alpha.

III.2.3. Apport des expériences réalisées dans notre étude et expériences complémentaires

De manière à consolider les hypothèses émises quant au mécanisme le plus adapté à modéliser la conduction électrique de l'alumine alpha, nous allons dans un premier temps tenter de tirer des informations des mesures présentées dans le [chapitre II](#). Des mesures complémentaires viendront également étayer ces hypothèses.

III.2.3.1. Apport des mesures réalisées après traitement laser

De manière à vérifier que le courant de conduction de nos échantillons présente un comportement de type courant limité par charge d'espace, nous avons tracé les caractéristiques complètes à 20°C, 100°C et 135°C. Ces courbes ont été tracées respectivement sur un échantillon vierge et un échantillon traité par laser CO₂ avec la fluence la plus élevée. En effet, les substrats traités par laser CO₂ présentent les modifications de la surface les plus importantes ([paragraphe 3.2.2 du chapitre II](#))

- Zone ablatée
- Présence d'une couche d'alumine γ sur les premières dizaines de nanomètres.
- Gradient de texture en surface

Les courbes correspondantes ont été reportées dans la **figure III.13**.

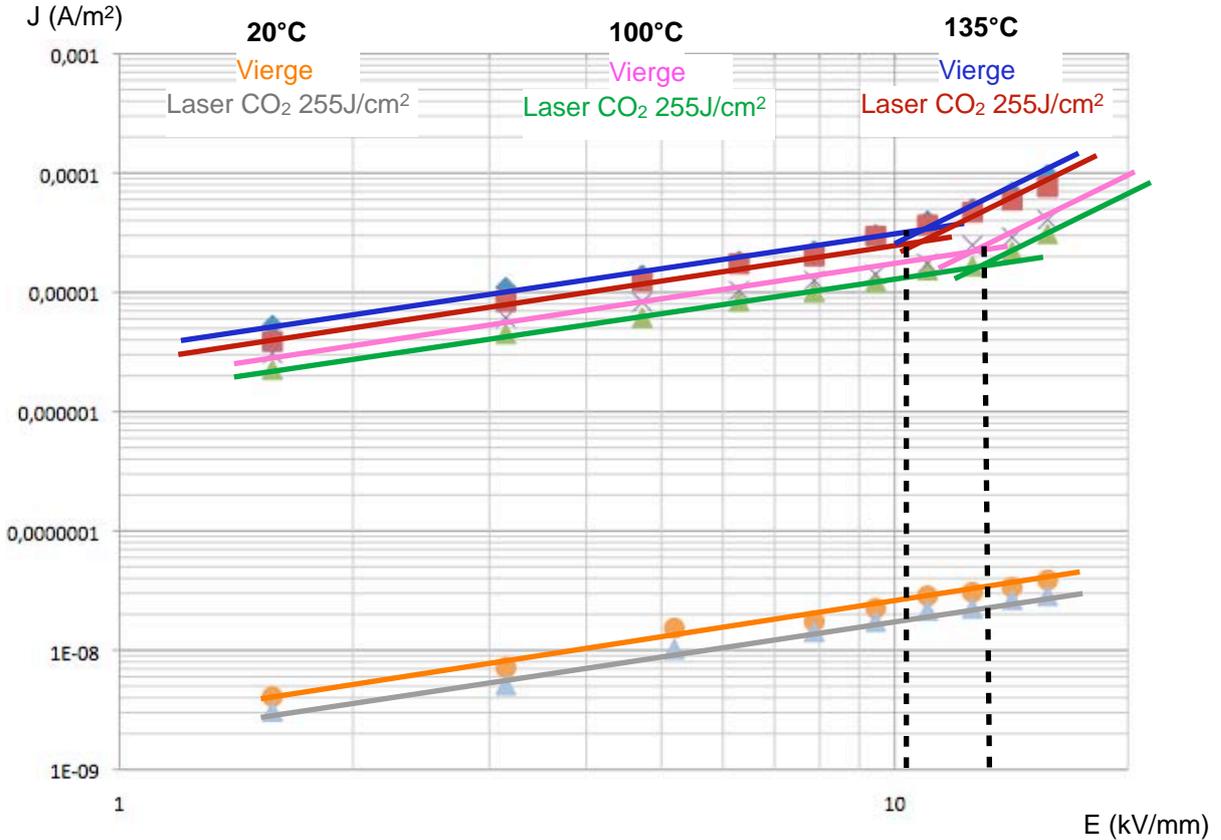


Figure III.13 : Caractéristique $J(E)$ des alumines alpha vierge et traitée laser CO₂ (255J/cm²) ($T=135^\circ C$) Cathode sur face traitée

Ces résultats nous confirment que nos échantillons présentent une conduction décomposable en deux zones distinctes dans un système d'axes [$\log(J)=f(\log E)$]. Le comportement observé est donc le même que sur les alumines alpha (96%) provenant d'autres fabricants et testés dans des études préliminaires à la nôtre. En comparaison avec les travaux réalisés sur des alumines alpha (96%) d'une autre origine [Tal⁰⁷], les valeurs de courant de conduction ainsi que les champs électriques de transitions entre les deux régimes de conduction sont plus élevés (tableau 30).

	20°C	100°C	135°C
Champ de transition (kV/mm)	>15	14	10,1

TABEAU 30 : Valeurs de champs électriques de transitions entre les deux régimes de conduction

Néanmoins, le comportement du courant de conduction en fonction du champ électrique appliqué et de la température obéit aux mêmes lois de variation. En outre, compte-tenu des changements structuraux induits par le traitement laser le plus intrusif, l'état de l'interface entre l'électrode d'application de la tension et le volume non modifié par le traitement laser ne modifie pas la conductivité électrique. L'hypothèse d'un modèle de conduction géré par l'interface (Schottky) est à nouveau écarté par ces résultats. En effet la hauteur de barrière ainsi que le champ d'interface, champ à prendre réellement en

compte dans l'équation 5 sont probablement modifiés par les traitements lasers énergétiques. Leurs évolutions ne modifient cependant pas la valeur du courant de conduction résultant.

De manière à définitivement écarter un mécanisme Schottky comme mécanisme pouvant potentiellement être à l'origine de la conduction dans nos alumines alpha polycristallines, nous avons réalisé des mesures avec différents types de métaux d'électrodes. A titre indicatif, les travaux de sortie de ces métaux ont été reportés dans le tableau 31.

Métal	Cuivre oxydé	Aluminium oxydé	Argent	Aluminium	Cuivre	Or
Travail de sortie (eV)	2,8	3,58	4,26	4,28	4,65	5,1
Courant (pA) à 3,3kV 20°C	6	5,7	5	5,1	5,2	4,7
Courant (nA) à 8kV 135°C	32	29	25	35	27	32

Tableau 31 : Courant de conduction obtenue avec des métaux possèdent différents travaux de sortie

Les résultats obtenus indiquent clairement l'absence d'effet dû à la nature des métaux sur le courant de conduction. Des essais sur des électrodes en cuivre (figure III.14) et aluminium oxydés (sous air) ont également été réalisés. En ce qui concerne l'aluminium, son oxydation à des températures supérieures à 27°C amène une réduction du travail de sortie pouvant atteindre $\Delta\Phi = 0,7$ eV [Agar⁷⁴], [Yu⁷⁶], [Benn⁷⁷]. Plusieurs travaux ont montré que le travail de sortie de l'oxyde de cuivre est inférieur à 2,8 eV [Hsie⁰³],[Zhu⁰⁵].

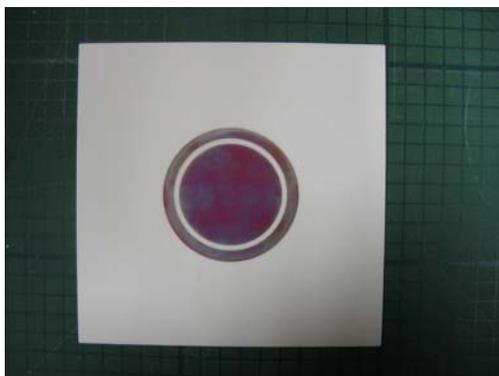


Figure III.14 : Photo des électrodes en cuivre oxydé

Les valeurs des courants mesurés confirment l'absence d'effet de la nature du métal d'électrode. Pour estimer la valeur des courants qui circuleraient dans nos alumines si le mécanisme de type Schottky était prédominant, une simulation numérique a été réalisée.

Pour chaque simulation, nous avons considéré Φ_0 comme le paramètre variable du métal. Cependant, pour faire correspondre les valeurs de densité théoriques et expérimentales d'un matériau étalon (qui est en l'occurrence l'or), nous avons dû introduire un coefficient correctif γ dans la loi de Schottky de façon à adapter la constante de Richardson.

$$J = \gamma AT^2 \exp[-(\Phi_0 - \beta_s E^{1/2})/kT]$$

Une fois ce coefficient identifié, nous avons tracé les courbes théoriques d'évolution des courants de conduction en fonction du champ électrique (figure III.15). Les résultats obtenus nous montrent bien que si le courant de conduction était contrôlé par l'effet Schottky l'écart obtenu entre l'argent et l'or ($\Delta\Phi/\Phi$ le plus élevé) serait supérieur à une décade. Cette simulation ne reflète donc pas la réalité des mesures réalisées et nous conforte dans l'idée que le mécanisme qui régit la conduction électrique de nos alumines alpha est bien dominé par les propriétés du volume et non celles de l'interface.

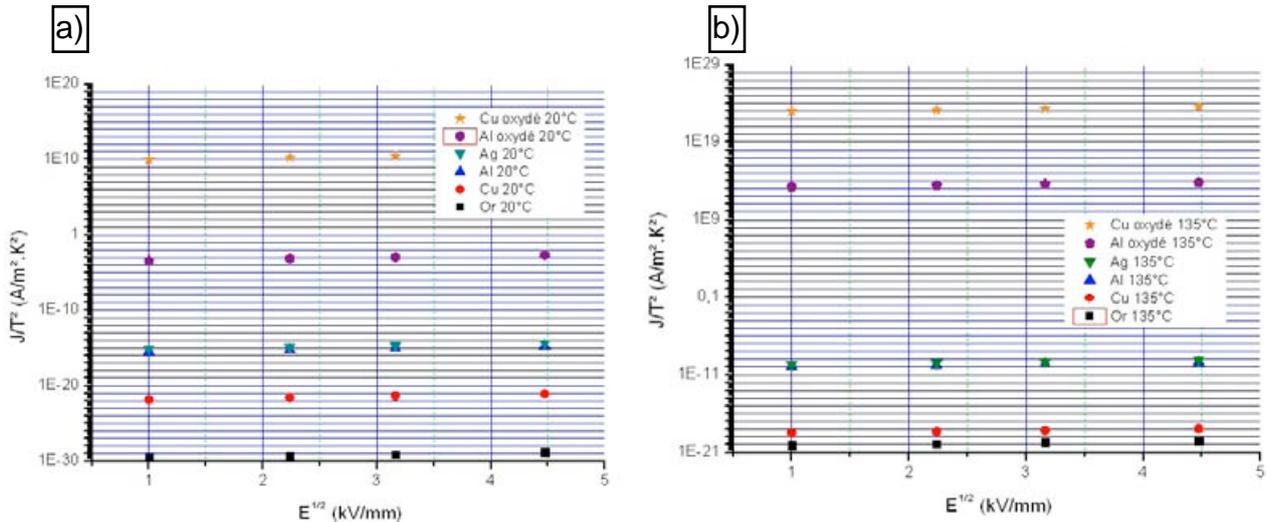


FIGURE III.15 : Simulation de l'impact de la nature du métal des électrodes dans l'hypothèse d'un mécanisme de type Schottky.

- a) T = 20°C
- b) T = 135°C

L'ultime vérification réalisée pour écarter définitivement l'effet Schottky a consisté à inverser la polarité de l'électrode appliquée sur l'échantillon traité par laser CO₂ et dont les caractéristiques J(E) ont été données dans la figure III.13. En effet ces caractéristiques, tracées en appliquant la cathode sur la zone traitée par laser, n'ont pas indiqué de différence notable par rapport aux caractéristiques des alumines vierges. Il est cependant nécessaire de vérifier cette absence d'effet en considérant, ce qui est toutefois fort improbable, que l'anode puisse être l'électrode injectante. En effet la contribution majoritaire du déplacement des électrons dans la conduction de l'alumine a été montrée par Novikov et al. [Novi⁰⁹]. Les résultats, reportés dans le tableau 32, confirment cet absence d'effet.

	Zone traitée laser CO ₂ 255J/cm ²		
	Vierge	Cathode	Anode
3,3kV 20°C (pA)	5	7,2	5,5
8kV 135°C (nA)	25	23	29

TABEAU 32 : Effet de l'inversion de la polarité appliquée sur la face traitée par laser

III.2.3.2. Apport des mesures réalisées après traitement thermique

Les mesures réalisées sur les substrats ayant subi un traitement thermique peuvent apporter des informations sur le mécanisme de conduction de l'alumine alpha. En effet, si le mécanisme Schottky peut être définitivement écarté, les modifications microstructurales du volume induites par les traitements thermiques devraient modifier la valeur du courant de conduction. Ceci est vérifié par les résultats reportés dans la [figure II.57](#). Ces mesures indiquent en effet qu'à partir d'un traitement compris entre 1100 et 1400°C le courant de conduction diminue dans les deux régimes (faible champ et fort champ électrique). Cette réduction peut être corrélée avec la taille des grains ([figure III.16](#)).

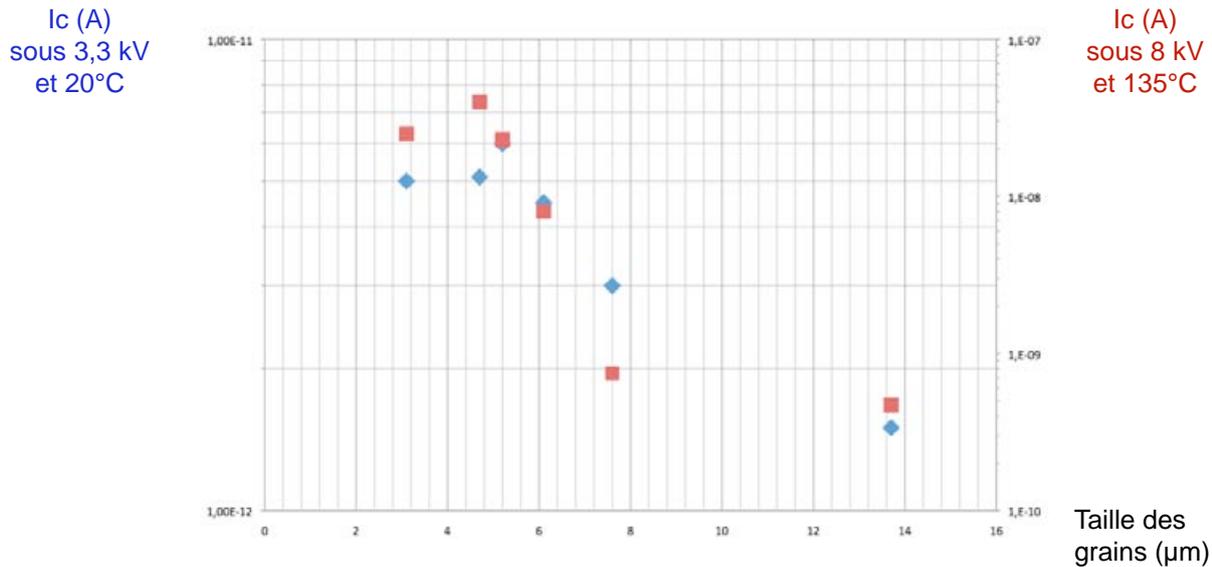


FIGURE III.16 : Evolution du courant de conduction en fonction de la taille des grains de l'alumine alpha (96%)

Les traitements thermiques imposés à nos substrats engendrent les effets suivants :

- Une diminution de la densité des joints de grains (par augmentation de la taille moyenne des grains),
- Une diminution de la densité des dislocations et lacunes d'oxygène dans les grains [[Mich⁹³](#)], [[Vall⁹⁴](#)], [[Biga⁹⁶](#)], [[Sait⁹⁸](#)],[[Lieb⁹⁹](#)].

Les joints de grains, considérés comme des défauts continus, contrairement à des défauts localisés qui constituent des pièges, canalisent les électrons et favorisent la conduction électrique [[Lieb⁹⁸](#)]. La diminution de la densité de joints de grains contribue donc à la diminution de la conductivité. Cette analyse est en bon accord avec les résultats de mesure de conductivité électrique sur deux alumines polycristallines possédant des tailles de grains différentes ([[Ozka⁷⁰](#)], [figure III.16](#)). En ce qui concerne la physique de déplacement des dislocations, il s'agit d'un phénomène relativement complexe [[Veys⁷⁸](#)], [[Mart⁰⁰](#)]. Néanmoins, au delà d'une température supérieure à 0,5 Tf (c'est à dire 1050°C pour nos alumines), on peut considérer que les dislocations peuvent se déplacer en dehors de leur plan de glissement; c'est le phénomène de montée des dislocations. Cette montée s'effectue grâce à la diffusion des lacunes ou d'atomes d'interstitiels dans le matériau vers le cœur des dislocations. Les impuretés peuvent également se mouvoir par diffusion vers le cœur des dislocations qui, en se déplaçant, vont les entraîner [[Gall⁹²](#)]. Les

joints de grains peuvent alors se comporter en obstacles au déplacement de ces dislocations augmentant ainsi le nombre d'impuretés susceptibles de piéger les porteurs et ainsi réduire la conduction électrique résultante. Après traitement thermique, les impuretés de type SiO_2 , CaO et MgO , déjà identifiées comme pièges à électrons [Lieb⁹⁹], vont se trouver concentrées dans les joints de grains de plus faible densité. Ces deux effets peuvent expliquer la diminution de la conductivité de nos alumines. Ils sont observables pour une température comprise entre 1100°C et 1400°C (figure II.57), ce qui correspond au début des changements structuraux de l'alumine (grossissement des grains, montée des dislocations, ...). Pour une température donnée, le temps de recuit est également un paramètre influant sur le niveau du courant de conduction. Ceci peut être expliqué par le fait que la croissance des grains, la montée des dislocations, ... qui sont des mécanismes lents, continuent à progresser et modifient par conséquent la réorganisation de l'alumine.

Un point supplémentaire qui doit être souligné est celui de la densité d'électrons libres dans les alumines. Il est en effet possible d'imaginer que pendant la phase de réorganisation de la structure des substrats durant les traitements thermiques, des électrons libres soient piégés, réduisant ainsi leur densité initiale, ce qui va également réduire la conduction.

III.2.4. Conclusion

L'analyse des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre II, nous a permis de confirmer que le mécanisme régissant la conduction de substrats d'alumine alpha était bien lié à leur microstructure. Tous les traitements agissant sur la morphologie de la surface de l'alumine n'engendrent pas de modification de la valeur du courant de conduction, ce qui exclue tout mécanisme lié à l'injection des porteurs. En revanche les traitements modifiant la structure volumique (taille des grains, densité des joints de grains, concentration des impuretés, ...) influencent directement la valeur de ce courant; le modèle de courant limité par charge d'espace est celui qui a donné les résultats les plus probants.

III.3 Rigidité diélectrique de l'alumine

III.3.1. Introduction

La rigidité diélectrique d'un isolant est le premier facteur de dimensionnement. Sa détermination est donc indispensable et c'est la raison pour laquelle les essais réalisés au chapitre II ont été menés de manière à la quantifier en fonction des différents traitements industriels imposés aux substrats. L'objectif de ce paragraphe est d'exploiter les conclusions de ces mesures de manière à apporter notre contribution à la compréhension du mécanisme de rupture diélectrique de l'alumine polycristalline. Après un rappel des différents mécanismes physiques pouvant amener un isolant à la rupture, nous nous focaliserons sur celui qui semble être le plus approprié, à savoir la rupture d'origine électromécanique. Des expériences complémentaires seront également menés de manière à valider ce modèle. Nous tenterons ensuite de déterminer si l'événement initiateur de la rupture est localisé, comme le suggèrent les études antérieures, à la surface de l'alumine où dans le volume.

III.3.2. Théories de claquage diélectrique dans les solides

Les différentes théories développées pour la modélisation de la rupture diélectrique ont été répertoriées dans le tableau ci-dessous [leda⁸⁰].

A) Claquage électronique		
Claquage intrinsèque	Approximation d'un seul électron	Critère de haute énergie
		Critère de basse énergie
	Théorie du champ critique	Monocristal
		Matériau amorphe
Claquage par avalanche électronique	Modèle d'avalanche simple	
	Modèle d'avalanche multiple	
Claquage par émission de champ		
Claquage lié au volume libre		
B) Claquage thermique		
Claquage thermique général		
Claquage en régime permanent (C _v négligé)	Cas particulier du claquage thermique général	
Claquage en régime impulsionnel (K _v négligé)		
C) Claquage mécanique		
Claquage électromécanique		

TABLEAU 33 : Théories de rupture diélectrique

A) **Claquage d'origine électronique** : Il s'agit d'un déséquilibre dans le mécanisme de transfert de l'énergie fournie par la source aux électrons de conduction et la structure de l'isolant (chocs inélastiques). Les différents modèles se distinguent par leur mécanisme de transfert d'énergie et par la distribution d'énergie des électrons. Les instabilités liées à ce déséquilibre qui se développent très rapidement ont un effet thermique mais nullement lié à un quelconque effet joule induit par la naissance d'un courant de préclaquage.

Dans le claquage intrinsèque [Von³⁵], [Fröh³⁷], [O'Dwa⁶⁴] au delà d'un champ critique les électrons acquièrent une énergie suffisante pour atteindre le seuil d'ionisation. Le critère de déséquilibre est soit lié à l'énergie de l'électron, soit à sa température.

Dans le claquage par avalanche électronique [Zene³⁴], [Fren³⁹], [Fröl⁴⁰], [Seit⁴⁹], [Strat⁶¹], [O'Dwa⁶⁴], [Forl⁶¹], l'avalanche est produite soit par impacts ionisants, soit par émission de champ (effet tunnel).

Dans le claquage lié au volume libre [Artb⁶⁵], les électrons acquièrent suffisamment d'énergie lors de leur passage dans le «volume libre» de l'isolant pour détruire la structure.

B) **Claquage d'origine thermique** : Il est causé par l'augmentation de la température de la structure de l'isolant (due à la conduction électrique) jusqu'à la fusion de celui-ci [Wagn²²], [Fock²⁷], [Moo³¹], [Whit⁵¹]. L'énergie apportée par le champ électrique σE^2 et les propriétés thermiques de l'isolant (C_v, K) vont déterminer l'évolution de la température dans l'isolant.

	$\delta E/\delta d$	$\delta E/\delta T$	$\delta E/\delta \alpha$ $\alpha = \delta V/\delta t$	$\delta E/\delta \sigma$ $\sigma =$ conductivité	$\delta E/\delta Y$ $Y =$ module de Young	
Electronique	Intrinsèque (1e ⁻)	0	> 0	0		
	Intrinsèque (champ critique)	0	> 0 cristal	0		
			< 0 amorphe			
	Avalanche	< 0	> 0			
Emission de champs	0	0				
Thermique	Volume libre	< 0	< 0			
	Thermique	< 0 général	< 0	< 0 Si $\delta \sigma/\delta T > 0$		
		0 impulsionnel				
Mécanique	Electromécanique	< 0	< 0 Si $\delta \gamma/\delta T < 0$		> 0	
	Alumine polycristalline	< 0 [Male ¹⁰] < 0 [Mors ⁷⁰] < 0 [Yosh ⁸¹]	< 0 [Mos ⁹⁶] $\delta \gamma/\delta T < 0$ [Wach ⁵⁹], [Morr ⁸⁷]	> 0 [Male ⁰⁵]	> 0 [Notre étude] (avec $\delta \sigma/\delta T > 0$)	> 0 [McMee ⁸⁷]

TABLEAU 34 : Sens de variation du champ de claquage en fonction de d, T, α , σ et Y

C) **Claquage d'origine électromécanique** : L'action du champ électrique va générer des forces mécaniques sur la structure de l'isolant jusqu'à la rupture mécanique de celui-ci. Ces forces macroscopique sont localisées [Star⁵⁵], [Bloc⁶⁸],[Foth⁹¹].

La rupture mécanique est dite «électromécanique» puisqu'elle traite d'une rupture mécanique induite par l'effet du champ électrique sur la structure de l'isolant. Cet effet est macroscopique et s'applique sur tout le volume de l'isolant (pression électrostatique) [star⁵⁵], [Bloc⁶⁸]. Dans certains cas, en particulier à haute température, le matériau ne sera plus en mesure de supporter la pression imposée par le champ électrique. L'effet du champ électrique peut également agir localement, notamment en propageant des fissures déjà existantes dans le matériau. Cette propagation peut être lente (phénomène de vieillissement [Zell⁸⁴] ou rapide (test de rigidité diélectrique [Foth⁹¹]).

III.3.2.1. Rupture électronique

A partir des évolutions expérimentales reportées dans le **tableau 34**, il est envisageable d'écarter certaines théories de rupture. Les modèles de rupture électroniques pour lesquels l'épaisseur de l'isolant n'affecte pas le champ de rupture peuvent être écartés. La rigidité diélectrique en 50 Hz de l'alumine polycristalline obéit en effet à une loi de type $E=Ae^{-Bd}$ (**figure III.17**) [Male¹⁰].

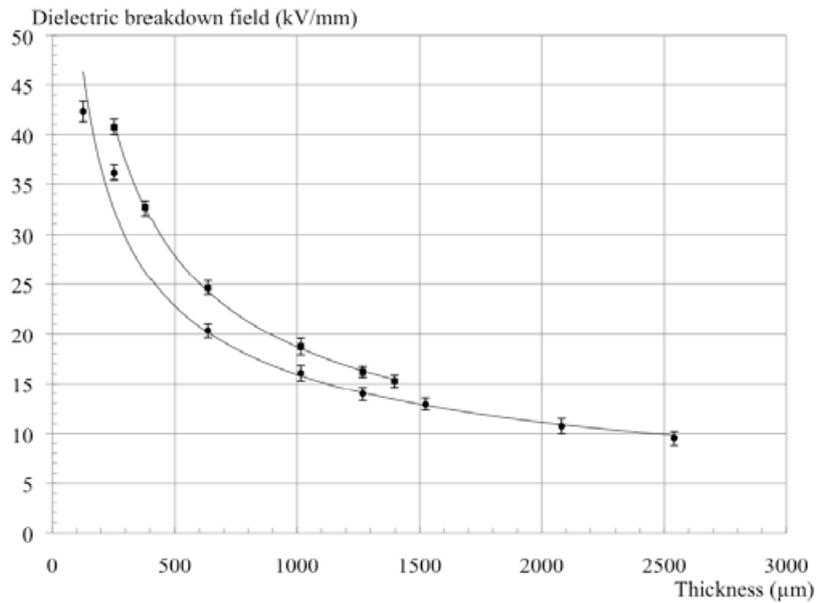


FIGURE III.17 : Evolution de la rigidité diélectrique de l'alumine polycristalline en fonction de l'épaisseur et de la pureté (T=20°C, 50Hz, 96% et 99,5% (valeurs les plus élevées) [Male¹⁰])

Les paramètres A et B sont dépendants de la pureté de l'alumine. Les modèles de rupture électronique intrinsèque et par émission de champ ne sont pas en conséquence adaptés à l'alumine. S'agissant de la rupture par avalanche électronique, le sens de variation de la rigidité diélectrique avec la température est opposé à celui de l'alumine, ce qui permet également d'écarter également ce modèle.

Le modèle de rupture lié à l'existence de «volume libre» dans l'isolant a été initialement développé pour décrire le phénomène de rupture des polymères au voisinage de la transition vitreuse. En effet, à partir de cette température la mobilité des chaînes est telle que les dimensions des volumes libres vont croître et ainsi permettre aux électrons qui les parcourent d'acquies suffisamment d'énergie pour endommager la structure de l'isolant jusqu'à la rupture. Compte tenu de la présence de porosités dans l'alumine il est donc légitime de s'interroger sur l'applicabilité de ce modèle. De nombreux auteurs ont étudié l'effet des porosités sur la valeur de la rigidité diélectrique des céramiques. L'hypothèse d'un champ électrique aux bornes des porosités plus élevé que le champ moyen a été suggéré pour justifier que ces porosités pouvaient être à l'origine de la rupture de l'isolant [Gers⁵⁹]. Dans certains cas la mesure de la rigidité diélectrique d'une céramique peut être proposée pour l'estimation du taux de porosité [Duna⁷⁴]. Cependant, les travaux de J. Liebault [Lieb⁹⁹] ont démontré que pour les aluminés polycristallines le taux de porosité, s'il est inférieur à 5%, n'avait que très peu d'influence sur la rigidité diélectrique. Les aluminés qui ont été utilisées dans notre étude ont une porosité inférieure à 4%, ce qui nous amène à écarter le modèle lié au volume libre. De surcroît, dans la mesure où les porosités influencent directement les propriétés mécaniques de l'alumine (figure III.18), une relation entre le taux de porosités et la rigidité diélectrique pourraient être tout autant attribuée à une rupture d'origine mécanique.

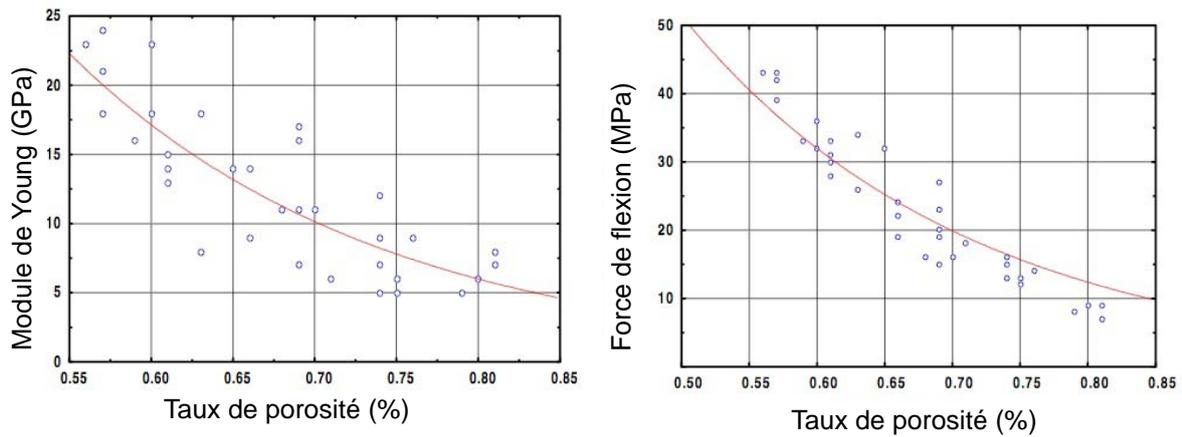


FIGURE III.18 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alumine en fonction du taux de porosité [Magd¹⁰]

III.3.2.2. Rupture d'origine thermique

Dans l'hypothèse d'une rupture d'origine thermique, la valeur de la température de l'isolant est le résultat de la compétition entre l'élévation de température et la dissipation de celle-ci. Ces deux effets sont respectivement dépendent de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique de l'isolant. L'équation générale est donnée par :

$$C_v \delta T / \delta t - \text{div} (K \text{grad} T) = \text{Energie apportée par le champ électrique}$$

L'énergie apportée par le champ électrique est originaire :

- De la conduction électrique exclusivement dans le cas d'un essai sous tension continue
- Des pertes diélectriques (essais en continu et sous 50 Hz).

Compte tenu des faibles valeurs de pertes diélectriques de nos alumines, il semble peu probable que celles-ci puissent élever la température de plus de 2000°C lors de nos tests de rigidité à 20°C et 135°C. En revanche, à haute température (c'est à dire supérieur à 900°C), l'hypothèse d'une rupture diélectrique d'origine thermique sous tension continue a été avancée [Miya⁵¹], [Yosh⁸¹]. En effet à ces températures élevées, l'apport d'énergie dû à la conductivité électrique est important et la conductivité thermique de l'alumine chute à des valeurs inférieures à 4W/mK au delà de 1000°C [Shak⁸²]. Sous haute température l'hypothèse d'une rupture d'origine thermique est donc tout à fait réaliste. Cependant, lors de nos essais sous tension continue réalisés à des températures beaucoup plus faibles, le niveau d'énergie apporté par la conductivité électrique ne permet pas d'envisager une élévation de température critique.

III.3.2.3. Rupture d'origine mécanique

L'hypothèse d'une rupture mécanique induite par la pression électrostatique imposée par le champ électrique n'est pas envisageable. En effet, si l'on considère la courbe contrainte-déformation de l'alumine, il est possible de déterminer le champ de rupture qui correspondrait à une rupture par compression.

A l'équilibre la force électrostatique est compensée par la force élastique :

$$1/2\varepsilon_0\varepsilon_r(V/d)^2 = P_{\text{élastique}} \quad 26.$$

La contrainte mécanique est donnée par la loi de Hooke :

$$P_{\text{élastique}} = Y \int_{d=d_0}^{D=d} \delta d/d = Y \ln(d_0/d) \quad 27.$$

Avec Y le module de Young du matériau

La rupture intervient lorsqu'il n'y a plus d'équilibre entre les deux pressions, autrement dit lorsque les deux dérivées par rapport à d sont égales :

$$\varepsilon_0\varepsilon_r V^2/d^3 = Y/d \quad 28.$$

On peut ainsi déterminer l'épaisseur critique d_c :

$$d_c = d_0 e^{-0,5} \approx 0,606 d_0 \quad 29.$$

Cette valeur ne peut pas être prise en considération car d'une part l'épaisseur critique n'est pas réaliste et d'autre part le champ de rupture correspondant est très élevé :

$$E_{c\text{-théorique}} = 0,606 \sqrt{(Y/\varepsilon_0\varepsilon_r)} \approx 1200 \text{ kV/mm} \quad 30.$$

Avec $\gamma=331 \text{ GPa}$ à $T=20^\circ\text{C}$

La rupture mécanique induite par l'application de la pression électrostatique n'est donc pas envisageable. Néanmoins de fortes corrélations existent entre les propriétés de tenue mécanique et de tenue diélectrique des céramiques, notamment pour l'alumine (figure III.19) [McMee⁸⁷]. C'est la raison pour laquelle les recherches se sont orientées vers les travaux initiés par Griffith [Grif²¹]. Les études menées par Griffith ont été amorcées à partir de la constatation que l'énergie nécessaire pour rompre un matériau fragile est 100 fois plus faible que celle nécessaire à rompre ses liaisons atomiques. Cette contradiction a été interprétée par Griffith par l'existence de défauts microscopiques préexistant dans le matériau. Les matériaux céramiques, considérés comme des matériaux fragiles, ont à ce titre été largement étudiées sur la base des travaux de Griffith. Les défauts initiateurs considérés sont les fissures qui peuvent prendre naissance pendant le frittage ou lors des étapes technologiques décrites dans le chapitre II. A ce titre le critère de Griffith a été employé pour modéliser la rupture diélectrique initiée par un défaut conducteur (figure III.20) [Zell⁸⁴], [Garb⁸⁸], [McMee⁸⁷], [Suo⁹³], [Foth⁹¹], [Cara⁹⁵].

Comme le montre la figure III.20, un défaut dit «conducteur» intensifie le champ électrique parallèle au défaut (fissure), à la différence d'un défaut «isolant». En conséquence, sous l'effet du champ électrique seuls les défauts «conducteurs» pourront croître.

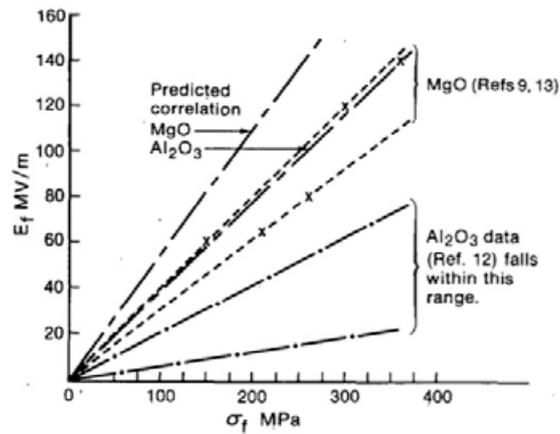


FIGURE III.19 : Relation entre rigidité diélectrique et résistance mécanique de l'alumine [McMee⁸⁷]

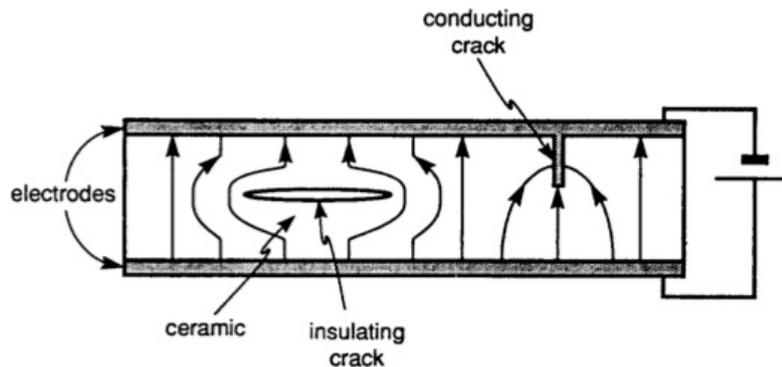


FIGURE III.20 : Défauts conducteurs et isolants [Suo⁹³]

Dans les scénarios proposés par les auteurs cités précédemment, une fissure (défaut conducteur) va pouvoir se propager dans le matériau si la force imposée par le champ électrique à son extrémité est supérieure à celle nécessaire pour augmenter la taille de cette fissure. La vitesse de propagation de cette fissure sera naturellement dépendante de la valeur du champ électrique à son extrémité. Sous champ électrique appliqué modéré, le champ à l'extrémité sera réduit par la charge d'espace injectée, charge quasiment «figée» à cause de sa faible mobilité. Dans ce cas, la vitesse de propagation de la fissure est très lente, il s'agit d'un phénomène de vieillissement [Zell⁸⁴]. Au contraire, lors d'un test de rigidité diélectrique, le champ appliqué devient très élevé. Sous certaines conditions [Foth⁹¹] (une mobilité accrue des charges injectées dans certaines zone de l'isolant), le champ électrique à l'extrémité de la fissure devient suffisamment élevée pour provoquer sa propagation très rapide jusqu'à l'électrode opposée. Les observations optiques réalisées sur les céramiques ont souvent montré que le point initiateur prenait naissance dans des pores, des inclusions ou des zones inhomogènes localisés à la surface [Owat⁹²]. Légitimement, l'hypothèse d'une rupture initiée par un défaut de surface (une fissure de type «conductrice») a donc été proposée. Cette fissure va se propager à travers l'isolant avec une dynamique qui va dépendre du champ électrique appliqué, des propriétés de résistance mécanique à la propagation d'une fissure du matériau et de la taille de cette fissure. L'analogie entre la propagation d'une fissure sous contrainte purement mécanique et sous contrainte purement électrique à été montrée dans [Male¹⁰]. En effet l'alumine polycristalline va préférentiellement présenter une fracture mécanique intergranulaire car les joints de grains représentent des

points faibles [Swan⁸⁷]. Au contraire dans les alumines monocristalline (saphir), la fracture mécanique va plutôt se propager le long de plans de clivage [Lawn⁹³] relié par des sauts de plans. Les observations de canaux de rupture diélectriques réalisées sur alumines polycristallines et sur saphir tendent à prouver qu'une contrainte mécanique a bien eu lieu pendant la rupture diélectrique (figure III.21). Pour le saphir, des plans de clivage sont bien visibles autour des canaux de rupture. Pour les alumines polycristallines, il n'est naturellement pas possible d'observer si le canal de rupture diélectrique «suit» les joints de grains à cause des dégâts occasionnés par l'arc qui s'établit dans celui-ci. Mais celui-ci présente un parcours «tortueux», quelque fois avec de sévères perturbations, comme il est possible de le constater lors de rupture mécanique intergranulaire de l'alumine polycristalline.

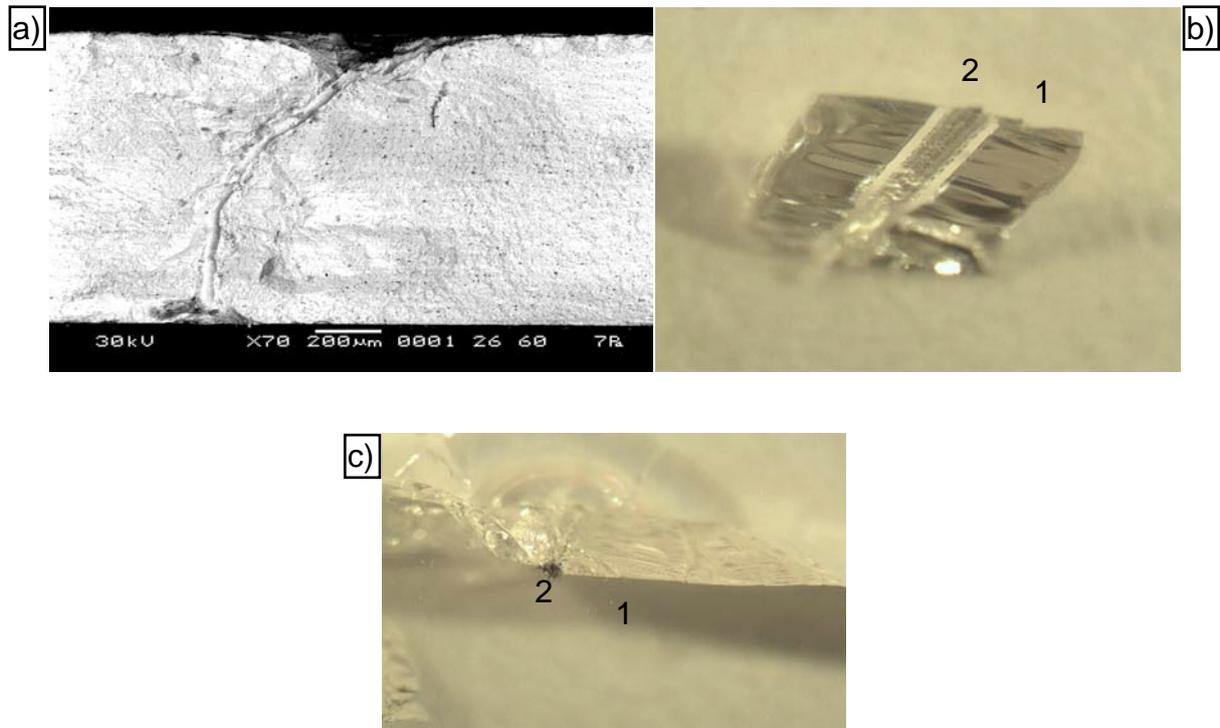


FIGURE III. 21 : Photos et images MEB d'alumines après rupture diélectrique
 a) Canal de rupture diélectrique (alumine polycristalline 96%) [Male¹⁰]
 b) et c) Canal de rupture diélectrique (2) et plans de clivage (1) associés (saphir) [Male¹⁰]

III.3.3. Apport des mesures expérimentales et mesures complémentaires

A partir des essais que nous avons réalisés au chapitre II, nous allons apporter notre contribution à la compréhension du mécanisme de rupture de l'alumine polycristalline. Nous allons notamment tenter de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une rupture d'origine mécanique qui prendrait naissance dans une fissure localisée en surface du substrat.

III.3.3.1. Localisation du canal de rupture

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre II, les traitements laser et notamment les traitements par laser CO₂, ont été réalisés sans précaution particulière quant à la gestion des gradients thermiques engendrés aux points d'impact. Les dommages occasionnés sur la surface (ablation, réseau de fissures, rugosité accrue,...) devraient nous apporter des informations sur le rôle exact de la surface dans le mécanisme de rupture. Quatre séries d'échantillons ont été examinés méticuleusement au microscope de

manière à estimer si le canal de rupture était localisé préférentiellement sur les zones endommagées par le passage du faisceau laser. L'électrode d'application de la tension (figure II.18.b) permet en effet de solliciter, compte tenu de ses dimensions, plusieurs zones simultanément (traitées et non traitées). Pour la plus forte fluence, compte tenu du fort volume de matière fondue «soufflée» par l'impact laser, il est très délicat de déterminer, surtout au bord du sillon, si la rupture a réellement eu lieu sur la surface irradiée. Cette fluence n'a donc pas l'objet de notre étude. Les résultats, obtenus à partir de mesures effectuées sur une quinzaine d'observation par fluence, ont été reportés dans la figure III.22.

Probabilité de rupture sur le sillon (%)

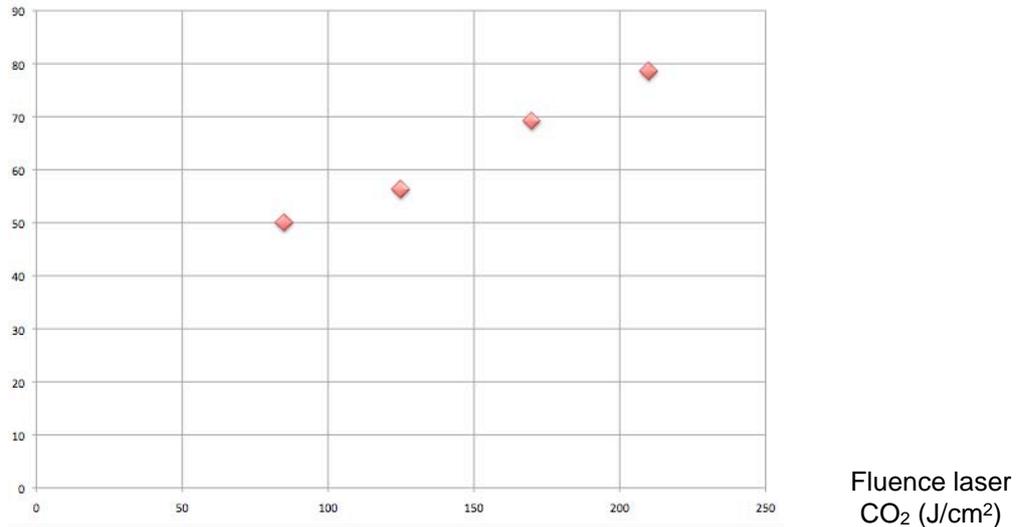


FIGURE III.22 : Probabilité de rupture sur le sillon en fonction de la fluence du laser CO₂

La tendance observée sur la figure III.22 est très nette : plus le taux de fluence est élevé, plus la probabilité d'observer le canal de rupture sur la zone irradiée est élevée. Compte tenu des dommages occasionnés par l'irradiation du faisceau laser CO₂, ces observations sont en bon accord avec l'hypothèse d'une rupture prenant naissance dans des zones présentant des défauts [Owat⁹²]. Deux exemples de localisation des canaux de rupture sont donnés dans la figure III.23.

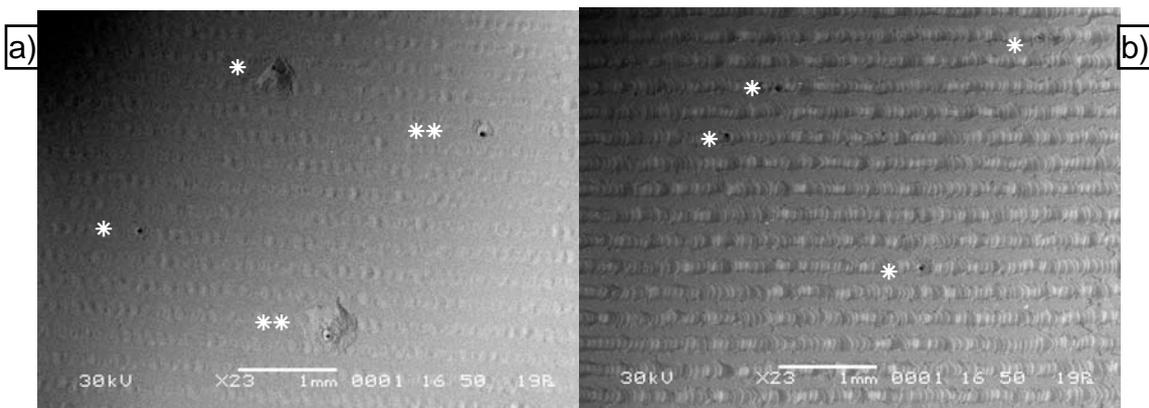


FIGURE III.23 : Localisation des cratères de rupture après traitement laser CO₂ (*: rupture sur zone traitée, (**: rupture sur zone non traitée)
a) 55 J/cm², b) 130J/cm²

III.3.3.2. Relation entre localisation du point de rupture et valeur de rigidité diélectrique

Les résultats concernant la localisation de l'embouchure du canal de rupture préférentiellement sur les zones endommagées par le faisceau laser ne permettent pas de valider l'hypothèse d'une rupture initiée dans ces zones. En effet, les résultats de rupture présentés dans le chapitre II ne montrent pas de réelle évolution de celui-ci, même sur les échantillons fortement sollicités. Dans ces zones, le champ électrique peut être augmenté par la présence de fissures (intensification très locale du champ), et/ou par la géométrie de l'isolant modifiée par l'ablation. Dans les simulations présentées ci-dessous (figure III. 24), l'intensification du champ électrique au fond d'une cuvette simulant un sillon creusé par un passage laser a été quantifiée.

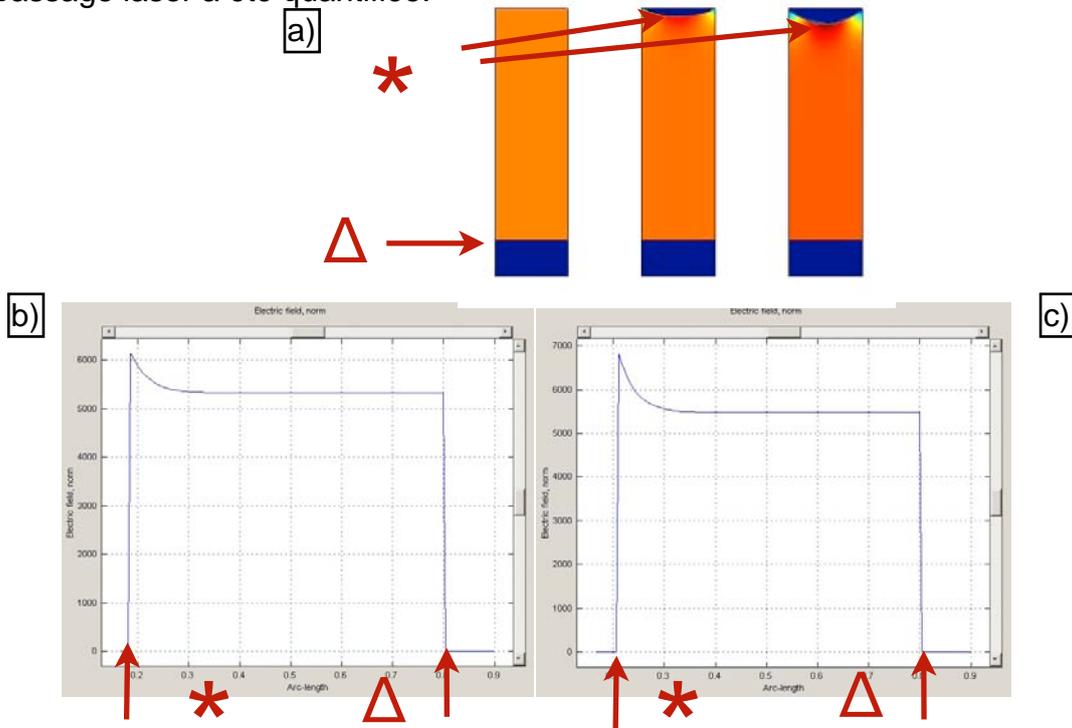


FIGURE III.24 : Simulation (FEMLAB 3.1) de la répartition du champ électrique dans le volume d'une alumine ablatée par un faisceau laser CO₂

a) Simulation des sillons, b) Simulation du renforcement de champ avec un sillon de 25µm de profondeur, c) Simulation du renforcement de champ avec un sillon de 50µm de profondeur

La tendance à la baisse de la rigidité diélectrique qui semble se dégager dans la figure II.48 pour les fortes fluences du laser CO₂, serait donc plutôt imputable à une augmentation du champ interne due à une réduction de l'épaisseur liée à l'ablation laser. Ces simulations tendent plutôt à considérer que si les défauts et/ou modifications de surface jouent un rôle dans le processus de rupture électromécanique de l'alumine, c'est plutôt en guidant la propagation d'une fissure dans les zones à fort champ électrique. L'hypothèse d'une localisation du défaut initiateur sur la surface peut être également écartée à partir de nos observations. En effet, les relations liant la taille du défaut initiateur à la valeur du champ de rupture, développées en considérant le principe de la propagation d'une fissure préexistante sous l'effet du champ électrique, sont de la forme :

[Garb ⁸⁸]	[Suo ⁹³]	[Cara ⁹⁵]
$E_c = (4\Gamma/\pi\epsilon c)^{1/2}$	$E_c = (\Gamma/\epsilon a)^{1/2}$	$E_c = 2K_{Ic}/((\pi\epsilon a_c\gamma)^{1/2})$
2c = longueur du défaut initiateur Γ = Travail nécessaire à la propagation de la fissure	2a = longueur du défaut conducteur Γ = Travail nécessaire à la propagation de la fissure	a _c : Longueur critique d'un défaut K _{Ic} : Résistance à la rupture en présence d'un défaut γ : Module de Young ϵ : Permittivité

TABLEAU 35 : Relation théorique liant le champ de rupture électromagnétique à la taille du défaut initiateur

Dans ces relations la taille du défaut initiateur joue un rôle primordial. Si le défaut initiateur est localisé en surface du substrat, alors les traitements lasers fortement énergétiques (CO₂ à forte puissance), par les réseaux de fissures superficiels qu'ils engendrent, devraient considérablement réduire le champ de rupture correspondant. Hors cette réduction n'est pas observée malgré les défauts de types «conducteurs» qui sont générés. Un exemple de défauts «conducteur» et isolant est donné dans la **figure III.25**.

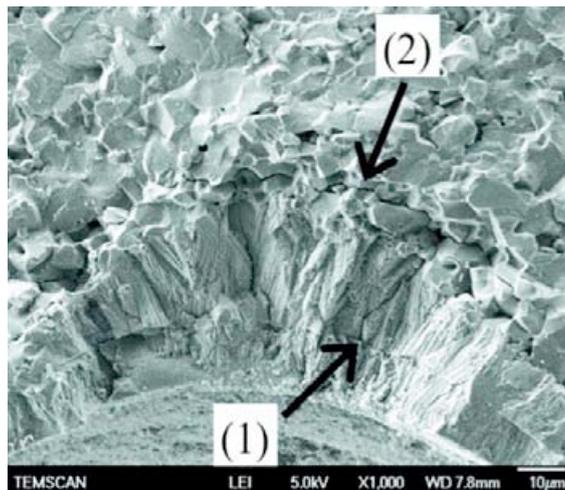


FIGURE III.25 : Coupe d'un sillonnage créé par le passage d'un faisceau laser CO₂ (160 J/cm²) montrant la formation de fissures «conductrice (1) et isolante (2)» [Decu⁰⁹]

Quelle que soit la relation du **tableau 35** employée, le champ de rupture apparaît comme étant inversement proportionnel à la racine carrée du défaut initiateur. A partir d'observations de la taille des défauts sur des alumines traitées avec deux niveaux de fluence (80 et 160J/cm²), les valeurs de longueurs correspondantes ont été estimées respectivement à 5 et 20µm [Decu⁰⁹]. L'application des relations du **tableau 35** amène à un rapport 2 entre les champs de rupture correspondants, rapport qui n'est absolument pas vérifié expérimentalement sur nos échantillons. Dans le même ordre d'idée, les résultats obtenus après traitement laser excimère ne valident pas non plus l'hypothèse de la localisation d'un défaut initiateur en surface. En effet ces traitements réduisent considérablement la porosité ouverte de surface (**figure II.41**). Là encore l'augmentation du champ de rupture suggérée par les relations données dans le **tableau 35** n'est pas validée expérimentalement.

III.3.3.3. Mesure complémentaire

La corrélation entre les propriétés mécaniques et la rigidité diélectrique de nos alumines a pu être vérifiée expérimentalement. Les traitements laser n'ayant aucun impact sur la rigidité diélectrique, cette vérification a été opérée sur les alumines traitées thermiquement. Des essais de flexion jusqu'à la rupture mécanique ont été pratiqués de manière à évaluer l'impact de la température de traitement thermique. Ils ont été réalisés au sein de l'ENIT (Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes) avec l'utilisation d'un banc de flexion à trois points. La forme et les dimensions des éprouvettes (longueur 40 mm et largeur 10mm) ont été définies de manière à respecter la norme EN 60672-2. La machine d'essai était pilotée en déplacement à raison d' 1mm/min. Ces résultats sont tracés respectivement dans les figures III.26 et III.27.

Contrainte max (MPa)

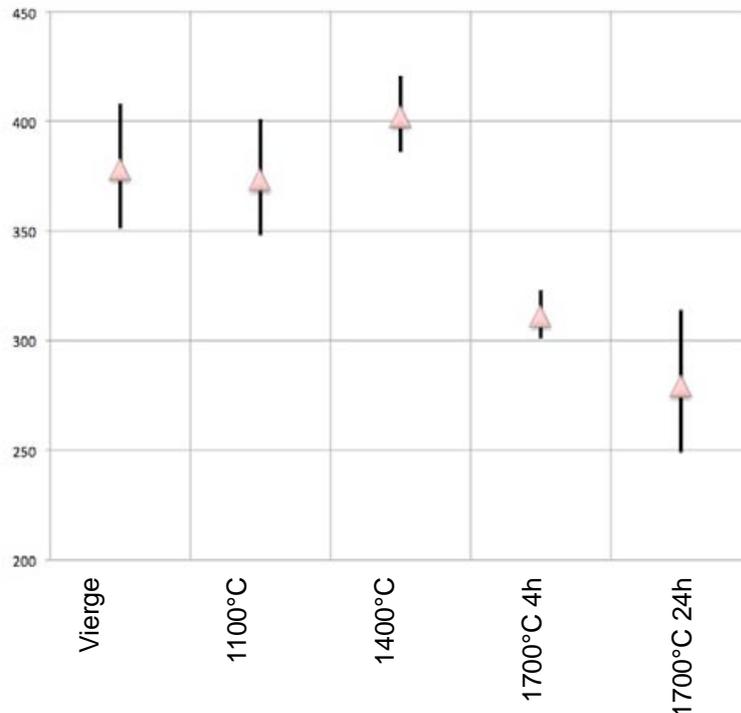
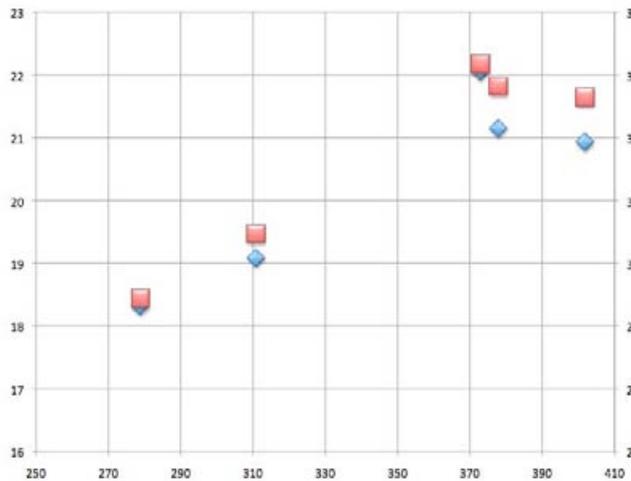


FIGURE III.26 : Evolution de la contrainte à la flexion des substrats d'alumine en fonction de la température du traitement thermique

Rigidité diélectrique (kV_{efficace}/mm 50Hz)



Rigidité diélectrique (kV/mm continue)

Contraintes maximales à la flexion (MPa)

FIGURE III.27 : Evolution de la rigidité diélectrique (50Hz et continue) de l'alumine en fonction de la contrainte maximale à la flexion

Ces résultats confirment le rôle indéniable des propriétés mécaniques sur la tenue diélectrique de l'alumine polycristalline. L'origine mécanique de la rupture diélectrique est à nouveau validée. Notre analyse des résultats obtenus nous amène donc à confirmer l'hypothèse d'une rupture électromécanique dont l'évènement initiateur ne prendrait pas naissance en surface des substrats alumine.

III.4 Conclusion

L'objectif des analyses développées dans ce chapitre a consisté à valider dans un premier temps les modèles de conduction volumique et de rupture diélectrique de l'alumine polycristalline déjà proposés dans les études antérieures. Ainsi les résultats obtenus après les différents traitements industriels décrit au chapitre II ont été exploités pour appuyer l'hypothèse :

- D'une conduction électrique de type «courant limité par charge d'espace»
- D'une rupture diélectrique de type «électromécanique».

Des mesures complémentaires ont été proposées pour appuyer nos conclusions.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes attaché à démontrer que si un traitement ne modifiait que la microstructure de la surface d'un substrat d'alumine, et non la microstructure de son volume, ce traitement n'avait pas d'impact ni sur la conductivité, ni sur la rigidité diélectrique. Concernant le mécanisme de rupture diélectrique, cette conclusion permet d'écarter l'hypothèse d'une rupture initiée en surface.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit a consisté à étudier quantitativement l'évolution des propriétés diélectriques des substrats céramiques en fonction des traitements post-frittage qu'ils subissent avant insertion dans les modules de puissance. Le choix du matériau d'étude s'est porté sur l'alumine-alpha polycristalline, très largement employée pour assurer cette fonction de substrat. Notre campagne d'essais a été réalisée avec des échantillons industriels issus d'un même lot de fabrication de manière à écarter toute mauvaise interprétation due à des différences de microstructure, de type et de quantité d'ajouts de frittage, d'impuretés,... qui impactent directement les propriétés de l'alumine. Les traitements qui ont été ciblés sont le nettoyage chimique, le traitement laser de surface ou la découpe laser et les traitements thermiques. Il s'est donc agi de déterminer si ces traitements détériorent, améliorent ou sont neutres vis-à-vis des propriétés diélectriques fondamentales de l'alumine, ce qui constitue l'originalité de ce travail.

Les grandeurs que nous avons estimées avant et après traitement sont respectivement les pertes diélectriques, la conductivité diélectrique, la rigidité diélectrique et la conduction surfacique. Ces propriétés diélectriques conditionnent en effet directement le dimensionnement des substrats. Pour mener à bien ces travaux, nous avons reproduit en laboratoire certains des traitements industriels couramment employés. Afin de mettre en exergue les lois d'évolution de ces grandeurs électriques avec les traitements subis, nous avons volontairement exagéré, dans certains cas, le niveau des traitements. Pour le nettoyage chimique nous avons choisi d'utiliser une solution fortement basique (employée plutôt pour de l'attaque chimique). En ce qui concerne les traitements laser, l'effet des trois types de dispositifs employés industriellement (Nd-YaG, CO₂ et KrF) a été estimé et ceci pour plusieurs niveaux de fluence correspondant à des opérations s'échelonnant du traitement de surface à la découpe. Finalement, des traitements thermiques (recuits) ont été pratiqués pour des températures croissantes jusqu'à 1700°C pendant 24 heures. Les principales conclusions de nos travaux sont les suivantes :

➤ **les traitements chimiques:**

Malgré l'agressivité des traitements infligés à l'alumine, aucune de ses propriétés n'a été affectée. Les nettoyages chimiques, tels qu'ils sont pratiqués industriellement, peuvent donc être considérés comme neutres.

➤ **les traitements laser:**

Plutôt utilisés pour la découpe et le marquage, les traitements laser Nd-YaG et CO₂ n'ont pas d'effet notable sur la conduction volumique, ni sur la rigidité diélectrique en 50 Hz et ceci même pour des fluences élevées. Ces traitements occasionnent néanmoins des dommages importants (ablation de matière, réseaux de fissures) et des modifications structurelles (changement de phase, réorientation cristalline) localisées en surface. Les pertes diélectriques ont été légèrement augmentées en basse fréquence, ce que nous avons attribué à l'effet des réseaux de fissures. L'écoulement des charges déposées en surface est d'autant plus rapide que la fluence du faisceau est élevée. Pour les traitements laser CO₂, la conduction de surface est la plus élevée. Les modifications de surface ne sont pas neutres pour les propriétés d'écoulement surfacique et ce point doit être adressé lors de la conception de substrats ayant à subir ce type de traitement.

Plutôt utilisés pour le traitement de surface, les impacts laser KrF n'engendrent pas de dommages tels que ceux observés avec les lasers Nd-YaG et CO₂, de part la physique de l'interaction laser-alumine qui est différente. Ni la conductivité volumique, ni la rigidité

diélectrique n'ont été affectés; l'écoulement des charges en surface est légèrement augmenté.

➤ **les traitements thermiques :**

Les traitements thermiques pratiqués ont fait apparaître une corrélation entre les modifications microstructurelles de l'alumine avec toutes les propriétés diélectriques que nous avons suivies et ceci à partir d'une température de recuit seuil située entre 1050 et 1400°C. En effet, les phénomènes de grossissement des grains, la réduction de la densité des joints de grains et la concentration des impuretés dans ceux-ci qui deviennent perceptibles à partir de cette température seuil, s'accompagnent d'une réduction des grandeurs électriques mesurées. Pour un traitement à 1700°C pendant 24 heures, nous avons mesuré:

- une réduction des pertes diélectriques s'approchant d'un ordre de grandeur
- une réduction de la conduction électrique s'élevant à 2 ordres de grandeur à 130°C
- une réduction de la rigidité diélectrique à 50Hz de 13 % et de 18,5 % en continu (à 20°C)
- une réduction de l'aptitude à écouler les charges en surface.

Comme l'indiquent nos résultats, si un traitement thermique est réalisé lors des étapes de préparation des substrats alumine, la température de recuit devra faire l'objet d'une attention particulière de manière à trouver un bon compromis entre les gains et les pertes (notamment sur la rigidité diélectrique) qu'il occasionne.

Ces travaux nous ont également permis d'apporter notre contribution à une meilleure compréhension des mécanismes de conduction électrique volumique et de rigidité diélectrique de l'alumine alpha polycristalline. Les résultats obtenus après les différents traitements décrits précédemment, enrichis par des expériences complémentaires, nous ont permis, respectivement :

- de valider le modèle de conduction électrique limité par charge d'espace et d'exclure tout modèle de conduction lié à l'interface
- de confirmer que la rupture diélectrique était probablement d'origine électromécanique et que dans ce cas le mécanisme initiateur ne pouvait prendre naissance dans un défaut (fissure) localisé en surface de substrat.

Dans les deux cas, nous avons confirmé le rôle essentiel de la microstructure de l'alumine (taille des grains, densité des joints de grains, répartition des impuretés,...) sur ces deux mécanismes.

CONCLUSION GENERALE

PERSPECTIVES

PERSPECTIVES

Dans les perspectives d'études qui peuvent découler du travail que nous venons de présenter, deux axes de recherches pourront être développés. Il s'agit de recherches dont les objectifs sont orientés respectivement vers la conception des substrats et vers une meilleure compréhension de la rupture diélectrique de ceux-ci.

Dans l'optique d'une démarche d'intégration de puissance, la réduction des dimensions des substrats va dépendre de l'écartement entre les pistes supportant les composants et les connectiques. Ces écartements dépendent naturellement des propriétés de conduction et de rupture surfacique du substrat en association avec l'encapsulant. Certains de nos résultats expérimentaux pourraient servir de points de départ à l'étude plus approfondie de traitements spécifiques visant à réduire :

- la conduction surfacique intrinsèque de l'alumine (traitements thermiques visant à ne modifier que la structure de la surface de l'alumine sans en altérer le volume)
- la réduction des contraintes électriques en bordure de métallisation par le tracé de motifs semi-conducteurs (traitements laser).

En ce qui concerne le deuxième point, la justification physique de l'augmentation de conductivité surfacique après traitement laser a été évaluée mais non expliquée lors de notre étude. Des investigations sont donc nécessaires de manière à fournir un scénario décrivant la transformation structurelle de la surface de l'alumine après interaction laser et ceci en vue de mettre en place un protocole industriel adapté.

Les fortes corrélations entre rupture mécanique et rupture diélectrique de l'alumine ne sont plus à démontrer. Toutes les investigations réalisées sur le sujet tendent à démontrer que la rupture diélectrique de ce matériau est très probablement d'origine mécanique. Néanmoins, les observations réalisées lors de notre étude remettent sérieusement en question le scénario de rupture envisagé suggérant que la rupture est initiée par un défaut de surface. Une nouvelle approche du mécanisme prédisruptif de l'alumine doit donc être développée.

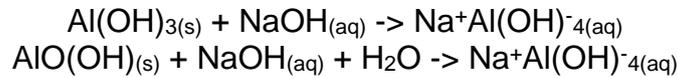
ANNEXES

Annexe 1:

*Processus «Bayer» d'extraction de
l'alumine*

ANNEXES

➤ La première étape de cette méthode (schématisée sur la **figure 1.A**) consiste à dissoudre à chaud (200-250°C) l'alumine sous forme d'aluminate et non les impuretés contenues dans la bauxite, à l'aide de la soude (NaOH). Pour avoir une dissolution plus efficace on y rajoute de l'hydrate d'aluminium (s: Solid, aq: Aqueux, g: gaz) [Hind⁹⁹].



➤ La deuxième étape consiste à enlever les impuretés, à l'aide d'étapes de filtration et de décantation. Après cela, la gibbsite (Al(OH)₃) est précipitée puis en refroidissant le processus inverse de la dissolution apparaît [Hind⁹⁹].



➤ La dernière étape consiste à nettoyer et calciner la gibbsite pour la convertir en alumine en suivant les transformations suivantes: Gibbsite → Boehmite → alumine γ → alumine δ → alumine θ → alumine α [Hind⁹⁹].

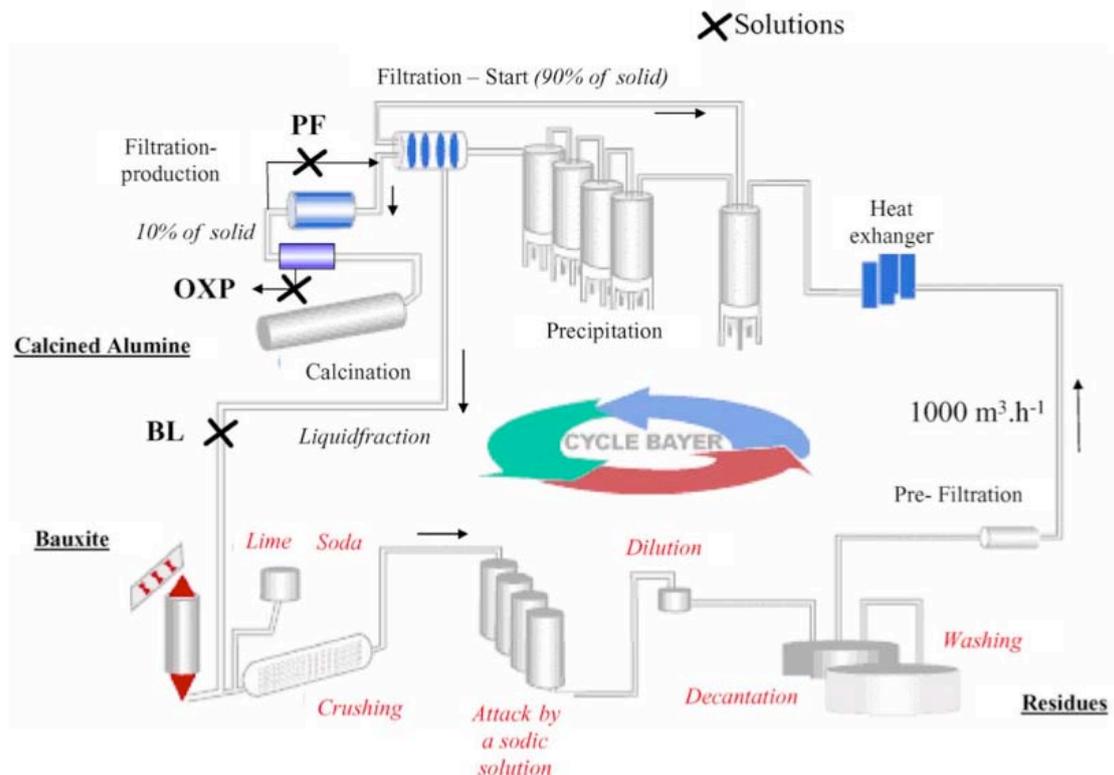
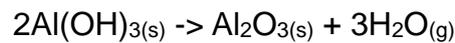


FIGURE 1.A : Description simplifiée du processus Bayer [Marc⁰⁶]

Annexe 2:

*Techniques de mise en forme des
céramiques*

1. Pressage (uniaxial ou isostatique)

La technique de pressage uniaxial est plutôt limitée aux formes simples (cylindres), mais présente l'avantage de pouvoir réaliser un grand nombre de pièces assez rapidement. Le pressage isostatique, quant à lui, est réservé aux pièces qui présentent une direction allongée, une forme plus complexe ou un volume plus important (figure 2.A).

Il existe également un pressage dit semi-isostatique qui combine à la fois le pressage uniaxial et le pressage isostatique. Cette technique est plutôt utilisée pour les pièces plates. Un poinçon vient appliquer une pression uniaxiale au creux de l'objet à réaliser, tandis qu'une membrane flexible aidée par un fluide vient appliquer le pressage isostatique sur la partie la plus complexe.

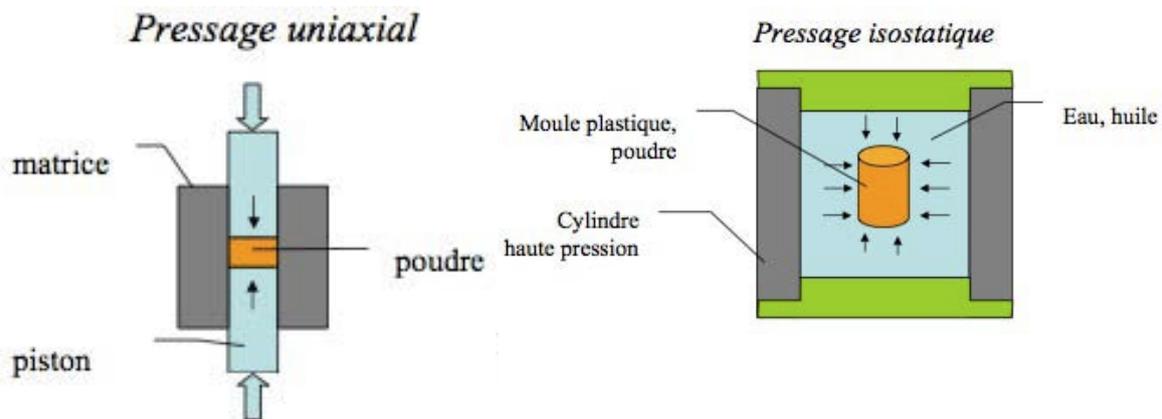
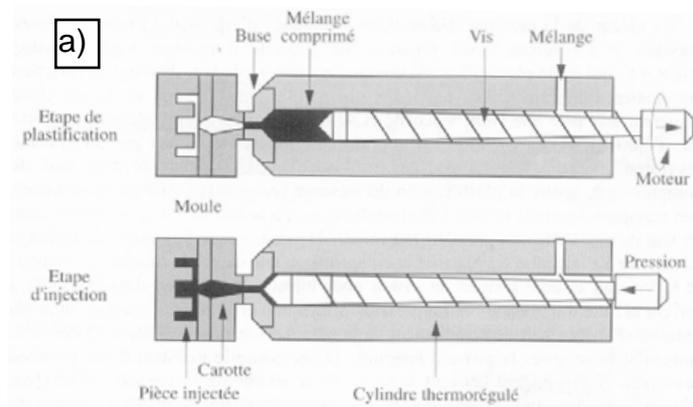


FIGURE 2.A : Différents types de pressage [Grem⁰⁷]

- a) Pressage uniaxial
- b) Pressage isostatique

2. Extrusion et injection

L'extrusion et l'injection sont utilisées pour réaliser des pièces de formes complexes, aux faibles tolérances dimensionnelles, qui nécessitent peu d'opérations d'usinage. Ces méthodes utilisent la mise en forme par voie plastique. Dans le cas de l'extrusion, on va forcer le mélange de poudre en solution appelée barbotine à traverser une filière (figure 2.B.a). Comme le laisse supposer son nom, l'injection force le mélange plastique à pénétrer à l'intérieur d'un moule (figure 2.B.b)



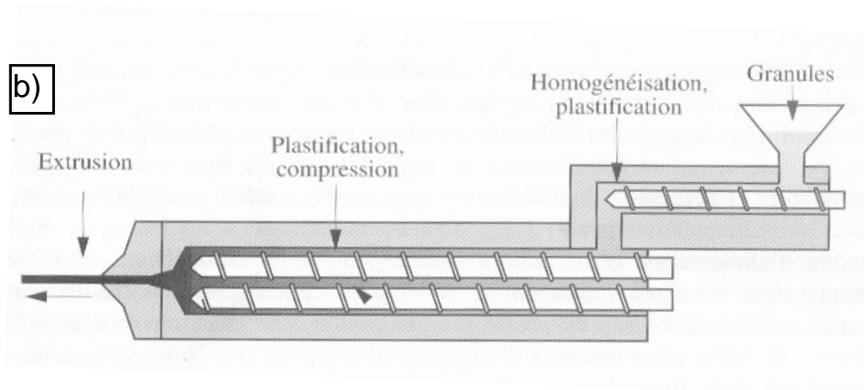


FIGURE 2.B : Extrusion et injection [Boch⁰¹]

- a) Schéma de principe de l'extrusion
- b) Schéma de principe de l'injection

3. Coulage (sous pression et en bande)

Ce système de mise en forme est particulièrement avantageux car il présente l'avantage d'être simple et peu coûteux. Le coulage en bande consiste à réaliser une suspension stable de la matière première, celle-ci sera encore nommée : « barbotine ». La barbotine sera coulée dans un moule en plâtre ayant la forme à réaliser. La particularité du plâtre est qu'il va être capable d'absorber par capillarité l'eau de la barbotine et permettre ainsi la solidification de la pâte avec la forme souhaitée. Il existe plusieurs types de coulage en bande : le coulage simple couche, le coulage double couche (permettant de concevoir des matériaux bi-couches) et le coulage en bande. Cette dernière technique décrit sur la figure 2.C est celle utilisée pour la mise en forme des substrats céramiques. Des solvants organiques (PEG, PVA, PVB) sont utilisés afin de conférer à la couche les propriétés de maintien mécanique avant le cycle de frittage, afin d'obtenir une mise en forme plus rapide [Meng⁹⁹].

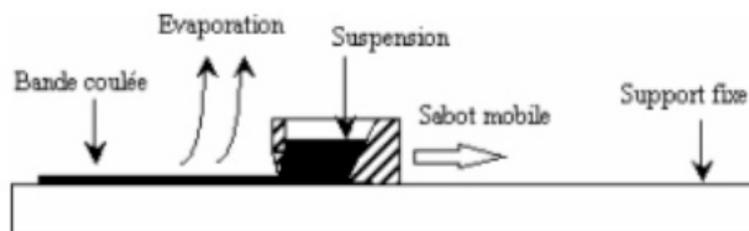


FIGURE 2.C : Schéma de principe du coulage en bande

ANNEXES

Annexe 3:

*Types et procédés de frittage des
céramiques*

1. Types de frittage

Comme nous l'avons précisé auparavant, le frittage exclue toute fusion totale du matériau, mais peut intervenir avec ou sans phase liquide partielle, ce que nous désignerons par le frittage en phase solide et frittage en phase liquide.

1.1. Frittage en phase solide

Avec ce type de frittage, tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage. La densification passe par un changement de forme des grains. Le transport de matière se fait par diffusion en phase solide et aux joints de grains. Dans ce type de frittage il est possible d'ajouter des ajouts de frittage qui permettent, sans créer de phases liquides, d'accélérer la densification. Ce type de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints est importante [Bern⁰⁵].

1.2. Frittage en phase liquide

Ce procédé est réalisé à partir d'au moins deux constituants dont l'un d'eux est susceptible de fondre et conduit donc à la présence d'une phase liquide. L'avantage d'avoir une phase liquide est qu'elle accélère les phénomènes du frittage, la cohésion entre les grains, la porosité est éliminée plus facilement du fait de la migration des pores dans les liquides et ce pour une température de frittage moindre.

1.3. Frittage SPS

Le frittage «traditionnel» nécessite une température et un temps de frittage élevé. Le procédé frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering), en pleine expansion, permet de fritter des céramiques à partir de poudre sans ajout. Ce procédé fut développé dans les années 60 par Inoue et al. qui a eu l'idée d'utiliser le plasma pour le frittage [Mamo⁰⁰]. Le SPS consiste en l'application d'un courant pulsé qui va circuler dans la matrice et la poudre à fritter qui est également sous pression uniaxiale (figure 3.A).

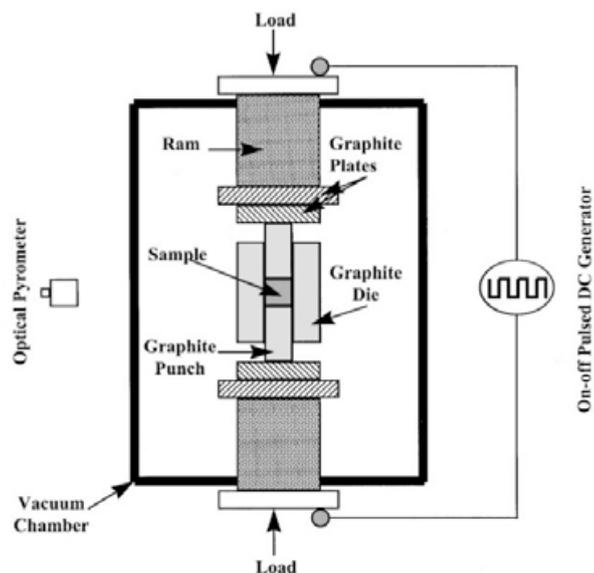


FIGURE 3.A : Schéma de principe du SPS [Gao⁰⁰]

Même si le processus de densification par SPS pour les céramiques n'est pas à ce jour totalement élucidé [Musi⁰⁹], il permet de réaliser des céramiques denses, avec une petite taille de grains, sous des températures de frittage faibles comparées aux processus «classique» (figure 3.B). Une des avancées possibles est une montée rapide de la température induite par les impulsions de courant dans l'échantillon. Cependant, dans le cas des matériaux isolants tel que les céramiques, le processus d'un tel frittage n'est pas encore compris et des hypothèses sur une conduction surfacique ont été avancées [Musi⁰⁹].

A ce jour la production de céramiques industrielles réalisées par frittage SPS est très faible mais semble très prometteuse. Ce procédé qui possède de nombreux avantages : temps de frittage de quelques minutes, une montée et descente en température avec une pente de plusieurs centaines de kelvin par minutes, présente un inconvénient de taille : le prix, qui jusqu'à il y a quelques années a limité son développement, excepté au Japon. En 2004 il y avait 200 SPS au Japon dont un tiers utilisé en industrie contre seulement 2 aux Etats-Unis, 3 en Europe et 0 en France. Ces dernières années ces chiffres ont fortement évolué et le SPS commence à se généraliser dans l'industrie.

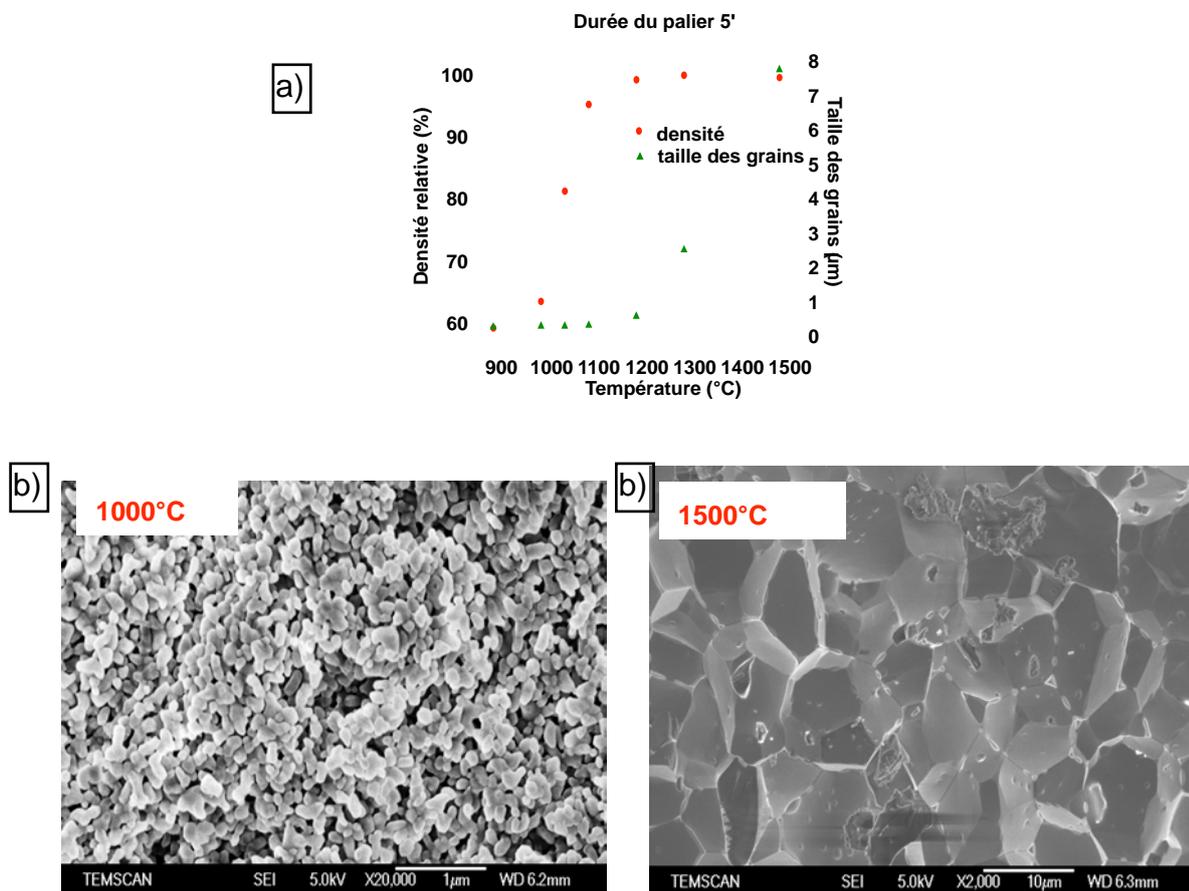


FIGURE 3.B : Frittage SPS [Esto⁰⁹]

- a) Courbe de densité et taille des grains en fonction de la température
 b) Images MEB d'alumine fritté par SPS à 1000°C et 1500°C

2. Procédé de frittage

Les frittages en phase solide ou liquide peuvent être réalisés de façon libre (sans contraintes extérieures). On parle de frittage naturel. Ils peuvent également être réalisés de façon contrainte : on parle alors de frittage sous charge.

2.1. Frittage naturel

Comme son nom le laisse présager, le frittage naturel consiste à utiliser uniquement l'effet thermique pour obtenir la pièce frittée, sans qu'aucune sollicitation vienne perturber le retrait. La difficulté est de déterminer le retrait réalisé, qui va dépendre des nombreux paramètres de frittage pour obtenir une pièce finale aux dimensions souhaitées.

2.2. Frittage sous charge

Le frittage sous charge consiste à appliquer une contrainte mécanique : charge uniaxiale ou sous pression isostatique pendant le traitement thermique. Ce système est très contraignant car le système mécanique doit également supporter la température de frittage qui peut atteindre les 1600°C, ce qui augmente considérablement son coût. En outre le retrait étant limité par les contraintes mécaniques, des défauts peuvent apparaître.

Annexe 4:
Composition d'un laser

Pour obtenir le phénomène d'émission stimulée, qui rappelons-le est le phénomène de base du fonctionnement laser, les différents types de laser devront être tous constitués de 3 parties qui sont : le milieu actif, le mécanisme de pompage et le résonateur optique (figure 4.A), que nous allons décrire ci-dessous.

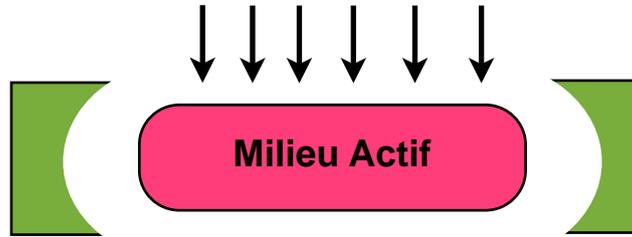


FIGURE 4.A : Constitution d'un laser

1. Milieu actif

C'est le milieu qui va contenir les atomes qui seront excités afin de générer l'émission stimulée. Ce milieu peut être solide, liquide ou bien gazeux. Cette partie qui est un élément clé du laser, va nous permettre de distinguer les trois plus grandes catégories de laser sur le marché, à savoir les lasers solide, liquide ou gazeux. De part la différence de ces niveaux énergétiques ($E_2 - E_1$), il va aussi définir la longueur d'onde du laser via la formule 4.1 que nous avons vu précédemment. Le milieu actif va également imposer l'énergie du laser qui est elle-même inversement proportionnelle à la longueur d'onde. La relation reliant ces deux paramètres est décrite ci-dessous.

$$E(J) = (cxh)/\lambda \quad 4.1$$

$$E(eV) = E(J) \times 6,24 \times 10^{18} \quad 4.2$$

E: Energie des photons donnée en electron-volt (eV) ou en joule (J), h: la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-32}$ J.s), c: vitesse de la lumière (3×10^8 m/s) et λ : la longueur d'onde (m).

2. Mécanisme de pompage

Le système de pompage permet d'inverser la population contenue dans le milieu actif ou autrement dit d'avoir plus d'atomes à l'état excité qu'au repos. Si cette condition d'inversion de population n'est pas respectée, le phénomène d'émission stimulée sera très atténué car les atomes non excités (à savoir la majorité de la population) vont absorber les photons. Mais si les atomes sont déjà excités par le mécanisme de pompage, et qu'un photon rentre en collision avec cet atome, alors on retrouve bien le phénomène d'émission stimulée décrit précédemment.

Le mécanisme de pompage qui peut être réalisé par un système électrique ou optique, va déterminer le fonctionnement du laser à savoir s'il va être en fonctionnement continu ou pulsé. Si la source de pompage fournit de l'énergie au milieu actif en permanence afin de ré-exciter les atomes ayant subis une émission stimulée, on aura un faisceau laser continu. Si au contraire la source de pompage fonctionne de manière pulsée pouvant aller de la femto-seconde jusqu'à la milli seconde, on aura alors des lasers dit pulsés.

3. Résonateur optique

Il est composé de deux miroirs situés aux extrémités du milieu actif. L'un est réfléchissant à 100 % tandis que l'autre laisse passer 1 à 10 % des photons incidents. La majeure partie des photons générés est réfléchi afin d'amplifier le phénomène de l'émission stimulée, tandis que les quelques pourcent de photons s'échappant de la cavité optique vont constituer le faisceau laser.

ANNEXES

Annexe 5:

*Présentation des différents types de
laser et critères de choix*

Les lasers sont classés en trois principales catégories qui sont les lasers gazeux, liquides et solides (figure 5.A). La figure 5.B nous montre que les laser CO₂, Nd-YAG et excimère qui sont fortement utilisés industriellement.

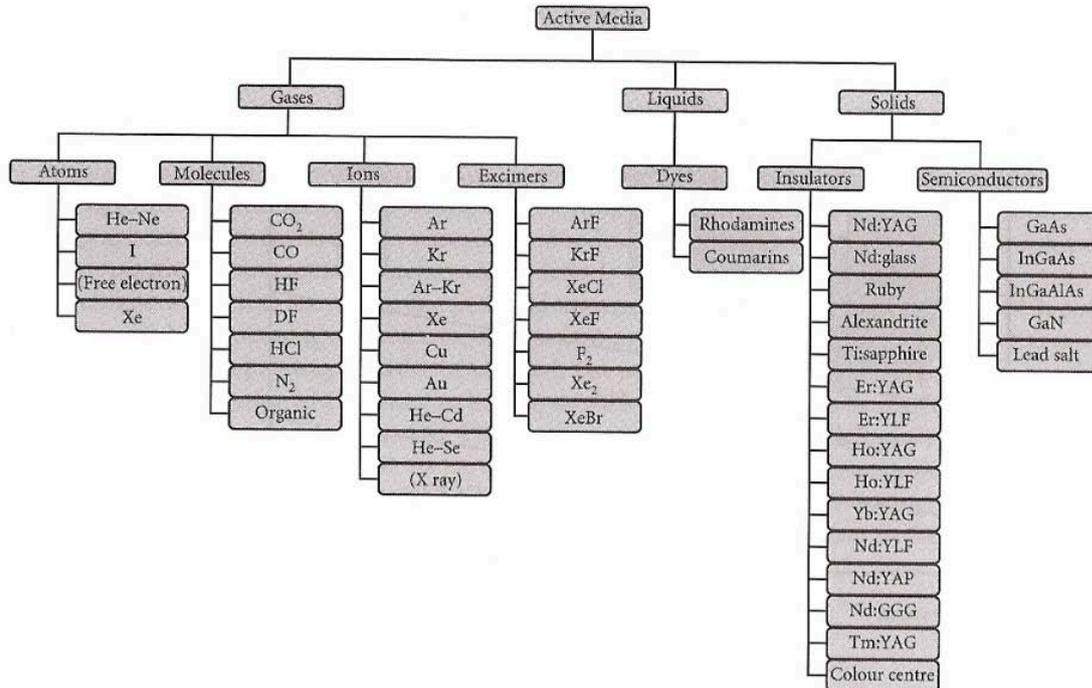


FIGURE 5.A : Différent types de lasers classés en fonction de leur milieu actif [Ion⁰⁵]

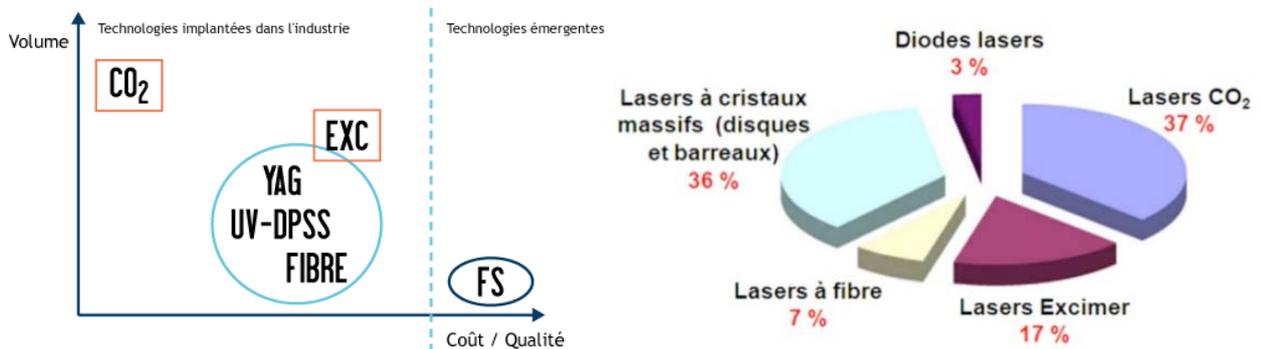


FIGURE 5.B : Marché des lasers

- a) Rapport entre le volume et le coût des différents types de laser; FS: laser Femto seconde, CO₂ : Laser CO₂, Exc : laser excimère, UV-DPSS: (Diode pumping solid state) laser UV pompé par diode [Pala]
 b) Marché mondial des traitements laser 2008, par types de laser (total 2 milliards d'euros) [Opte⁰⁹]

1. Types de laser

1.1. Laser à gaz

La catégorie des lasers à gaz peut être subdivisée en plusieurs sous-catégories suivant le gaz utilisé. Malgré tout, ils comportent un point commun, c'est qu'ils ne possèdent pas de bande d'absorption, ce qui rend le pompage plus difficile car le gaz n'absorbe que des raies isolées. Par conséquent le pompage optique est inadapté car sa raie d'émission devrait correspondre exactement avec la raie d'absorption du gaz [Leng⁶⁸].

1.1.1. Gaz atomique (Helium-neon, hélium cadmium...)

Les photons produits ont une forte énergie car les niveaux d'énergie sont séparés par un grand gap. Ils produisent donc une lumière dont la longueur d'onde est comprise entre l'ultra-violet et le visible.

1.1.2. Gaz ionisé (Argon Ion, Krypton...)

La lumière est générée dans un gaz ionisé. L'énergie d'un ion étant plus élevée que celle d'un atome neutre, ce type de laser va produire une lumière dont la longueur se situe entre le milieu de l'ultra-violet et le visible. La puissance générée par ce type de laser est habituellement comprise entre le mW et le W.

1.1.3. Gaz moléculaire (CO₂,...)

Un des avantages de ces types de laser (dont le premier fût créé en 1964 par Patel), est que l'on peut utiliser un grand nombre de systèmes de pompage : électrique, optique ou chimique [Bras⁹⁶]. De plus, ce milieu actif composé d'un mélange CO₂, N₂, He (dioxyde de carbone, diazote hélium et qui provoque une émission à 10,6 μm permet d'obtenir de fortes puissances crêtes pouvant aller jusqu'à 43 kW (figure 5.C). Cela en fait donc un outil très bien adapté pour la découpe (étape technologique la plus répandue) de tous types de matériaux y compris les métaux et ce même pour de fortes épaisseurs allant jusqu'à plusieurs dizaines de centimètres. Cela explique pourquoi les lasers CO₂ représentent à eux seul 95 % du marché français du laser. Toutefois, ce type de laser nécessite un transport du faisceau par miroir, ce qui en limite la mobilité et ne le rend donc pas très souple d'utilisation.

D'après la formule 4.1, nous pouvons en déduire aisément que les lasers CO₂ émettant à 10,6μm ont des photons dont l'énergie n'est que de 0,11 eV.

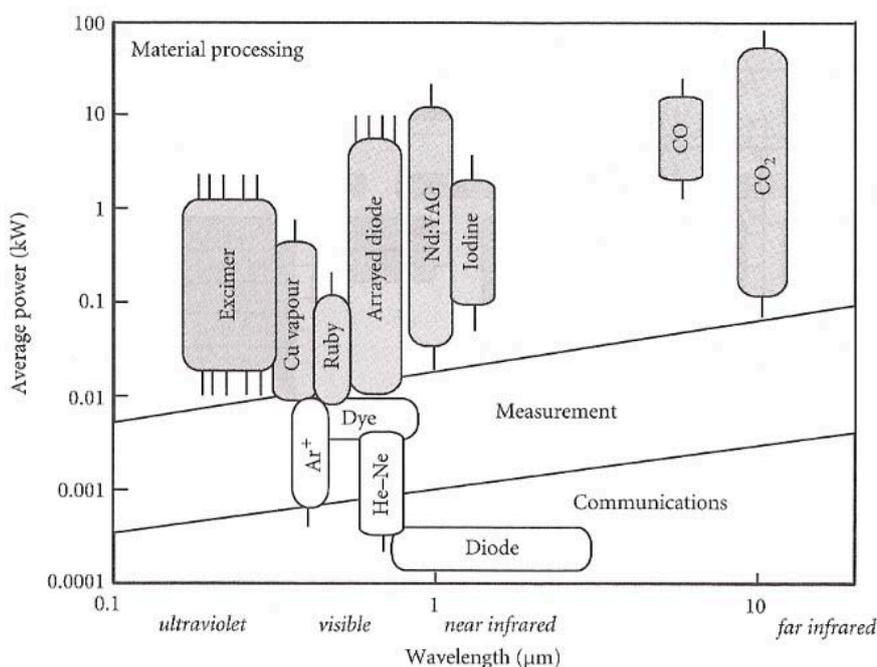


FIGURE 5.C : Classement des catégories de laser en fonction de leurs longueurs d'ondes et de leur puissances [Ion⁰⁵]

1.1.4. Gaz excimère (ArF, KrF,...)

Les lasers excimère sont des lasers dont le milieu actif est un mélange de gaz composé de : 1 à 9 % de gaz rare (argon, Krypton ou xénon), de 0,05 à 0,3 % d'halogène (chlore ou fluor) et de 90 à 99 % de gaz inerte [Ion⁰⁵]. Suivant la composition du gaz utilisé, le faisceau aura une longueur d'onde comprise entre 193 nm et 351 nm (UV), ce qui correspond respectivement à des énergies de 6,4 eV et 3,5 eV. Les lasers excimère sont en conséquence les lasers les plus énergétiques dans le domaine de l'ultra-violet.

1.2. Laser à milieu liquide (colorant)

Le milieu actif dans les lasers liquide est généralement un colorant en solution. L'excitation est réalisée par un pompage optique ou par un autre laser dont la longueur d'onde est plus petite que celle qui doit être obtenue. Cependant, ce type de laser a tendance à disparaître au profit des lasers solides, qui sont d'une utilisation plus simple et moins dangereuse car ils n'utilisent pas de solvants cancérigènes [Subr⁰⁹].

1.3. Les lasers solides

1.3.1. Isolant (rubis, Nd-YAG...)

Dans la catégorie des lasers solides isolants, le milieu amplificateur est un solide et plus précisément une matrice passive solide dopée par des ions métalliques qui sont les véritables composants actifs [Subr⁰⁹]. Dans cette catégorie, nous retrouvons notamment le laser néodyme-YAG, plus communément appelé laser YAG. Son milieu actif est constitué par un solide : le Grenat d'Yttrium et l'Aluminium (YAG) $Y_3Al_5O_{12}$ qui est dopé au néodyme Nd^{3+} . L'utilisation de ce milieu actif impose une émission à $1,064\mu m$ et donc des photons de 1,16 eV d'énergie. Quant au système de pompage, il est réalisé par des lampe flash pour les YAG pulsées ou par des lampes à émission continues pour les lasers YAG continus. Le fait que le faisceau du laser YAG puisse être guidé par une fibre optique apporte un avantage certain face à son grand concurrent le laser CO_2 . Cela facilite grandement la mobilité du faisceau laser (souplesse d'utilisation) [Lang⁰²].

1.3.2. semi-conducteur (diodes laser)

Le milieu actif reste toujours un solide, mais se différencie par rapport au premier de par ses propriétés, car cette fois-ci les bandes d'énergies (bandes de valences et bandes de conduction) sont celles d'un semi-conducteur.

2. Critères de choix du laser

Au vue du grand nombre de types de lasers existants, son choix n'est pas toujours aisé. Il va dépendre non seulement du type du matériaux sur lequel l'on doit travailler, mais également de la nature du traitement à réaliser : découpe, traitements de surfaces..., des impacts autour de la zone traitée, du prix de fonctionnement... Afin de choisir le laser le plus adapté à la situation, il faut donc prendre en compte **tous** ces paramètres.

2.1. La longueur d'onde

Nous avons vu dans le [paragraphe 4.2.2.1 du chapitre I](#) que lorsque l'on choisit un type de laser, on impose la longueur d'onde du faisceau. Or suivant le couple matériau-longueur d'onde choisi, les résultats des traitements obtenus pourront être très variables. En effet l'interaction laser-matériau va dépendre à la fois du matériau, mais aussi de la source laser. Autrement dit, pour une longueur d'onde donnée les effets peuvent être très variés suivant les matériaux utilisés.

Les [figures 5.D.a, b et c](#) montrent le niveau d'absorption du faisceau en fonction de la longueur d'onde pour différents matériaux.

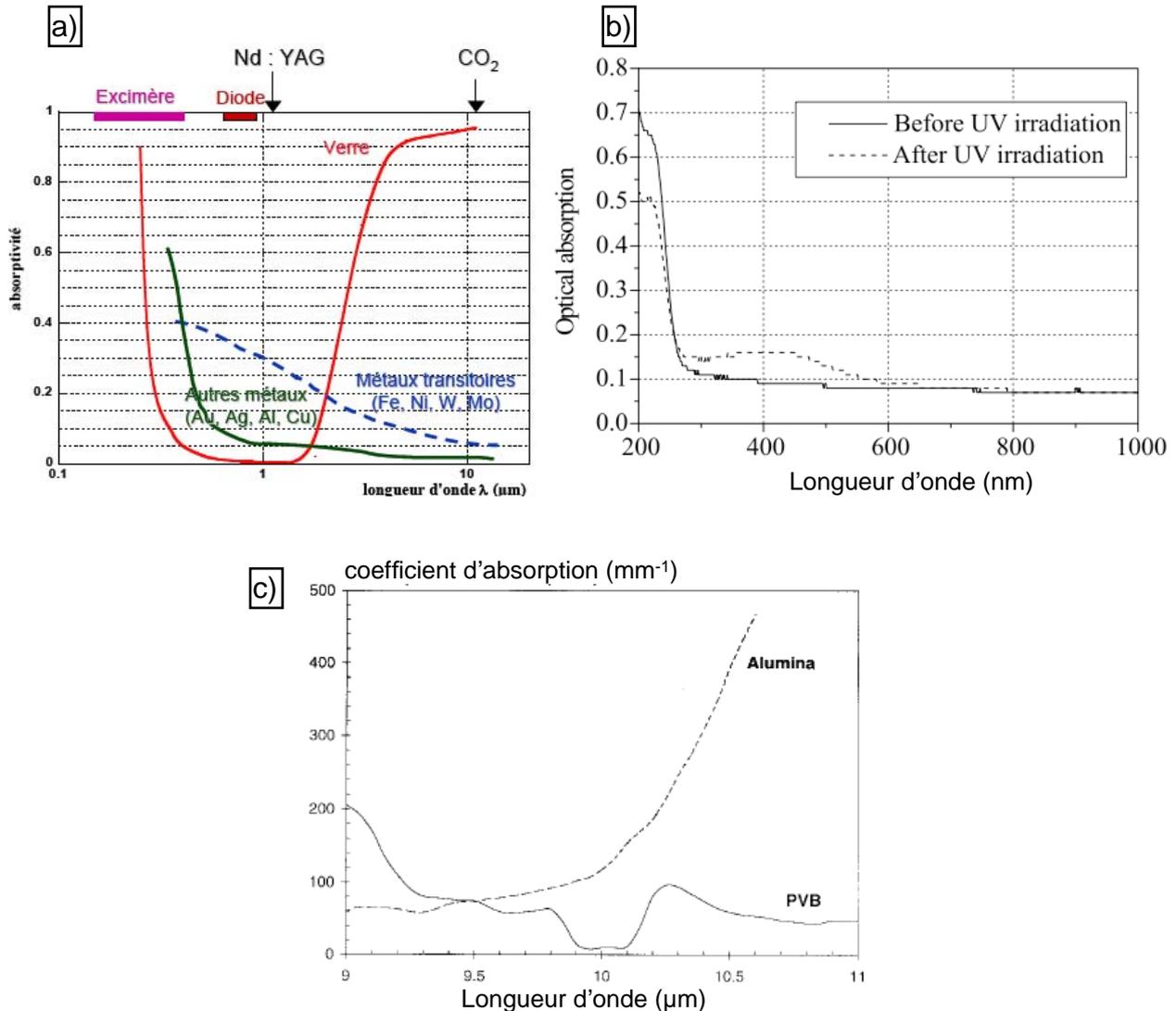


FIGURE 5.D : Influence de la longueur d'onde sur l'absorption du faisceau en fonction de différents matériaux **a)** Métaux [Peyr⁰⁶]
b) Saphir de 3mm d'épaisseur pour une longueur d'onde de 200 à 1000nm [Vall⁰¹]
c) Alumine pour une longueur d'onde de 9 μm à 11 μm [Imen⁹⁹]

2.2. Le gaz d'assistance

Lors d'un traitement laser on emploie un gaz d'assistance (ou gaz de protection) afin de réaliser trois fonctions qui sont de :

- Protéger les optiques des remontées de projections ou de fumées chimiquement activées
- Expulser la matière en fusion
- Augmenter la réaction exothermique (en produisant d'avantage de chaleur), ce qui permet ainsi d'augmenter les performances de la découpe des aciers
- Protéger la zone de découpe (gaz neutre ou réducteur)

Il existe plusieurs types de gaz d'assistance tel que l'oxygène, l'azote, l'argon, des gaz spécifiques au soudage ... qui sont choisis en fonction des applications. Par exemple pour la découpe de tôles d'acier on préférera l'utilisation de l'oxygène qui va favoriser la réaction exothermique. A contrario, on utilisera de l'azote qui lui ne favorise pas la réaction exothermique mais ne réagit pas avec le matériau et permet ainsi d'éviter l'oxydation de la surface.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Abei⁹²] Hacène Abeida, «Traitement superficiel des matériaux céramiques frittés de type oxyde par faisceau laser», thèse de doctorat de l'Institut National Des Sciences Appliquées de Lyon, Soutenue le 7 mai 1992
- [Agar⁷⁴] V.K. Agarwala, T. Fort, «Work function changes during low pressure oxidation of aluminium at room temperature», *Surface Science Letters* 45, pp. 470-482, 1974
- [Agne⁰⁸] S. Agnel, J. Castellon, H. Ha Huy, P. Notinger et A. Toureille, «Study of charge accumulation properties of polycrystalline alumina used in power electronics componenets», Annual report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena (CEIDP), 2008
- [Alfo⁰¹] N. McN Alford, J. Breeze, X. Wang, S.J. Penn, S. Dalla, S.J. Webb, N. Ljepojevic, X. Aupi, «Dielectric loss oxide single crystals and polycrystalline analogues from 10 to 320 K», *Journal of the European Ceramic Society* 21, pp. 2605-2611, 2001
- [Ance¹⁰] Anceram, «Aluminium nitride (AlN)», disponible à l'adresse suivante: http://www.anceram.com/pdf/aln_artikel_bull.pdf
- [Ande] Anderman céramiques : <http://www.earthwaterfire.fr/home.htm>
- [Astm⁰⁴] Norme ASTM D149-97a, «Standard test method for dielectric breakdown voltage an dielectric strength of solid electrical insulating materials at commercial power frequencies», reapproved 2004
- [Artb⁶⁵] J. Artbauer, «Elektrische Festigkeit von polymeren», *Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für polymer*, 202, pp.15-25 1965
- [Astm⁰⁵] Norme ASTM D257-99, «Standard test method for DC resistance or conductance of insulating materials», reapproved 2005
- [Aupi⁰⁴] Xavi Aupi, Jonathan Breeze, Neboyasha Ljepojevic, Lawrence J. Dunne, Nishil Malde, Anna-Karin Axelsson, Neil McN. Alford, «Microwave dielectric loss in oxides: theory and experiment», *Journal of applied physics*, volume 95, Numero 5, pp.2639-2645, 2004
- [Autr⁹⁴] M. Autric, T. Sarnet, C. prat, «Traitement des matériaux métalliques et céramiques par laser excimer», *Annales de physiques, colloques C1*, Vol.19, pp.285-292, 1994
- [Avro⁹⁸] Avrov D.D., Bakin A.S., Dorozhkin S.I., Rastegaev V.P., Tairov Yu M., Bilavov B.A., Safaraliev G.K, Shabanov Sh. A, Lebedev A.O., «Electrical conductivity of ceramics of SiC-AlN, SiC-BeO, Al₂O₃ in the temperature range 300-1800K», *Proc. IEEE-HTMDS (san Diego, CA, 1998*
- [Azar⁰⁹] Mirella Azar, «Mise en forme et frittage des poudres de céramiques nanostructurées: cas d'une alumine de transition», thèse de doctorat de l'Institut National Des Sciences Appliqués de Lyon, Soutenue le 16 septembre 2009
-
- [Bai⁰⁶] Zikui Bai, Aihua Wang, Changsheng Xie, «Laser grooving of Al₂O₃ plate by a pulsed Nd:YAG laser: Characteristics and application to the manufacture of gas sensors array heater», *Materials science and engineering A* 435-436, pp. 418-424, 2006
- [Bald⁰⁴] O. Baldus, S. Schreck, M. Rohde, «Writing lines into alumina ceramics by laser dispersion process», *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 24, N°15-16, pp.3759-3767, 2004
- [Benn⁷⁷] C. Benndorf, H. Seidel, F. thieme, «Initial oxidation of Al films investigated by AES, work function and gravimetric measurement», *Surfca eScience* 67, pp. 469-477, 1977
- [Bern⁰⁵] Didier Bernache-Assolant et Jean-Pierre Bonnet, «Frittage aspects physico-chimiques, Partie 1: Frittage en phase solide», *Techniques de l'ingénieur*, article AF 6620, 2005

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Biga⁹⁶] Janick Bigarre, «Effet des impuretés sur la charge d'espace dans l'alumine. Application au frottement», thèse de doctorat de l'école centrale de Lyon, soutenue le 19 janvier 1996
- [Boch⁰¹] Philippe Boch, «Matériaux et processus céramique», Hermes science, ISBN: 2 7462-0191-7, 2001
- [Brag⁸⁷] V.B. Braginsky, V.S. Ilchenko, K.S. Bagdassarov, «Experimental observation of fundamental microwave absorption in high quality dielectric crystal», Phys. Lett. A., vol. 120, pp. 300-305, 1987
- [Bras⁹⁶] Gilles Brassart, Jean-Louis Meyzonnette, Jean-Paul Pocholle, «Sources laser», Techniques de l'ingénieur, article E 4020, 1996
- [Brei⁰¹] F. Breit, D. Malec, T. Lebey, «Investigation on DC conductivity of AlN», Annual report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2001
- [Brei⁰³] Fabrice Breit, «Contribution à l'intégration hybride de puissance: étude de l'environnement diélectrique des semiconducteurs», thèse de doctorat soutenue en Juin 2003
- [Brev⁹⁴] Brevet européen, numéro de publication 0 634 502 A1, «Procédé de production d'une couche métallique fortement adhérente sur de l'alumine frittée et produit métallisé ainsi obtenu», date de dépôt: le 13/07/94
- [Brev⁹⁵] Brevet international numéro WO 95/14116, «preparation of alumina ceramic surfaces for electroless and electrochemical metal deposition», publié le 26 mai 1995
- [Brev⁹⁷] Brevet, United States patent, patent number 5,595,668, «Laser slag removal», publié le 21 janvier 1997
- [Brev⁰⁴] Brevet, United States patent Application publication, «cleaning method of ceramic member», brevet numéro: US 2004/0231705 A1, publié le 25 novembre 2004
- [Brev⁰⁵] Brevet, institut national de la propriété industrielle, «Element composite comprenant un substrat conducteur et un revêtement métallique nanostructure» N° de publication 2 885 913, N° d'enregistrement national 05 04960, dépôt de 18/05/2005
-
- [Capp⁰⁰] E. Cappelli, S. Orlando, D. Sciti, M. Montozzi, L. Pandolfi, «Ceramic surface modifications induced by pulsed laser treatment», Applied Surface science 154-155, pp. 682-688, 2000
- [Cara⁹⁵] S. Carabajar, C. Olagnon, G. Fantozzi, C. le Gressus, «Relations between electrical breakdown field and mechanical properties of ceramics», conference on electrical insulation and dielectric phenomena proceeding, IEEE annual report 11, pp. 278-281, 1995
- [Carm⁹⁹] Rapport «les céramiques industrielles, applications industrielles et développements potentiels dans les alpes-maritimes» Etude réalisé par le CARMA (Centre d'Animation Régional en en Matériaux Avancés), Octobre 1999
- [Cas⁹⁵] J. Castain et A. Dominguez Rodriguez, «Dislocations et propriétés mécaniques des matériaux céramiques: Quelques problèmes», J. Phys. III France 5, pp. 1787-1793, 1995
- [Cerla⁰⁴] Cerla, «livre blanc : Bilan des forces et des faiblesses de l'optique en france» Rapport effectué pour le compte du ministère de la jeunesse, de l'éducation nationale et de la recherche. Disponible à l'adresse suivante : <http://cerla.univ-lille1.fr> (divers) , 2004
- [Chan¹⁰] Christophe Dang Ngoc Chan, «Eléments de cristallographie», disponible à l'adresse suivante: <http://deuns.chez.com/sciences/cristallo/cristallo4.html>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Chap⁰⁴] Pierre Chapas et Marc Debruyne, «Composants de l'électronique en traction ferroviaire», Techniques de l'ingénieur, article D 5530, 2004
- [Chas⁰⁹] N. Chasserio, S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey et Selim Dagdag, «Ceramic substrates for high-temperature electronic integration», Journal of electronic materials, Vol. 38, N°1, 2009
- [Chen⁹⁰] I.W. Chen, « Development of superplastic structural ceramics», Journal of the american society bulletin, 73, 9, pp. 2585-2609, 1990
- [Clus⁹⁸] Patrick McCluskey, Richar R. Grzybowski, «Reliability concern in high temperature modules», High-temperature electronic materials and sensors conference (IEEE), 1998
- [Coel⁸⁹] Roland Coelho, «On the significance of charge decay measurement in insulator», Journal of physics D, Applied physics, Vol. 22, N°9, pp. 1406-1409, 1989
- [Coor] CoorsTek, Document disponible à l'adresse suivante :
<http://www.coorstek.com/electronics/ceramicsubstrate/thickfilm.asp>
-
- [Daho⁰⁸] Narendra B. Dahotre, Sandip P. Harimkar, «Laser fabrication of matériaux», Springer, ISBN: 978-0-387-72343-3
- [Dami⁹⁴] D. Damiani, «micro usinage par laser excimère», Annales de physiques, colloque C1, supplément au n°5, Vol. 19, octobre 1994
- [Darg⁹⁹] S. Shetha Al-Dargazelli, John L. Sullivan, Andrew M. Abbot, «The effect of cleaning ad metallisation on high voltage performance of alumina insulators in vacuum», Conférence on Electric Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 1999
- [Decu⁰⁹] Michaël Decup, David Malec, Vincent Bley, «Impact of a surface laser treatment on the dielectric strength of α -alumina», Journal of applied physics 106, 094103, 2009
- [Dena⁹⁶] Jean Denape, «Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques», Techniques de l'ingénieur, article A 2010, 1996
- [Dire¹⁰] Direct industrie,
<http://www.directindustry.fr/prod/diprotex/meule-diamant-pour-ceramique-19465-320156.html>
- [Dork⁰³] Jean-Marie Dorkel, «Semi-conducteurs de puissance, problème thermique partie 1» Techniques de l'ingénieur, article D 3112, 2003
- [Duch⁰⁷] Cyrille Duchesne, Thierry Lebey, Michel Mermet-Guyennet, Emmanuel Dutarde et Selim Dagdag, «Contribution to the stress grading in the integrated power module», CEIDP, 2007
- [Duna⁷⁴] T. Yu. Dunaeva, BB. D'Yakov, «Use of electrical breakdown to estimate the porosities of ceramic coating», Neorg Mater., Vol. 10, N°3, pp. 446-449, 1974
- [Dupo⁰⁶] Laurent Dupont, «Contribution à l'étude de la durée de vie des assemblages de puissance dans les environnements haute température et avec des cycles thermiques de grande amplitude», thèse de doctorat de l'école normale supérieure de Cachan, soutenue le 22 juin 2006
- [Dutt⁰³] J. Dutta Majumbar, I. Manna, «Laser processing of materials», Sadhana Vol. 28, Parts 3 & 4, pp. 495-562, June / August 2003
-
- [Esto⁰⁹] Claude Estournes «Frittage flash ou «SPS»: Principe et limites du procédé, modulation des propriétés diélectriques des céramiques via des microstructures et architectures maîtrisées» présentation effectuée lors de la journée SEEDS, février 2009

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Evan⁹⁴] Bruce D. Evans, Gerald J. Pogatshnik, Yok Chen, «Optical properties of lattice defects in α -Al₂O₃» Nuclear Instruments and methods in physics research B91, pp. 258-262, 1994
-
- [Farh⁹⁴] M. Najeh Farhat, «Etude des phénomènes d'injection, de transport et d'accumulation des charges dans des monocristaux d'alumine et de quartz, par la méthode de l'onde de pression», thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie-Curie Paris VI, soutenue le 7 février 1994
- [Fari⁰²] F. Fariaut, C. Boulmer-Leborgne, E. Le Menn, T. Sauvage, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, C. Langlade, «Excimer laser induced plasma for aluminium alloys surface carbuzing», Applied Surface Science 186, pp. 105-110, 2002
- [Fc⁷²] Datasheet du FC72 3M fluorinert disponible à l'adresse suivante: <http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?66666UuZjcFSLXTtMXfamxz6EVuQEcuZgVs6EVs6E666666-->
- [Fere⁰⁰] Frank R. Feret, Daniel Roy, Clermont Boulanger, «Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction», Scpectrochimica Acta Part B 55, pp. 1051-1061, 2000
- [Fock²⁷] V. Fock, «Concerning thermal theory of electrical breakdown» Arc. Elecktrotech. 19, 71, 1927
- [Föls⁹⁴] F. Fölscher, «Electroless copper deposition on excimer-laser pretreated alumina», Applied Physics A (solids and surfaces), Vol. 59, pp. 209-213, 1994
- [Foth⁹¹] J.C. Fothergill, «Filamentary elctromechnical breakdown», IEEE transactions on electrical insulation, vol. 26, N°6, decembre 1991
- [Fowl²⁸] R. H. Fowler, L. Nordheim, «Electron emission in intense electric fields», Proc. R. Soc. Lond. A. 119, pp. 173-181, 1928
- [Fren³⁸] J. Frenkel, «On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors», J. Phys. rev. 54, pp.647-648, 1938
- [Froh³⁷] H. Frohlich, «Theory of electrical breakdown in ionic crystal», Proc. R. Soc. Lond. A 160, pp. 230-241, 1937
-
- [Gall⁹²] M. Le Gall, «Contribution à l'étude de l'autodiffusion anionique et cationique dans l'alumine alpha mono et polycristalline-Rôle du dopant Yttrium», thèse de l'université Paris XI Orsay, 1992
- [Garb⁸⁸] E.J. Garbozi, «Linear dielectric breakdown electrostatics», Phys. Rev. B, Vol.38, N°13, pp.9005-9010, 1988
- [Gent⁹²] W. Genthe, H. Hausner, «Influence of chemical composition on corrosion of alumina in acids and caustics solutions», Journal of the European Ceramic Society 9, pp. 417-425, 1992
- [Geor⁰⁵] D.G. Georgiev, L.W. Rosenberger, Y.V. Danylyuk, R.J. Baird, G. Newaz, G. shreve, G. Auner, «Excimer laser modification of thin AlN Films», Applied Surface Science 249, pp. 45-53, 2005
- [Gers⁵⁹] R. Gerson, T.C. Marshall, «Dielectric breakdown of porous ceramics», JAP Vol.30, N°11, pp. 1650-1953, 1959
- [Gitz⁷⁰] Walter H. Gitzzen, «Alumina as a ceramic material», The american ceramic society, ISBN: 0916094464, 1970

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Gour⁰⁶] A-F. Gourgues-Lorenzon et J-M. Haudin, «matériaux pou l'ingénieur», Livre de la collection des cours de l'école des mines de Paris, ISBN: 2-911762-68-1, 2006
- [Grem⁰⁷] L. Gremillard, «Comportement des céramiques biomédicales», Présentation à l'Ensam Paris, 30 janvier 2007
- [Griff²¹] A.A. Griffith «The phenomena of rupture and flow in solids», Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 221, pp. 163-198, 1921
- [Grog⁰⁶] David Grojo, «Mécanisme d'enlèvement de particules par laser impulsionnel: application au nettoyage pour la microélectronique», thèse de doctorat de l'université de la méditerranée (Aix-Marseille II), thèse soutenue le 27 novembre 2006
- [Guer⁰⁵] Christelle Guerret, «Effet de la génération, de l'injection et du piégeage des charges électriques sur les propriétés des isolants», Habilitation à diriger des recherches soutenue à l'école centrale de Lyon, Soutenue de 7 mars 2005
- [Gure⁹¹] V.L. Gurevich, A.K. Tagantsev, «Intrinsic dielectric loss in crystals», Adv. Phys., Vol. 40, pp. 719-767, 1991
-
- [Hari⁰⁷] S. Harimkar, N. B. Dahotre, «Laser assisted densification of surface porosity in structural alumina ceramic», Phys. Stat. Sol. (a) 204, N°4, pp. 1105-1113, 2007
- [Hari⁰⁸] Sandip P. Harimkar, Narendra B. Dahotre, «Rapid surface microstructuring of porous alumina ceramic using continous wave Nd:YAG laser», Journal of materials Processing Technology 209, pp. 4744-4749, 2009
- [Hari^{08_bis}] Sandip P. Harimka, Narenda B. Dahotre, «Microindentation fracture behaviou of laser surface modified alumina ceramic», Scripta Materiala 58, pp. 545-548, 2008
- [Haus⁹³] J.-M. Haussonne, J. Lostec, J.P. Bertot, L. Lostec, S. Sadou, «Nouveau procédé de synthèse du nitrure d'aluminium», J. Phys. III, France 3, pp. 689-701, 1993
- [Haus⁰²] Jean-Marie Haussonne, «céramique pour l'électronique et l'électrotechnique», ISBN: 2-88074-505-5, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002
- [Hind⁹⁹] Andrew R. Hind, Suresh K. Bhargava, Stephan C. Grocott, «The surface chemistry of bayer process solids: a review», Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspect 146, pp. 359-374, 1999
- [Hock⁷¹] B.J. Hockey, «Plastic deformation of aluminium oxide by indentation and abrasion», J. Am. Cer. Soc. 54, pp. 223, 1971
- [Hudg⁰²] J.L. Hudgins, G.S. Simin, M.A. Khan, «A new assesment of the use of wide bandgap semiconductors and the potential for GaN», Power Electronics Specialists Conference (PESC), Volume 4, pp. 1747-1752, 2002
- [Hung⁰⁰] Truong Van Hung, Hoang the Giam, Pierre Destruel, Nabila Zebouchi, Antoine Antoniou, «dielectric breakdown study in polyetherimide films under pressure», Proceedings of the 6th interntional conference on properties and application of the dielectric materials, June 21-26, 2000
- [Hung⁰⁸] Q.H. Hung, V. Bley, T. Lebey, B. Schlegel, L. Menager, «Nano copper wires interconnection for three-dimensional integration in power electronics», Power Electronics Specialist Conférence (PESC), pp.278-281, 2008
- [Hsieh⁰³] Chien-Te Hsieh, Jin Ming Chen, Hung-Hsiao Lin, Han-Chan Shih, «Field emission from various CuO nanostructure», Applied Physics letters volume 83, number 16, 2003

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Ibra⁰⁹] A. Ibrahim, H. Salem, S. sedky, «Excimer laser surface treatment of plasma sprayed alumina-13% titania coatings», Surface & Coatings technology 203, pp. 3579-3589, 2009
- [Ieda⁸⁰] M. Ieda «Dielectric breakdown process of polymers», IEEE trans. Elec. Insul. vol.EI-15, pp. 206-224, 1980
- [Ieee⁸⁷] IEEE guide for the statistical analysis of electric insulation voltage endurance data, 1987
- [Imen⁹⁹] Kamran Imen, Susan D. Allen, «Pulse drilling of green alumina ceramic», IEEE transactions on advanced packaging, vol. 22, N°4, novembre 1999
- [Ion⁰⁵] John C. Ion, «Laser processing of engineering materials», ISBN 0 7506 6079 1, 2005
-
- [Jack⁰⁷] M.J. Jackson, A. Khangar, X. Chen, G.M. Robinson, V.C. Venkatesh, N.B Dahotre «Laser cleaning and dressing of vitrified wheels», Journal of materials processing technology, N° 185, pp. 17-23, 2007
- [Jerv⁹³] T.R. Jervis, M. Nastasi, J.P. Hirvonen, «Excimer laser surface processing of ceramics. Process and properties» J. Am; Ceram. Soc 76, pp.350, 1993
-
- [Kaca⁰⁹] E. Kacar, M. Mutlu, E. Akman, A. demir, L. candan, T. Canel, V. Gunay, T. Sinmazcelik, «Characterisation of the drilling alumina ceramic using Nd:YAG pulsed laser», Journal of materials processing technology 209, pp. 2008-2014, 2009
- [Keith⁹⁴] Keithley, «Mode d'emploi de l'électromètre modèle 6517», 1994
- [Kolo⁰⁰] James Kolodzey, Enam Ahmed chowdhury, Thomas N. Adam, Guohua Qui, I. Rau, Johnson Olufemi Olowolafe, John S. Suelhe, Yuan Chen, «Electrical conduction and dielectric breakdown in aluminium oxide insulators on silicon», IEEE Transactions on dielectric devices, Vol.47, N°1, 2000
- [Krog⁸⁴] F.A. Kroger «Defect related properties of doped alumina» Solid state Ionics 12, pp. 189-199,1984
- [Kyoc] Kyocera, «Characteristics of kyocera technical ceramics», document de Kyocera disponible à l'adresse suivante :
http://americas.kyocera.com/kicc/pdf/Kyocera_Material_Characteristics.pdf
- [Kyoc¹⁰] Kyocera Si₃N₄ AMB products, document de Kyocera disponible à l'adresse suivante:
<http://global.kyocera.com/fcworld/charact/index.html>
- [Kyoc^{10_bis}] Kyocera «Micro Tools for Ceramics Machining» document de Kyocera disponible à l'adresse suivante:
http://www.kyoceramicrotools.com/pdfs/Kyocera_Micro_Tools_for_Ceramics_Machining.pdf
-
- [Lamb⁹³] Elisabeth Lambercy, «Les matières premières, céramiques et leur transformation par le feu», granit 1. des dossiers d'ARgile, ISBN: 2-909758-08-7, 1993
- [Lamp⁵⁶] Murray A. Lampert, «Simplified theory of space charge limited currents in an insulator with traps», Physical Review number 6, Volume 103, 1956
- [Lang⁰²] Cécile Langlade-bomba, Bernard Vannes, Pierre Sallamand, Dominique Grevey, «Lasers de puissance et traitements superficiels», techniques de l'ingénieur, article M 1642, 2002

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Laud⁹⁵] L.D. Laude, K. Kolev, M. Brunel, P. Deleter, «Surface properties of excimer-laser-irradiated sintered alumina», Applied surface Science 86, pp. 368-381, 1995
- [Laur⁹⁶] Patricia Laurens, Catherine Dubouchet, Didier Kechemair, «Application des lasers aux traitements de surface», Techniques de l'ingénieur, article M 1643, 1996
- [Law⁷⁵] J.F. Lawless, «Construction of tolerance bounds for the extreme value and weibull distribution» Technometrics, Vol. 17, N°2, pp. 255-261, 1975
- [Lawn⁹³] B. Lawn, «Fracture of brittle solids», Cambridge University Press, 1993
- [Lebe⁸⁷] T. Lebey, Y. Segui, «Etude des corps de cartes du point de vue des charges électrostatique», Document interne du laboratoire LAPLACE (ex LGET), 1997
- [Lebe⁰⁶] T. Lebey, D. Malec, S. Dinculescu, V. Costan, F. Breit, E. Dutarte, «Partial discharges phenomenon in high voltage power modules», IEEE transactions on electrical insulation, vol. 13, N°4, pp.810-819, 2006
- [Lee⁹²] S.Z. Lee, K. H. Zum Gahr, «Surface treatments of Al₂O₃-ceramics by CO₂ laser», Mat.-wiss. u. werkstofftech. 23, 117-123, 1992
- [Lee⁰⁰] J.M. Lee, K.G. Watkins, «In-process monitoring techniques for laser cleaning», opticals and lasers in engineering 34, pp. 429-442, 2000
- [Leng⁶⁸] Bela A. Lengyel, «Introduction à la physique du laser», 2ditions Eyrolles, 1968
- [Lepa¹⁰] Jean H. Lepagnol et Dr. Ing. Brunner, «Le nitrure d'aluminium, principales propriétés et applications en électronique», http://www.anceram.com/pdf/nitrure_d_aluminium_fr.pdf
- [Li⁰⁸] Yongxiang Li, Jiantao Zeng, Xuezheng Jing, Qingrui Ying, «A novel technique for preparation of grain oriented BLSF piezoelectric ceramics», J. Electroceram, N°21, pp;314-318, 2008
- [Lieb⁹⁸] Jacqueline Liebault, « Influence of microstructural parameters on dielectric properties of polycrystalline alumine», Société française du vide, CSC'3 proceeding, pp. 391-400, 1998
- [Lieb⁹⁹] Jacqueline Liebault, «Comportement d'alumines face à l'injection de charges. relation microstructure-claquage diélectrique- mesure des charges d'influence (méthode SEMM)», Thèse de doctorat de l'INP de Grenoble, soutenue le 3 février 1999
- [Lieb⁰¹] J. Liebault, J. Vallayer, D. Goeuriot, D. Treheux, F. Thevenot, «How trapping of charge can explain the dielectric breakdown performance of alumina ceramics», Journal of the European Ceramic Society, pp. 389-397, 2001
- [Llov⁰²] Pedro Llovera Segovia, «Etude des mécanisme d'injection de charge dans les matériaux isolants au moyen de mesures électrostatiques de déclin et retour de potentiel. Nouveaux outils d'analyse. Thèse de doctorat de l'université Paris XI Orsay et de l'université polytechnique de Valencia, Thèse soutenue le 8 mars 2002
- [Llov⁰⁴] P. Llovera, P. Molinié, «New methodology for surface potential decay measurements: application to study charge injection dynamics on polypropylène films», IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation, Vol. 11, N°6, Decembre 2004
- [Lost⁹⁹] A.B. Lostter, F. Barlow, A. Elshabini, «An overview to integrated power module design for high power electronics packaging», Microelectronics reliability 40, pp 365-376, 2000 (Elsevier)
- [Lu⁰⁹] Hua Lu, Chris Bailey, Chunyan Yin, «Design for reliability of power electronics modules», microelectronics reliability 49, pp 1250-1255, 2009

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Luan⁰⁸] Q.H. Luan, V. Bley, T. Lebey, J.P. Cambronner, T. Vaday, B. Schlegel, L. Menager, P.L. Taberna, P. Simon, «Nano copper wires interconnections for three dimensional integration in power electronics», IEEE conference, Power Electronics Specialist Conference (PESC), pp. 278-281, 2008
- [Luo⁰¹] Shijian Luo, C.P. Wong, «Effect of UV/ozone treatment on surface tension and adhesion packaging», IEEE transactions on components and packaging technologies, Vol. 24, N°1, Mars 2001
- [Lump⁹⁷] Janet K. Lump, «Excimer laser machining and metallization of vias in aluminium nitride», Materials Science and Engineering B45, pp 208-212, 1997
-
- [Mack⁸⁷] W.C. Mackrodt, «The calculated equilibrium segregation of Fe³⁺, Y³⁺, and La³⁺, at the low index surfaces of α -Al₂O₃», Advances in ceramics, ed. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A341, pp. 293-306, 1987
- [Mack^{87_bis}] W.C. Mackrodt, R.J. Davey, R.J. Black, R. Docherty, «The morphology of α -Al₂O₃ and α -Fe₂O₃», J. Crystal growth, Vol. 80, pp. 441-446, 1987
- [Mack⁹²] W.C. Mackrodt, «Classical quantum simulation of the surface properties of α -Al₂O₃», Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A341, pp. 301-312, 1992
- [Magd¹⁰] J.S. Madeski, «The porosity dependence of mechanical properties of sintered alumina», Jour. Univ. Chem. Tech. & Metall. Vol. 45, N°2, pp. 143-148, 2010
- [Male⁰²] David Malec, «Contribution à l'étude de la rigidité diélectrique des polyéthylènes d'isolation des câbles hautes tensions. Perspectives d'études: systèmes d'isolation des composants de puissance haute tension», Dossier de travaux présentés en vue de l'obtention du diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches», Soutenue le 25 novembre 2002
- [Male⁰⁵] D. Malec, V. Bley, T. Lebey, F. Talbi, F. Lalam, «Investigations on dielectric breakdown of ceramics materials», Annual report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2005
- [Male¹⁰] D. Malec, «Contribution to the understanding of the relationship between mechanical and dielectric strength of alumina» JECS, à paraître en 2010
- [Mamo⁰⁰] Mamoru Omori, «Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), Material science and engineering A287, pp. 183-188, 2000
- [Mari⁰⁹] Angel Marinov et Vencislav Valchev, «Power loss reduction in electronic inverters through IGBT-MOSFET combination», Procedia earth and planetary science 1, pp. 1539-1543, 2009
- [Mati⁰⁰] J.L. Martin, «Dislocations et plasticité des cristaux», Presses polytechniques et universitaires romandes, 2000
- [Many⁶²] A. Many, G. Rakavy, «Theory of transient space charge limited currents in solids in the presence of trapping», Physical review volume 126, number 6, 15 juin 1962
- [Marc⁰⁶] S. Marciano, N. Mugnier, P. Clerin, B. Cristol, P. Moulin, «nanofiltration of bayer process solution», Journal of membrane science 281, pp. 260-267, 2006
- [Mart⁰⁰] Jean-Luc Martin, «Dislocations et plasticité des cristaux» Presses polytechniques et universitaires romandes, ISBN 2-88074-447-4
- [Mcda] Mc Danel ceramics, document disponible à l'adresse suivante :
http://www.mcdanelsceramics.com/pdf/mcdanel_ap35-alumina.pdf

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [McMee⁸⁷] R.M. McMeeking, «On mechanical stresses at cracks in dielectrics with application to dielectric breakdown», JAP Vol.62, N°8, pp.3116-3122, 1987
- [Medi⁰⁶] Yaocihuatl Medina-Gonzalez, «Etude des phénomènes de solubilisation de pre-polymères de résine époxy dans les esters d'acides gras comme biosolvant», thèse de doctorat de l'INP de Toulouse, soutenue le 29 septembre 2006
- [Meng⁹³] Claude Menguy, «Electricité statique, Principes. Problèmes. Applications.» Techniques de l'ingénieur, article D 1035, 1993
- [Meng⁹⁹] Chantal Mengelle, «les céramiques industrielles», TechTENDANCE, études technologiques, innovation 128,
- [Mich⁰⁷] Shinichiro Michizono, Yoshio Saito, Suharyanto, Yasushi Yamano, Schinichi Kobayashi, «Surface characteristics and electrical breakdown of alumina materials», Vacuum 81, pp 762-765, 2007
- [Micr] Logiciel Microanalyst à licence gratuite téléchargeable à l'adresse suivante : <http://microanalyst.mikroanalitik.de/software.phtml>
- [Miya⁵¹] H. Miyazawa, J. Okada, «On the breakdown of alumina at high temperature», J. phys. Soc. Jap., Vol. 6, pp. 55-59, 1951
- [Moli⁹²] Philippe Molinié, «Etude de la neutralisation de la charge électrique déposée par effet couronne à la surface d'un isolant. Application au suivi des premiers stades de vieillissement d'un isolateur époxyde», Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Soutenue le 3 décembre 1992
- [Moli⁰⁰] P. Molinié, P. Llovera, «Surface potential measurements: implementation and interpretation», Dielectric materials measurements and applications conférence, publication N°473, pp. 253-258, 2000
- [Moli⁰⁶] Philippe Molinié, Daniel Alvarez, «Etude de l'injection de charge sur des plaques d'élastomère silicone par mesures du potentiel de surface», Revue Internationale de Génie électrique 9, pp. 389-404, 2006
- [Moli¹⁰] Philippe Molinié, «Recherches en électrostatique. Actualité d'une science ancienne et applications à la caractérisation des matériaux». Mémoire habilitation à diriger des recherches, présenté le 2 Juillet 2010
- [Moln⁰⁰] Gabor Molnar, «Etude du rôle des défauts dans la thermoluminescence de monocristaux d'alumine-alpha. Effet des traitements thermiques», thèse de doctorat de l'université de Nice-Sophia antipolis et de l'université de Eötvös Lorand, soutenue le 15 novembre 2000
- [More⁹¹] R. Moreno, P. Miranzo, J.S. Moya, J. Molla, A. Ibarra, «Microwaves theory application mater. processing», Ceram. Trans. 21, pp. 225, 1991
- [Morr⁸⁷] R. Morrel, «handbook of properties of technical and engineering ceramics» sections I, London : her mother majesty's stationery office, 1987
- [Mors⁷⁰] C.T. Morse, G.J. Hill, the lectric strength of alumina : the effect of porosity, Proc. Br. Ceram. Soc. 18, p.23, 1970
- [Mosl⁹⁶] K. Mosley, P. Gumley, «Determination of safe working 50 Hz AC electrical stresses for ceramics at high temperatures», IEE proceedings, science, measurement and technology, vol. 1434, pp. 406-412, 1996
- [Mott⁴⁰] N.F. Mott, R.W. Gurney «Electronic procession ionic crystals», Oxford university press ,New-York, First edition 1940

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Murg⁷⁰] P.N. Murgatroyd, «Theory of space charge limited current enhanced by frenkel effect», J. Phys. D : Applied Phys. Vol. 3, pp. 151-156, 1970
- [Muss⁰⁹] A. Mussi, A. Addad, F. Béclin, A. Bataille, G. Bernard Granger, N. Benameur, K. vanmeesel, «Analyses EELS de défauts ponctuels au niveau des joints de grains de l'alumine dopée à 0,5% de fer et du spinelle MgAl₂O₄, élaborés par frittage flash», sju 22-26 juin2009
-
- [Nico⁹⁹] G. Nicolas, G. Vacquier, M. Autric, L. Yaghdjian, «Characterization of modifications observed on nitrides after an UV laser exposure», Applied Surface Science 138-139, pp. 538-542, 1999
- [Norm⁹⁹] Normes EN50-124, «Railway applications - Insulation coordination, Part.1 basic requirements - clearances and creepage distances for all and electronic equipment», prEN 50124-1, 1999
- [Novi⁰⁹] Yu. N. Novokov, V.A. Gritsenko, K.A. Nasyrov, «Charge transport mechanism in amorphous alumina», Applied physics letters 94, pp.222904, 2009
- [Novo⁰⁵] Novocontrol alpha A, documentation du novocotrol (spectromètre diélectrique), 2005
-
- [O'Dwa⁶⁴] J.J. O'Dwyer, «The theory of dielectric breakdown of solids», Oxford : Clarendon, 1964
- [Oliv⁰⁷] V. Oliveira, R. Colaço, R. Vilar, «Simulation of KrF laser ablation of Al₂O₃-TiC», Applied Surface Science 253, pp.7585-7590, 2007
- [Opte⁰⁹] Optech, «Report on laser materials processing», www.optech-consulting.com/html/laserprocessingmarkets.html, 2009
- [Osor⁰⁹] Estrella Osorio, Manuel Toledano, Bruno Lopes da Silveira, Raquel Osorio, «Effet of différent surface treatments on In-ceram alumina roughness. An AFM study», Elsevier, 2009
- [Owat⁹²] Israel O. Owate, Robert Freer, «AC breakdown characteristics of ceramic materials», J. Appl. Phys. 72, (6), pp.2418-2422,1992
- [Ozka⁷⁰] O.T. ozka, A.J. Moulson, «The electrical conductivity of single-crystal and polycrystalline oxide», J. Phys. D: Appl. Phys.3, pp.983-987, 1970
-
- [Pagl⁰⁴] Gianluca Paglia «Determination of the structure of γ -alumina using empirical and first principles calculations combined with supporting experiment», thèse de doctorat de l'école technologique de Curtin (Australie), fevrier 2004
- [Pand⁰⁸] P.K. Panda et G. Lefebvre, «Thermal shock study of α -alumina doped with 0,2% MgO», Materials science engineering A 485, pp. 558-561, 2008
- [Penn⁹⁷] Stuart J. Penn, Neil McN. Alford, Alan Templeton, Xiaoru Wang, Meisheng Xu, Michael Reece, Kevin Schrapel, «Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintering alumina», J. Am. Ceram. Soc. 80,[7], pp. 1885-1888, 1997
- [Peti⁹⁷] Olivier Petitjean, «Etude des filières technologiques d'interconnexion entre puces et cartes électroniques, et de leurs coût de fabrication», rapport de stage de DESS, 1997
- [Peyr⁰⁶] Patrice Peyre, «Les traitements par faisceaux laser de puissance», article disponible à l'adresse suivante : http://www.lalp.cnrs.fr/publications/2006/Vitry2006_peyre.pdf, 2006

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Poul⁰²] Angéline Poulon-Quintin, «Comportement mécanique et microstructure de filaments céramiques alumine-zircone pour application à haute température», thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, soutenue le 26 avril 2002
-
- [Rakh⁹¹] A.E. Rakhshani, «The role of space charge limited current conduction in evaluation of the electrical properties of thin Cu₂O films», J. Appl. Phys. 69, pp. 2365-2369, 1991
- [Rose⁵⁵] A. Rose, «Space Charge Limited Currents in solids», Physical review, volume 97, number 6, 1955
-
- [Sall⁰³] Christian Sallé, «Effets du zirconium, du manganèse et du titane sur la thermoluminescence et la réactivité de l'alumine- α », thèse de doctorat de l'université Jean Monnet (Saint-Etienne) et de l'école nationale supérieure des mines (Saint-Etienne), Soutenue le 18 décembre 2003
- [Sama⁰⁸] Anoop N. Samant, Sameer R. Paital, Narendra B. Dahotre, «Process optimization in laser surface structuring of alumina» Journal of materials processing technology 203, pp. 498-504, 2008
- [Scho¹⁴] W.Z. Schottky, Phys. Rev. 15, pp. 872, 1914
- [Schu⁰⁴] Jürgen Schulz-Harder, Alexandre Rogg, Karl Exel, «Recent developments of DBC substrates for high resolution requirements», Proceeding of the industrial Electronics Conférence, volume 15, 2004
- [Scit⁰⁰] D. Sciti, C. Melandri, A. Bellosi, «Excimer laser-induced microstructural changes of alumina and silicon carbide», Journal of materials science 35, pp. 3799-3810, 2000
- [Seit⁴⁹] Frederick Seitz, «On the theory of electron multiplication in crystals», Physical review volume 76, number 9, november 1 1949
- [Shac⁰⁸] James F. Shackelford, Robert H. Domerus, «Ceramic and glass materials: Structure, properties and Processing», Editeur : Springer-verlag New York Inc., ISBN : 978-0387733616, 2008
- [Shak⁸²] D.M. Shakhtin, V.I. Pechenezskii, A.G. Karaulov, N.M. Kvasman, V.P. Kravchenko, I.I. Kabakova, V.A. Ustichenko, G.E. Kalita, G.N. Scherbenko, L.M. Yakobchuch, «Thermal conductivity of corundum, high-alumina, magnesia, zirconium and chromate refractories in the 400-1800°C range», Refractories and industrial ceramic, Vol. 23, N°5-6, pp. 223-227, 1982
- [Simm⁶⁵] J.G. Simmons, «Richardson-Schottky effect in solids», Physical review letters, volume 15, number 25, pp. 967-968, 1965
- [Simm⁷³] J.G. Simmons, M.C. Tam, «Theory of isothermal currents and the direct determination of trap parameters in demiconductors and insulators containing arbitrary trap distribution», Physical review B, Volume 7, number 8, 15 avril 1973
- [Song⁰⁷] Yu Feng Song, Qi Liu, Youmei Sun, Jie Liu, Zhiyong Zhu, «Color center formation in α -Al₂O₃ induced by high energy heavy ions», nuclear instruments and methods in physics research B 254; pp 268-272, 2007
- [Spec⁰⁴] M. Specht, M. Städele, S. Jakschik, U. Schröder, «Transport mechanisms in atomic layer deposited Al₂O₃ dielectrics», Applied Physics letters volume 84, number 16, 2004
- [Stau⁹⁴] C. Stauter, J. Fontaine, A. Biernaux, «Contrôle de procédés durant le micro-usinage par laser à excimère», Annales de physiques, colloques C1, supplément au N°5, Vol. 19, 1994

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Steil⁰²] N. Stein, M. Rommelfangen, V. Hody, L. Johann, J.M. Lecuire, «In situ spectroscopie ellipsometric study of porous alumina film dissolution», *Electrochimica Acta* 47, pp. 1811-1817, 2002
- [Stolz⁹⁷] B. Stolz, G. Backes, A. Gillner, E.W. Kreutz, «Selective surface modification of ceramics with laser radiation», *Applied surface science* 109/110, pp. 242-248, 1997
- [Stolz⁹⁹] B. Stolz, R. Poprawe, «Surface conductivity modification of ceramics with laser radiation», *Surface and Coatings Technology* 112, pp.394-400, 1999
- [Strat⁶¹] R. Stratton, «Progress in dielectrics», London Heywood, 1961
- [Subr⁰⁹] Costel Subran, Jean Sagaut, Sophie Lapointe, «Lasers: principes, applications et mesures énergétiques», *Techniques de l'ingénieur*, article R 6280, 2009
- [Suo⁹³] Z. Suo, «Model for breakdown-resistant dielectric and ferroelectric ceramics», *Journal of mechanics and physics of solids*, volume 41, issue 7, pp. 1155-1176, 1993
- [Swan⁸⁷] P.L. Swanson, C.J. Fairbanks, B.R. Lawn, Y.W. May, B.J. Hockey, «Crack interface grain bridging as a fracture resistance I, mechanism in ceramics I, experimental study on alumina», *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, N°4, pp.279-289, 1987
- [Szym⁰⁹] Alexandre Szymanski, «Cours liaisons chimiques : Structures cristallines, défaut dans les cristaux», disponible à l'adresse suivante:
http://www.mec.etsmtl.ca/cours/mec200/documents/Notes%20de%20cours/Été%202009/Cours_03_Liaisons_structure-cristalline.pdf
-
- [Tabe⁰⁶] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, J.M. Tarascon, «High rate capabilities Fe₃O₄ based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications», *nature materials* 5, pp. 567-573, 2006
- [Tai⁹⁹] Weon-Pil Tai, Tadahiko Watanabe, Nathan S. Jacobson «High-temperature stability of alumina in argon and argon/water-vapor environments», *J. Am. Soc.* 82, pp. 245-248, 1999
- [Talb⁰⁷] Fatiha Talbi, Fadila Lalam, David Malec, «DC conduction of Al₂O₃ under high electric field», *J. Phys. D: Appli. Phys.* 40, pp. 3803-3806, 2007
- [Thom⁹²] D.W. Thomas, C. Foulkes-williams, P.T. Rumsby, M.C. Gower, «Surface modification of polymers and ceramics induced by excimer laser radiation», *Laser ablation of electronic materials, basics mechanism and applications*, E. Fogarassy and S. Lazare (editors), Elsevier science publisher, 1992
- [Töns⁹⁸] H.K. Tönshoff, H. Kappel, «Surface modification of ceramics by laser machining», *Annals of the CIRP Vol. 47/1/ 1998*
- [Töpp⁹⁹] H.K. Tönshoff, Th. Stolle, H. Reichl, «Low cost electroless copper metallization of DBC for high-density wiring systems», *International symposium on advance packaging materials*, pp 202-208, 1999
- [Tosh⁰²] Roy Toshima, Hiroyuki Miyamaru, Jun Asahara, Takehiro Marasawa et Akito Takashi, «Ion-induced luminescence of alumina with time-resolved spectroscopy», *Journal of nuclear science and technology*, vol. 39, N°1, 15-18, janvier 2002
- [Touz⁰⁵] Matthieu Touzin, «Transport de charges dans les aluminés polycristallines. Application à l'optimisation de la rigidité diélectrique», thèse de doctorat de l'école nationale des mines de Saint-Etienne et de l'université Jean Monnet, thèse soutenue le 1^{er} décembre 2005

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Tran⁰⁷] H. Tran-Van, J.-L. Augé, S. Catellani, «Evaluation of the effect of the thermal cycling temperature on losses in alumina substrates», International Conference on Solid Dielectrics (ICSD), Winchester, 8-13 juillet 2007
- [Touz¹⁰] M. Touzin, D. Goeuriot, C. Guerret-Piécourt, D. Juvé, H.-J. Fitting, «Alumina based ceramics for high-voltage insulation», Journal of European Ceramic Society 10, pp. 805-817, 2010
- [Tria⁰²] D. Triantafyllidis, L. Li, F.H. Stott, «Surface treatment of alumina-based ceramics using combined laser sources», Applied Surface Science 186, pp. 140-144, 2002
- [Tria⁰⁵] D. Triantafyllidis, L. Li, F.H. Stott, «The effet of laser -induced modification of roughness of Al α - Al_2O_3 -based ceramics on fluid contact angle», Materials science and engineering A 390, pp.271-277, 2005
- [Tria⁰⁶] D. Triantafyllidis, L. Li, F.H. Stott, «Crack free densification of ceramics by laser treatment», Surface & coating Technology 201, pp. 3163-3173, 2006
-
- [USGC] United States Geological Survey (USGC) Minerals ressources program , <http://minerals.usgc.gov/minerals>
-
- [Vale⁰⁵] S. Valette, E. Andouard, R. Le harzic, N. Huot, P; LAporte, R. Fortunier, «Heat affeted zone in aluminium single crystal submitted to femtosecond laser irradiation», Applied Surface Science 239, pp. 381-386, 2005
- [Vall⁹⁸] Vallayer J.,Bigarre J., Barbier A. Juve D., Treheux D., «Influence du polissage sur les propriétés mécaniques et diélectriques de l'alumine» CSC'3 Proceeding, SFV, 1998, pp. 547-550
- [Vall⁹⁹] Julien Vallayer, «Correlations entre les propriétés optiques diélectriques et mécanique de l'alumine alpha», Thèse de doctorat de l'école centrale de Lyon, Soutenue le XXXXX 1999
- [Vall⁰¹] J. Vallayer, C. Jardin, D. Tréheux, «Optical and dielectric behaviors of alumina after an electromagnetic irradiation», Optical materials 16, pp. 329-333, 2001
- [Van⁹⁴] Carel J. Van Oss, «Interfacial forces in aqueous media» ISBN: 1-57444-482-4, 1994
- [Veys⁷⁸] P. Veysiere et J. Rabien «Dislocations dans les oxydes métalliques», Journal de physique colloque C2 Tome N°39, pp. C2-86-C2-97, 1978
- [Vila⁹⁸] R. Vila, M. Gonzalez, J. molla, A. Ibarra, «Dielectric spectroscopy of alumina ceramics over a wide frequency range», Journal of nuclear Materials 253, pp. 141-148, 1998
- [Von³⁵] A. Von-Hippel Ergebn. Exakt. Naturn, 14, 79
-
- [Yu⁰⁸] Kai-kun Yu, Guan-Jun Zhang, Guo-Quing Liu, «Effect of surface shallow traps on flashover caractéristiques across machinable ceramic in vacuum», Dielectric and electrical transaction insulation, IEEE transactions on vol.15, issue 5, pp. 1464-1470, 2008
-
- [Wagn²²] K.W Wagner, «Physical nature of electrical breakdown in solid dielectrics», Trans. AIEE, 228, 1922
- [Wang⁰³] Qian Wang, Wei Gao, Zemin Xie, «Highly thermally conductive room-temperature-vulcanized silicon rubber and silicon grease», Journal of applied polymer science, Vol.89, N°9, pp. 2397-2399, 2003

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [Wang⁰⁴] A.H. Wang, W.Y. Wang, C.S. Xie, W.L. Song, D.W. Zeng, J.H. Hu, «CO₂ laser-induced structure changes on an alumina-mullite-zirconia refractory», Applied Surface Science 233, pp. 244-251, 2004
- [Wach⁵⁹] J.B. Watchman, «Young's modulus of various refractory materials», Journ. AM. Ceram. Soc. 42, pp. 254-260, 1959
- [Weon⁹⁹] Weon-Pil Tai, Tadahiko Watanabe, Nathan S. Jacobson, «High-temperature stability of alumina in argon and argon/water-vapor environments», Journal American Society, Vol. 82, pp. 245-248, 1999
- [Wiki¹⁰] Wikipédia «alumine», disponible à l'adresse suivante : <http://fr.wikipedia.org/wiki/alumine>
-
- [Yabe⁹⁷] Yabe, Hiroyuki Takahashi, Akihisa Sumiyoshi, Tetsumi Obara, Minoru Ishii, Katsunori, «Direct writing of conductive aluminium line on aluminium nitride ceramics by transversely excited atmospheric CO₂ laser», Applied Physics Letters, Vol. 71, Issue 19, pp. 2758-2760, 1997
- [Yosh⁸¹] M. Yoshimura, H.K. Bowen, «Electrical breakdown strength of alumina at high temperature», Journ. Am. Ceram. Soc. 64, pp. 404-410, 1981
- [Yong⁰⁰] Zou Yong, Vera Mata, Alirio E. Rodriguez, «Adsorption of carbon dioxide on basic alumina at high temperature», J. Chem. Eng. Data 45, pp. 1093-1095, 2000
- [Yu⁷⁶] K.Y. Yu, J.N. Miller, P. Chye, W.E. Spicer, N.D. Lang, A.R. Williams, «Study of absorption of oxygen on al, Physical review B, Vol. 14, N° 14, 1976
-
- [Zhan⁹⁷] Jun-Ying Zhang, Ian W. Boyd, Hilmar Esrom, «Excimer laser-induced surface activation for electroless metal deposition», Applied Surface Science 109/110, pp. 253-258, 1997
- [Zean⁹⁸] A. Zéanh, O. Dalverny, E. Woirgard, S. Azzopardi, M. Karama, A. Bouzourene, J. Casutt, M. Mermet-Guyennet, «Fiabilité des substrats en AlN utilisés dans les modules IGBT en environnement aéronautique», EPF 2008
- [Zell⁸⁴] H.R. Zeller, W.R. Scheider, «Electrofracture mechanics of dielectric aging», J. Appl. Phys. 56 (2), 15 July 1984
- [Zene³⁴] Clarence Zener, «A theory of the electrical breakdown of solid dielectrics», Proc. R. Soc. Lond. A 1445, pp.523-529, 1934
- [Zhu⁰⁵] Y.W. Zhu, T. Yu, F.C. Cheong, X.J. Xu, C.T. Lim, V.B.C Tan, J.T.L Thong, C.H. Sow, «Large-scale synthesis and field emission properties of vertically oriented CuO nanowire films», Nanotechnology 16, pp.88-92, 2005

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

LISTE DES FIGURES

FIGURE I.1	Marché et application des modules de puissance	13
FIGURE I.2	Evolution des semi-conducteurs utilisés en traction ferroviaire, a) Evolution des semi-conducteurs en fonction du temps, b) Evolution du transistor IGBT en fonction du temps	14
FIGURE I.3	Présentation d'un module IGBT, a) Représentation d'un module de puissance fermé, b) Représentation d'un module de puissance ouvert, c) Représentation d'une cellule élémentaire	15
FIGURE I.4	Simulation d'une déformation d'un module de puissance sous l'effet de la chaleur	16
FIGURE I.5	Champs de contraintes principales maximales dans le substrat (exprimé en MPa) après 2 cycles d'assemblage du procédé DBC	17
FIGURE I.6	Pertes en commutations, à l'état bloqué et passant de IGBT	17
FIGURE I.7	Vue en coupe d'un module IGBT « classique »	17
FIGURE I.8	Comparaison des conductivités thermiques	18
FIGURE I.9	Refroidissement d'un composant ou d'un circuit intégré de puissance	18
FIGURE I.10	Température limite d'utilisation des matériaux et des applications, a) Limites en température des éléments d'électronique de puissance, b) Plage de température et de durée de vie attendue des modules en fonction des domaines d'application	19
FIGURE I.11	Champs électriques dans une cellule élémentaire, a) Point triple, b) Evolution du potentiel électrique entre 2 pistes électriques	20
FIGURE I.12	Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine α , b) Exemple de plans pour une structure rhomboédrique	24
FIGURE I.13	Représentation du plan basal de l'alumine α	24
FIGURE I.14	Séquences de transition des alumines en fonction de la température	25
FIGURE I.15	Présentation de la bauxite, a) Mine de bauxite, b) Production mondiale de bauxite de 2006, en millier de tonnes	26
FIGURE I.16	Principe du processus de frittage	27
FIGURE I.17	Frittage de céramiques, a) Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification, b) Description des deux possibilités de réduction des interfaces	28
FIGURE I.18	Diagramme ternaire des phases pour des systèmes $\text{CaO-MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	29
FIGURE I.19	Représentation des principaux centres colorés	30
FIGURE I.20	Diagramme des lacunes d'oxygène avec leurs énergies d'absorption et d'émission	31
FIGURE I.21	Représentation d'un atome en position interstitielle	32
FIGURE I.22	Défauts extrinsèques, a) Représentation de cations de taille différentes que celle de l'aluminium dans le réseau, b) Rayon ionique de différents cations, dont celui de l'aluminium	32
FIGURE I.23	Présentation des 6 types de dislocations : de 2 à 4 dislocation de translation et de 5 à 7 disclinaison	33
FIGURE I.24	a) Représentation des dislocations « coin » et « vis », b) Représentation d'une dislocation « mixte »	34
FIGURE I.25	Marché mondial des machines-outils et des lasers	35

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

FIGURE I.26	Présentation des outils d'usinage pour les céramiques, a) Meule diamant pour céramiques, b) Fraises pour usiner la céramique, c) Scie diamanté pour découper la céramique, d) vue en coupe d'une alumine découpée à l'aide d'une scie diamanté	35
FIGURE I.27	Schéma d'un substrat multicouche comprenant des Vias	36
FIGURE I.28	Effet du traitement chimique sur la perte de masse de différents matériaux dont l'alumine	38
FIGURE I.29	Perte de masse et concentration d'ajouts dans différentes solutions des alumines dopées a) MgO, b) Y ₂ O ₃ , c) BaO, d) ZrO ₂ , e) Cr ₂ O ₃	38
FIGURE I.30	Effet du nettoyage et de la métallisation sur les propriétés électriques des alumines, a) Courbes I=f(V) pour des alumines brutes, nettoyées chimiquement et métallisée b) Courbes du nombre de décharges disruptives=f(V) pour des alumines brutes, nettoyées chimiquement et métallisées	39
FIGURE I.31	Principe de l'émission stimulée	40
FIGURE I.32	Effet de la puissance et du temps d'interaction d'un faisceau laser	41
FIGURE I.33	Différents effets provoqués pendant l'interaction laser-céramique	42
FIGURE I.34	Formation d'un plasma par vaporisation	43
FIGURE I.35	Effet de la vitesse de déplacement sur la densité de fissures	43
FIGURE I.36	Types d'interaction laser-matière en fonction de la fluence	44
FIGURE I.37	Effet de la fluence sur différents paramètres de l'échantillon, a) Sur l'épaisseur de la zone fondue, b) Sur la rugosité, c) Sur la porosité	44
FIGURE I.38	Effet du nombre d'impact laser KrF sur la morphologie de l'alumine-titane	45
FIGURE I.39	Effet de la fréquence des tirs laser Nd_YAG sur la morphologie de l'alumine-titane	45
FIGURE I.40	Effet de la fréquence et du gaz d'assistance du laser Nd-YAG sur la forme d'une alumine (vitesse d'avance 4mm/sec.), a) Effet du laser Nd-YAG avec de l'azote comme gaz d'assistance (3 bar), b) Effet du laser Nd-YAG avec de l'oxygène comme gaz d'assistance (3 bar)	46
FIGURE I.41	Résistance des lignes d'aluminium (500µm de largeur) obtenue après traitement laser sur AlN en fonction du nombre d'impulsions.	47
FIGURE I.42	Valeur de résistance de la piste métallique obtenue après traitement laser en fonction de la vitesse de passage du faisceau laser	48
FIGURE I.43	Effet de la fluence laser sur la porosité de surface de l'alumine	49
FIGURE I.44	Effet des paramètres laser sur la microstructure de l'alumine	49
FIGURE I.45	Images des entrées et des orties des perçages en fonction a) Du temps d'interaction b) De la puissance du tir laser pour un tir de 2ms	50
FIGURE I.46	Images MEB de substrats alumine, a) Avant et après traitements sous Ar/H ₂ O pendant 10h à b) 1500°C, c) 1600°C et d) 1700°C	52
FIGURE I.47	Diagramme de phase du système ternaire Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂	53
FIGURE II.1	Analyse XRD de l'alumine vierge, a) Résultat XRD de l'alumine vierge (réalisée avec une anode en cuivre), b) Principaux pics de réflexion de l'analyse XRD pour l'alumine alpha	58
FIGURE II.2	Analyse EDX, a) Résultats de la mesure EDX, b) Simulation des mesures EDX avec le logiciel microanalyst.net	58
FIGURE II.3	Analyse MEB d'un échantillon vierge, a) Image MEB d'un échantillon d'alumine vierge, b) détermination de la porosité ouverte (image J)	60

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

FIGURE II.4	Répartition granulométrique d'un substrat d'alumine produite par la société Matroc	60
FIGURE II.5	Profil de rugosité des alumines alpha étudiées (Ra = 310nm)	61
FIGURE II.6	Système de nettoyage par ultrason de nos substrats	61
FIGURE II.7	Cycle thermique de l'étape de nettoyage de nos substrats	62
FIGURE II.8	Photo du matériel nécessaire aux traitements chimiques	63
FIGURE II.9	Effet du pH de la solution chimique sur l'attaque de l'alumine	63
FIGURE II.10	Photos du laser Nd-YAG de marque Quantel de type YG542, a) Vue d'ensemble de la station, b) Vue de la zone de travail avec soufflette de gaz, c) Vue du laser Nd-YAG	64
FIGURE II.11	Photo du laser CO ₂ Cohérent, Everlase 150	64
FIGURE II.12	Evolution du courant lors de l'application d'un échelon de tension	67
FIGURE II.13	Présentation des échantillons pour la mesure de courant de conduction volumique	67
FIGURE II.14	Principe de la mesure du courant de conduction, a) Schéma de câblage pour la mesure de courant de conduction volumique, b) Alumine vierge métallisés, c) Alumine par laser CO ₂ 170 J/cm ²	68
FIGURE II.15	Banc d'essais des mesures de courant de conduction, a) Banc N°1, b) Banc N°2	68
FIGURE II.16	Courant transitoire d'une alumine alpha soumise à un champ de 5,2 kV à 20°C, a) Courant de polarisation, b) Courant de dépolarisation	69
FIGURE II.17	Description du novocontrol, a) Schéma du branchement de la cellule de mesure b) Schéma détaillé de la cellule de mesure, c) Photo du banc de mesure	70
FIGURE II.18	Description de la cellule de mesure de rupture diélectrique, a) Photo de la cellule de mesures de la rupture diélectrique, Image MEB de l'électrode «pointe» après utilisation, c) Photo du transformateur haute tension	70
FIGURE II.19	Exemple de mesure de potentiel de surface (T=20°C), a) Déclin de potentiel en fonction du temps d'une alumine alpha pour plusieurs tensions de chargement, b) Répartition des charges sur des échantillons d'AlN et d'Al ₂ O ₃ (chargement à -2500V)	69
FIGURE II.20	Représentation des formes «serpentins» et «escargot»	69
FIGURE II.21	Représentation de la manipulation du potentiel de surface de Supélec	70
FIGURE II.22	Représentation des phases de dépôt et de mesure du potentiel de surface	70
FIGURE II.23	Analyse MEB des échantillons vierge et ayant subis un traitement chimique, a) alumine vierge, b) Alumine ayant subis un traitement chimique	74
FIGURE II.24	Mesure du déclin de potentiel des alumines vierge et ayant subis un traitement chimique	75
FIGURE II.25	Résultat de la spectroscopie diélectrique : alumine vierge et alumine traitée chimiquement	76
FIGURE II.26	Image d'une alumine traitée laser Nd-YAG 735 J/cm ² , a) Vue de dessus (MEB) b) Vue en coupe (MET)	77
FIGURE II.27	Images MEB d'alumine ayant subis un traitement laser Nd-YAG, a) 171 J/cm ² , b) 430 J/cm ² , c) 735 J/cm ²	78
FIGURE II.28	Photos d'alumines traitée par laser Nd-YAG, a) alumine vierge, b) Alumine traitée par laser Nd-YAG et non nettoyée, c) Alumine traitée par laser Nd-YAG et nettoyée par traitement chimique et thermique 400°C	78
FIGURE II.29	Résultat de la spectroscopie diélectrique des alumines vierge et ayant subis un traitements laser Nd-YAG 735J/cm ²	79

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

FIGURE II.30	Déclin de potentiel des alumines traitées par laser Nd-YAG (tension de charge -2500V, T=20°C)	80
FIGURE II.31	Images MEB des alumines traitées par laser CO ₂	81
FIGURE II.32	Photo d'alumines ayant subis un traitement laser CO ₂ , a) alumine traitée laser CO ₂ 85J/cm ² avant traitement thermique à 400°C, b) Alumine traitée par laser CO ₂ 85J/cm ² après traitement thermique à 400°C	81
FIGURE II.33	Résultat de spectroscopie diélectrique des alumines vierge et ayant subis un traitement laser CO ₂ 255J/cm ²	83
FIGURE II.34	Mesures de potentiel de surface d'alumines ayant subis des traitements laser CO ₂ a) Déclin de potentiel (durée de la mesure 2 heures, tension de dépôt -2500V) b) Cartographie 3D de la répartition des charges d'une alumine vierge t=0s après la charge (couleur), t=30 min après la charge (noir) c) Cartographie 3D de la répartition des charges d'une alumine traitée par laser CO ₂ 170 J/cm ² t=0s après la charge (couleur), t=30 min après la charge (noir)	83
FIGURE II.35	Cartographie 2D de la répartition des charges d'alumines traitées par laser CO ₂ (tension de charge -2500V, T=20°C), a) 40J/cm ² . b) 125J/cm ² c) 210J/cm ²	84
FIGURE II.36	Scénario de conduction surfacique des charges déposées sur un substrats possèdent des sillons générés par laser (vue de dessus)	85
FIGURE II.37	Différents mécanismes de conduction possibles pour expliquer le déclin de potentiel	85
FIGURE II.38	Déclin de potentiel d'une alumine traitée laser CO ₂ avec une fluence de 255J/cm ² et chargée avec différents niveaux de tension	85
FIGURE II.39	Déclin et retour de potentiel d'une alumine traitée par laser CO ₂ avec une fluence de 255J/cm ²	86
FIGURE II.40	Représentation tdV/dt des courbes du déclin de potentiel de l'alumine traitée par laser CO ₂ avec différentes fluences	86
FIGURE II.41	Image MEB d'alumines ayant subis un traitement laser KrF, a) 0,75J/cm ² , b) 1,5J/cm ² , c) KrF 3J/cm ²	87
FIGURE II.42	Photo d'alumines ayant subis un traitement laser KrF, a) Alumine traitée par laser KrF 0,75J/cm ² b) Alumine traitée par laser KrF 1,5J/cm ² c) Alumine traitée par laser KrF 3J/cm ² et nettoyé par un traitement chimique et thermique à 400°C	87
FIGURE II.43	Résultat de la spectroscopie diélectrique des alumines vierge et ayant subis un traitement laser KrF 3J/cm ²	89
FIGURE II.44	Déclin de potentiel des alumines ayant subis un traitement laser KrF	89
FIGURE II.45	Arrangement de la zone fondue en surface d'alumine dans le sens $\delta T/\delta t$ normales à la surfaces a) Cartographie des $\delta T/\delta t$ pendant le refroidissement d'une zone irradiée par laser, b) Image MET : vue en coupe d'un sillon d'alumine traitée par laser CO ₂ à 170 J/cm ²	91
FIGURE II.46	Image MEB de la vue en coupe d'alumines traitées par laser, a) Nd-YAG (735J/cm ²) b) CO ₂ (170J/cm ²), c) KrF (3J/cm ²)	91
FIGURE II.47	Courants de conduction des alumines traitées par laser Nd-YAG, CO ₂ et KrF	92
FIGURE II.48	Synthèse des valeurs de rigidité diélectrique des alumines traitées par laser Nd-YAG, CO ₂ et KrF	92
FIGURE II.49	Mesures de XRD haute résolution d'alumine traitée par laser KrF (500mJ/impulsion) faisant apparaitre des phases γ	93
FIGURE II.50	Principales réactions de l'alumine sous haute température	93
FIGURE II.51	Mesures XRD	95
FIGURE II.52	Effet des ajouts de frittage sur $\tan\delta$	97

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

FIGURE II.53	Effet de la porosité de l'alumine polycristalline sur a) ϵ' et b) $\tan\delta$	98
FIGURE II.54	Images MEB d'alumines ayant subis des traitements thermiques, a) alumine vierge b) Alumine traitée à 1100°C pendant 4 heures, c) Alumine traitée à 1400°C pendant 4 heures, d) Alumine traitée à 1700°C pendant 4 heures, e) Alumine traitée à 1700°C pendant 24 heures, f) Vue en coupe d'une alumine traitée à 1700°C pendant 24 heures	99
FIGURE II.55	Evolution de la taille des grains (mesurée) en fonction de la température du traitement thermique (moyenne effectuée sur 20 grains)	100
FIGURE II.57	Photo des alumines ayant subis un traitement thermique, a) alumine vierge, b) Alumine traitée à 1700°C pendant 4 heures, c) Alumine traitée à 1700°C pendant 24 heures	101
FIGURE II.58	Courant de conduction volumique de l'alumine en fonction des traitements thermiques	101
FIGURE II.59	Rigidité diélectrique de l'alumine (50 Hz) en fonction des traitements thermiques (mesurée à 20°C)	102
FIGURE II.60	Valeur de la rigidité diélectrique de l'alumine (50 Hz, mesuré à 20°C) en fonction de la taille des grains	102
FIGURE II.61	Evolution du champ de rupture de l'alumine en fonction de la taille des grains, a) Alumine de Pechiney (ref. P772SB), b) Alumine avec différents dopages, d) alumines avec différentes contenances de phase vitreuse	103
FIGURE II.62	Champ de rupture diélectrique (DC à T=20°C) en fonction des traitements thermiques	104
FIGURE II.63	Déclin de potentiel pour les alumines vierges et traitées thermiquement (tension de charge -2500V, T=20°C)	105
FIGURE II.64	Résultat de photoluminescence des alumines vierge et ayant subis des traitements thermiques	106
FIGURE III.1	Courbes $J=f(E)$ pour des alumines de 96% de pureté en fonction de la température	112
FIGURE III.2	Seuil de basculement entre conduction «intrinsèque» et «extrinsèque» d'un isolant	113
FIGURE III.3	Variation de la conductivité électrique de l'alumine polycristalline en fonction de la température	113
FIGURE III.4	Evolution du courant de conduction des alumines alpha 96% en fonction de la température	114
FIGURE III.5	Conductivité de l'alumine mono et polycristalline à haute température (600-1575K)	114
FIGURE III.6	Mécanisme de passage de l'électron dans le volume	115
FIGURE III.7	Tracé des valeurs de courant de conduction de l'alumine 96% dans un système d'axe Schottky	116
FIGURE III.8	Tracé de courant de conduction de l'alumine dans un système d'axes Schottky modifié	117
FIGURE III.9	Courbe $J=f(E)$ en fonction de la température pour l'alumine polycristalline à 96%	118
FIGURE III.10	Evolution du courant de conduction de l'alumine 96% selon le mécanisme de «Poole-Frenkel»	119
FIGURE III.11	Effet Poole Frenkel observé sur des alumine minces (capacités MIS), $J/E=f(E^{1/2})$ à température ambiante, $J/E=f(E^{1/2})$ en fonction de la température	119
FIGURE III.12	Caractéristiques courant-tension du courant limité par charge d'espace	120
FIGURE III.13	Caractéristiques $J(E)$ des alumines alpha vierge et traitée laser CO2 (255J/cm ²) (T=135°C) Cathode sur face traitée	123
FIGURE III.14	Photo des électrodes en cuivre oxydé	125

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

FIGURE III.15	Simulation de l'impact de la nature du métal des électrodes dans l'hypothèse d'un mécanisme de type Schottky	126
FIGURE III.16	Evolution du courant de conduction en fonction de la taille des grains de l'alumine alpha (96%)	126
FIGURE III.17	Evolution de la rigidité diélectrique de l'alumine polycristalline en fonction de l'épaisseur et de la pureté (T=20°C, 50Hz)	130
FIGURE III.18	Evolution des propriétés mécaniques de l'alumine en fonction du taux de porosité	131
FIGURE III.19	Relation entre rigidité diélectrique et résistance mécanique de l'alumine	133
FIGURE III.20	Défauts conducteurs et isolants	133
FIGURE III.21	Photos et images MEB d'alumines après rupture diélectrique, a) Canal de rupture diélectrique (alumine polycristalline 96%), b) et c) canal de rupture et plans de clivage associés	134
FIGURE III.22	Probabilité de rupture sur le sillon en fonction de la fluence du laser CO ₂	135
FIGURE III.23	Localisation des cratères de rupture après traitement, a) 55J/cm ² , b) 130J/cm ²	135
FIGURE III.24	Simulation (FEMLAB 3.1) de la répartition du champ électrique dans le volume d'une alumine ablatée par un faisceau laser CO ₂ , a) simulation des sillons, b) Simulation du renforcement de champ avec un sillon de 25 µm de profondeur, c) Simulation du renforcement de champ avec un sillon de 50 µm de profondeur	136
FIGURE III.24	Coupe d'un sillon créé par le passage d'un faisceau laser CO ₂ (160 J/cm ²) montrant la formation de fissures conductrice et isolante	137
FIGURE III.26	Evolution de la contrainte à la flexion des substrats d'alumine en fonction de la température du traitement thermique	138
FIGURE III.27	Evolution de la rigidité diélectrique (50Hz et continue) de l'alumine en fonction de la contrainte maximale à la flexion	138

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1	Principales céramiques industrielles	12
TABLEAU 2	Valeur de CTE pour différents matériaux (à 25°C)	16
TABLEAU 3	Champs électriques supportés par les substrats utilisés dans la conception d'onduleur, suivant leurs types de structures à savoir : (A) à point milieu et (B) mise à la terre par potentiel négatif	19
TABLEAU 4	Caractéristiques de céramiques (données a température ambiante)	21
TABLEAU 5	Comparatif de céramiques (AIN 1 et 2 proviennent de fabricants différents mais sont de mêmes dimensions)	21
TABLEAU 6	Propriétés physiques de différents substrats	22
TABLEAU 7	Récapitulatif des principales propriétés des principaux substrats céramiques	22
TABLEAU 8	Les 14 réseaux de bravais avec a,b,c les angles qui caractérisent les dimensions des différents systèmes et α, β, γ qui caractérisent les angles des différents systèmes	23
TABLEAU 9	Récapitulatif des effets des ajouts de frittage sur les propriétés de l'alumine	28
TABLEAU 10	Effet des impuretés sur le grossissement des grains	38
TABLEAU 11	Résumé des test d'émission secondaire d'électron (SEE) et de cathodoluminescence (CL) pour différentes alumines commerciales	31
TABLEAU 12	Résultats de l'analyse ICP de l'alumine alpha (96% de pureté) vierge	59
TABLEAU 13	Paramètres de réglage du laser CO ₂	65
TABLEAU 14	Paramètres des traitements thermiques	66
TABLEAU 15	Principales caractéristiques des bancs expérimentaux du LAPLACE et de SUPELEC	72
TABLEAU 16	Effet du traitement chimique sur la microstructure de l'alumine	74
TABLEAU 17	Effet du traitement chimique sur les propriétés électriques de l'alumine (résistivités notées entre parenthèses)	74
TABLEAU 18	Valeur de la résistivité de l'alumine à 96% de pureté	74
TABLEAU 19	Valeurs du courant de conduction (résistivité noté entre parenthèse) et de la rigidité diélectrique d'alumine vierge et traitée par laser Nd-YAG (écarts par rapport au non traités notées entre parenthèses)	78
TABLEAU 20	Valeurs de la rigidité diélectrique (en kV/mm _{efficace}) d'alumines traitées par laser Nd-YAG avec différentes fluences et gaz d'assistance (écart par rapport au non traité notés entre parenthèse)	78
TABLEAU 21	Valeurs du courant de conduction (résistivité notée entre parenthèses) et de la rigidité diélectrique d'alumine vierge et traité par laser Nd-YAG (écart par rapport au non traitée notés entre parenthèses)	82
TABLEAU 22	Rugosité des alumines ayant subis un traitement laser KrF (écarts par rapport au non traitée notés entre parenthèses)	87
TABLEAU 23	Valeurs du courant de conduction (résistivité notée entre parenthèses) et de la rigidité diélectrique d'alumine et traitée par laser KrF (écarts par rapport au non traité notés entre parenthèses)	88
TABLEAU 24	Couleur et température de fusion des oxydes présent dans nos alumines	95
TABLEAU 25	Dimensions des alumines vierges et après traitements thermique à 1700°C	100
TABLEAU 26	Valeur du champ de rupture diélectrique pour un champ continu (3kV/sec)	104

Liste des figures et tableaux

TABLEAU 27	Rugosité des différentes aluminés traitées thermiquement	105
TABLEAU 28	Comparaison $\beta s/kT$ théorique et expérimentale pour l'alumine	117
TABLEAU 29	Comparaison entre l'abaissement de barrière mesuré et théorique de l'alumine polycristalline	120
TABLEAU 30	Valeurs de champs électriques de transitions entre les deux régimes de conduction	123
TABLEAU 31	Courant de conduction obtenue avec des métaux possèdent différents travaux de sortie	124
TABLEAU 32	Effet de l'inversion de la polarité appliquée sur la face traitée par laser CO ₂	125
TABLEAU 33	Théorie de rupture diélectrique	128
TABLEAU 34	Sens de variation du champ de rupture de fonction de $d, T, \alpha, \sigma, \gamma$	129
TABLEAU 35	Relation théorique liant le champ de rupture électromagnétique à la taille du défaut initiateur	137

Author: M. Michaël DECUP

Title: Impact of industrial treatments on the dielectric properties of Alumina used in high voltage power modules

Supervisor: M. David MALEC and M. Vincent BLEY

Place and date of defense: Toulouse, 27th October, 2010

ABSTRACT :

The power electronics domain is in expansion in the railways, aeronautic and automotive applications. This development was possible with the emergence of power components on the market still in progress to increase their performances and to decrease their sizes. These power switches, like IGBT modules (Insulated Gate Base Transistor) which can switch up to 600A under 6500V, are composed of elementary dies (transistors and diodes) assembled upon a ceramic substrate. The electrical connections between the different components are carried out by both wire bondings and conductive tracks on the substrate. This assembly is integrated in a case and encapsulated in a silicon gel used for the protection against external aggression. Before assembly, the substrates are submitted to different steps of preparation. These treatments are carried out with different technics: cutting, marking or laser cleaning, thermal treatments, chemical cleaning... and can bring some beneficial, unfavourable or neutral modifications to the substrates dielectrics properties. Up to now, few studies were performed to determine the impacts of these treatments on the dielectric behavior of alumina. It is consequently absolutely necessary to know these effects in order to identify the industrial steps which could damage the dielectric properties of the substrates and also to profit by these results to increase the power integration. The dielectrics properties which were quantified are the dielectric strength, both volume and surface electrical conductions, the dielectric losses and the complex permittivity. This allowed us to estimate for each treatment the gradation of the effects induced by these treatments. The conclusions of our experiments have shown that the dielectric properties depending on the volume of alumina were affected only by the thermal treatments. On the scientific point of view, we had focused our investigations on the origin of the electric properties modifications from the different treatments induced by microstructural changes. The obtained results had allowed us to support some hypothesis proposed during preliminary works done in Laplace laboratory. The mechanism controlling the electric conduction at high field was identified and correlated with alumina grain size. Concerning the dielectric strength, crucial information about its origin has allowed us to raise uncertainty about the role of the alumina surface. Finally, this work has brought some propositions about specific treatments like laser treatments could reduce the sizes of the power modules substrates by decreasing the electric stresses at the substrate surface.

Keywords : Alumina, industrial processing, laser treatments, dielectric properties, power electronics, substrates

Auteur : M. Michaël DECUP

Titre : Impact des procédés industriels de traitements sur les propriétés diélectriques des substrats d'Alumine utilisés dans les modules de commutation haute tension

Directeurs de thèse : M. David MALEC et M. Vincent BLEY

Lieu et date de soutenance : Toulouse, le 27 octobre 2010

RESUME :

Le domaine de l'électronique de puissance est un domaine en pleine expansion dans les applications ferroviaires, avioniques et automobiles. Ce développement est rendu possible grâce à l'arrivée sur le marché de composants de puissance qui n'ont cessé d'évoluer afin d'augmenter leurs performances tout en réduisant leurs tailles. Ces modules de puissance, tels que les modules à IGBT qui peuvent commuter jusqu'à 600 A sous 6500 V, sont constitués d'interrupteurs élémentaires (transistors et diodes) disposés sur un substrat céramique. Les liaisons entre composants sont assurées par des fils de connections et des pistes conductrices disposées sur le substrat. L'ensemble est inséré dans un boîtier et encapsulé par un gel de type silicone pour assurer la protection de l'ensemble contre les agressions extérieures. Avant d'être intégrés dans les modules, ces substrats céramiques doivent subir différentes étapes de préparation. Ces étapes sont la découpe, le perçage, le marquage, le traitement de surface (surfaçage ou préparation à la métallisation) et le nettoyage. Ces traitements sont réalisés avec différents moyens technologiques : découpe, marquage ou nettoyage laser, traitements thermiques, nettoyages chimiques... et peuvent apporter des modifications bénéfiques, néfastes ou neutres sur les propriétés diélectriques des substrats. Jusqu'à ce jour, très peu d'études ont été menées pour déterminer les impacts de ces traitements sur le comportement diélectrique des alumines ainsi traitées. Il est donc primordial de connaître ces effets afin d'une part d'identifier les étapes industrielles qui peuvent nuire aux propriétés diélectriques des substrats et d'autre part de tirer profit des résultats obtenus dans le cadre d'une démarche d'intégration de puissance. Les caractéristiques diélectriques qui ont été évaluées sont la rigidité diélectrique, la conduction électrique volumique et surfacique, les pertes diélectriques et la permittivité. Ainsi une gradation des effets induits par ces traitements, et ceci pour chaque type de traitement, a pu être estimée. Les conclusions de nos expériences ont montré que les propriétés diélectriques dépendant du volume de l'alumine n'étaient affectées que par les traitements thermiques. Sur un plan scientifique, nous nous sommes focalisés sur l'origine de la modification des propriétés électriques à partir des changements microstructuraux engendrés par ces différents traitements. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis d'étayer des hypothèses émises lors d'études antérieures menées au laboratoire Laplace. Le mécanisme régissant la conduction à haut champ électrique a pu être ainsi identifié et associé à la taille des grains d'alumine. En ce qui concerne la rupture diélectrique, des informations cruciales concernant son origine ont pu permettre de lever des incertitudes quant au rôle de l'état de surface. Enfin, ce travail a permis d'émettre des propositions de traitements spécifiques qui devraient permettre de réduire la dimension des substrats des modules de puissance par le biais d'une réduction des contraintes électriques surfaciques.

Mots clés : Alumine, traitements industriels, traitements laser, propriétés diélectriques, électronique de puissance, substrats