



HAL
open science

Fonctionnalisation électronique par fabrication additive

Ihssan Hendi

► **To cite this version:**

Ihssan Hendi. Fonctionnalisation électronique par fabrication additive. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALT033 . tel-03772558

HAL Id: tel-03772558

<https://theses.hal.science/tel-03772558>

Submitted on 8 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Ihssan HENDI

Thèse dirigée par **Manuel FENDLER**, Directeur de Recherche,
Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire CEA Grenoble (hors LETI et LITEN)**
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

Fonctionnalisation électronique par fabrication additive

Electrical functionalisation performed by additive manufacturing

Thèse soutenue publiquement le **2 mai 2022**,
devant le jury composé de :

Monsieur Henri HAPPY

Professeur des universités, Université de Lille, Rapporteur

Monsieur Nicolas BATTAGLINI

Maître de Conférences HDR, Université Paris-Cité, Rapporteur

Madame Nadège REVERDY-BRUAS

Maître de Conférences HDR, Grenoble INP, Présidente du jury

Madame Bérengère LEBENTAL

Chercheur HDR, Université Gustave Eiffel, Examinatrice.

Monsieur Manuel FENDLER

Directeur de recherche, Plateforme MAPP, Invité

Madame Laura MAZZARA

Responsable scientifique, MCVE Technologie, Invitée



Remerciements

Comme pour une onde, toute aventure oscille entre des hauts et des bas. A travers des moments joie, de désespoir, de confusion et d'Eureka, cette thèse fut une période magnifique de ma vie professionnelle. Tout ce qu'il me fallait était de respirer un bon coup, manger un paquet de M&Ms et proposer aux collègues de commander des sushis le midi. Notre perspective de la vie est toujours meilleure après un bon repas et si cela ne fonctionne pas il faut retenter après l'apéro.

Je voudrais remercier tout d'abord l'équipe du CEA Tech Metz et son chef de département M. JACQUOT pour cette opportunité au sein de leur laboratoire. Je voudrais remercier M. FENDLER pour l'encadrement et ces conseils tout au long des travaux de cette thèse. Je remercie également toute l'équipe de la PRTT de Metz pour ~~toutes~~ leurs contributions à ce travail. Notamment Rémy, Tanguy et Nicolas pour leurs aides à la préparation des expérimentations ; Romain, Alice, Hamza et Wiyao pour les différentes relectures de manuscrit. Je remercie également Aurore, la copine de malbouffe, Chloé et Emma pour leur réactivité administrative. Un spécial merci au collègue peu présent mais à grande influence Ulysse pour les nombreuses discussions astronomiques inoubliables. Par la suite, je voudrais remercier Théo Mozet pour avoir été un super alternant. Enfin un grand merci à Gaétan Schneider, AKA le MEILLEUR super technicien, qui a assuré malgré le confinement, les pannes des machines, les difficultés d'utilisation de certaines (MEB, imprimante) sans oublier sa contribution à la fabrication de plus de mille et un échantillons au cours de cette thèse.

Cette quantité de travail n'aurait été guère atteignable sans la collaboration de MCVE en fournissant la matière première sur laquelle cette thèse a été basée. Ainsi, je voudrais remercier M. WEISSE et Mme. MAZZARA pour leur rôle actif.

Je remercie également l'université Lorraine (IUT Moselle, LMOPS, LEM3) ainsi que la faculté de Nancy pour les analyses effectuées au sein de leurs laboratoires respectifs.

Après ces efforts, le réconfort a été plus que nécessaire au milieu de ma famille et amis. Ainsi je voudrais remercier toute ma famille pour le support moral au cours de ces années. J'aimerais remercier également mes amis (Ayedah, Arnaud, Avery, Candice, Damien, Daniel, Evan, Hugo, Justine, Laura, Leen, Neil & Amandine et Valentine).

Ainsi fut la fin des études supérieures mais pas la fin de l'apprentissage car la recherche contiendra toujours de nouvelles domaines à découvrir, ce qui rend ce métier vivant et passionnant.

Fonctionnalisation électronique par fabrication additive

Au cœur de la transition numérique, qui fait partie d'une des grandes transitions sociétales du début du XXI^{ème} siècle, l'électronique accélère son développement et son intégration dans les objets et les usages.

Classiquement, l'électronique sur substrats rigides (PCB, Printed Circuit Board), développée dans les années 1950, est encore bien présente. Les circuits intégrés et packagés concentrent davantage de fonctions, profitant de la loi de Moore et l'avènement du More-than-Moore, croisant la microélectronique et les microsystèmes. Néanmoins, le report de composants sur substrat composite rigide (FR4 époxy-verre) souffre d'une mauvaise dissipation thermique empêchant l'évacuation de la chaleur des fonctions de plus en plus denses énergétiquement parlant. Même si la miniaturisation des composants packagés et les technologies d'interconnexion ont fait de grands progrès en termes de dimensions critiques, leur épanouissement dans le plan rend encore délicate leur intégration dans des objets aux formes de plus en plus complexes, poussé par les progrès de la mise en forme des matériaux et la fabrication additive. Enfin, l'emploi de produits chimiques, nocifs pour la santé et l'environnement, mais nécessaires aux étapes de masquage et de gravure des interconnexions, rendent la filière de moins en moins acceptable en termes de développement durable.

Depuis le début du 21^{ème} siècle et en parallèle de l'électronique traditionnelle, la plasturgie fait sa mue industriellement en imprimant des encres et pâtes conductrices sur des substrats plastiques 2D. Cela a permis d'économiser la matière grâce à l'impression additive, d'exploiter des nouveaux substrats flexibles plus avantageux que le PCB et enfin d'imprimer l'électronique en grande surface.

De nos jours, les procédés plastronique et additifs profitent de la moulabilité de ces substrats afin d'obtenir des objets 3D contenant l'électronique en surface ou en volume. Ainsi voit la naissance de l'électronique structurelle, où le corps mécanique de l'objet et l'électronique sont confondus, qui se répartit en 3 familles de procédés :

- In Mold Electronics : Une feuille 2D contenant les interconnexions et composants en surface subit un thermoformage pour obtenir une forme 3D. Par la suite, la pièce est surmoulée afin de l'encapsuler et la décorer.
- Electronics on 3D : les interconnexions et composants sont apportés en surface d'un objet 3D déjà existant. Cet apport est effectué par moyens additifs à savoir extrusion de pâte (PEM) ou jet aérosol.
- Fully 3D : l'objet est co-fabriquée couche par couche par la fabrication additive. L'apport de l'électronique est effectué au niveau de la réalisation de chacune des couches en fonction des intégrations nécessaires.

Ces méthodes trouvent des applications dans plusieurs domaines (Interfaces Homme-Machine, militaire, automobile, produits blancs, et la fabrication des objets intelligents). En revanche, l'instrumentation des objets métalliques reste un domaine peu exploré à cause du manque de matériaux adaptés à ces substrats. En effet, les colles conductrices par percolation et les encres traitées par frittage conduisent de manière isotrope ou anisotrope dans le sens vertical, ce qui empêche leur utilisation sur les substrats conducteurs.

Cette thèse d'ouverture sur la thématique d'instrumentation par micro-extrusion se positionne dans le contexte de l'électronique structurale sur la fonctionnalisation des substrats métalliques. Elle représente l'ensemble des travaux de caractérisation du comportement conducteur anisotrope surfacique qu'une pâte de cuivre commerciale exhibe sous l'effet d'un laser infrarouge.

Le premier chapitre rappelle dans un premier temps l'histoire des circuits électroniques depuis leur début jusqu'à l'approche employée actuellement sur PCB (FR4 époxy de verre). Par la suite, le chapitre met en évidence les procédés d'électronique structurale, qui profitent pleinement de la liberté de la fabrication additive de matériaux polymères permettant d'accéder à des formes complexes. Cela peut être sous la forme de strates empilées (2D+Z), ce qui permet d'accueillir les fonctions électroniques en volume, ou entre chacune des strates, de manière hybride ou enfin par impression directe sur la surface de l'objet. Au-delà de l'intelligence de conception mécanique, l'optimisation topologique permise par la fabrication additive permet donc d'accueillir l'électronique aux meilleurs endroits de l'objet, à la fois en termes d'usage (intégration) et de robustesse (packaging). Les limites et nécessités de ces méthodes sont explicitées et comparées afin de présenter une vue globale de leurs avantages.

Le deuxième chapitre se concentre sur l'état de l'art des matériaux disponibles pour obtenir une interconnexion électrique à savoir : les ACI (Adhésifs à conductivité isotrope), ACA (Adhésifs à conductivité anisotrope) et les encres à nanocharges. Chacune de ces sous familles nécessite une mise en œuvre différente, bien explicitée au cours du chapitre, afin d'obtenir une conductivité électrique. Enfin, ce chapitre est conclu par une comparaison des performances électriques entre les matériaux massifs et les pâtes/encres conductrices.

La suite concerne la caractérisation de l'interaction rayonnement-matière entre un laser infrarouge et une pâte commerciale chargée en cuivre. Celle-ci est rendue active sous l'effet du laser uniquement sur une faible épaisseur. Cet effet a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques afin de remonter à un scénario d'activation semblable aux résultats de Kang & Al [1]. De plus, la couche mince à conductivité anisotrope a été caractérisée morphologiquement afin d'étudier le mode de structuration. En effet, les charges conductrices sont mises en contact suite à l'activation laser aboutissant ainsi à une conductivité par percolation sur une faible épaisseur. La performance électrique obtenue est alors évaluée et comparée avec l'état de l'art, ce qui a permis de positionner le procédé parmi les procédés de l'électronique structurale.

Enfin, le dernier chapitre explicite le procédé de micro-extrusion employé afin d'imprimer les surfaces d'accueil de l'activation laser. Ces surfaces profitent pleinement de la promotion d'adhérence de la pâte, ce qui permet de l'intégrer sur les substrats métalliques. De plus, la répétabilité de l'activation laser a été abordée afin d'étudier sa fiabilité. Enfin, le procédé a été robustifié par des étapes d'encapsulation ce qui permet de protéger les pistes résistives obtenues. Cette encapsulation s'est prouvée efficace en conditions ambiantes où elle a empêché le cuivre de se reoxyder.

Les perspectives de travail sont nombreuses. En effet, il est désormais possible d'instrumenter les pièces métalliques par un procédé à bas cout par une piste résistive qui sert d'interconnexion ou de capteur physique. En calibrant celle-ci et en surveillant ses propriétés physiques, il sera possible d'étudier les phénomènes physiques que la pièce subit.

[1] B. Kang, S. Han, J. Kim, S. Ko, et M. Yang, « One-Step Fabrication of Copper Electrode by Laser-Induced Direct Local Reduction and Agglomeration of Copper Oxide Nanoparticle », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 48, p. 23664-23670, déc. 2011, doi: 10.1021/jp205281a.

Remerciements	1
Introduction	3
Sommaire	6
Electronique structurale	9
1 Introduction.....	10
2 Circuits imprimés rigides (PCB)	11
2.1 Procédé de fabrication d'un circuit PCB.....	12
2.2 Introduction aux techniques additives.....	13
2.3 La fabrication additive dans l'électronique	14
2.3.1 In Mold Electronics (IME)-Plastronique.....	14
2.3.2 Fonctionnalisation d'un objet 3D en surface	16
2.3.3 Fully 3D-Fabrication additive d'électronique en volume	20
3 Conclusion	23
4 Références	24
Adhésifs Conducteurs d'Electricité (ACE)	29
1 Introduction.....	30
2 Adhésifs Conducteurs d'Electricité (ACE).....	32
2.1 Familles d'adhésifs conducteurs	32
2.1.1 Adhésifs à Conductivité Isotrope (ACI).....	32
2.1.2 Adhésifs à Conductivité Anisotrope (ACA)	33
2.2 Mise en œuvre des adhésifs conducteurs d'électricité.....	34
2.2.1 Procédé d'interconnexion par ACI	34
2.2.2 Procédé d'interconnexion par ACA	35
2.3 Les charges métalliques utilisées pour les ACI et ACA	36
2.3.1 Matrice isolante.....	37
2.3.2 Les charges métalliques	37
3 Exploration d'autres matériaux pour la fabrication additive électronique.....	41
4 Conclusion	44
5 Références	45
Caractérisation du comportement anisotropiquement conducteur d'une pâte chargée	49
1 Objet de l'étude.....	50
1.1 Pâte chargée Eoprom®	50
1.2 Impression d'une couche épaisse par PEM.....	51
1.3 Véhicules d'essais	57
2 Caractérisation de l'Eoprom® à l'état brut.....	58

2.1	Caractérisation microstructurale	58
2.2	Caractérisation de la matrice organique	65
2.3	Caractérisation des charges métalliques.....	68
2.4	Caractérisations complémentaires par spectroscopie d'absorption	73
3	Fonctionnalisation électrique de la surface de l'Eoprom®	77
3.1	Équipement laser exploité pour l'étude.....	77
3.2	Mécanismes de fonctionnalisation par activation laser.....	79
4	Caractérisation électrique de la zone activée au laser.....	94
4.1	Caractérisation de la résistance de la surface activée	94
4.2	Performance électrique de la surface fonctionnelle de l'Eoprom®	95
5	Conclusion	97
6	Références.....	98
Réalisation de fonctions électriques sur substrat conducteur.....		102
1	Evaluation de la durée de vie d'un lot sur les caractéristiques de dépôt PEM de l'Eoprom® 103	
1.1	Paramètres d'extrusion pour un cordon continu.....	103
1.2	Impact de l'âge du lot sur les caractéristiques géométriques d'un cordon	107
1.3	Impression de couches par recouvrement de cordons.....	112
2	Obtention d'un motif électronique calibré et répétable	118
3	Robustesse du procédé de la fonctionnalisation électronique.....	124
3.1	Protection de la surface conductrice par encapsulation.....	124
3.2	Evaluation des étapes du procédé	125
3.3	Fiabilité des composants en conditions ambiantes	131
4	Conclusion	133
5	Références.....	133
Conclusion générale et perspectives		135
Communications		141

Electronique structurelle

Résumé

Ce chapitre a pour but d'exposer les techniques d'intégration des fonctions électroniques au sein d'un objet 3D. Ces techniques diffèrent de l'électronique intégrée en couches minces ainsi que de l'électronique traditionnelle packagée et intégrée sur circuits imprimés (Printed Circuit Board). En effet, en combinant la liberté de la fabrication additive et les propriétés intrinsèques des matériaux utilisés, l'électronique structurelle repousse les limites de la fonctionnalisation de la matière et des objets.

Table des matières

Electronique structurelle	9
1 Introduction.....	10
2 Circuits imprimés rigides (PCB)	11
2.1 Procédé de fabrication d'un circuit PCB.....	12
2.2 Introduction aux techniques additives.....	13
2.3 La fabrication additive dans l'électronique	14
2.3.1 In Mold Electronics (IME)-Plastronique.....	14
2.3.2 Fonctionnalisation d'un objet 3D en surface	16
2.3.3 Fully 3D-Fabrication additive d'électronique en volume	20
3 Conclusion	23
4 Références.....	24

1 Introduction

Un circuit imprimé exécute une commande grâce à des composants actifs reliés par des pistes conductrices sur un substrat isolant adapté aux conditions d'utilisation.

La fabrication des circuits remonte au début du XXème siècle et elle est en perpétuel développement depuis. L'évolution se mesure en termes de performances, de taille, de nature des substrats et des pistes qui relient les composants électroniques.

Les premières traces de ces circuits remontent à l'année 1903 avec le circuit d'Albert Hanson [1], [2]. Celui-ci était fait de fils de cuivre fixés sur du papier avec une colle adhésive (Figure 1). De plus, la troisième dimension a été explorée en empilant plusieurs couches. Cet objet a donc constitué le premier pas vers la production des circuits imprimés [1], [3].

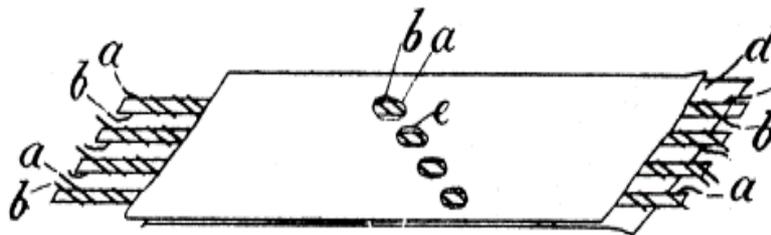


Figure 1: Circuit électronique d'Albert Hanson. Les pistes en lettres (a b c d) sont collées dans un sandwich de papier.

La deuxième contribution majeure a été celle de Charles DUCAS, en 1927, qui a gravé des tranchées sur une surface de résine et a rempli ces dernières d'une pâte conductrice. Dans une deuxième étape, la pâte est rechargée en épaisseur par un dépôt électrolytique afin d'en améliorer la conductivité (Figure 2) [4].

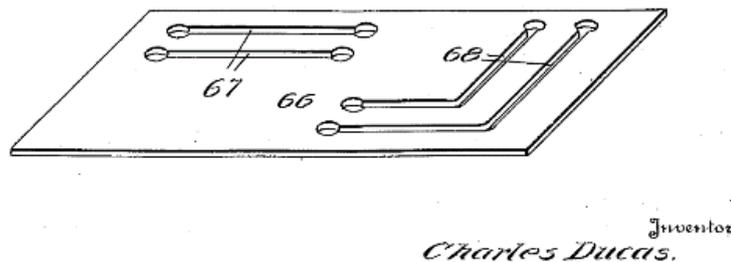


Figure 2: Pistes gravées par Charles Ducas sur un substrat isolant afin de déposer des pistes de cuivre. [4]

Le troisième fait marquant concernant les circuits imprimés a été réalisé par Paul Eisler. Il réussit, pendant les années 40, à graver des pistes conductrices sur une pâte de cuivre en les discrétisant par attaque chimique. Eisler parvint également à fabriquer des circuits multicouches ce qui a permis d'améliorer les systèmes de communication radio [5]. Plus tard, ces circuits imprimés ont été utilisés par l'armée américaine pour développer les bombes type I-V pendant la seconde guerre mondiale [6]. Ces applications marquent ainsi les premières utilisations de ces objets produits par la suite à la chaîne et en grandes séries.

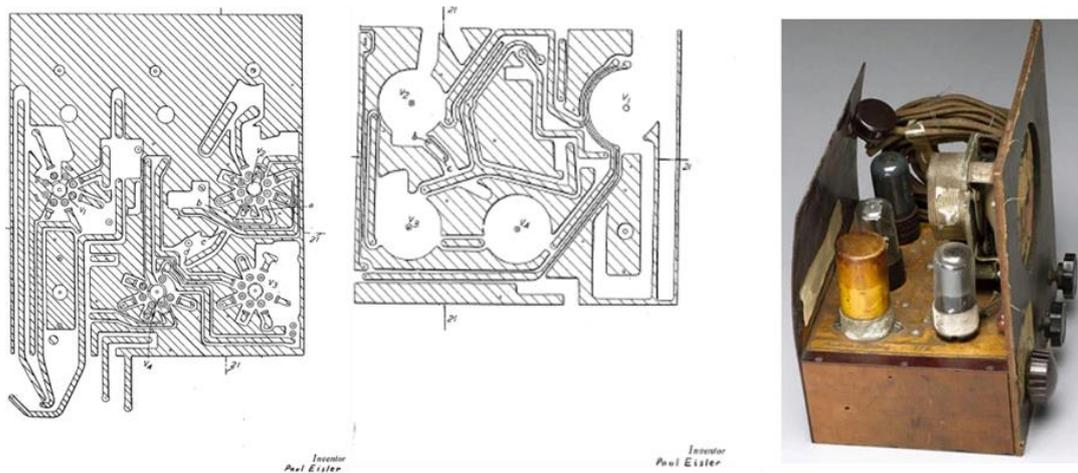


Figure 3: Design des pistes du circuit conçu et réalisé par Paul Eisler [5] ainsi que sa première radio dont l'interconnexion est un circuit imprimé.

Ironiquement, il est à noter que pendant la période de 1900 à 1950, les circuits électroniques sont passés d'une approche additive [6] avec des pistes déposées et collées par Albert Hanson à une approche soustractive avec le circuit d'Eisler. L'approche soustractive s'est développée depuis et constitue aujourd'hui la principale méthode pour fabriquer des circuits imprimés rigides.

2 Circuits imprimés rigides (PCB)

Les circuits imprimés rigides (Printed Circuit Boards) [7] sont fabriqués sur des plaques composites. Ces plaques sont constituées d'une ou deux faces de cuivre laminé séparées par une couche de résine époxy chargée en fibres de verre (isolant électrique). Les plaques s'empilent et se relient électriquement par des vias traversants. Un circuit dit multicouche (ou sandwich composite) est ainsi obtenu (Figure 4).

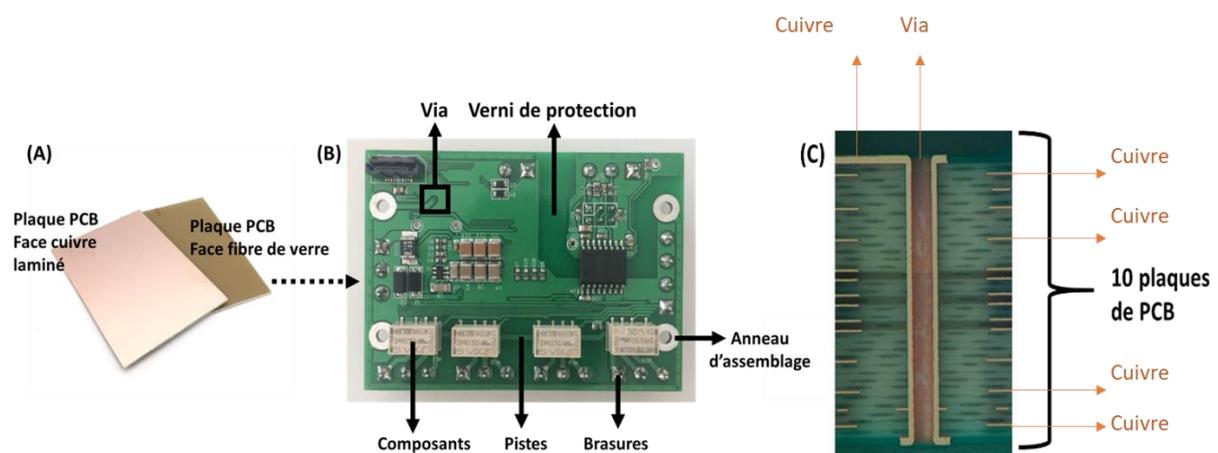


Figure 4 : (A) Plaques de PCB avec une face de cuivre laminée. (B) un circuit multicouche finalisé (C) Empilement de 10 couches de PCB. [7]

2.1 Procédé de fabrication d'un circuit PCB

L'étape principale est la préparation du routage des interconnexions du circuit (Figure 5) [7,8]. L'approche générale commence par la détermination de la taille de plaque PCB utile et maximale intégrable dans le dispositif final. En prévision des interconnexions verticales, les perçages nécessaires pour les vias sont réalisés et la plaque passe dans un bain électrolytique afin d'en effectuer le remplissage. Une fois que les vias sont rechargés, ladite plaque est fonctionnalisée en surface avec des pistes d'interconnexion et des plages d'accueil des composants, obtenues par gravure sèche [10]–[12] et/ou humide [13]–[15] et protégées en suite par oxydation. Si le circuit final est constitué de plusieurs couches, lesdites étapes se répètent jusqu'à l'obtention de chaque couche du produit final. Enfin, des feuilles préimprégnées [7] d'un film adhésif sont alors insérées entre les couches conductrices élémentaires qui sont alignées, pressées et protégées sur leurs faces extérieures par un verni épargne. Enfin, les composants actifs sont finalement placés et brasés pour parachever le produit final.

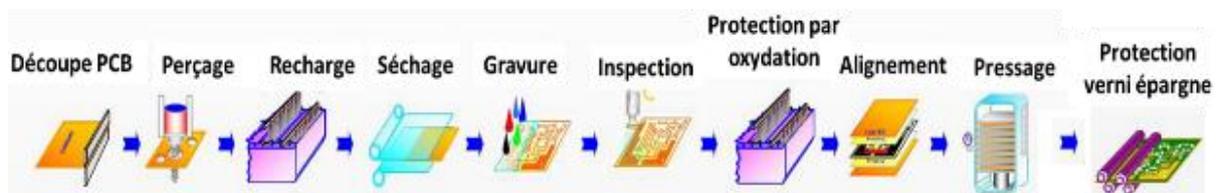
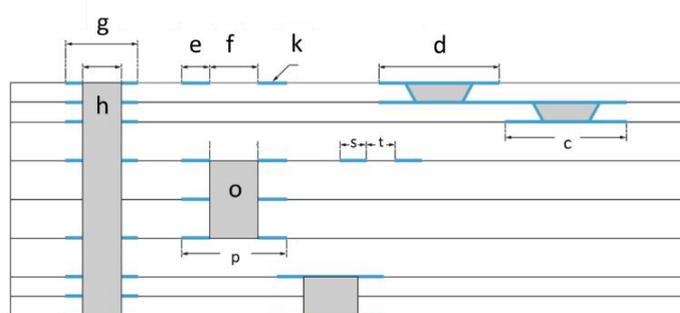


Figure 5 : Etapes techniques de fabrication d'un circuit PCB

Les règles de conception des circuits imprimés rigides sont bien établies en termes de dimensions de pistes (Figure 6 (e,k,s)), espacements entre les pistes (Figure 6 (f,t)), dimensions de perçage (Figure 6 (h,o)), nombre de couches maximales etc. afin de garantir les meilleures performances électriques, mécaniques et thermiques. [8]



Symbole	Description	Valeurs typiques
c, d	Pastille inférieure/supérieure du microvia	350 μm
e, f	Largeur / espacement mini (cuivre de base 17,5 μm)	120 +/- 15 μm
s, t	Largeur / espacement mini (cuivre de base 17,5 μm)	110 +/- 10 μm
g, p	Diamètre pastille via traversant / enterré	650 μm
h, o	Diamètre perçage via traversant / enterré	350 μm (min 150)
k	Épaisseur minimale du cuivre de base	9 μm
	Nombre maximal de couches	24
	Épaisseur minimale de diélectrique	100 μm
	Épaisseur de circuit maximale	3,2 mm
	Ratio de perçage trous enterrés et traversants	8

Figure 6 : Règles de conception des circuits imprimés rigides. [8]

Ainsi, les procédés de fabrication de circuits sont matures et produisent des circuits de hautes performances électriques ($1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) [16] qui sont aptes à supporter des conditions environnementales sévères (humidité, vibrations, agressions chimiques et électromagnétiques). En revanche lesdits procédés mènent à des objets plans rigides, difficilement interconnectables sans avoir recours à des circuits flexibles fragiles, ce qui complique leur intégration dans des objets de géométrie

complexe. D'autre part, les PCBs dissipent mal la chaleur des composants intégrés à cause d'une mauvaise conductivité thermique ($0,34 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [17]. Enfin, les procédés utilisés nécessitent des résines de photolithographie, des révélateurs et des solvants en grandes quantités, souvent dangereux pour l'Homme et nocifs pour l'environnement. A cela s'ajoute une consommation exagérée par voie soustractive de matières difficiles à extraire et en voie de raréfaction, dont le cuivre et l'étain.

2.2 Introduction aux techniques additives

L'industrie exploite de plus en plus la fabrication additive [18], qui est en train de dépasser les simples étapes de prototypage et d'outillage rapides [19]. Progressivement les pièces qui exploitent l'optimisation topologique permise par la fabrication additive, ce qui permet d'accéder à des formes plus complexes, non-accessibles par voie soustractive. Elles se caractérisent par leur légèreté, leur robustesse et une économie de matière (Figure 7) [20].

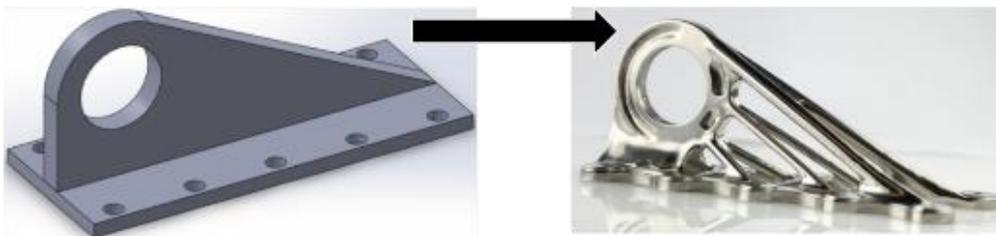


Figure 7: Tasseau traditionnel et son optimisation topologique effectuée par fabrication additive pour Airbus 350. [20]

L'électronique essaie également de faire lever sur les atouts de la fabrication additive. En premier lieu, l'optimisation topologique permet d'accueillir les fonctions électroniques aux meilleurs endroits au sein de l'objet à instrumenter, à la fois en termes de performance et de protection par rapport aux agressions opérationnelles. Secundo, elle permet d'accéder à des libertés de conception et d'intégration qui permettent de réduire le volume et la quantité de matière utilisées pour le packaging électronique (Figure 8). L'électronique imprimée permet également d'apporter la matière conductrice uniquement là où elle est nécessaire par opposition à une approche soustractive, sans étape de masquage et sans produit de gravure chimique.



Figure 8 : Diminution de l'encombrement de la pièce et de la taille des fils grâce à l'électronique imprimée en fonctionnalisant directement la pièce. [21]

2.3 La fabrication additive dans l'électronique

La filière qui combine l'électronique et la fabrication additive est ainsi appelée « électronique structurale ». La fabrication additive électronique permet d'obtenir un objet 3D qui contient l'électronique en surface ou intégrée en son sein. Il est possible de classer la fabrication additive dans l'électronique en trois familles selon la méthode employée d'après l'IDTechEx [21] :

- 1) Composants électroniques et interconnexions rapportés sur une feuille plastique plane, qui est ensuite déformée et surmoulée pour obtenir un objet 3D In Mold Electronics (IME)
- 2) Composants électroniques et interconnexions rapportés en surface sur un objet 3D existant
- 3) Composants électroniques et interconnexions respectivement intégrés et réalisés pendant la fabrication de l'objet par fabrication additive, au niveau de chaque couche (Fully3D)

2.3.1 In Mold Electronics (IME)-Plastronique

Le procédé d'IME démarre avec une feuille polymère 2D fonctionnalisée par sérigraphie [22], par rotogravure [23] ou par héliogravure [24]. Elles sont toutes qualifiées de méthodes de fabrication additive car elles apportent la matière nécessaire uniquement. Les composants actifs SMD (Surface Mounted Devices) [25] sont placés, collés par des adhésifs conducteurs d'électricité et sont reliés par les pistes existantes sur la feuille. Par la suite, l'ensemble est thermoformé pour donner la forme 3D à la feuille qui constituera la pièce finale. Enfin, les fonctions électroniques sont reliées à l'extérieur par des connecteurs. Les pièces 3D peuvent être surmoulées lors d'une deuxième injection ce qui les parachève (Figure 9).

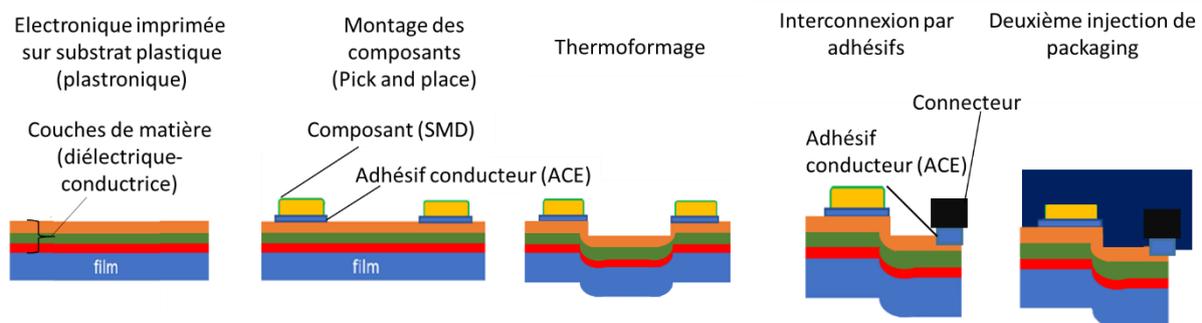


Figure 9 : Etapes du procédé de IME. [21]

Cette technologie est arrivée à maturité et largement utilisée pour la réalisation des interfaces hommes-machines des produits blancs (Figure 10). Ci-dessous l'interface homme machine réalisée par JABIL® et pour laquelle l'entreprise a gagné le prix du meilleur In Mold Decoration 2016 [26]. Les interfaces hommes-machines par IME émergent également dans le domaine de l'automobile avec par exemples les produits TactoTek et Bö LA ci-dessous. (Figure 11) (Figure 12) [27].



Figure 10 : Interface homme machine fabriquée par JABRIL qui associe l'électronique et la décoration.



Figure 11 : Comparaison entre le panneau automobile traditionnel et le panneau fabriqué par IME (TactoTek). [27]

Tactotek® démontre que les produits IME sont moins encombrants que les produits traditionnels (Figure 11) [27]. Le panneau présenté par TactoTek® est plus léger que les panneaux traditionnels et nécessite moins d'outils et de pièces d'assemblage. De plus, le producteur garantit une haute fiabilité selon des critères internes et les normes de l'électronique (IEC-60068). Les composants produits passent également les tests de fiabilité (chaleur humide, cyclages thermiques et vieillissement) avec succès.



Figure 12 : Interfaces homme-machine produites par TactoTek et Bö LA. [21]

2.3.2 Fonctionnalisation d'un objet 3D en surface

La deuxième famille d'électronique structurale est basée sur la fonctionnalisation d'un objet 3D existant. La technologie est arrivée à maturité dans sa variante LDS® (Laser Direct Sintering) valorisée en France par la société LPKF. Cette dernière a breveté un procédé appelé MID (Molded Interconnected Devices) (Figure 13) qui combine des matériaux spéciaux et un procédé d'activation laser (Figure 14).

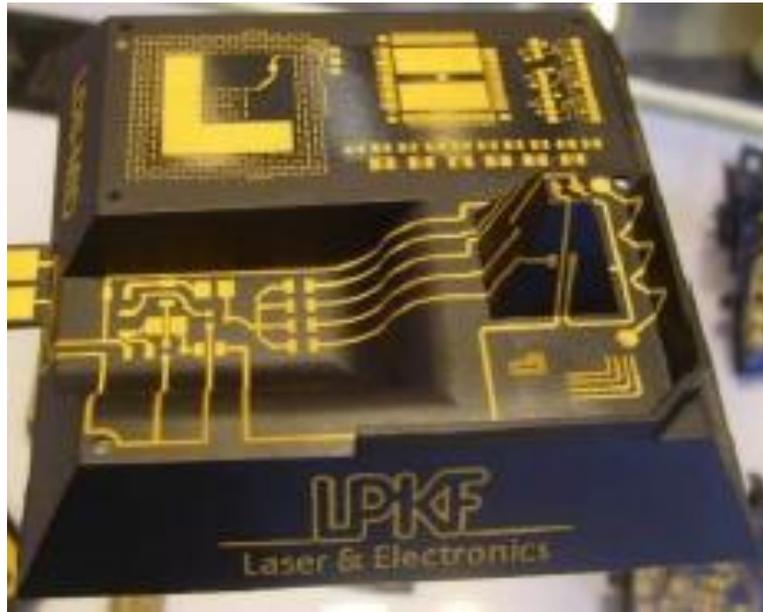


Figure 13 : Structure 3D fabriquée par LPKF avec le procédé LDS® qui permet d'obtenir des pistes conductrices sur surfaces inclinées.

La première étape est l'obtention d'un objet 3D fonctionnalisable par laser. Pour cela l'utilisateur a accès à une liste de matériaux proposés par LPKF [28]. Ces matériaux sont constitués d'une résine en polymère thermoplastique (PolyCarbonate (PC), Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) etc.) et des charges en catalyseurs (Al_2O_3 , CeO_2 , ZnO , AlN , SiC , CuO). Cette composition permet à ces matériaux d'être moulés par injection pour obtenir un objet 3D (Figure 14) [29]. La pièce moulée peut être activée en surface par un laser spécifique Nd :Yag de 1064 nm de longueur d'onde pour obtenir le routage électrique désiré [30]. Le passage laser entraîne l'ablation de la partie polymère et active le catalyseur qui permet la métallisation en surface par croissance chimique sur les zones isolées. Il est possible d'effectuer une recharge dans un bain galvanique afin d'augmenter l'épaisseur de cuivre selon les applications. Ainsi une pièce 3D sera obtenue par moulage par injection suivi d'une fonctionnalisation électrique en surface.

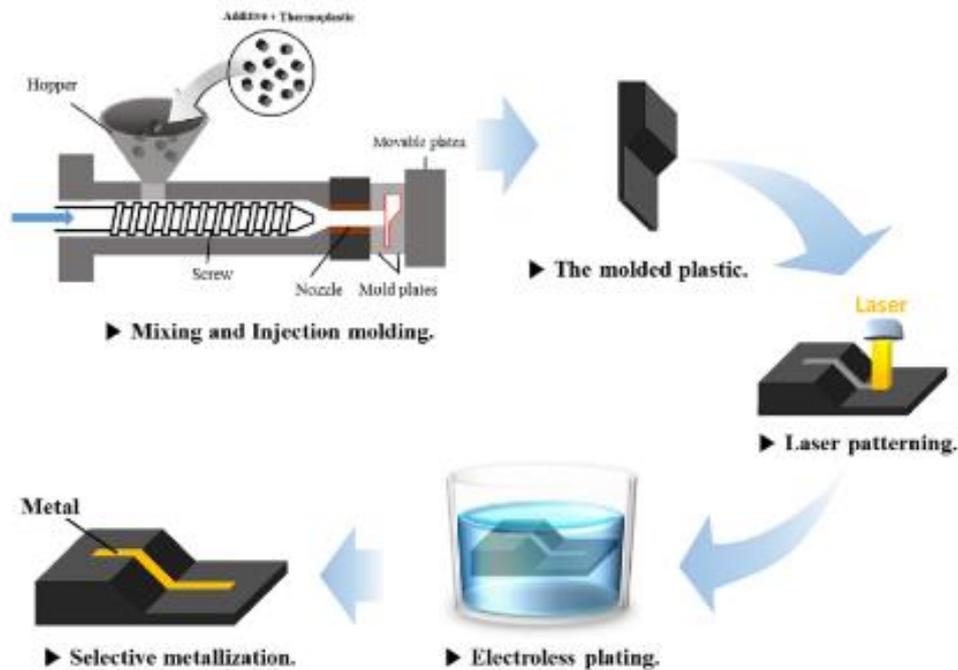


Figure 14 : Procédé de fonctionnalisation de surface par LDS®. [31]

La largeur minimale de piste accessible est de $150\ \mu\text{m}$ avec une distance minimale de $200\ \mu\text{m}$ qui sépare deux pistes adjacentes. L'épaisseur maximale recommandée par croissance chimique est de $8\ \mu\text{m}$ pour des raisons économiques. Enfin, ces pistes sont activables jusqu'à une inclinaison de 70° [32] (Figure 15).

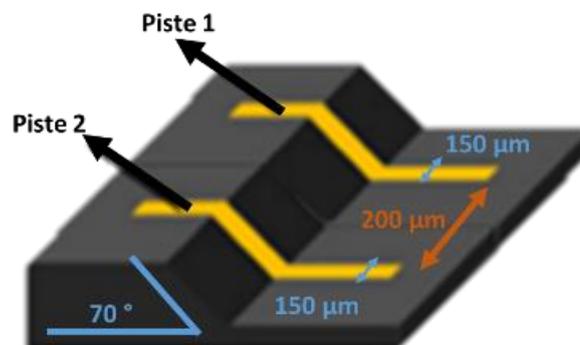


Figure 15 : Géométries limites d'activation avec procédé LDS®.

Le procédé LDS est breveté par LPKF et donc seuls les partenaires [33] disposant d'une licence d'exploitation des pièces par celui-ci. Les domaines d'applications se trouvent notamment dans l'interconnexion pour l'automobile (Figure 16) ou pour les antennes RFID [34].

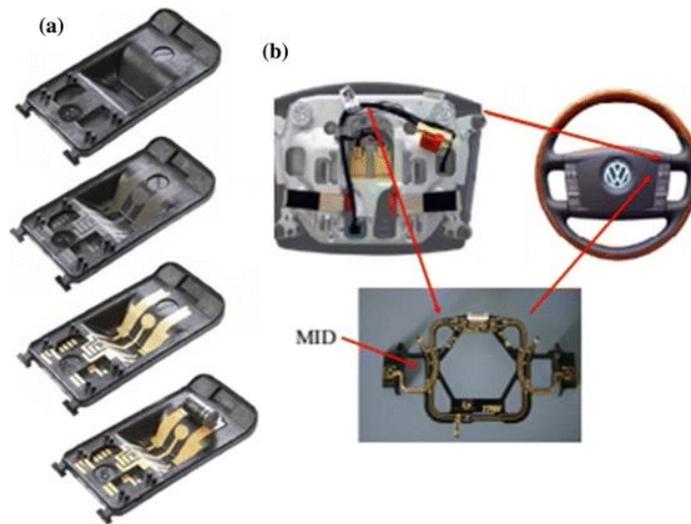


Figure 16 : (A) Procédé d'impression d'une antenne par LDS® (B) Diminution de l'encombrement dans un volant. [21], [35]

Il existe une autre technologie de cette famille d'électronique structurale dit écriture directe (Direct Writing) [36]. Elle consiste à fonctionnaliser une pièce finie 3D par apport de matière au sein d'une base cartésienne CNC (Computer Numerical Command) [37] ou grâce à un bras robotisé multiaxial. Cette approche est encore à un niveau de maturité pré-industrielle.

Les trois technologies catégorisées d'écriture directe les plus utilisées sont les suivantes :

1. Jet d'aérosol (Aerosol Jet)
2. Microextrusion (Paste Extrusion Modeling)
3. Jet d'encre (Ink Jet)

Jet Aérosol

Optomec® a développé une machine qui permet de fonctionnaliser les surfaces des objets 3D en insérant le jet d'aérosol au sein d'une machine-outil multiaxes qui guide la projection d'aérosol et oriente l'objet. Le procédé du jet d'aérosol commence par mettre en vibration une encre de faible viscosité (maximum 1000 cp) qui contient des charges conductrices nanométriques. Cette action, appelée atomisation, extrait les nanoparticules de la phase liquide et les met en suspension dans une phase gazeuse, créant ainsi un aérosol (Figure 17 (1)). Par la suite, cet aérosol est transféré par un gaz porteur (air ou azote) jusqu'à la tête d'impression (Figure 17 (2)). Enfin, le flux d'aérosol est concentré et focalisé par un deuxième flux de gaz et se dépose sur le substrat pour la piste ciblée (Figure 17(3))[36].

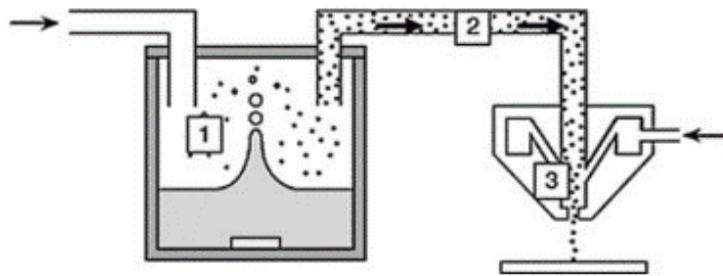


Figure 17 : Etapes du processus jet d'aérosol avec (1) la production de l'aérosol (2) le transfert de l'aérosol par un gaz vecteur et (3) la projection. [36]

Dans le cas d'OPTOME[®], la tête aérosol est positionnée en lieu et place de l'outil sur la plateforme d'usinage, ce qui permet une répétabilité de positionnement et l'orientation de l'objet dans toutes les directions de l'espace. (Figure 18) montre la plateforme qui porte une demie sphère pendant l'impression d'une antenne sur sa surface. En ce qui concerne les dimensions déposées, la machine OPTOME[®] peut mettre en œuvre une largeur minimale de 10-20 μm par passe avec une épaisseur de 100 nm par passe [38].

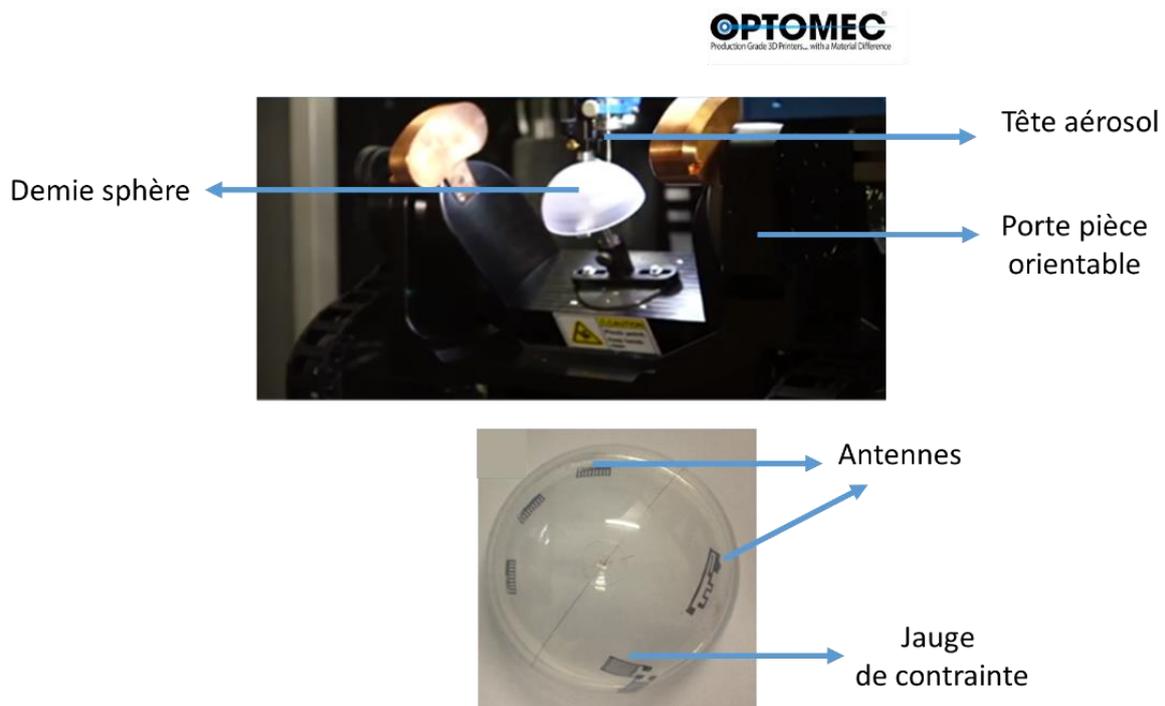


Figure 18 : Machine d'impression par jet aérosol direct sur la surface. [38] [39]

Microextrusion de pâte

Il est possible également d'utiliser une approche similaire à celle d'Optomec[®] mais en substituant le jet d'aérosol par la microextrusion (PEM). La microextrusion est définie comme un procédé pendant lequel un matériau, notamment une pâte, est poussé à travers une buse [36]. Il existe trois approches automatisées qui permettent d'effectuer l'extrusion (Figure 19) [40]. La première, dite par pression pneumatique, consiste à pousser la matière à travers une buse par une pression d'entrée. La quantité

de matière extrudée dépend de la viscosité du matériau (Figure 19 (A)). Il s'agit alors d'un contrôle dosimétrique. La deuxième et la troisième méthodes sont motorisées soit par compression à l'aide d'un piston soit par la rotation d'une vis sans fin (Figure 19 (B)(C)). Ainsi, la même quantité de matière est extrudée car les moteurs poussent le matériau, peu importe sa viscosité. Il s'agit alors d'un contrôle volumétrique en terme de quantité de matière qui ne dépend pas de la viscosité de la pâte.

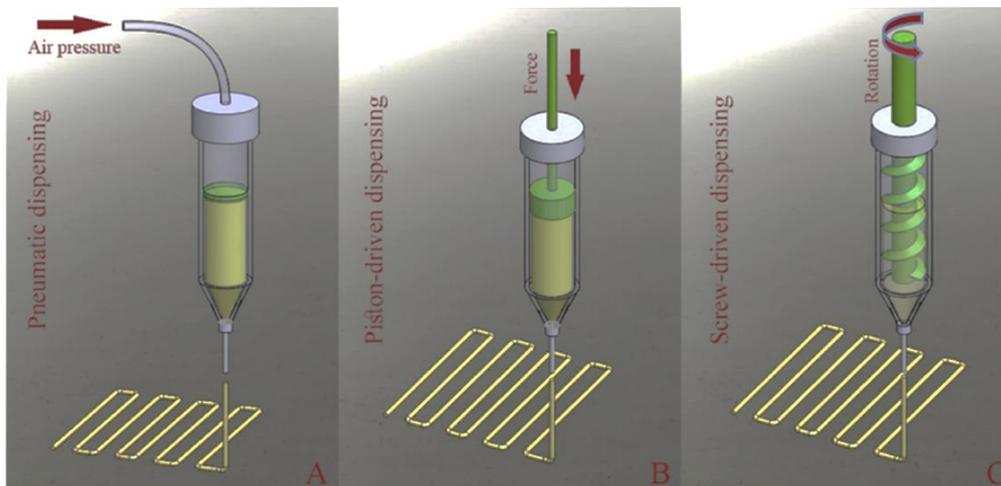


Figure 19: Les trois systèmes de micro extrusion (a) par pression (b) par un piston guidé par un moteur (c) par la rotation d'une vis. [40]

Sur le même principe que le précédent, l'approche PEM est combinée avec une plateforme CNC multi-axes où l'objet et l'extrusion sont coordonnés pour imprimer un motif conducteur (Figure 20) sur la surface de l'objet en question. Certains systèmes sont capables d'extruder des matériaux dont la viscosité peut aller de 1 à 10^6 cp avec une largeur minimale de 20 μm de dépôt.

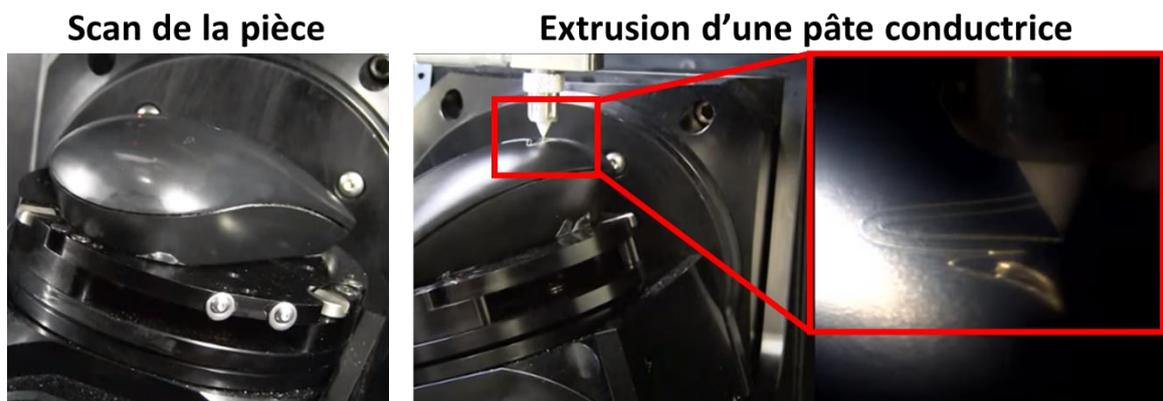


Figure 20 : Extrusion de pâte d'argent sur une surface 3D (Souris).

2.3.3 Fully 3D-Fabrication additive d'électronique en volume

La troisième famille est encore une technologie de laboratoire ou de prototypage. En revanche, elle exploite pleinement l'optimisation topologique pour accueillir l'électronique en surface et en volume au sein d'un objet co-conçu et co-fabriqués mécaniquement et électroniquement, couche par couche (Figure 21). La structure mécanique peut être construite additivement par FDM (Fused Deposition

Modeling) [41] ou par la SLA (Stereo Lithography Apparatus) [42] alors que le routage électrique est ajouté par microextrusion à chaque étape.

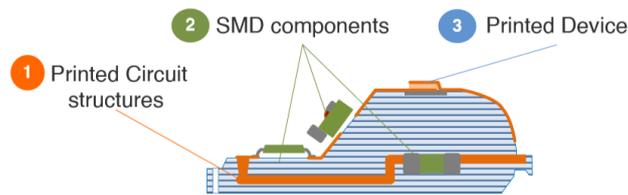


Figure 21 : Schéma de principe de la technique Fully 3D.

La Nasa a imprimé un mini circuit par Stereolithographie [42] et interprété en volume et en surface des pistes en époxy d'argent [43]. Il a été possible également d'imprimer un module CubeSat® par FDM et microextrusion [44], ce qui démontre la capacité de la technologie Fully 3D à fabriquer des pièces moins denses et moins volumineuse pour des applications à faible emport.

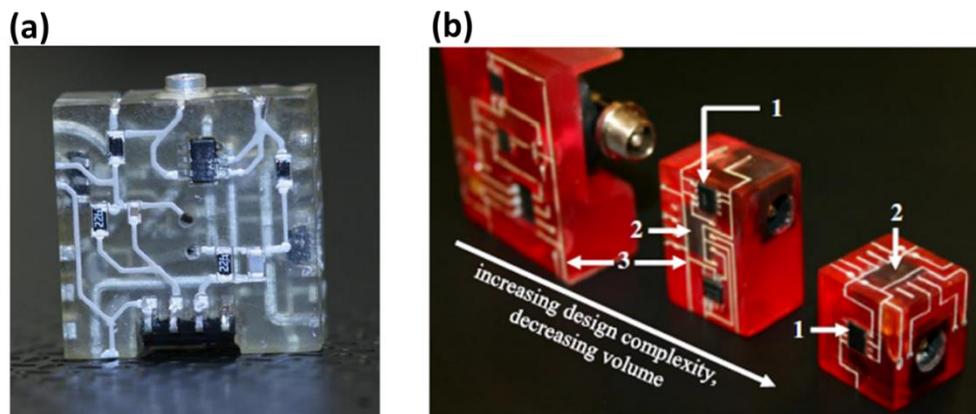


Figure 22 : (A) Circuit imprimé par SLA et microextrusion, (B) 3 générations de capteurs de flux magnétique triaxes fabriqués par SLA et microextrusion. (1) capteur à effet Hall (2) microcontrôleur et (3) interconnexion par une encre conductrice. [44]

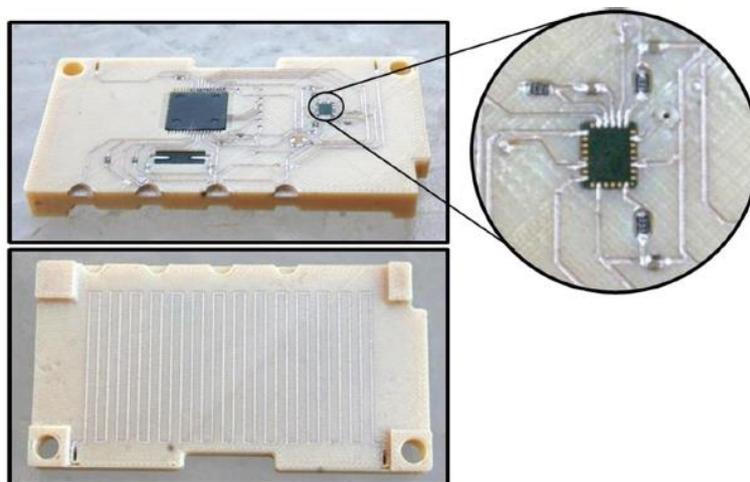


Figure 23 : Module d'un satellite CubeSat® fabriqué par FDM et microextrusion. [44]

Au niveau commercial, NanoDimension® propose une machine unique qui permet d'obtenir un objet Fully 3D. Cette entreprise révolutionne la manière dont les PCBs sont fabriqués avec son approche appelée Light-out Digital Manufacturing (LDM)(Figure 24). Celle-ci exploite la co-impression par jet d'encre des pistes conductrices et isolante (di-électrique) du circuit imprimé. Cette méthode additive d'impression couche par couche permet d'obtenir des circuits imprimés à grand facteur de forme, jusqu'à une épaisseur de 3 mm (Figure 24).

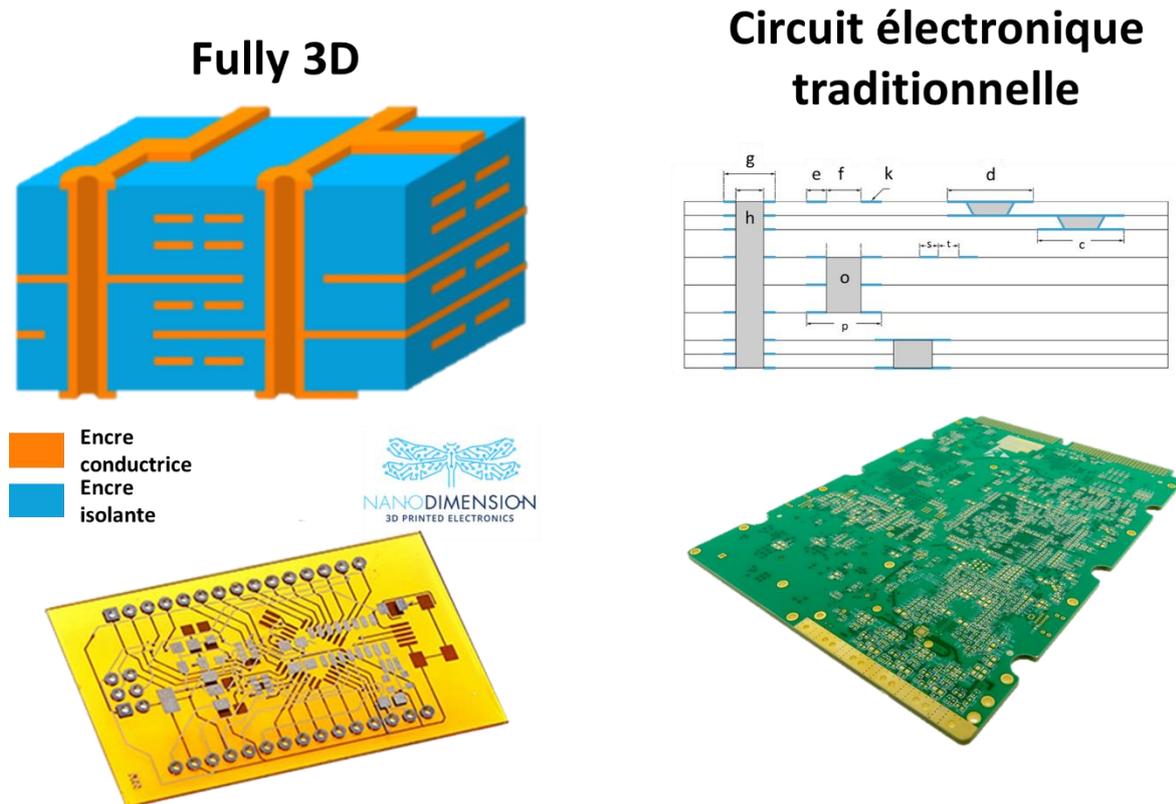


Figure 24 : Comparaison entre un PCB classique et un circuit fully 3D imprimé par NanoDimension (site nano dimensio).

Ainsi chaque méthode a son mérite dans le domaine de l'électronique structurale en employant des matériaux isotropiquement conducteurs pour relier des SMD, ce qui donne naissance à des objets qui sont performants, moins encombrants et durables (Tableau 1).

Famille	Méthode de fabrication additive	Matériau	Largeur utilisée (µm)	Applications
In Mold Electronics	Impression 2D (Sérigraphie, retogravure..)	Feuille plastronique	50-100	Electroménager et automobile
Fonctionnalisation de la surface d'un objet 3D	Laser Direct Sintering (MID)	Thermoplastique chargé en catalyseur	150	Interfaces homme-machine
	Aerosol jet	Toute encre commerciale 1-50 cp ou 1-1000 cp selon atomiseur	10	Internet Of Things (IOT)
	Paste Extrusion Modeling	Toute pâte 1-1000000 cp	10-20	Internet Of Things (IOT)
Fully 3D	Ink jet	Encre spécifique (conductrice et diélectrique)	75	Antennes

Tableau 1 : Récapitulatif des dimensions minimales de piste conductrice obtenue par chaque méthode d'électronique structurale ainsi que les matériaux utilisés.

3 Conclusion

L'électronique s'oriente de plus en plus vers une approche additive qui optimise l'apport de la matière conductrice sur un objet déjà existant, ou cofabrique l'objet optimisé. Il existe 3 familles différentes qui permettent d'obtenir un objet 3D fonctionnalisé : In Mold Electronics, fonctionnalisation d'un objet 3D en surface par LDS® et l'approche en volume Fully 3D. Ces technologies ont passé les tests de fiabilité pour les applications automobiles et grand public. Fully 3D est encore une technologie de laboratoire mais elle a un plus haut potentiel de fonctionnalisation et d'intégration embarquée grâce à une réelle co-conception et co-fabrication mécatronique.

4 Références

- [1] Albert Hanson Patent
4 861 United Kingdom 1903.
- [2] B. Phillippe W. et K. Killeen,
« **Flexible circuit** »,
Patent 02256369.6, 23 avril 2003
- [3] K. Gilleo et J. Murray,
The Definitive History of the Printed Circuit.
Citeseer, 1999.
- [4] C. Ducas,
« **ELECTRICAL APPARATUS AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME** »,
Patent 1563731, 1925
- [5] P. Eisler,
« **MANUFACTURE OF ELECTRIC CIRCUIT COMPONENTS** »,
Patent 2441960, 1948
- [6] C. Brunetti et R. W. Curtis,
« **Printed-circuit techniques** »,
Proc. IRE, vol. 36, n° 1, p. 121–161, 1948.
- [7] G. Brist et G. Long,
« **Advanced Print Circuit Board Materials** »,
Materials for Advanced Packaging, D. Lu et C. P. Wong, Éd. Boston, MA: Springer US, 2009, p. 273-306. doi: 10.1007/978-0-387-78219-5_8.
- [8] E. CADALEN,
« **Conception et fabrication des circuits imprimés rigides** »,
Technique de l'ingénieur 2013.
- [9] Y. Tsukada,
« **Substrate Technology** »,
Advanced Flip Chip Packaging, H.-M. Tong, Y.-S. Lai, et C. P. Wong, Éd. Boston, MA: Springer US, 2013, p. 263-339. doi: 10.1007/978-1-4419-5768-9_7.
- [10] A. Alwaidh, M. Sharp, et P. French,
« **Laser processing of rigid and flexible PCBs** »,
Opt. Lasers Eng., vol. 58, p. 109-113, juill. 2014, doi: 10.1016/j.optlaseng.2014.02.006.
- [11] F. Dupont, S. Stoukatch, P. Laurent, S. Dricot, et M. Kraft,
« **355 nm UV laser patterning and post-processing of FR4 PCB for fine pitch components integration** »,
Opt. Lasers Eng., vol. 100, p. 186-194, janv. 2018, doi: 10.1016/j.optlaseng.2017.08.014.
- [12] M. Nowak, A. Antończak, P. Kozioł, et K. Abramski,
« **Laser prototyping of printed circuit boards** »,
Opto-Electron. Rev., vol. 21, n° 3, janv. 2013, doi: 10.2478/s11772-013-0096-4.
- [13] O. Cakir,
« **Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant** »,

- J. Mater. Process. Technol.*, vol. 175, n° 1-3, p. 63-68, juin 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.04.024.
- [14] A. P. Nayak, M. S. Islam, et V. J. Logeeswaran,
« **Wet Etching** », *Encyclopedia of Nanotechnology*, B. Bhushan, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, p. 2829-2830. doi: 10.1007/978-90-481-9751-4_431.
- [15] A. P. Nayak, M. S. Islam, et V. J. Logeeswaran,
« **Dry Etching** », *Encyclopedia of Nanotechnology*, B. Bhushan, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, p. 587-589. doi: 10.1007/978-90-481-9751-4_353.
- [16] W. D. Callister et D. G. Rethwisch,
Materials science and engineering: an introduction,
8th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010.
- [17] F. Sarvar, N. J. Poole, et P. A. Witting,
« **PCB glass-fibre laminates: Thermal conductivity measurements and their effect on simulation** », *J. Electron. Mater.*, vol. 19, n° 12, p. 1345–1350, 1990.
- [18] « ISO/TC 261 », *ISO/TC 261 Additive manufacturing*. <https://committee.iso.org/home/tc261>
- [19] C. Barlier et A. Bernard,
« **Fabrication additive : du prototypage rapide à l'impression 3D** », *Fabrication additive : du prototypage rapide à l'impression 3D*, [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02396264>
- [20] G. Lampeas,
« **Additive Manufacturing: Design (Topology Optimization), Materials, and Processes** », *Revolutionizing Aircraft Materials and Processes*, S. Pantelakis et K. Tserpes, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 115-136. doi: 10.1007/978-3-030-35346-9_5.
- [21] M. Dyson, R. Collins, et K. Chaffarzadeh,
« **3D-electronics: 2020-2030** », *IDTechEx Research*, 2020.
- [22] J. W. Gooch,
« **Screen Printing** », *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, J. W. Gooch, Éd. New York, NY: Springer New York, 2011, p. 649-649. doi: 10.1007/978-1-4419-6247-8_10361.
- [23] J. W. Gooch,
« **Gravure Printing** », *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, J. W. Gooch, Éd. New York, NY: Springer New York, 2011, p. 349-349. doi: 10.1007/978-1-4419-6247-8_5633.
- [24] H. Kipphan, Éd.,
Handbook of Print Media.
Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. doi: 10.1007/978-3-540-29900-4.
- [25] M. Pfeffer et J. Franke,
« **SMD Component Placement** », *CIRP Encyclopedia of Production Engineering*, S. Chatti, L. Laperrière, G. Reinhart, et T. Tolio,

- Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019, p. 1578-1581. doi: 10.1007/978-3-662-53120-4_16836.
- [26] R. Schultz,
« **IN MOLD DECORATION ASSOCIATION** »,
vol. 10, juin 2016. Consulté le: 30 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur:
<https://imdassociation.com/wp-content/uploads/2021/06/imda-volume-10-number-1.pdf>
- [27] O. Rusanen, T. Simula, P. Niskala, V. Lindholm, et M. Heikkinen,
« **Injection molded structural electronics brings surfaces to life** »,
2019 22nd European Microelectronics and Packaging Conference & Exhibition (EMPC), 2019,
p. 1–7.
- [28] « **Approved LPKF plastics for LDS** ».
Consulté le: 30 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.lpkf.com/en/industries-technologies/electronics-manufacturing/3d-mids-with-laser-direct-structuring-lds>
- [29] J. W. Gooch,
« **Injection Molding** »,
Encyclopedic Dictionary of Polymers, J. W. Gooch, Éd. New York, NY: Springer New York,
2011, p. 389-389. doi: 10.1007/978-1-4419-6247-8_6321.
- [30] Y. Sun et T. Niino,
« **Laser sintering of LDS material** »,
2016 12th International Congress Molded Interconnect Devices (MID), 2016, p. 1–5.
- [31] J. Yang, J. H. Cho, et M. J. Yoo,
« **Selective metallization on copper aluminate composite via laser direct structuring technology** »,
Compos. Part B Eng., vol. 110, p. 361-367, févr. 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.11.041.
- [32] LPKF,
« **LDS MID design rules** ».
1 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur:
https://www.lpkf.com/fileadmin/mediafiles/user_upload/products/pdf/EQ/3D-MID-LDS/lds_mid_designrules_en.pdf
- [33] LPKF,
« **Authorised LPKF Manufacturers** ».
1 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur:
https://www.lpkf.com/fileadmin/mediafiles/Authorized_LDS_Manufacturers_2020_EN_1.pdf
- [34] A. Friedrich, B. Geck, M. Fengler, et A. Fischer,
« **24 GHz dielectric filled waveguide fed horn antenna using 3D-LDS MID technology** »,
2016 46th European Microwave Conference (EuMC), 2016, p. 739–742.
- [35] I. Chtioui, F. Bossuyt, J. Vanfleteren, et M. H. Bedoui,
« **2.5/3D dynamically stretchable and permanently shaped electronic circuits** »,
Microsyst. Technol., vol. 24, n° 2, p. 831-853, févr. 2018, doi: 10.1007/s00542-017-3582-7.
- [36] I. Gibson, D. Rosen, et B. Stucker,
Additive Manufacturing Technologies.
New York, NY: Springer New York, 2015. doi: 10.1007/978-1-4939-2113-3.

- [37] Y. Altintas,
« **Computer Numerical Control** »,
CIRP Encyclopedia of Production Engineering, L. Laperrière et G. Reinhart, Éd. Berlin,
Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, p. 249-252. doi: 10.1007/978-3-642-20617-7_6524.
- [38] N. J. Wilkinson, M. A. A. Smith, R. W. Kay, et R. A. Harris,
« **A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing** »,
Int. J. Adv. Manuf. Technol., vol. 105, n° 11, p. 4599-4619, déc. 2019, doi: 10.1007/s00170-019-03438-2.
- [39] B.-H. Lu, H.-B. Lan, H.-Z. Liu, 1State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049, China, 2Qingdao Engineering Research Center for 3D Printing, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China, et 3Nanomanufacturing and Nano-Optoelectronics Lab, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China,
« **Additive manufacturing frontier: 3D printing electronics** »,
Opto-Electron. Adv., vol. 1, n° 1, p. 17000401-17000410, 2018, doi: 10.29026/oea.2018.170004.
- [40] S. Derakhshanfar, R. Mbeleck, K. Xu, X. Zhang, W. Zhong, et M. Xing,
« **3D bioprinting for biomedical devices and tissue engineering: A review of recent trends and advances** »,
Bioact. Mater., vol. 3, n° 2, p. 144-156, juin 2018, doi: 10.1016/j.bioactmat.2017.11.008.
- [41] P. Komarnicki,
« **A Review of Fused Deposition Modeling Process Models** »,
Proceedings of the 13th International Scientific Conference, 2017, p. 241-247.
- [42] C. L. Henderson,
« **Microsterolithography** »,
Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics, D. Li, Éd. Boston, MA: Springer US, 2008, p. 1342-1351. doi: 10.1007/978-0-387-48998-8_1016.
- [43] E. Macdonald *et al.*,
« **3D Printing for the Rapid Prototyping of Structural Electronics** »,
IEEE Access, vol. 2, p. 234-242, déc. 2014, doi: 10.1109/ACCESS.2014.2311810.
- [44] D. Espalin, D. W. Muse, E. MacDonald, et R. B. Wicker,
« **3D Printing multifunctionality: structures with electronics** »,
Int. J. Adv. Manuf. Technol., vol. 72, n° 5-8, p. 963-978, mai 2014, doi: 10.1007/s00170-014-5717-7.

Adhésifs Conducteurs d'Electricité (ACE)

Résumé

Cette partie de l'étude bibliographique a pour but d'introduire les matériaux et les technologies d'interconnexion couramment utilisées en packaging électronique. Elle présente les alternatives à la brasure nouvellement développées dans le cadre de l'électronique organique, à savoir les adhésifs à conductivité isotropique et anisotropique.

Table des matières

Adhésifs Conducteurs d'Electricité (ACE)	29
1 Introduction.....	30
2 Adhésifs Conducteurs d'Electricité (ACE).....	32
2.1 Familles d'adhésifs conducteurs	32
2.1.1 Adhésifs à Conductivité Isotrope (ACI).....	32
2.1.2 Adhésifs à Conductivité Anisotrope (ACA)	33
2.2 Mise en œuvre des adhésifs conducteurs d'électricité.....	34
2.2.1 Procédé d'interconnexion par ACI	34
2.2.2 Procédé d'interconnexion par ACA	35
2.3 Les charges métalliques utilisées pour les ACI et ACA	36
2.3.1 Matrice isolante.....	37
2.3.2 Les charges métalliques.....	37
3 Exploration d'autres matériaux pour la fabrication additive électronique.....	41
4 Conclusion	44
5 Références.....	45

1 Introduction

La conductivité d'un matériau est définie comme la densité du courant le traversant divisée par le champ électrique appliqué entre deux points du conducteur [1]. L'inverse de cette quantité est appelé la résistivité et utilisé plus fréquemment pour décrire la performance électrique d'un matériau

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{J}{E}$$

ρ la résistivité ($\Omega.m$)

σ la conductivité (S/m)

J la densité de courant ($A.m^{-2}$)

E le champ électrique ($V.m^{-1}$)

La résistivité s'exprime en deux parties selon la règle de Matthiessen [2], [3].

$$\rho = \rho_0 + \rho_l$$

ρ_0 : la résistivité résiduelle qui est indépendante de la température et causée par la diffusion des électrons par les impuretés et les imperfections

ρ_l : la résistivité intrinsèque causée par la diffusion des électrons et strictement dépendante de la température ($\rho_l \propto T$) pour les métaux à $T > 100$ K [3]

Selon leurs propriétés électriques, les matériaux peuvent être classés en 3 catégories principales : conducteur, semi-conducteur et isolant [4].

Ces propriétés de conductivité électrique viennent de la structure électronique décrite par la théorie de bande en phase solide [4].

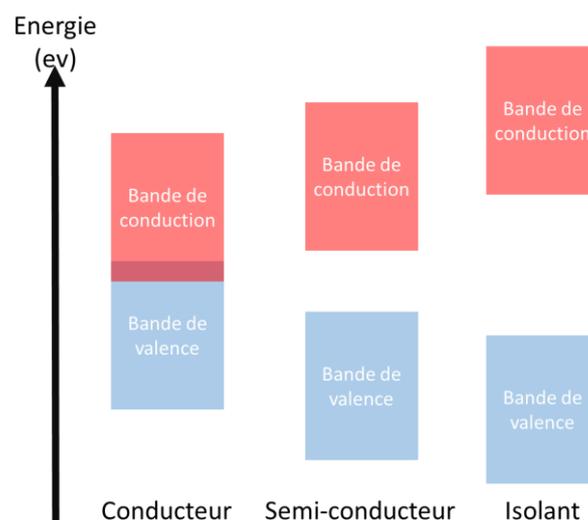


Figure 1 : Diagramme de bandes d'énergies des trois types de propriétés conductrices. [4]

Les niveaux électroniques (bande de valence et bande de conduction) sont chevauchés dans le cas d'un conducteur. Ceci veut dire que la moindre énergie permet aux électrons de se déplacer. Dans le cas d'un semi-conducteur, le matériau ne conduira pas sans une excitation minimale à cause d'une

séparation entre les niveaux électroniques appelée « bande interdite ». Lorsqu'un électron obtient assez d'énergie sous forme électrique ou optique pour passer cette bande, une conductivité est obtenue. Enfin, dans le cas d'un isolant, la bande interdite est trop large et ne permet pas d'obtenir une conductivité.

Les meilleurs conducteurs à température ambiante sont l'argent et l'or car leur résistivité est faible et ils résistent à la corrosion (Tableau 1). Ceci n'est pas le cas de cuivre qui malgré sa faible résistivité, s'oxyde facilement ce qui le désavantage par rapport à l'or et l'argent. En revanche, la différence de prix entre ces métaux est énorme (55k€/kg pour l'or, 1k€/kg pour l'argent et 10€/kg pour cuivre) ce qui justifie le fait que le cuivre est d'avantage utilisé pour l'électronique grand public.

Matériau	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	Famille
Argent (Ag)	1,47	Conducteur
Cuivre (Cu)	1,67	
Cuivre électrolytique	1,70	
Or (Au)	2,33	
Aluminium (Al)	2,63	
Laiton (70% cuivre 30 %Zn)	6,25	
Fer (Fe)	10	
Platine (Pt)	10,6	
Acier	16,7	
Acier inoxydable	50	
Nickel	70	
Graphite (C)	300-5000	
Silicium (Si)	4,00.E4	Semi-conducteur
Germanium (Ge)	0,1-60.E8	
Quartz	7,50.E25	Isolant

Tableau 1 : Résistivité des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants à température ambiante. [4], [5]

Pour un circuit électronique, les différents éléments dans l'assemblage électrique sont repris dans la (Figure 2)[6]. Les composants sont intégrés sur des circuits hôtes grâce à des adhésifs conducteurs contenant une charge métallique comme l'or ou l'argent ou grâce à des microbilles métalliques. L'ensemble est ensuite brasé sur le circuit final interconnecté par des pistes en cuivre laminé sur substrat isolant époxy fibre de verre.

L'électronique aujourd'hui se développe de plus en plus autour des substrats flexibles (PEN [PolyÉthylène Naphtalate], POM [PolyOxyMéthylène], PE [PolyÉthylène]), ce qui permet de réduire les coûts de fabrication. En revanche, la brasure des composants ne convient pas à cette technologie à cause de la température élevée pour ces substrats. Ainsi, la plastronique a favorisé le développement de nouveaux matériaux d'interconnexion adaptés à ces substrats. Il s'agit notamment d'adhésifs, pâtes et encres conductrices. Leur viscosité et les techniques de mise en œuvre est le sujet de ce chapitre.

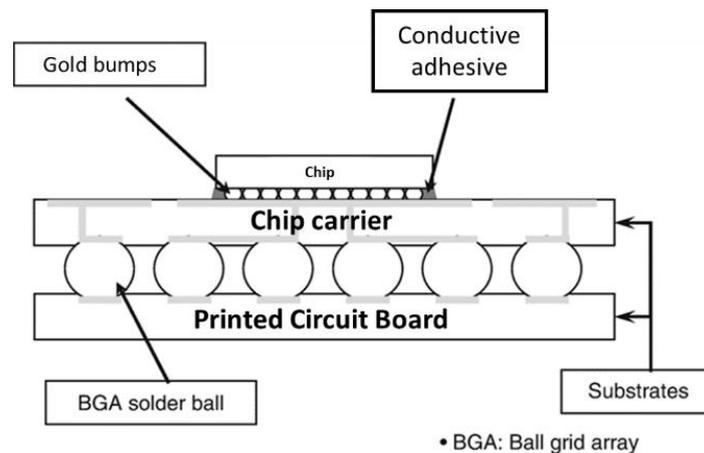


Figure 2 : Schéma d'une circuit électronique conventionnel. [6]

2 Adhésifs Conducteurs d'Electricité (ACE)

Les Adhésifs Conducteurs d'Electricité (ACE) sont constitués de charges métalliques qui permettent de faire passer le courant dans une matrice isolante (résine) qui assure l'adhésion au substrat, la tenue mécanique et la protection des charges. La première utilisation de tels adhésifs remonte aux années 70 où des composants semi-conducteurs et autres passifs ont été attachés sur un substrat céramique pendant la fabrication d'un circuit hybride [6]. La technologie utilisant une matrice époxy chargée en poudre d'argent ou d'or a également été utilisée par IBM pour fixer des puces, ce qui permettait de relier les composants et d'évacuer la chaleur (Figure 3).

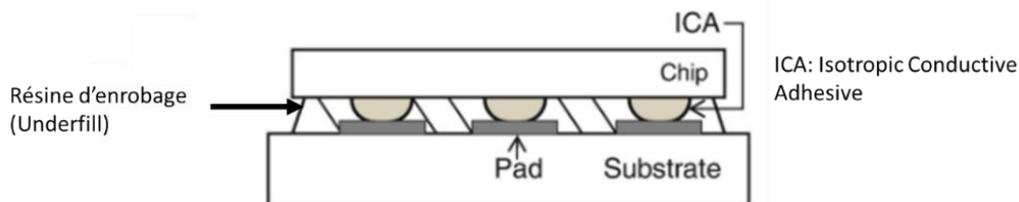


Figure 3 : Liaison entre un composant et un substrat par un adhésif à conductivité isotrope. [6]

La structure de ces adhésifs est pâteuse (viscosité [7] supérieure à 5000 cp) ou liquide selon la formulation, ce qui convient à les déposer par jet d'encre [8], sérigraphie [9] ou extrusion [10].

Les adhésifs sont divisés en deux catégories: Adhésif à Conductivité Isotrope (ACI) et Adhésifs à Conductivité Anisotrope (ACA).

2.1 Familles d'adhésifs conducteurs

2.1.1 Adhésifs à Conductivité Isotrope (ACI)

Ce sont des adhésifs qui permettent d'amener le courant dans toutes les directions de l'espace. En effet, selon le théorème de percolation, la concentration volumique des charges conductrices est suffisante pour créer un réseau conducteur dans toutes les directions de l'espace. Au-delà de cette

concentration de charges V_c (Figure 4), la résistivité de l'adhésif décroît considérablement jusqu'à une valeur minimale. Tong & al. estiment que cette limite est autour de 25-30% de concentration volumique [6]. Ainsi la liaison entre le circuit électrique et le composant s'établit grâce aux charges conductrices (Figure 5).

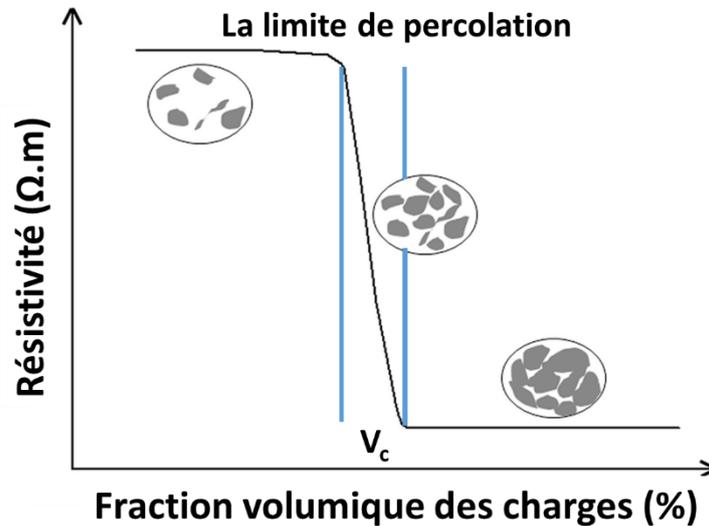


Figure 4 : Décroissance de la résistivité en fonction de l'augmentation du volume des charges métalliques conductrices. (Figure extraite [6])

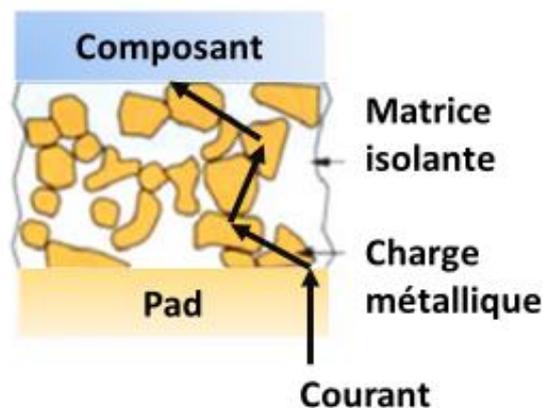


Figure 5 : Interconnexion entre le composant et un pad sur le circuit imprimé par un ACI. [11]

2.1.2 Adhésifs à Conductivité Anisotrope (ACA)

Les Adhésifs à Conductivité Anisotrope (ACA), au contraire des ACI, ne permettent guère de conduire dans toutes les directions de l'espace. En effet, la concentration des charges conductrices est plus faible que la limite de percolation, soit entre 5-20% en volume [6], [12], ce qui ne permet aucun contact entre les charges (Figure 4). En revanche, la manière dont ces adhésifs sont élaborés aboutit à une conductivité verticale uniquement grâce à l'écrasement des charges entre deux plots. (Figure 6)

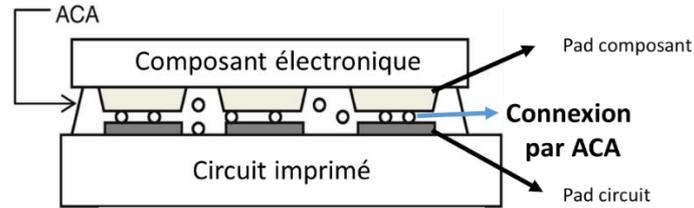


Figure 6 : Interconnexion entre le pad sur le circuit imprimé et celui le composant par écrasement d'un ACA. [6]

2.2 Mise en œuvre des adhésifs conducteurs d'électricité

2.2.1 Procédé d'interconnexion par ACI

La (Figure 7) montre les étapes de la mise en œuvre d'un ACI. D. Lu & al. expliquent le procédé d'interconnexion entre un composant et le circuit par les étapes suivantes. Les composants sont munis de billes d'or où l'interconnexion aura lieu [12]. Celles-ci sont plongées dans un ACI (Figure 7 i (b)). Par la suite, le composant est aligné avec le circuit hôte et assemblé dessus. Selon l'adhésif utilisé il se peut qu'il y ait une étape de recuit de l'ensemble pour durcir l'adhésif. A ce stade la liaison mécanique entre le composant et le circuit hôte ainsi que la liaison électrique sont garanties par l'adhésif. Le reste de l'espace vide est rempli par un deuxième adhésif isolant (underfill) pour renforcer la tenue mécanique. La Figure 7 (ii) montre une coupe transversale au microscope au niveau d'une bille en or (stud bump) en contact avec le circuit hôte par les charges d'ACI.

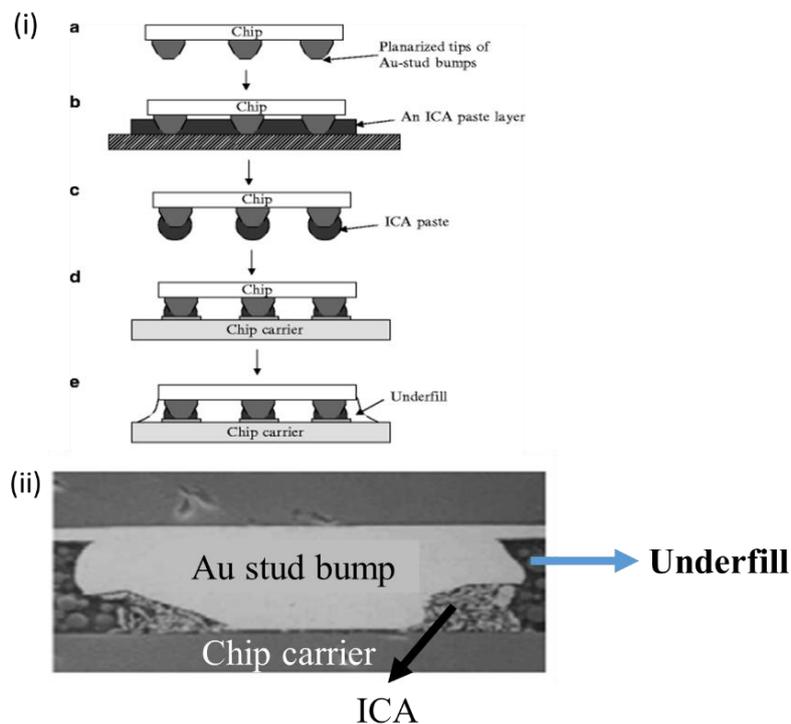


Figure 7 : (i) Etapes de mise en œuvre d'un ACI pour l'interconnexion entre deux composants [12]. (ii) Les charges conductrices apparaissent superposées et en contact rapproché sous la bille en or.

Chaque adhésif nécessite un procédé de recuit qui lui est propre et spécifié par le fabricant. Celui-ci fournit les données relatives aux paramètres de mise en œuvre ainsi que les propriétés électriques ciblées. Le but du recuit est d'apporter de l'énergie afin que la matrice polymère de l'adhésif réticule[13] et atteigne les propriétés mécaniques visées. Il existe plusieurs types de recuits thermiques et photoniques.

Recuit thermique

L'apport de l'énergie nécessaire par activation thermique a lieu dans une étuve, sur plaque ou sous une lumière infrarouge. La résine absorbe l'énergie thermique et thermodurcit pour atteindre les propriétés indiquées par le fabricant.

Lumière photonique

Dans ce cas, l'apport de l'énergie est obtenu sous l'effet d'une lumière UV continue ou une lumière intense pulsée. La résine est formulée de sorte qu'elle absorbe certaines longueurs d'onde provoquant sa réticulation [14].

2.2.2 Procédé d'interconnexion par ACA

Les ACA nécessitent plus d'étapes avant d'obtenir une conductivité verticale. Etant donné que les charges sont éloignées du fait de leur densité volumique faible (5-20%), une force extérieure est nécessaire pour les rapprocher et créer la connexion électrique dans la direction voulue. La bibliographie montre que les alignements utilisés peuvent être mécaniques ou magnétiques.

Alignement mécanique

Les premières étapes d'intégration sont les mêmes que pour l'ACI. Une fois le composant aligné et intégré sur le circuit final (Figure 8) [11], il subit un pressage à chaud ce qui rapproche les charges dispersées au sein de l'adhésif pour créer une connexion verticale entre le circuit et le composant.

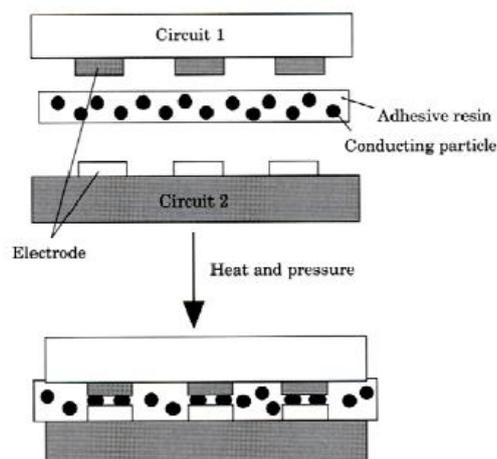


Figure 8 : Interconnexion entre le composant et le circuit par les charges d'un ACA.

Hong & al ont réussi à isoler l'interconnexion par des charges d'un ACA sur une coupe transversale de composant [15] (Figure 9). Ci-dessous les plots du côté composant fixent l'épaisseur d'interconnexion assurée par les simples charges conductrices sous les plots. La taille des charges est inférieure à la distance entre deux plots pour ne permettre aucun contact horizontal.

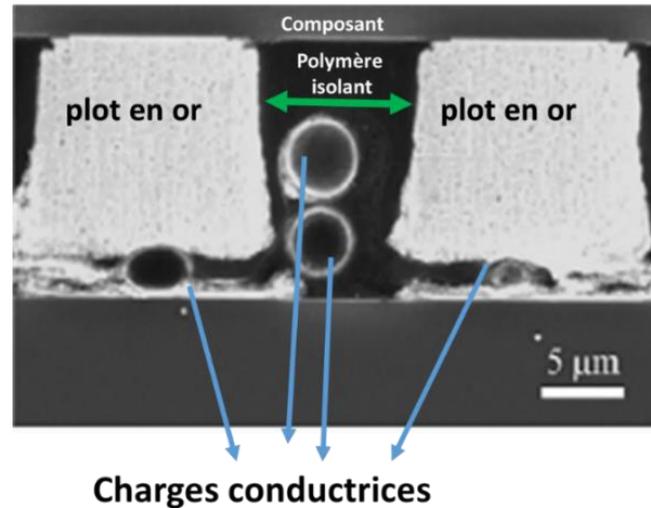


Figure 9 : Vue microscopique d'une coupe de l'interconnexion par les charges d'un ACA. [15]

Alignement magnétique

Dans cette version, l'ACA est soumis à un champ magnétique. Les charges métalliques s'alignent selon les lignes de champ générées entre le composant et le substrat hôte, ce qui aboutit à une conductivité électrique verticale. Moon & al [16] ont mis en évidence ce phénomène à travers des clichés présentés ci-dessous. La Figure 10 (a) montre l'ACA juste avant la mise sous un champ magnétique où les charges sont dispersées dans la résine isolante. Les Figure 10 (b) et (c) montrent l'alignement après 2 et 5 secondes, enfin (d) à 10 s où les colonnes de charges conductrices sont clairement alignées. Une fois que l'alignement est effectué, un recuit est nécessaire pour réticuler [14] la matrice de l'adhésif et figer la structure obtenue.

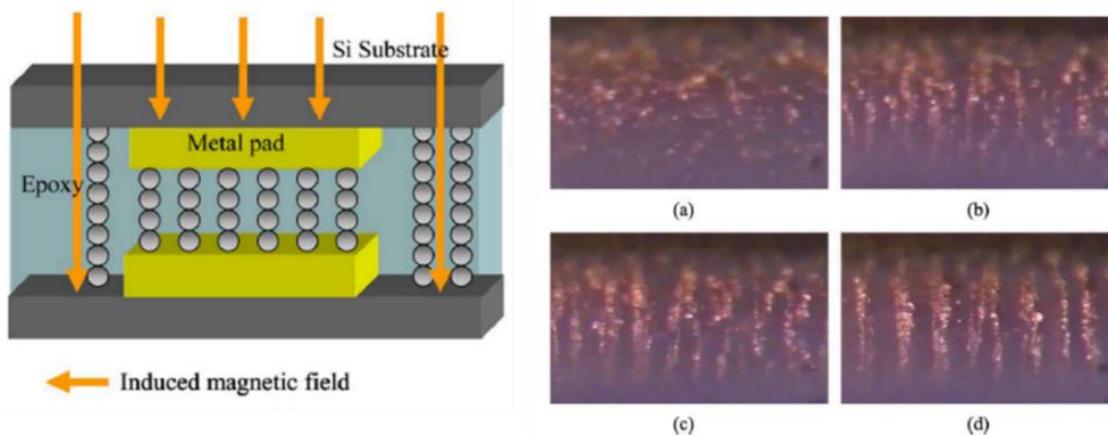


Figure 10 : Alignement des charges métalliques dans une résine isolante : état de l'ACA après (b) 2s (c) 5s et (d) 10s. [16]

2.3 Les charges métalliques utilisées pour les ACI et ACA

IDTechEx a effectué une étude de marché [17] qui permet d'identifier les matériaux utilisés dans ces adhésifs.

2.3.1 Matrice isolante

Pour rappel, la résine permet de garantir l'adhésion entre les billes du composant et le circuit hôte, d'apporter une tenue mécanique et enrober les charges. L'étude IDTechEx montre que les résines en époxy sont les plus couramment utilisées que ce soit pour les ACA ou ACI car elles satisfont tous les critères listés ci-dessus [18], [19]. De plus, les époxy ont un coût bas de fabrication et sont faciles à mettre en œuvre. Par la suite, des résines en silicone et en acrylique occupent 22% du marché. Par rapport aux époxy, les résines en silicone et acrylique sont plus souples mais coûtent plus cher. Enfin, quelques formulations de résines à base de polyester, de polyimide ou de polyuréthane sont apparues sur le marché pour une part de 12% (Figure 11).

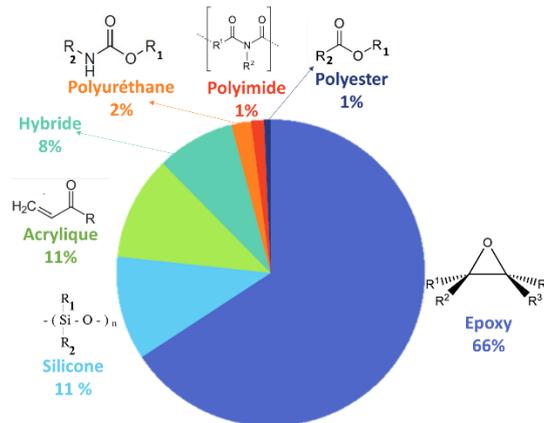


Figure 11 : Diagramme des parts de marché des résines d'enrobage ainsi que leurs formules générales. [17]

2.3.2 Les charges métalliques

Contrairement aux pistes des circuits imprimés, le cuivre n'est que très peu utilisé dans le domaine de l'interconnexion en comparaison avec l'argent (Figure 12) au niveau des encres et adhésifs. En effet, l'argent est un excellent conducteur thermique et électrique, il est plus fiable que le cuivre car son oxyde Ag_2O est conducteur [12], raisons pour lesquelles ce type de charge domine le marché des ACE. Le nickel est l'alternative la plus souvent utilisée. Enfin, la plupart des autres charges sont en carbone et quelques formulations en or et aluminium.

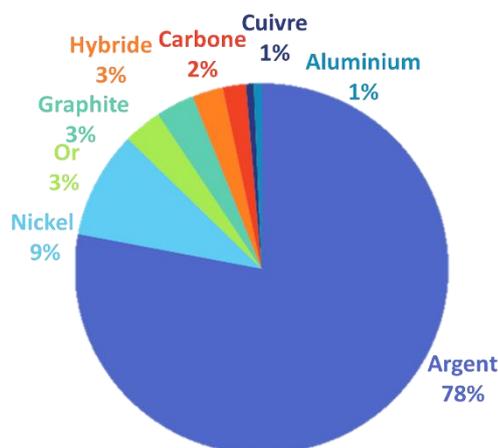


Figure 12 : Diagramme qui montre les charges métalliques utilisées dans les ACE. [17]

La morphologie de charges la plus utilisée est la forme en flocon. Cette morphologie accroît la surface de contact entre les charges métalliques ce qui améliore la conductivité électrique par percolation surtout dans le cas de l'argent [17], [20]. Plus récemment, des charges nanométriques [21] commencent à surgir sous forme de nanotubes de carbone (CNT) ou de Graphene [22].

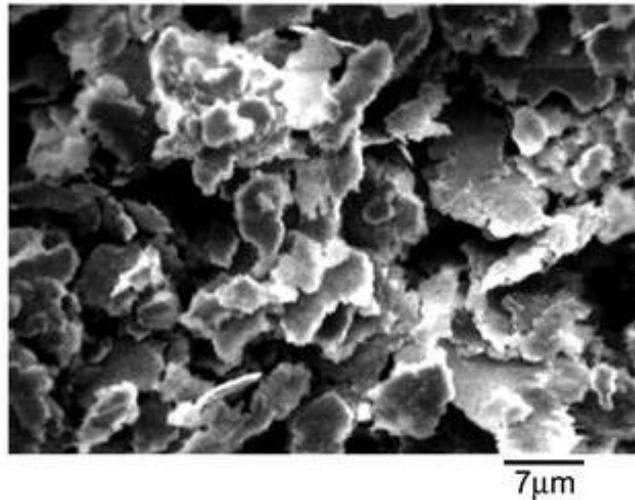


Figure 13 : Flocons micrométrique d'argent utilisés dans les ACE. [12]

Les charges les plus couramment utilisées pour les ACA sont à cœur (plastique ou métal) et coquille en or [6], [16], [23]. Suite à l'écrasement par pression ou alignement magnétique, le contact est garanti par la haute conductivité de l'or (Figure 14 (A) (B)). Inversement le cœur peut être conducteur avec une protection isolante [6].

Une variante des conducteurs anisotropes est le Film à Conductivité Anisotrope (FCA). Au lieu d'avoir une pâte ou un liquide comme résine isolante, la résine est une colle solide qui est pressée à chaud pour atteindre les propriétés conductrices et mécaniques (Figure 14).

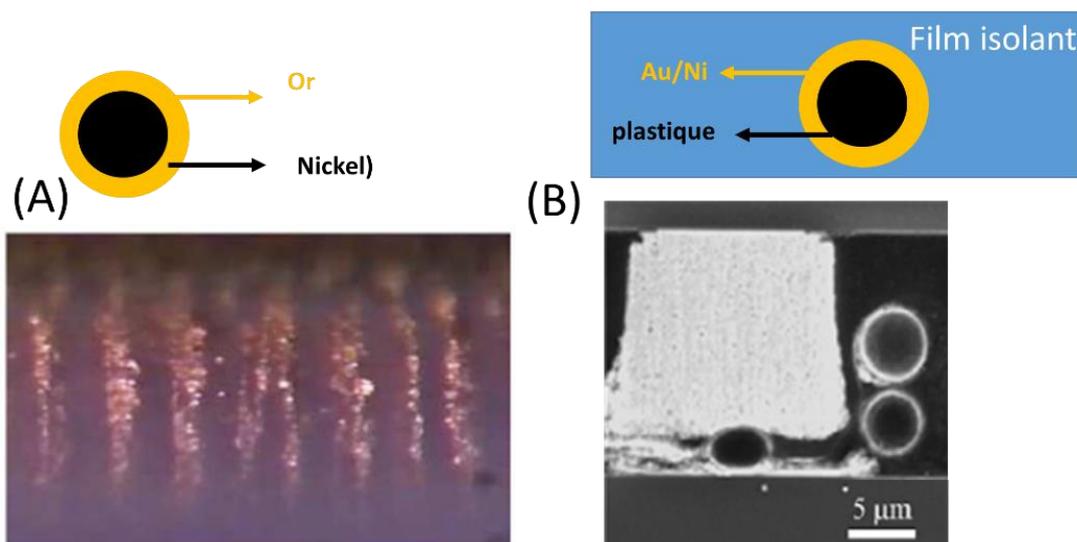


Figure 14 : (A) Morphologie des charges cœur coquille dans un ACA et (B) un FCA. [6] [16], [22]



Figure 15 : Les plus connus fournisseurs d'adhésifs conducteur. [17]

La (Figure 15) liste les principaux fournisseurs internationaux d'adhésifs conducteurs d'électricité. Le choix du matériau se fait en fonction des conditions de mise en œuvre (viscosité) et de contraintes opérationnelles (température de recuit). Les (Tableau 2), (Tableau 3) et (Tableau 4) résument les produits qui existent sur le marché ainsi que leurs propriétés électriques et leurs profils de recuits. Il est à noter que la formule exacte des résines reste souvent confidentielle aux fournisseurs.

Comme montre la (Figure 12) extraite de l'étude l'IDTechEx, l'adhésif époxy argent est le plus couramment utilisés avec des recuits thermiques qui ne dépassent pas les 200 °C que ce soit pour les ACI, les ACA ou les FCA. Pour les autres, les performances électriques varient de 8 à $5.10^4 \mu\Omega.cm$, soit de 0,0003% à 20% de la performance électrique de l'argent pur.

Fournisseur	Nom du produit	Résine	Résistivité selon axe Z ($\mu\Omega.cm$)	Température de recuit (°C)	Pression
3M	7371	Acrylate+Or/polymère	50	140-170°	10-20 kg/cm ²
	7303	Epoxy/Acrylate+ Argent/silice	1500	25-35°	10-20 Kg/cm ²

Tableau 2 : La conductivité verticale et profils de pressage des Films à Conductivité Anisotrope.

Fournisseur	Nom du produit	Résine	Résistivité selon axe Z ($\mu\Omega.cm$)	Viscosité (cp)	Température de recuit (°C)	Pression
Creative materials	115-29	époxy	10	-	155° pendant 30-40 mins ¹	142 (atm)
	121-20	époxy argent	10	-	80° pendant 90 mins	140 (atm)
Panacol (Elecolit)	Thixotropic - 40 to +150	1-part UV Acrylate	-	-	15 sec/2000mW/cm ² +	1,5 N/cm ²

Tableau 3 : Les propriétés électriques, profils de recuits et pression nécessaires des Adhésifs à Conductivité Anisotrope.

Fournisseur	Nom du produit	Type de résine	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	Viscosité (cp)	Température de recuit (°C)
Henkel	LOCTITE ABLESTIK 2958	Epoxy argent	30	40000	125° pendant 5 mins
	LOCTITE ABLESTIK 2815A	Acrylate argent	40	8000	200° pendant 1h
	LOCTITE ABLESTIK ABP 2450	Pate argent	50	14000	170° pendant 2h30
	LOCTITE ABLESTIK CE 8500-S39	Époxy argent	1000	130000	110° pendant 2h
	LOCTITE ABLESTIK ABL 2100A	Colle argent	50000	9000	45° pendant 175°
Heraeus	PC 3001	Epoxy argent	300	-	120° pendant 20 mins
	PC 3601	Epoxy argent	300	-	90° pendant 3 mins
Namic	H 9890-6A	-	8	30000	200° pendant 2h
	H 9890-6	-	15	30000	200° pendant 2h
Aremco	multiples	Epoxy argent	20-6000	3000 - 45000	90°-180° pendant 1-2h
	597-A	Céramique d'agent	20	-	Température ambiante 2h + 2h à 100°
	598-A	Céramique de nickel	500	20000-25000	ambiante 2h + 2h à 100°
Creative materials	Multiples	Epoxy	40 -10000	-	90° pendant 1h30
	102-32	Silicone	100	-	50°-180°
Polytec PT	Multiples	Epoxy	50-400	5000 - 20000	120°-180°
	PU 1000	Polyuréthane	100-400	15000	Séchage à température ambiante
Dyctotec	DM AS 10002	Argent partie 1/2	600	-	140° pendant 60 mins
	DM SAS 10010	Argent +PU	550	3000 - 7000	-

Tableau 4 : Les propriétés électriques et profils de recuits des Adhésifs à Conductivité Isotrope.

Matériau	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	Famille
Argent (Ag)	1,47	Conducteur
Cuivre (Cu)	1,67	
Cuivre électrolytique	1,70	
Or (Au)	2,33	
Aluminium (Al)	2,63	
Laiton (70% cuivre 30 %Zn)	6,25	
Fer (Fe)	10	
Platine (Pt)	10,6	
Acier	17	
Acier inoxydable	50	
Nickel	70	
Graphite (C)	300-5000	
Silicium (Si)	4,00.E4	
Germanium (Ge)	0,1-60.E8	Isolant
Quartz	7,50.E25	

Fournisseur D'adhésif	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)
Namic H 9890-6A	8
Aremco 597-A	20
Polytech PU 1000	100
Heraeus PC 3001	300
Creative materials 125-46	10000

Tableau 5 : Positionnement des adhésifs conducteurs parmi les matériaux conducteurs.

Pour conclure cette partie, l'électronique adopte le cuivre pour élaborer les routages sur un circuit imprimé, mais favorise l'utilisation des adhésifs conducteurs au niveau de l'interconnexion circuit intégré-circuit hôte. Il se développe ainsi deux types d'adhésifs : les adhésifs à conductivité isotrope et anisotrope. L'utilisation de ces deux adhésifs permet de remplacer l'interconnexion par brasage et par fusion pour des composants sensibles sur des substrats à des basses températures de fusion. La performance électrique atteinte comparée aux métaux conducteurs est de 0,003 à 20 % de celle de l'argent pur (Tableau 5). Ainsi, L'adhésif le plus utilisé parmi les adhésifs conducteurs est l'époxy argent avec une dominance à 80% sur le marché.

3 Exploration d'autres matériaux pour la fabrication additive électronique

Les techniques de fabrication additive par extrusion sont de plus en plus courantes dans l'industrie de l'électronique. Elles sont basées sur le dépôt par extrusion de matériaux tels que les ACI pour relier deux points A et B sur substrat isolant (plastique, composite, céramique) (Figure 16). La fabrication additive profite également d'autres types de matériaux qui sont les encres et pâtes qui contiennent des nano particules (10^{-9} m) [24] pour les applications à fine résolution comme l'interconnexion de fonctions électroniques actives.

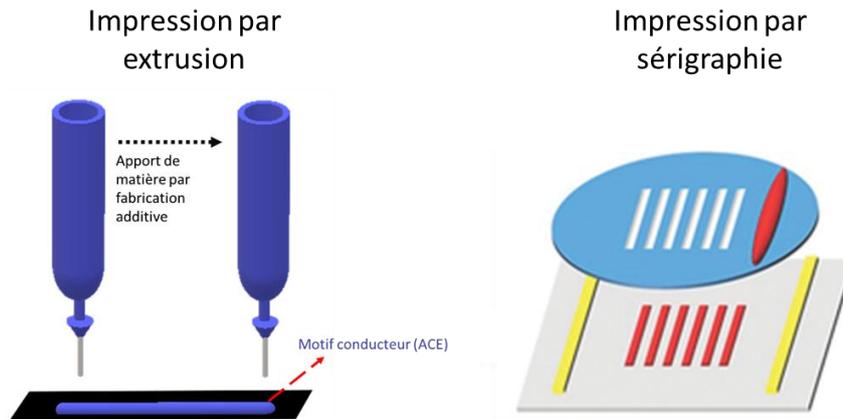


Figure 16 : Impression additive d'un motif conducteur par extrusion ou sérigraphie [25].

La formulation des encres et pâtes est spécifique pour stabiliser les nanoparticules afin qu'elles ne s'agrègent pas [26]. Les formulations peuvent contenir tout type de métal, notamment le cuivre et l'argent pour l'électronique, ou contenir des particules d'un composite ou une céramique. L'intérêt principal de ces formulations est la diminution de la température nécessaire pour fritter les particules, où celles-ci se lient entre elles sous un effet thermique sans qu'il y ait un passage à état liquide [27] (Tableau 6). L'énergie thermique peut être apportée par chauffage ou par une lumière (UV pulsée ou laser) [28], [29].

La Figure 17 montre le passage des nano particules d'argent individuelles dans une encre à un réseau conducteur continu homogène grâce au frittage. Cela permet d'obtenir des performances électriques entre 20-60% de l'argent pur [24]. Le procédé est différent des ACE où la conductivité est obtenue uniquement par percolation et non par une liaison physique obtenue par frittage.

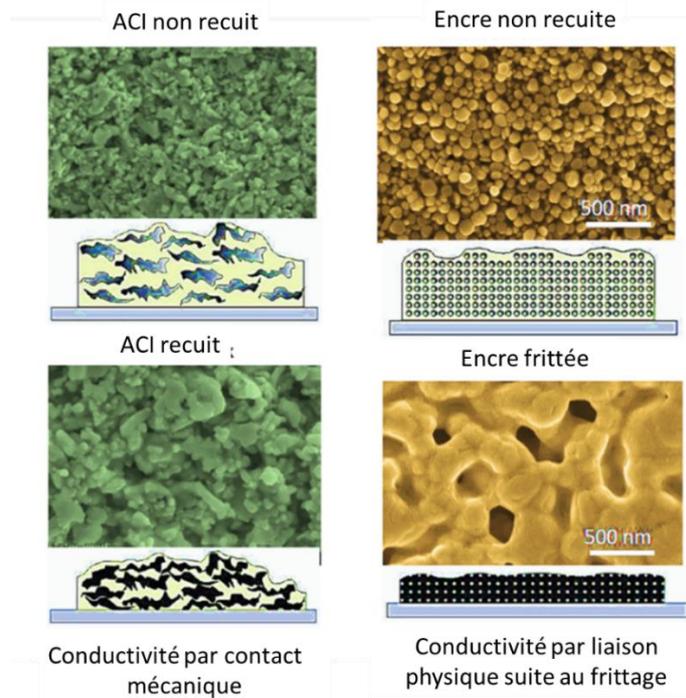


Figure 17 : Comparaison entre un ACE et un film conducteur d'une encre frittée. [24]

Pour les applications de la microélectronique, il est possible de retrouver des formulations en or, argent ou cuivre. Le problème d'oxydation des encres de cuivre est résolu par la formulation chimique où des agents anti oxydant sont rajoutés pour protéger les motifs frittés [24] [30]. Le (Tableau 6) résume des encres et pâtes commerciales pour l'électronique par fabrication additive:

	Nom du produit	Charge métallique	Viscosité	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	Recuit
Dycotec	DM CUP 5054	Cuivre	10000-20000	35	Séchage 60-80°C+ Flash lamp/laser
	DM CUP 5100	Cuivre	5000-10000	20	Séchage 60-80°C+ Laser/flash lampe
	DM-SIP-3060S	Argent	5000-15000	30	Four (20°-140°C)
	DM-SIP-3062	Argent	15000-20000	30	Four 20 " 140°C
	DM-SIP-3064S	Argent	3000-8000	50	5" 140°C
	DM SIP 3101S	Argent	6000-13000	12-20	20" Soit 140°C-200°C
	DM-SIP-3102S	Argent	13000-18000	18	20" 140-200°C
	DM-SIP-3105S	Argent	500-600	12-20	20" 130°-140°
Du pont	PE410	Argent	20-40	7,5	190° pendant 20 mins
	PE828	Argent	15-50	150	60-100° pendant 10-20 mins
	PE827	Argent	15-50	60	60-100° pendant 10-20 mins
Genesink	Smart screen F	Argent	-	2,5	250 ° pendant 60 mins
	Smart Jet I	Argent	-	2,5	250 ° pendant 120 mins
	Smart Aero	Argent	-	2,5	250 ° pendant 60 mins
Novacentrix	Metalon® JS-A101A	Argent	5-7	80	140 ° pendant 10 mins
	Metalon® JS-A291	Argent	8-12	10	250 ° pendant 5 mins

Tableau 6 : Encres et pâtes de nanoparticules commerciales ayant une conductivité électrique obtenue par frittage.

Il existe des nombreuses formulations d'encre et pâtes commerciales qui permettent après différents traitements thermiques d'obtenir une conductivité électrique isotrope comme pour les ACI. La plus grande différence entre les encres et les adhésifs est la manière d'obtenir une conductivité électrique. Dans le cas des ACI, elle est obtenue par percolation alors que dans le cas des pâtes et encre chargées en nanoparticules la conductivité est obtenue par frittage. La performance électrique des encres est meilleure que celle des ACI grâce à la diminution de résistance de contact suite au frittage [24]. Néanmoins, les performances électriques de tous ces matériaux restent inférieures à l'argent pur et varient entre 0,1%-60%.

Matériau	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	Famille	Fournisseur D'adhésif	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	Fournisseur D'encre/pâte	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)
Argent (Ag)	1,47	Conducteur	Namic H 9890-6A Aremco 597-A Polytech PU 1000 Heraeus PC 3001 Creative materials 125-46	8 20 100 300 10000	Genesink Smart screenF	2,5
Cuivre (Cu)	1,67					
Cuivre électrolytique	1,70				Dycotec DM SIP 3101S	12
Or (Au)	2,33					
Aluminium (Al)	2,63				Novacentrix Metalon® JS-A101A	80
Laiton (70% cuivre 30 %Zn)	6,25					
Fer (Fe)	10				Semi- conducteur	
Platine (Pt)	10,6					
Acier	17					
Acier inoxydable	50					
Nickel	70					
Graphite (C)	300-5000					
Silicium (Si)	4,00.E4					Isolant
Germanium (Ge)	0,1-60.E8					
Quartz	7,50.E25					

Tableau 7 : Positionnement des matériaux conducteurs à matrice chargée utilisés en électronique par rapport aux matériaux purs.

4 Conclusion

La résistivité électrique caractérise l'opposition d'un matériau à la circulation du courant électrique. Les meilleurs conducteurs électriques sont les métaux notamment l'or, l'argent et le cuivre. Le développement des circuits pour le grand public s'est fait autour du cuivre alors que l'interconnexion des composants aux circuits se développe par des adhésifs à conductivité isotrope et anisotrope. L'adhésif le plus couramment utilisé est l'époxy argent avec des performances comprises entre 0,003% et 20% de l'argent pur. La fabrication additive prend avantage de ces adhésifs ainsi que des encres et pâtes, dont la résistivité est de 0,1-60% de l'argent pur, pour notamment déposer des pistes conductrices sur tous types de substrats dans une filière électronique nouvelle dite «structurelle». Celle-ci s'écarte de l'électronique imprimée traditionnelle qui utilise le cuivre électrolytique sur plaque rigide pour fabriquer des pièces 2D+Z fonctionnelles. La différence entre l'électronique structurelle et l'électronique imprimée sera explicitée dans le chapitre 2 ainsi que les approches de mise en œuvre de chacune des filières.

5 Références

- [1] J. W. Gooch,
« **Conductivity** », *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, J. W. Gooch, Éd. New York, NY: Springer New York, 2011, p. 165-165. doi: 10.1007/978-1-4419-6247-8_2815.
- [2] R. G. Sharma,
« **The Phenomenon of Superconductivity and Type II Superconductors** », *Superconductivity: Basics and Applications to Magnets*, R. G. Sharma, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2021, p. 15-72. doi: 10.1007/978-3-030-75672-7_2.
- [3] S. Kasap et P. Capper, Éd.,
Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials.
Cham: Springer International Publishing, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-48933-9.
- [2] W. D. Callister et D. G. Rethwisch,
Materials science and engineering: an introduction,
Chapter 18, 8th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010.
- [5] E. KARMAZSIN,
Thermoconductimétrie du solide.
Ed. Techniques Ingénieur, 2001.
- [6] K.-S. Kim, J.-W. Kim, et S.-B. Jung,
« **Electrical Industry** », *Handbook of Adhesion Technology*, L. F. M. da Silva, A. Öchsner, et R. D. Adams, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 1449-1482. doi: 10.1007/978-3-319-55411-2_50.
- [7] N. Zaki et L. Lindemann,
« **Viscosimetry of Lubricants** », *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*, T. Mang, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, p. 2273-2292. doi: 10.1007/978-3-642-22647-2_50.
- [8] D. Li, Éd.,
« **Inkjet Printing** », *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, Boston, MA: Springer US, 2008, p. 827-827. doi: 10.1007/978-0-387-48998-8_698.
- [9] J. W. Gooch,
« **Screen Printing** », *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, J. W. Gooch, Éd. New York, NY: Springer New York, 2011, p. 649-649. doi: 10.1007/978-1-4419-6247-8_10361.
- [10] J. W. Gooch, Éd.,
« **Extruder, planetary screw** », *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, New York, NY: Springer New York, 2007, p. 385-385. doi: 10.1007/978-0-387-30160-0_4636.
- [11] S. M. Ramkumar, H. Venugopalan, et K. Khanna,
« **Novel anisotropic conductive adhesive for 3D stacking and lead-free PCB packaging—a review** », *2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, 2011, p. 246–254.
- [12] D. D. Lu et C. P. Wong,
« **Conductive Adhesives for Flip-Chip Applications** »,

- Advanced Flip Chip Packaging*, H.-M. Tong, Y.-S. Lai, et C. P. Wong, Éd. Boston, MA: Springer US, 2013, p. 201-261. doi: 10.1007/978-1-4419-5768-9_6.
- [13] J. W. Gooch, Éd.,
« **Thermoset adhesives** », *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, New York, NY: Springer New York, 2007, p. 975-975. doi: 10.1007/978-0-387-30160-0_11574.
- [14] J. W. Gooch, Éd.,
« **Cross-linking** », *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, New York, NY: Springer New York, 2007, p. 243-243. doi: 10.1007/978-0-387-30160-0_3070.
- [15] M. H. Hong, S.-C. Kim, et Y.-H. Kim,
« **Ultra-fine pitch chip-on-glass (COG) bonding with metal bumps having insulating layer in the side walls using anisotropic conductive film (ACF)** », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, n° 3, p. 612-615, mai 2012, doi: 10.1016/j.cap.2011.07.016.
- [16] Sungwook Moon, H. H. Sigmarsson, Yilei Huang, T. Bruemmer, S. K. Khanna, et W. J. Chappell,
« **Magnetically Aligned Anisotropic Conductive Adhesive for Microwave Applications** », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 56, n° 12, p. 2942-2949, déc. 2008, doi: 10.1109/TMTT.2008.2007309.
- [17] T. Lynch,
« **Electrically Conductive Adhesives 2022 2032: Technologies, Markets and Forecasts** ». IDTechEx2021.
- [18] J. W. Gooch,
« **Epoxy Resins** », *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, J. W. Gooch, Éd. New York, NY: Springer New York, 2011, p. 272-272. doi: 10.1007/978-1-4419-6247-8_4476.
- [19] T. Engels, « **Thermoset adhesives** », *Thermosets*, Elsevier, 2018, p. 341-368. doi: 10.1016/B978-0-08-101021-1.00010-1.
- [20] S. Pandiri,
« **The behavior of silver flakes in conductive epoxy adhesives** », *Adhes. Age*, vol. 30, p. 31-35, 1987.
- [21] C. Toumey,
« **Plenty of room, plenty of history** », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, n° 12, p. 783-784, 2009.
- [22] R. Aradhana, S. Mohanty, et S. K. Nayak,
« **A review on epoxy-based electrically conductive adhesives** », *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 99, p. 102596, juin 2020, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2020.102596.
- [23] M. J. Yim, C.-K. Chung, et K. W. Paik,
« **Effect of Conductive Particle Properties on the Reliability of Anisotropic Conductive Film for Chip-on-Glass Applications** », *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, vol. 30, n° 4, p. 306-312, oct. 2007, doi: 10.1109/TEPM.2007.906496.
- [24] C. Tong,
« **Conductive Materials for Printed Flexible Electronics** », *Advanced Materials for Printed Flexible Electronics*, C. Tong, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2022, p. 119-157. doi: 10.1007/978-3-030-79804-8_3.
- [25] W. J. Hyun, E. B. Secor, M. C. Hersam, C. D. Frisbie, et L. F. Francis,
« **High-Resolution Patterning of Graphene by Screen Printing with a Silicon Stencil**

- for Highly Flexible Printed Electronics »**,
Adv. Mater., vol. 27, n° 1, p. 109-115, janv. 2015, doi: 10.1002/adma.201404133.
- [26] C. Tong,
« **Fundamentals and Design Guides for Printed Flexible Electronics** »,
Advanced Materials for Printed Flexible Electronics, C. Tong, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2022, p. 1-51. doi: 10.1007/978-3-030-79804-8_1.
- [27] M. Manutchehr-Danai, Éd.,
« **sintering** »,
Dictionary of Gems and Gemology, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, p. 783-783. doi: 10.1007/978-3-540-72816-0_19955.
- [28] H. Alarifi, A. Hu, M. Yavuz, et Y. N. Zhou,
« **Silver Nanoparticle Paste for Low-Temperature Bonding of Copper** »,
J. Electron. Mater., vol. 40, n° 6, p. 1394-1402, juin 2011, doi: 10.1007/s11664-011-1594-0.
- [29] M. S. Rager, T. Aytug, G. M. Veith, et P. Joshi,
« **Low-Thermal-Budget Photonic Processing of Highly Conductive Cu Interconnects Based on CuO Nanoinks: Potential for Flexible Printed Electronics** »,
ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, n° 3, p. 2441-2448, janv. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b12156.
- [30] A. Kamyshny et S. Magdassi,
« **Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics** »,
Chem. Soc. Rev., vol. 48, n° 6, p. 1712-1740, 2019, doi: 10.1039/C8CS00738A.

Caractérisation du comportement anisotropiquement conducteur d'une pâte chargée

Résumé

Dans ce chapitre est présentée la technique de microextrusion pour déposer une couche épaisse d'une pâte chargée isolante, qui sera activée au laser dans un second temps. Sous l'effet du laser, la couche devient conductrice en surface, ce qui revient à imprimer un film anisotropiquement conducteur. Cette pâte et la zone activée en surface sont caractérisées par différents moyens spectroscopiques afin de comprendre les phénomènes d'interaction rayonnement-matière mis en jeu.

Table des matières

Caractérisation du comportement anisotropiquement conducteur d'une pâte chargée.....	49
1	Objet de l'étude..... 50
1.1	Pâte chargée Eoprom® 50
1.2	Impression d'une couche épaisse par PEM..... 51
1.3	Véhicules d'essais 57
2	Caractérisation de l'Eoprom® à l'état brut..... 58
2.1	Caractérisation microstructurale..... 58
2.2	Caractérisation de la matrice organique 65
2.3	Caractérisation des charges métalliques..... 68
2.4	Caractérisations complémentaires par spectroscopie d'absorption 73
3	Fonctionnalisation électrique de la surface de l'Eoprom® 77
3.1	Equipement laser exploité pour l'étude..... 77
3.2	Mécanismes de fonctionnalisation par activation laser..... 79
4	Caractérisation électrique de la zone activée au laser..... 94
4.1	Caractérisation de la résistance de la surface activée 94
4.2	Performance électrique de la surface fonctionnelle de l'Eoprom® 95
5	Conclusion 97
6	Références..... 98

1 Objet de l'étude

La méthode choisie pour fonctionnaliser les surfaces est l'extrusion de pâte (PEM pour Paste Extrusion Modeling). Le PEM consiste à extruder un matériau visqueux à partir d'une seringue au travers d'une aiguille, en exerçant une pression à l'aide d'un piston pendant un temps imparti, en fonction des propriétés de la pâte et des conditions de mise en œuvre. Ici l'extrusion est effectuée en utilisant une imprimante 3D de type cartésienne (parcours d'axes orthogonaux), dont la tête a été remplacée par la seringue en question.

1.1 Pâte chargée Eoprom®

Eoprom® LT1000 est le nom commercial d'une pâte fabriquée par MCVE Technologie. L'objectif de la thèse est de détourner l'usage initial de cette pâte prévue pour être un promoteur d'adhérence pour la croissance électrochimique de cuivre. L'objectif est de fonctionnaliser électriquement tout type de substrat par impression directe, c'est-à-dire sans chimie et sans masquage.

Les données fournisseurs indiquent que la pâte (Figure 1) est composée de quatre composants principaux :

- Partie métallique : particules micrométriques de cuivre oxydé (50-60% en masse, \varnothing 10 μ m max.)
- Partie organique (40-50% en masse) divisée en :
 - Matrice : polymère therm durcissable à base de polyuréthane
 - Solvant : afin d'avoir une viscosité de 6000-10000 cp
 - Additifs : afin d'avoir des propriétés de mouillabilité



Figure 1: Pâte Eoprom® LT1000 en cours de manipulation.

A cette portion massique, la portion volumique des charges métalliques est 11%. Ainsi, l'Eoprom® est sous la limite de percolation[1] ce qui explique sa nature isolante.

Cette pâte est isolante à l'état brut. Comme précisé en introduction de ce chapitre, elle est utilisée en tant que promoteur d'adhérence pour faire croître du cuivre chimique sur différents types de substrats utilisés dans la production de PCB ou la fonctionnalisation de pièces isolantes dans des bains galvaniques (Figure 2).

Le procédé de mise en œuvre de cette pâte est le suivant (Figure 2). Le motif souhaité est imprimé par sérigraphie ou par extrusion à partir d'une imprimante 3D cartésienne sur le substrat souhaité (pièce plastique ou plaque composite époxy-verre dans le cas d'un PCB (FR4)). Par la suite, un recuit à 130° C pendant 15 minutes permet d'évacuer les solvants légers. Le substrat est alors immergé dans un bain dit « mort » ou « electroless ». Ce bain contient du cuivre chimique dans une solution de formaldéhyde qui permet de faire croître une première sous-couche de cuivre par oxydo-réduction [2]. Enfin le substrat est plongé dans un bain galvanique où la couche est épaissie d'un cuivre électrolytique d'une épaisseur qui est fonction du temps passé dans le bain [3].

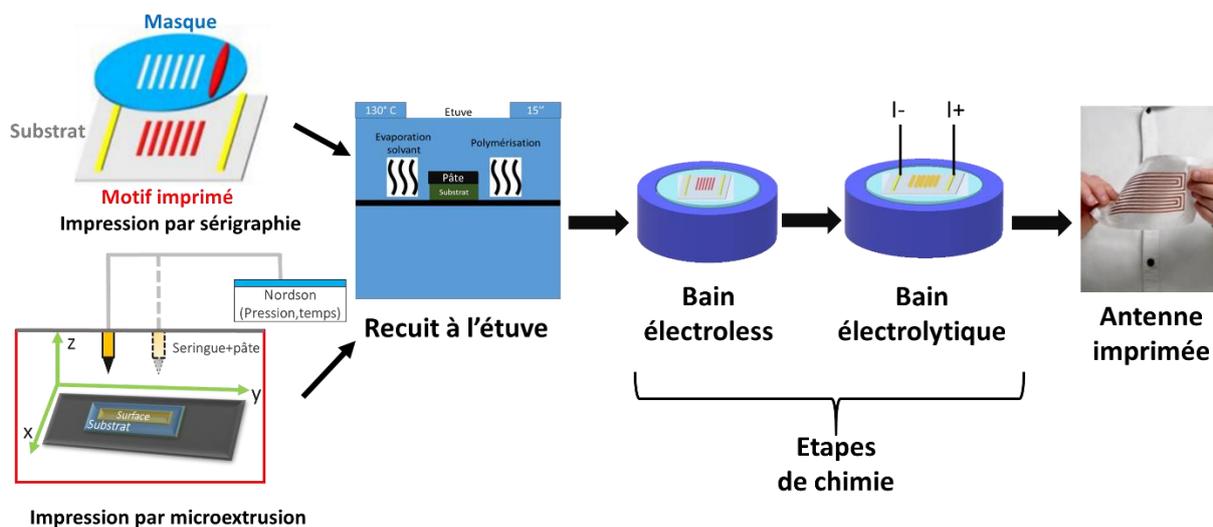


Figure 2 : Etapes de fonctionnalisation de substrats avec promoteur d'adhérence Eoprom®.

Afin de permettre une fonctionnalisation directe et d'éliminer cette étape de rechargement chimique en cuivre conducteur, un moyen d'activation directe de la pâte par interaction rayonnement-matière a été étudié.

Certaines références bibliographiques font état d'une réduction de l'oxyde de cuivre sous faisceau laser [4] ou lumière intense [5]. Dans la section suivante, l'Eoprom® est déposé par voie additive (PEM) à l'état brut, c'est-à-dire isolant, et rendu conducteur sur le parcours d'un laser pulsé de longueur d'onde de 1064 nm (infrarouge). L'effet du laser a été étudié par différents moyens de caractérisations spectroscopiques.

1.2 Impression d'une couche épaisse par PEM

Dans le cadre de cette thèse, la technique PEM (Paste Extrusion Modeling) a été exploitée pour déposer la pâte Eoprom® à activer. L'extrusion se fera au moyen d'un distributeur dosimétrique (temps/pression) permettant à un piston d'expulser la pâte emmagasinée dans une seringue au travers d'une aiguille. Le parcours de l'aiguille est assuré par une machine cartésienne (Figure 3), imprimante 3D dont l'outil est interchangeable, et qui accueille dorénavant un support de seringue.

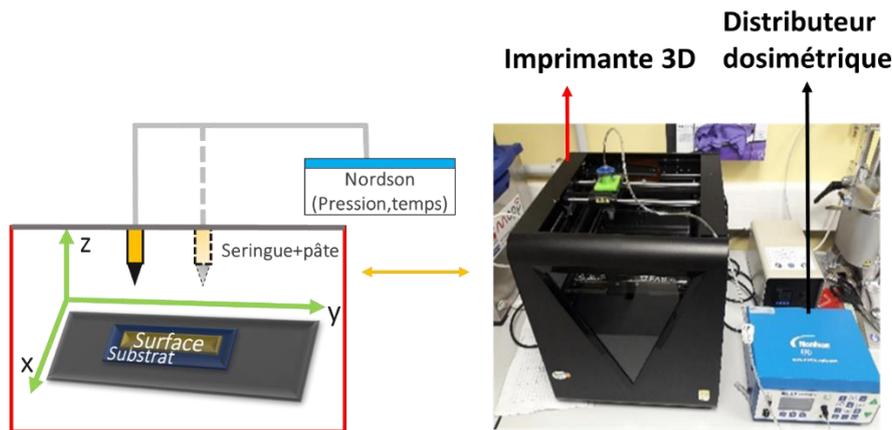


Figure 3 : Schéma de principe du dépôt de pâte Eoprom® par extrusion (PEM), ainsi que les appareils utilisés (Imprimante 3D FabToTum® et distributeur dosimétrique Nordson EFD®).

1.2.1 Contrôle des dimensions déposées par PEM

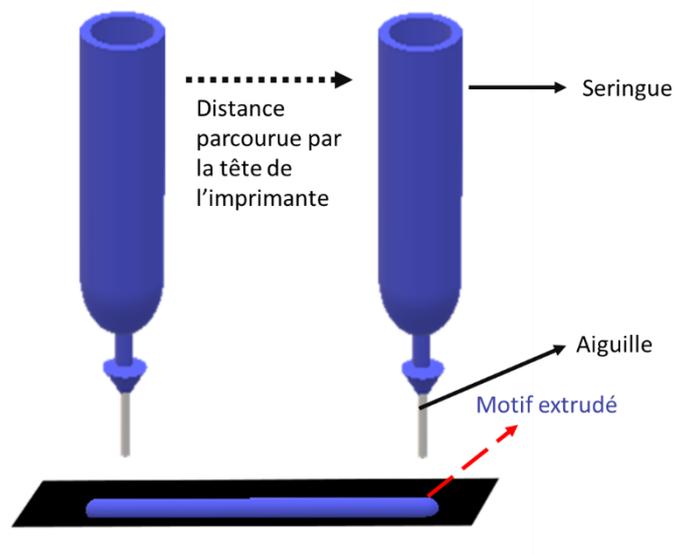


Figure 4 : Principe d'extrusion dosimétrique (pression/temps), et impression d'un motif extrudé.

Pour anticiper le cordon déposé par une seringue en mouvement, il faut découper le problème en deux sous parties (Figure 4) :

1. Quantité de matière extrudée en sortie d'aiguille
2. Répartition de cette quantité de matière pendant le déplacement la seringue

La quantité de matière en sortie d'aiguille est fournie par l'équation de Navier Stokes [6](Figure 5):

$$Q = v_{\text{moyenne}} \times \pi r^2 \quad (1)$$

à la sortie

Avec :

Q : la quantité de matière (m³/s)

$v_{moyenne}$: vitesse moyenne à la sortie de buse (m/s)
à la sortie
r : le rayon de l'aiguille (m)

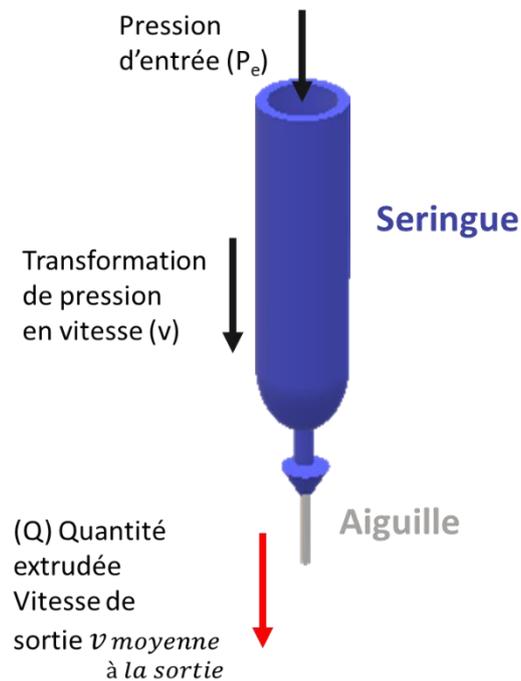


Figure 5 : Transformation de pression en vitesse d'extrusion en sortie d'aiguille ($v_{moyenne}$ à la sortie).

L'équation (2) ci-dessous introduit le temps pendant lequel s'exerce la pression :

$$Q = v_{moyenne} \times \pi r^2 = \frac{V}{t} \quad (2)$$

à la sortie

Où

V (m³) est le volume extrudé égal à m/ρ où m est la masse extrudée (g) et ρ la densité de la pâte.

t (s) est le temps pendant lequel la pâte est extrudée.

Donc nous aboutissons à l'équation (3) :

$$Q = v_{moyenne} \times \pi r^2 = \frac{m}{\rho \times t} \quad (3)$$

à la sortie

L'équation (3) implique que la quantité de matière en sortie de buse est une fonction de la dimension de l'aiguille et de la masse volumique de la pâte lors de l'extrusion. Le diamètre de l'aiguille est connu, la masse déposée est mesurable et le temps de l'extrusion peut être fixé par le dispenseur.

Lorsque l'extrusion est combinée avec le mouvement de la tête de l'imprimante, le volume extrudé (V) est réparti sur la distance que la tête a parcourue.

$$Q = \frac{V}{t} \quad (2)$$

En reformulant l'équation (2) avec les paramètres machine de l'imprimante 3D :

$$Q = V \times \frac{v_i}{x}$$

Avec v_i la vitesse d'avancée de l'imprimante selon un axe (mm/s), et x la distance parcourue selon cet axe par la seringue (mm). Ceci veut dire que :

$$\frac{Q}{v_i} = \frac{V}{x} \quad (4)$$

L'équation (4) implique que la quantité de matière extrudée Q répartie grâce au déplacement de l'imprimante selon un axe avec une vitesse v_i , se répartit avec un volume V par unité de longueur x selon cet axe.

Le volume de pâte extrudé s'étale sur le substrat en fonction de la mouillabilité [7] de cette dernière sur le matériau qui le constitue, avec un angle de contact θ [8] [5] fourni par l'équation ci-dessous. Selon une section donnée, l'angle de contact s'exprime comme une fonction de l'épaisseur et de la largeur de cordon déposé (équation 5)(Figure 6).

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2e}{l} \quad (5)$$

A partir de l'équation (4) le volume déposé peut s'exprimer comme la section (S) du cordon déposé multiplié par sa longueur

$$\frac{Q}{v_i} = \frac{V}{x} = \frac{(S \times x)}{x} = S \quad (6)$$

Si on relie la section déposée à son épaisseur et sa largeur, il serait possible de déposer un cordon aux dimensions contrôlées par les paramètres machine et la taille de l'aiguille.

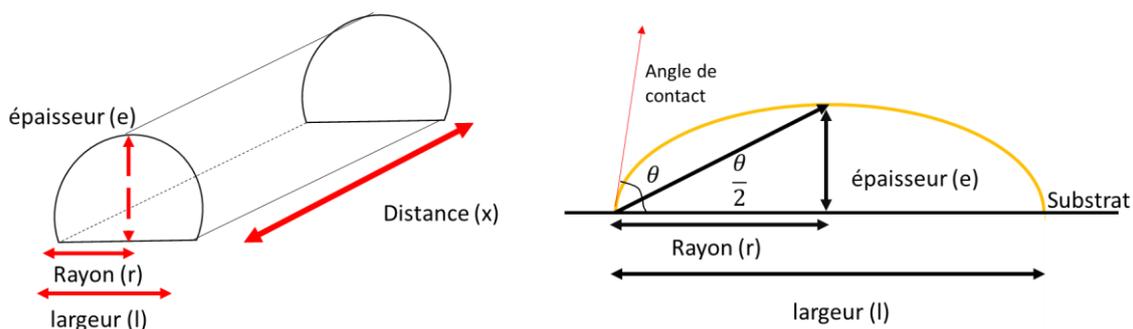


Figure 6 : Etalement du cordon sur le substrat selon les caractéristiques de mouillabilité de la pâte.

Une approximation est nécessaire dans le but de relier la section (en jaune) aux dimensions de cordon (e et l), afin de l'injecter dans l'équation (6) qui contient les paramètres machine. La section déposée correspond à un arc dont les dimensions peuvent s'exprimer en fonction de paramètre du cercle dont il est issu (Figure 7) :

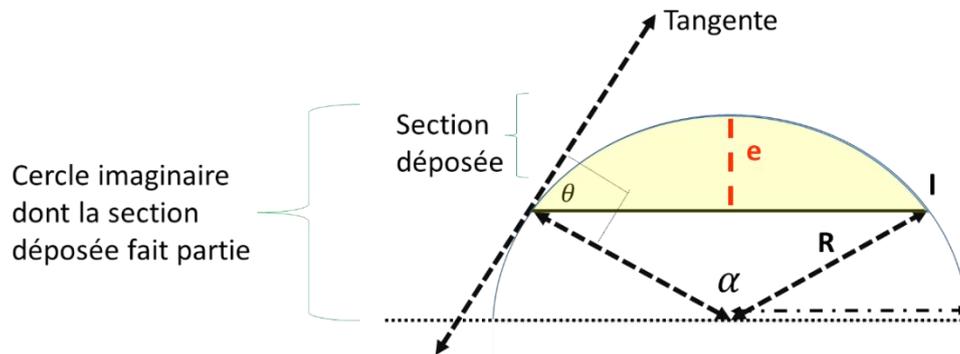


Figure 7 : Schéma illustrant le cercle imaginaire auquel appartient la section extrudée.

Par considérations géométriques :

$$R^2 = \left(\frac{l}{2}\right)^2 + (R - e)^2 \leftrightarrow R = \frac{l^2}{8e} + \frac{e}{2} \quad (7)$$

De plus, la section de l'arc de cercle (S) engendrée par α est égale à

$$S = \frac{R^2}{2}(\alpha - \sin(\alpha)) \quad (8)$$

Il est possible d'exprimer l'angle imaginaire α en fonction de l'angle de mouillage θ (Figure 8). On introduit un 3^{ème} angle β .

$$\frac{\pi}{2} - \beta = \frac{\alpha}{2}$$

De plus par géométrie (Figure 8):

$$\theta + \beta = \frac{\pi}{2}$$

Donc :

$$\theta = \frac{\alpha}{2} \quad (9)$$

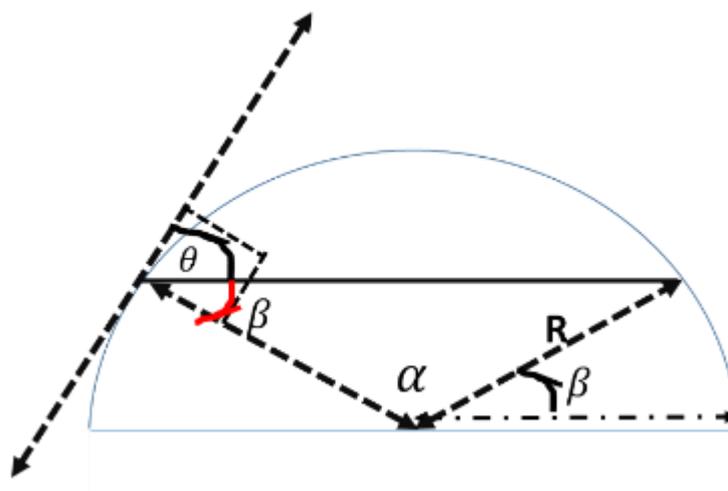


Figure 8 : Angles qui permettent de relier α à l'angle de contact ou de mouillage (θ).

En substituant θ et en remplaçant R d'après (7) dans (8) :

$$S = \frac{R^2}{2} (2\theta - \sin(2\theta)) = \left[\frac{l^2}{8e} + \frac{e}{2} \right]^2 (2\theta - \sin(2\theta)) \quad (9)$$

D'après la (Figure 7) θ [8] s'exprime en fonction de e et l, et nous obtenons alors :

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2e}{l} \leftrightarrow e = \left(l \times \frac{\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}{2} \right) \quad (10)$$

Donc l'équation (9) se réécrit de la manière suivante en (10) dans (9) :

$$S = \left(\frac{l^2}{8e} + \frac{e}{2} \right)^2 (2\theta - \sin(2\theta)) = \left(\frac{l^2}{8l \times \frac{\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}{2}} + \frac{l \times \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}{4} \right)^2 (2\theta - \sin(2\theta))$$

$$S = \left(\frac{l}{4 \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)} + \frac{l \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}{4} \right)^2 (2\theta - \sin(2\theta)) = l^2 \left(\frac{1}{4 \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)} + \frac{\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}{4} \right)^2 (2\theta - \sin(2\theta))$$

D'après l'expression de la quantité de matière Q en fonction de la vitesse moyenne en sortie d'aiguille ($v_{moyenne}$) de la relation (1), la relation (6) devient :

à la sortie

$$\frac{v_{moyenne} \pi r_{aiguille}^2}{v_i} = l^2 \left(\frac{1}{4 \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)} + \frac{\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}{4} \right)^2 (2\theta - \sin(2\theta))$$

Ainsi, on peut en déduire la largeur déposée (l) en fonction des paramètres machine:

$$l^2 = \frac{\pi r_{aiguille}^2}{\left(\frac{1}{4 \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)} + \frac{\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}{4} \right)^2 (2\theta - \sin(2\theta))} \times \frac{v_s}{v_i} = f(\theta) \times s_{aiguille} \times \frac{v_s}{v_i} \quad (10)$$

(v_i) : vitesse de l'imprimante (mm/s)

(v_s) : vitesse à la sortie de l'aiguille (mm/s)

θ : angle de mouillage (rad)

r : rayon de l'aiguille (mm)

l : largeur de piste (mm)

La section du cordon extrudé est un arc de cercle au-dessus du grand diamètre d'une demi-lune hypothétique. Cet arc est caractérisé par un paramètre physique qui est l'angle de mouillage θ , imposé par la nature de la pâte déposée sur un substrat donné. Ainsi, la largeur de cordon déposé impose son

épaisseur, d'après la relation (5) ($\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2e}{l}$). Le couple largeur-épaisseur, formant la section en demi-lune, est donc gérable au travers d'une de ses composantes avec les paramètres machine.

La largeur du cordon déposé sera donc proportionnelle à la vitesse d'extrusion de pâte en sortie d'aiguille v_s , et inversement proportionnelle à la vitesse d'avancée de la seringue selon un axe de l'imprimante v_i .

Contrairement à un dispenseur volumétrique, un équipement dosimétrique ne permet pas de contrôler v_s , car nous sommes tributaires de la variation de viscosité de l'Eoprom® dans le temps. Nous travaillerons donc avec une viscosité caractéristique de l'âge du produit.

1.3 Véhicules d'essais

L'Eoprom® contient des solvants qui s'évaporent au sein du contenant non hermétique et plus largement à chaque ouverture, ce qui change la viscosité de la pâte et fait varier ainsi la quantité de matière déposée. Nous avons choisi de piloter le dépôt en largeur pour former des surfaces de travail (Figure 9 (A)). L'objectif étant de fonctionnaliser uniquement la surface de ce matériau naturellement isolant pour en faire un film à conductivité anisotrope. Ainsi l'épaisseur n'est pas un paramètre critique, car seule la profondeur de fonctionnalisation influera les propriétés conductrices des pistes réalisées en surface. En raison de la taille des aiguilles utilisées, la couche déposée est relativement épaisse ; il est donc important de laisser les solvants le plus légers se volatiliser avant l'exploitation d'un lot, pour éviter le cloquage de la couche.

La variation d'épaisseur d'une couche de 500 μm d'épaisseur totale est de 18 μm de crête à vallée (PtV pour Peak-to-Valley) sur une distance crête-à-crête de 1800 μm (Figure 9 (B)). Ces valeurs sont typiques d'un dépôt effectué avec un recouvrement de 43% entre chaque cordon (allers-retours successifs présentés (Figure 10)).

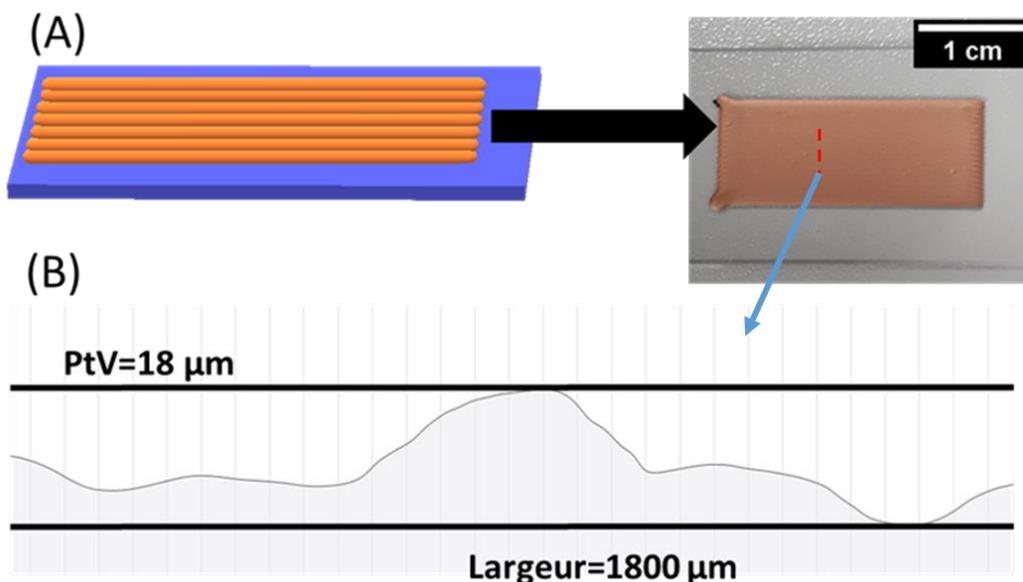


Figure 9 : (A) Schéma des cordons déposés avec un recouvrement de 43% accompagné d'une vue d'une surface imprimée. (B) profil horizontal effectué sur 2 mm de largeur par la reconstruction 3D du microscope optique.

Les paramètres machine du procédé d'extrusion (PEM) sur l'imprimante 3D cartésienne guidant la seringue (Figure 10) sont les suivants :

1. Pression d'entrée de 6 bars
2. Aiguille de 330 μm de diamètre
3. Vitesse d'avance de 10 mm/s
4. Distance substrat-aiguille de 400 μm
5. Recouvrement de 43%

La surface d'une couche varie en longueur et largeur selon l'expérience considérée pendant l'étude.

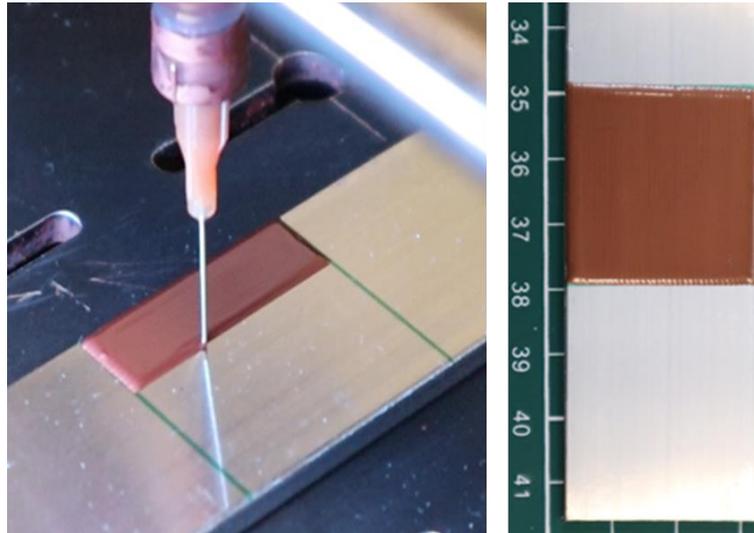


Figure 10 : Extrusion PEM d'une couche d'Eoprom® et vue d'un dépôt réalisé sur plaque aluminium.

2 Caractérisation de l'Eoprom® à l'état brut

L'Eoprom® a tout d'abord été caractérisé pour identifier les composés présents dans le matériau qui pourraient contribuer à la fonctionnalisation électrique de la surface d'après la littérature [4], [5], et pour disposer d'une référence à l'état brut. Deux composants attirent particulièrement notre attention :

1. La matrice polymère (fonctions organiques présentes)
2. Les charges métalliques (cuivre et ses oxydes)

2.1 Caractérisation microstructurale

2.1.1 Introduction à la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est un outil puissant qui permet d'observer la microstructure des matériaux avec un grossissement bien supérieur à la microscopie optique dans le visible. Le MEB a été inventé en 1933 par Ernst Ruska avec Max Knoll (prix Nobel 1986) (Figure 11) [9], [10].



Figure 11 : Premier MEB fabriqué par Ernst Ruska [9].

Le principe du MEB repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons comme source de lumière, ce qui permet d'améliorer la résolution spatiale grâce à la longueur d'onde correspondante (limite de diffraction). Dans le cas du MEB utilisé, le faisceau d'électrons est produit par un canon de type émission de champ SCHOTTKY (Figure 12). Les tensions d'accélération accessibles sont entre 0,5 kV – 30 kV. Le faisceau est focalisé par un système de lentilles électromagnétiques dites condenseurs. Enfin le faisceau balaie la surface de l'échantillon et interagit avec la matière, ce qui produit une information topologique ou chimique de la surface de l'échantillon en fonction des rayonnements analysés (Figure 12). (LED: Lower Electron Detector, RBDE: Retractable Backscattered Electron Detector, UED: Upper Electron Detector),

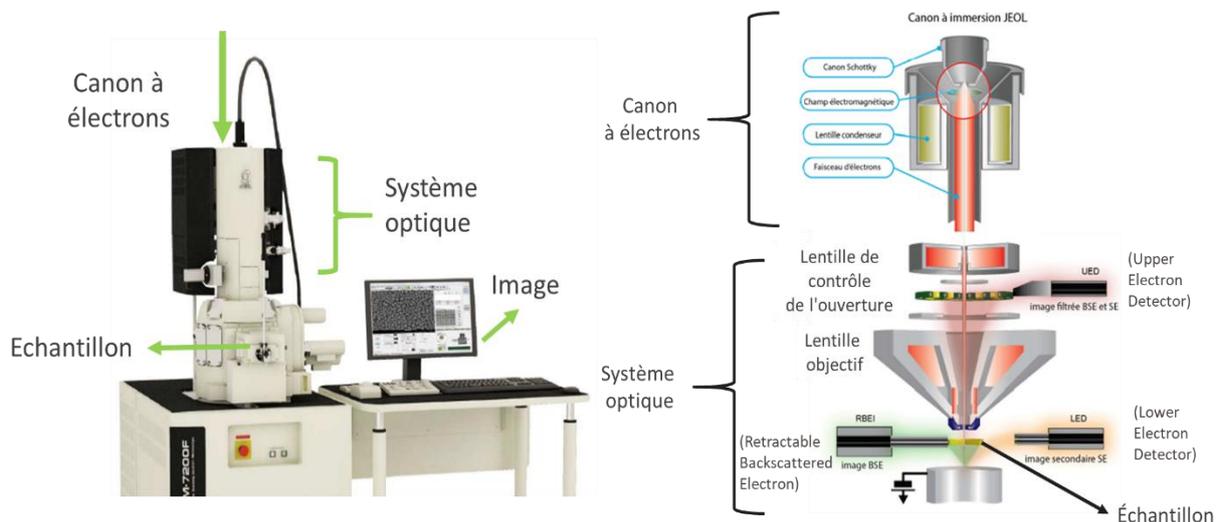


Figure 12 : Vue générale et système optique du MEB JEOL JSM-7200F LV ainsi que les spécifications du système (Document technique JEOL). L'emplacement des différents capteurs apparaît également sur le schéma (UED, RBSE, LED).

Résolution du MEB

En ce qui concerne la résolution du MEB, elle est fournie par la relation suivante [10] :

$$\delta = \frac{0,61 \times \lambda}{n \sin(\alpha)}$$

Où :

δ est la résolution spatiale qui sépare deux points sur l'échantillon

λ est la longueur d'onde associée à la tension d'accélération

n indice de réfraction de l'échantillon

α angle d'incidence

Dans le cas de systèmes optiques travaillant dans le domaine du visible, soit 300 nm la longueur d'onde la plus courte, en supposant également le cas idéal où l'indice de réfraction est 1 et l'angle d'incidence est de 90°, la résolution la plus basse atteignable par un microscope optique sera typiquement de 180 nm.

En revanche, la résolution peut atteindre théoriquement 0,004 nm sur un MEB dont la tension d'accélération avoisinerait 20 kV pour une longueur d'onde de 0,008 nm. Avec une telle résolution le MEB permettrait d'observer les échantillons à une échelle atomique car la distance interatomique typique est de 0,1 nm.

En pratique, la résolution minimale d'un MEB est de l'ordre de quelques nanomètres à cause des aberrations optiques et des perturbations électromagnétiques et thermiques de l'environnement opérationnel. Dans notre cas, JEOL nous garantit une résolution minimale de 3 nm.

Types de détecteurs MEB

Il est possible d'observer les échantillons sous différents modes où chacun analyse un type spécifique d'électrons produits par l'interaction faisceau-matière (LED, BSE, UED). Les deux modes principalement utilisés sont les suivants:

Mode SE : il est basé sur l'analyse des électrons secondaires (Secondary Electrons) qui favorisent un bon contraste topologique (Figure 13).

Mode BSD : il est basé sur l'analyse des électrons retro-diffusés (Back Scattered Electrons) qui mènent à une image à partir du contraste chimique (composition) (Figure 13).

Le mode utilisé est toujours noté en légende des images.

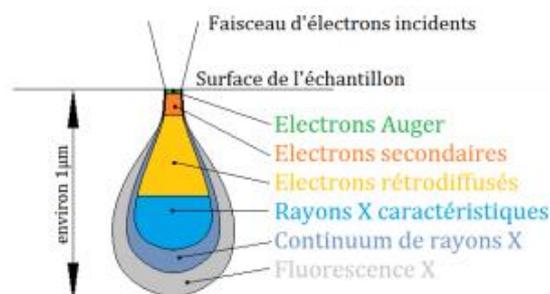


Figure 13 : Poire d'interaction entre le faisceau d'électron du MEB et la matière avec les zones desquels proviennent les différents types d'électrons.

Analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Lorsque le faisceau interagit avec le matériau analysé, il arrache des électrons au niveau des couches atomiques. L'atome se retrouve alors dans un état excité avec des lacunes électroniques, et les charges des couches électroniques supérieures comblent alors ces lacunes, ce qui produit un rayonnement. L'énergie de radiation correspond à la transition interatomique pour combler la lacune considérée. C'est l'énergie de ce rayonnement qui est analysée en EDS. Le spectre illustrant les raies d'énergie est caractéristique des atomes présents en surface de l'échantillon analysé, et permet donc de les identifier (Figure 14). La « poire » d'interaction rayonnement-matière analysée est typiquement de $1 \mu\text{m}^3$ [10] (Figure 13).

En ce qui concerne la nomenclature des transitions, la lettre K correspond au niveau atomique auquel l'électron a été éjecté et la lettre α correspond au niveau duquel vient l'électron qui comble la lacune.

Par exemple :

$K\alpha$ correspond à la transition de la couche L à la K

$K\beta$ correspond à la transition de la couche M à la K

$L\beta$ correspond à la transition de la couche N à la couche L

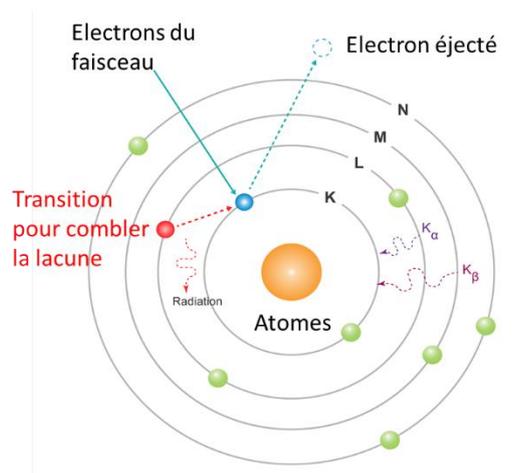


Figure 14 : Transitions électroniques dues à l'interaction rayonnement-matière observées au MEB.

Le logiciel EDS est capable d'effectuer des mesures sur une zone fixée par l'utilisateur et de donner une quantification atomique des éléments présents dans celle-ci. A partir de ces mesures, il est possible de déduire une quantification massique de ceux-ci. Enfin le logiciel est capable d'illustrer la présence des atomes sous la forme d'une cartographie qui indique les lieux de présence de chaque élément.

2.1.2 Observation topologique

Une couche d'Eoprom[®] a été déposée par extrusion PEM sur une lame de verre, avec évaporation des solvants à l'air ambiant sous hotte pendant 24 h avant analyse.

Comme précisé en introduction de cette section, l'Eoprom[®] contient une part organique (matrice) et une part métallique (charges). Pour favoriser l'observation de chacune d'entre elles, il faut faire varier l'énergie du faisceau d'électrons.

La (Figure 15) rassemble des observations de la surface d'Eoprom[®] au MEB à différents grossissements et sous différentes tensions d'accélération du faisceau d'électrons. La matière organique est sensée

émettre davantage du signal aux basses tensions, alors que le cuivre est sensé en émettre plutôt à hautes tensions. A 1 kV (Figure 15 A), la surface apparaît sous un nuage électronique continu au travers duquel apparaît « la silhouette » des particules de cuivre. Ce nuage électronique est généré à cause de la partie organique polymère qui accumule les électrons à la surface. Ce même phénomène se répète au grandissement plus important à kV toujours (Figure 15 (b)). L'accumulation de charges augmente en intensité du fait que le polymère n'arrive pas à évacuer toutes les charges sur une zone d'observation plus petite, et donc celles-ci s'accumulent d'avantage et rend le polymère brillant notamment au niveau des irrégularités de surface (topologie). Sur la (Figure 15 (c)), le nuage électronique se dissipe, et les particules de cuivre sont distinctes avec des zones sombres qui les séparent. En effet, le faisceau à 5 kV a assez d'énergie pour pénétrer plus profondément dans la matière organique sans que celle-ci ne renvoie de signal compte tenu de sa pauvreté électronique par rapport au cuivre. Ceci se traduit par des zones plus sombres sur l'image à plus grand grandissement (Figure 15 (c & d)). Enfin (Figure 15 (e) et (f)) à 15 kV, les particules de cuivre apparaissent clairement sur l'image car le métal est d'avantage excité à cette tension.

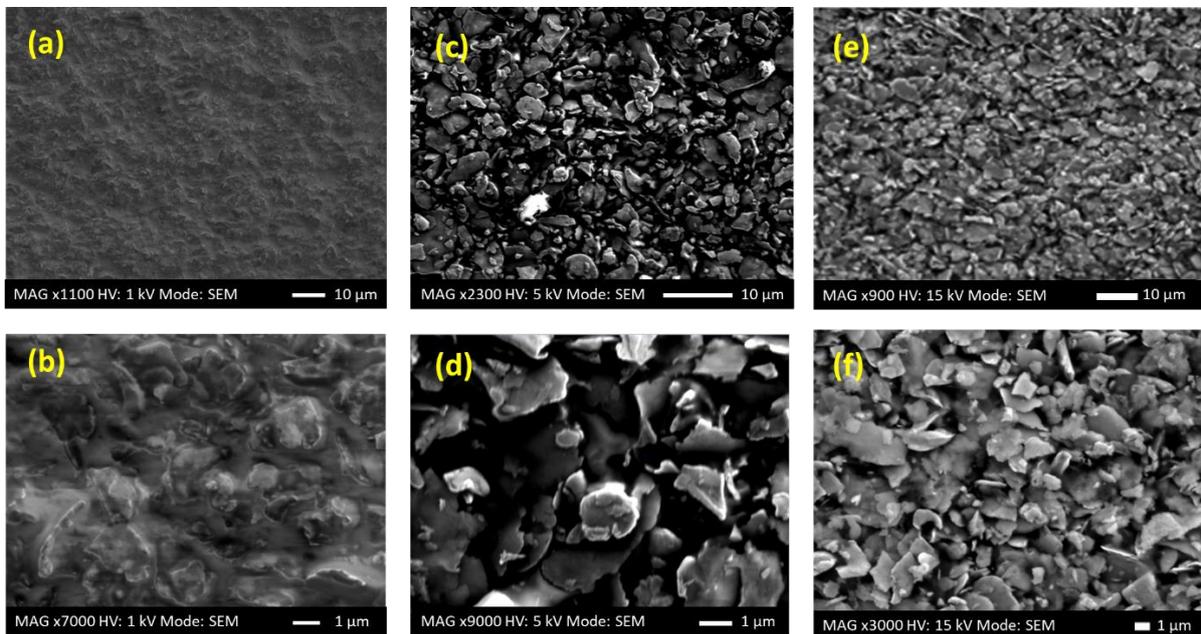


Figure 15 : Observations topologiques en mode SEM de la surface de l'Eoprom® , à plusieurs tensions d'accélération (1 kV 5 kV et 15 kV) : indices a et b favorisant l'observation de la matrice polymère, indices e et f favorisant l'observation des charges métalliques.

2.1.3 Analyse de la composition atomique

L'analyse par spectroscopie EDS permet d'avoir une idée de la composition atomique de l'Eoprom®, ainsi que retrouver la composition massique de la surface analysée. La surface de 400x500 μm² est suffisamment grande pour éviter les erreurs de mesures de l'EDS sur la quantification de la matière organique (Figure 16). L'analyse massique a donc permis de remonter à une composition relative de 47% de matière organique (C, O, N) pour 53% de matière métallique (Cu) (Tableau 1). De plus, les pourcentages atomiques indiquent que l'oxygène (9 % at.) et le cuivre (18 % at.) sont présents dans des proportions qui suggèreraient la présence d'oxyde de cuivre de type Cu₂O en surface (Tableau 1).

Elément	% Atomique	% Massique
C	67	36
N	6	4
O	9	7
Cu	18	53

Tableau 1 : Pourcentages atomiques et massiques mesurés par EDS dans la zone de 400x500 μm^2 de la Figure 16

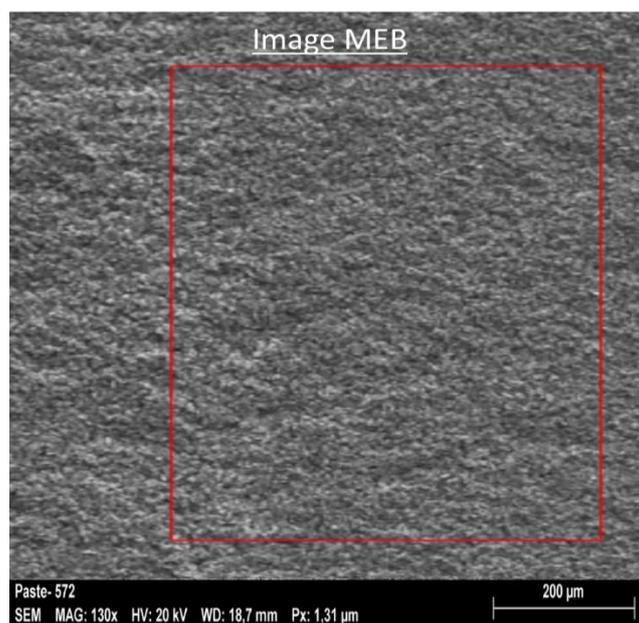


Figure 16 : Zone de 400x500 μm^2 d'Eoprom[®] brut analysée par EDS.

Les cartographies EDS montrent que les éléments sont répartis de manière homogène sur toute la surface (Figure 17 et Figure 18).

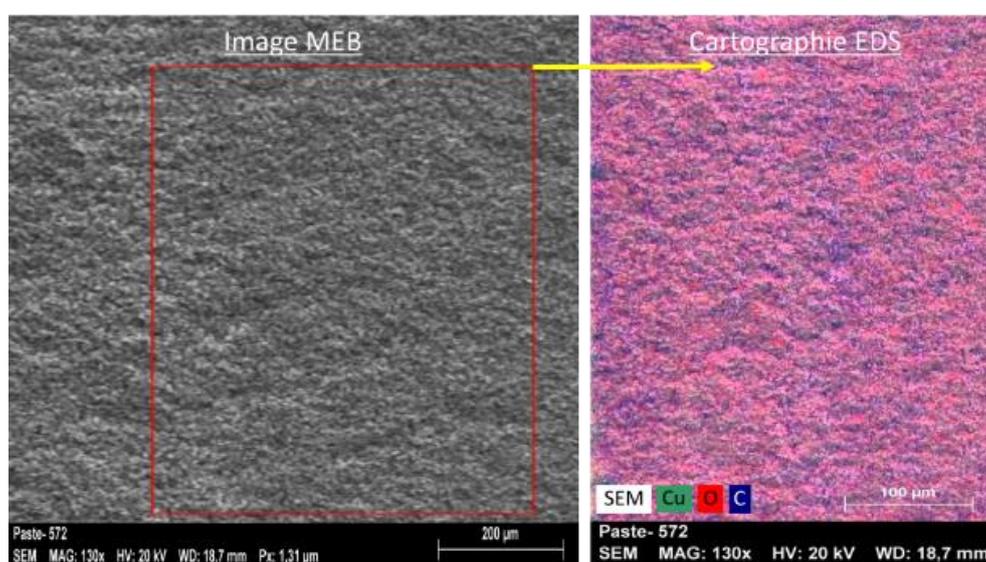


Figure 17 : Cartographie EDS cumulée de la zone observée (carré rouge).

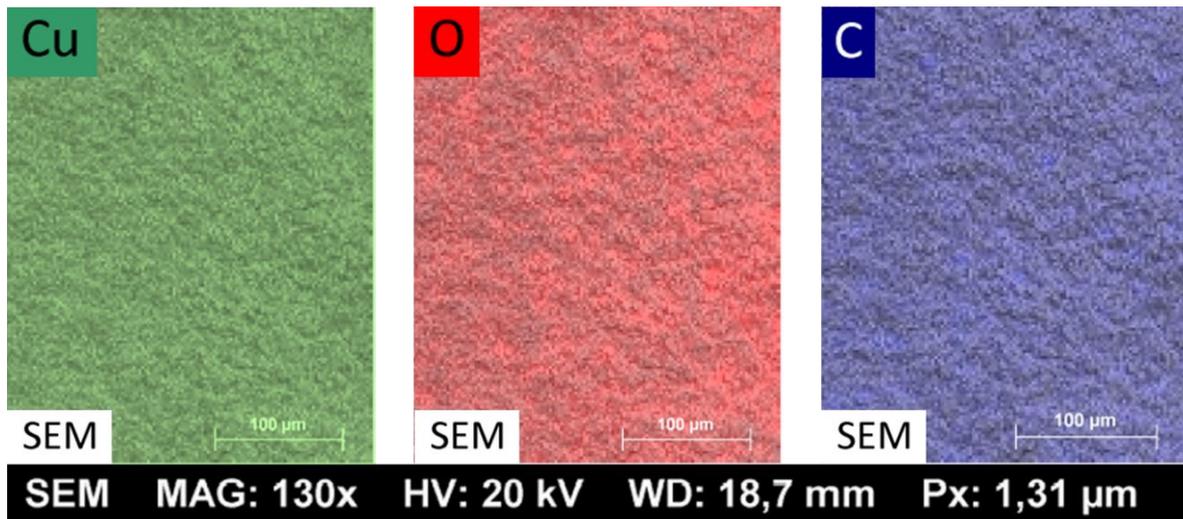


Figure 18 : Cartographie EDS de chaque élément sur la surface analysée (Cu, O et C).

Pour aller dans le sens de l'interprétation des observations MEB, en agrandissant l'image analysée par EDS, il est possible de confirmer la composition des irrégularités de surface (Figure 19). A forte tension d'accélération (15 kV), les charges brillantes de cuivre apparaissent bien en bleu sur la cartographie EDS (couleur attribuée à cet élément), tandis que les zones sombres se révèlent en rouge (couleur attribuée au carbone).

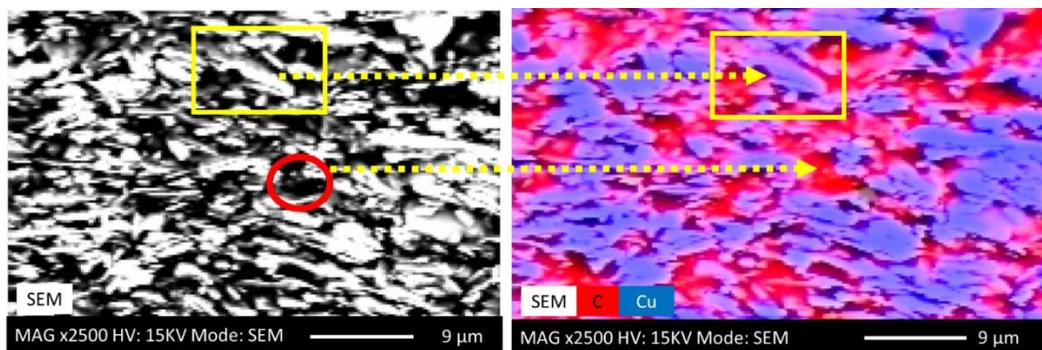


Figure 19 : Observation SEM et cartographie EDS de l'Eoprom® à forts grossissements.

Conclusion

Le MEB est une méthode puissante d'observation microstructurale dont la résolution peut être aussi basse que quelques nanomètres grâce à la faible longueur d'onde du faisceau d'électron. Suite à l'interaction faisceau-matière, plusieurs rayons en résultent qui sont détectées et analysées afin d'observer la topologie, la composition chimique etc. et quantifier les pourcentages atomiques et massiques jusqu'à une profondeur d'analyse de 1 µm. Dans le cas de l'Eoprom® LT1000, la présence de la partie organique et les charges métalliques a été observé grâce aux différentes tensions d'accélération. De plus, l'EDS a permis de retrouver les bonnes portions massiques données par le fournisseur. En revanche, les pourcentages atomiques suggère la présence de l'oxyde de cuivre type Cu_2O .

2.2 Caractérisation de la matrice organique

2.2.1 Principe de la spectroscopie FTIR

Les méthodes spectroscopiques analysent la réponse d'un matériau à une stimulation électromagnétique, typiquement une onde lumineuse. La réponse FTIR est caractéristique de l'échelle moléculaire du matériau, et non atomique comme pour l'EDS.

Plus précisément, le FTIR (Fourier Transformation of InfraRed) caractérise la réponse des liaisons moléculaires à une onde lumineuse qui va de l'infrarouge jusqu'aux microondes ($\lambda \in [1-1000] \mu\text{m}$) [11]. Les liaisons vibrent, tournent et s'allongent à des longueurs d'onde précises. Lorsque l'onde de stimulation est en phase avec la longueur de liaison moléculaire, une réponse maximale est obtenue et la nature de la liaison peut être identifiée. Le résultat est un spectre avec des pics d'intensités variables (Figure 20).



Figure 20 : Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge.

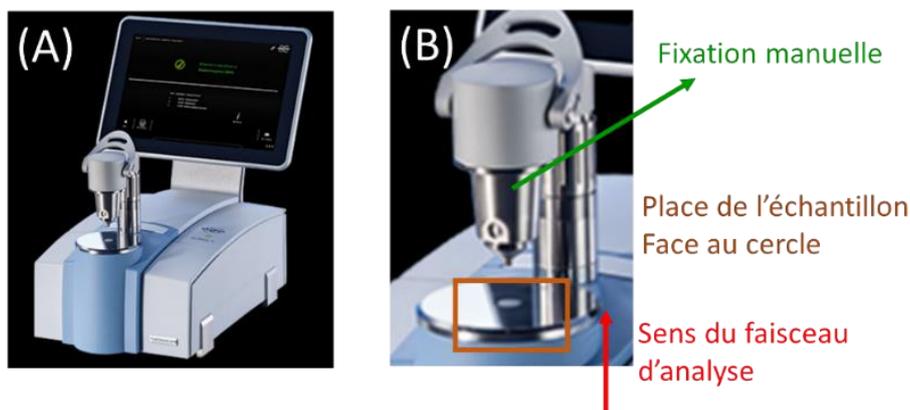


Figure 21 : Appareil FTIR (Buker alpha II) (IUT Moselle est). L'échantillon est placé et fixé face au cercle duquel sort le faisceau d'analyse.

Le spectromètre FTIR Alpha II de Bruker® balaie des nombres d'onde allant de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} (Figure 21). L'échantillon est placé au niveau du cercle encadré rouge sur la figure de droite, qui fait face à un cristal de diamant qui protège le système optique et permet le passage des ondes infrarouge pour effectuer l'analyse [12]. Cette analyse reste superficielle à $1 \mu\text{m}$ de profondeur [13]. Le spectre obtenu est comparé aux spectres connus rassemblés dans la base de données de l'appareil. Dans le cas d'un matériau nouveau comme l'Eoprom®, il était difficile de comparer le résultat obtenu à des

spectres connus, donc l'identification a été faite « manuellement » en comparant les pics ressortis avec les pics théoriques des tables infrarouge [14].

D'après les informations commerciales fournies sur l'Eoprom[®], la caractérisation permet d'identifier les liaisons chimiques typiques des composés suivants :

- Polyuréthane : noté PUR [15], famille de polymères caractérisés par la fonction uréthane (UR) [OOC-NH] répétée entre deux chaînes de motifs (identiques ou pas) (Figure 22). Les radicaux R et R' permettent d'obtenir la propriété de thermo-durcissement
- L'éthylène glycol comme additif important dans le cadre de cette étude (Figure 23)

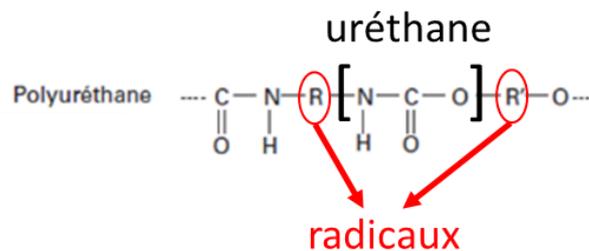


Figure 22 : Formule générale de polyuréthane.

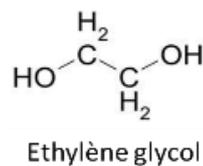


Figure 23 : formule de l'éthylène glycol.

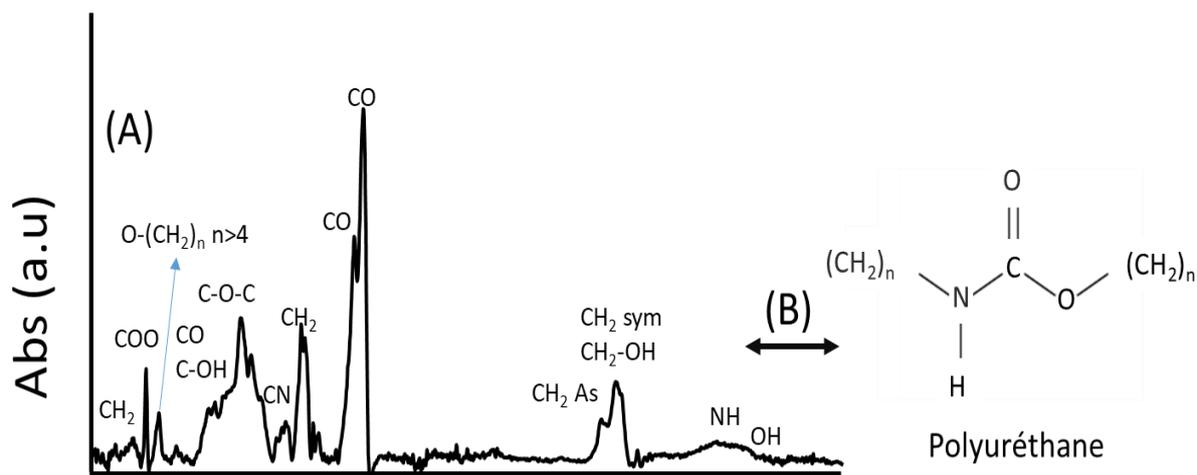


Figure 24 : (A) Spectre FTIR de l'Eoprom[®]. (B) le composé identifié suite à l'identification des pics.

Les pics qui correspondent à la fonction uréthane (N-H, C=O, C-O O-C=O et C-N) ont été identifiés sur le spectre IR (Figure 22) (Figure 24 (B)):

- ✓ N-H à 3000-3700 cm^{-1}
- ✓ C=O entre 1660-1800 cm^{-1}
- ✓ C-O 1100-1300 cm^{-1}
- ✓ O-C=O 1000-1100 cm^{-1}
- ✓ C-N 1350 cm^{-1}

La formule générale du polyuréthane (Figure 22) indique qu'il y a une liaison entre le Radical R et la fonction PUR. Le pic à 750 cm^{-1} indique une liaison O-(CH₂)_n n>4, ce qui implique la présence de chaînes longues de carbones qui appartiennent à ce radical. Cette hypothèse est renforcée par la présence des doubles pics CH₂, symétrique et asymétrique identifiés à 2800-3000 cm^{-1} , et le pic de la liaison C-N à 1350 cm^{-1} . A partir de ce résultat, la formule du polymère confirmée sera celle correspondant à la (Figure 24 (B)).

Enfin, des pics d'alcool ont été identifiés (Figure 23); OH à 3650 cm^{-1} , CH₂-OH à 2900 cm^{-1} , et C-OH à 1000-1100 cm^{-1} . Tous appartiennent à la formule de l'éthylène glycol.

Le Tableau 2 récapitule tous les pics identifiés et la molécule associée, la liaison ainsi que le nombre d'onde correspondants.

Ces différents pics serviront de référence pour l'état brut de l'Eoprom® et seront suivis avant et après fonctionnalisation de surface au laser pour surveiller la dégradation de la matrice polymère.

Origine	Liaison	Nombre d'onde [cm^{-1}]
Uréthane	O-C=O	650 et 1200
	C=O	1660 et 1880
	C-N	1350
	N-H	3000-3700
Radical Chaînes aliphatiques (C-H ₂) _n	CH ₂	600
	(C-H ₂) _n	1400-1500
	C-H ₂ Asymétrique	2800
	C-H ₂ Symétrique	2900
Liaison entre l'uréthane et le radical (R)	C-N	1350
	O-(CH ₂) _n n>4	750
	C-O-C	1250
Ethylène glycol	O-H	1000-1100
	CH ₂ -OH	3650 2900

Tableau 2 : Liste de pics identifiés avec les liaisons associées. [14]

Conclusion

Le FTIR est une technique d'analyse moléculaire qui utilise les ondes infrarouges afin d'identifier les liaisons chimiques présentes dans un matériau. Cette analyse reste surfacique, à une profondeur maximale de 1 μm . Dans le cas de cette étude, le spectre FTIR a permis de retrouver les liaisons caractéristiques de la fonction uréthane, une formule hypothétique du polyuréthane utilisé ainsi que l'additif éthylène glycol.

2.3 Caractérisation des charges métalliques

2.3.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse de photons diffusés par un matériau sous l'effet d'une excitation laser [16]. Lors de l'interaction des photons du faisceau laser avec le matériau, celui-ci répond par des photons ayant la même énergie et la même longueur d'onde. En revanche, une partie de ces photons diffusés par le matériau est absorbée et rediffusée par les électrons du matériau. De ce fait, les photons rediffusés ont une énergie différente qui est due aux modes vibratoires et rotationnels des molécules. Si les photons gagnent en énergie, le phénomène produit est appelé diffusion de Stokes, et si les photons perdent en énergie, le phénomène est appelé diffusion anti-Stokes (Figure 25 [17], Figure 26). Cette modification d'énergie caractérise la diffusion Raman comme étant inélastique. Une fois ce phénomène produit, le système optique de l'appareil Raman détecte le flux diffusé et traduit l'information contenue dans le rayonnement sous forme de spectre.

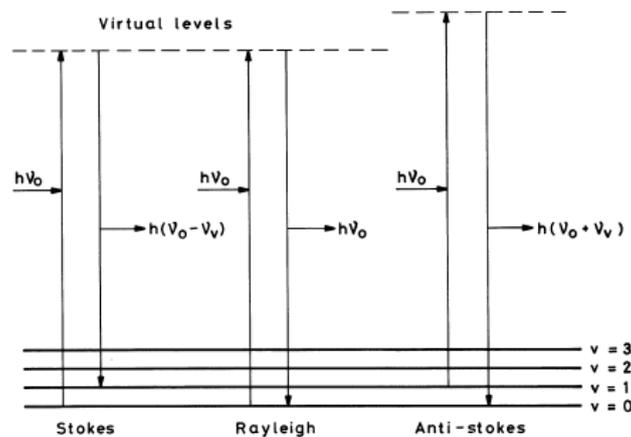


Figure 25 : Schéma de principe des transitions Stokes et anti-Stokes. [17]

Il est à noter que la spectroscopie Raman est une technique d'analyse de surface. La profondeur d'analyse ne dépasse pas quelques micromètres [17]. En revanche, selon le matériau à analyser, l'interaction entre le faisceau laser et la matière peut provoquer un phénomène de fluorescence, ce qui peut générer du bruit sur le spectre. Afin de minimiser ce phénomène, ou de l'éliminer dans un cas idéal, il faut changer la longueur d'onde d'analyse [17].

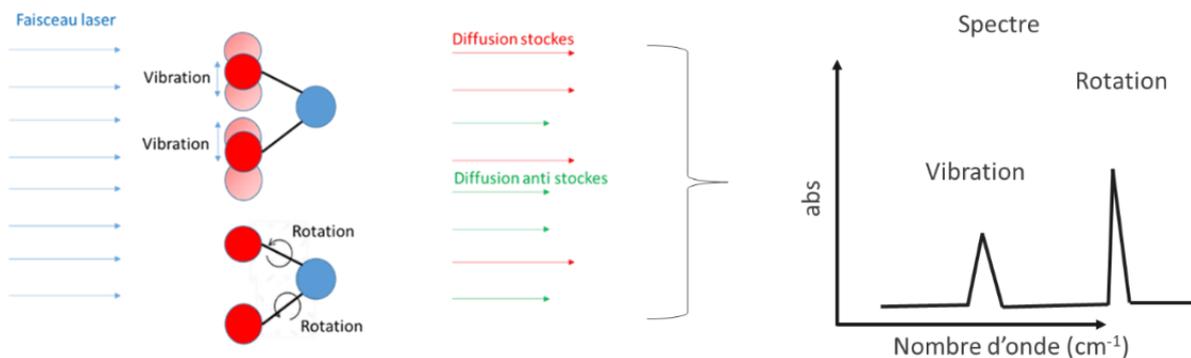


Figure 26 : Schéma de l'interaction rayonnement matière dans le cas de la spectroscopie Raman.

L'appareil qui a été utilisé est un spectromètre Raman de modèle Horiba® Aramis Job Yvon (Figure 27). L'appareil est équipé de trois lasers de longueurs d'onde différentes pour induire l'excitation Raman (532, 633 et 785 nm). L'appareil ne nécessite pas de préparation d'échantillon spécifique. Il suffit de le placer sous le laser et focaliser ce dernier sur la surface de l'échantillon. La longueur d'onde utilisée est 633 nm car les phénomènes de fluorescence sont moindres comparé aux autres longueurs d'ondes.

L'échantillon utilisé est une couche d'Eoprom® fraîchement déposée par extrusion (PEM) avant l'expérience. L'acquisition du spectre a été faite pendant 10 secondes à trois reprises pour améliorer le signal sur bruit.

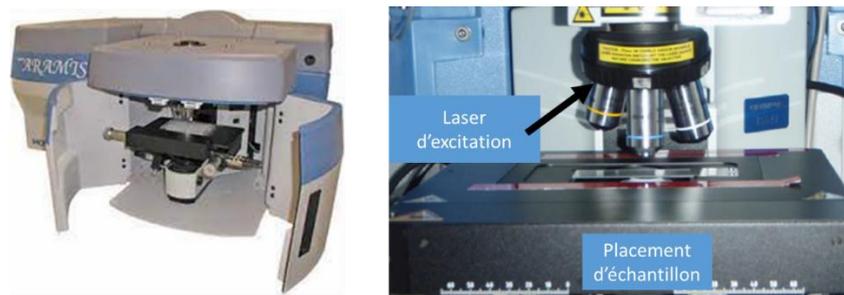


Figure 27 : Appareil Raman Horiba® Aramis Job Yvon (Plateforme de spectroscopie LMOPS, Université de Lorraine).

Il est possible de caractériser des oxydes par spectrométrie Raman. La zone dans laquelle les oxydes se trouvent est à bas nombre d'onde (inférieur à 1000 cm^{-1}). Sur le spectre Raman de l'Eoprom®, cinq pics se démarquent à 100, 146, 220, 510, 625 cm^{-1} (Figure 28 (A)). Ces pics ont été comparés avec des spectres expérimentaux d'oxyde de cuivre issus de la littérature. Des couches minces d'oxyde de cuivre ont été élaborées par pulvérisation cathodique, technique qui permet à V. S. Levitskii et al. [18] d'obtenir plusieurs compositions d'oxyde de cuivre en augmentant la pression d'oxygène dans le bâti (Figure 28 (B)). Le spectre 1 correspond à Cu_2O_x avec $x < 1$. En augmentant la pression d'oxygène à 0,1 mTorr, ils obtiennent du Cu_2O dont le spectre correspond à la ligne 2. Enfin, à une pression de 0,16 mTorr, ils obtiennent du CuO stœchiométrique. La différence entre les spectres de CuO et Cu_2O est flagrante, et donc peu de confusion peut avoir lieu entre la présence de CuO ou Cu_2O .

De plus, ce résultat expérimental peut être comparé aux résultats théoriques obtenus sur l'oxyde de cuivre Cu_2O par Peter Y.Yu & Al [19] (Tableau 1). Les pics Raman observés sur le spectre de l'Eoprom® s'accordent bien pour la plupart avec les pics référencés dans cet article.

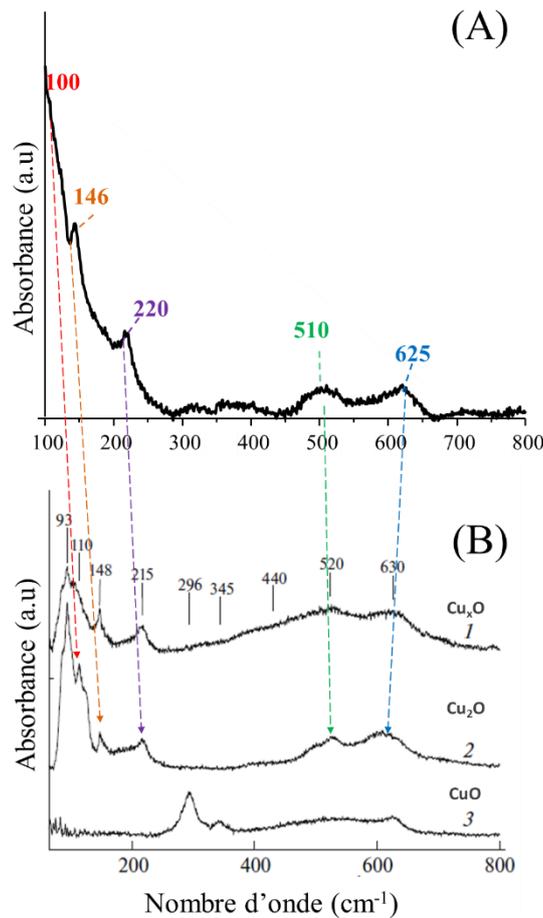


Figure 28 : (A) Spectre Raman de l’Eoprom® , (B) Spectres expérimentaux des couches minces d’oxydes de cuivre issus de la littérature. [18]

infrared ^a absorption (room temp.)	optical ^b absorption	Raman ^c scattering	luminescence ^d	theoretical ^e calculation
	88	86	87	98,6
	110	109	110	100
146,3		153	152	143
149,3			154	159
		350	350	307
		515	515	549
609		640	633	608
638		660	662	639

Tableau 3 : Extrait des travaux de Peter & Al qui présente l’absorption en nombre d’onde de Cu₂O sous différentes méthodes d’excitation (IR, Optique, Raman, luminescence) et les pics théoriques. [19]

Conclusion

Le Raman est une technique surfacique d'analyse dont la profondeur est de quelques micromètres. Elle est basée sur la mesure de la réponse d'un matériau suite à une excitation des liaisons chimiques par une longueur d'onde laser. Le spectre Raman de l'Eoprom laisse penser qu'il y a des fortes chances que les charges métalliques en cuivre de l'Eoprom® sont oxydées de type Cu_2O . En revanche, il n'est pas possible de prédire jusqu'à quelle profondeur cet oxyde est présent ou si les charges sont entièrement oxydées.

2.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction X nous permet quant à elle de faire une analyse en volume des charges métalliques. En effet, lorsque des rayons X (d'une énergie de 125 eV-155 keV) [13] entrent en contact avec un matériau, il en résulte plusieurs interactions rayonnement-matière possibles : diffraction (DRX), fluorescence (SFX), effet photo électronique (XPS). L'interaction qui nous intéresse ici est la diffraction, car elle nous renseigne sur les phases des éléments présents (métaux et leurs oxydes), et cela sur une profondeur de plusieurs dizaines de micromètres (largement supérieur à la taille maximale des charges) [13].

La diffraction est régie par la loi de Bragg (Thompson scattering) (Figure 29):

$$2d \sin(\theta) = \lambda$$

Où :

d: distance entre plans atomiques (nm)

θ : angle de diffraction (degrés)

λ : La longueur d'onde associée au rayon diffracté (nm)

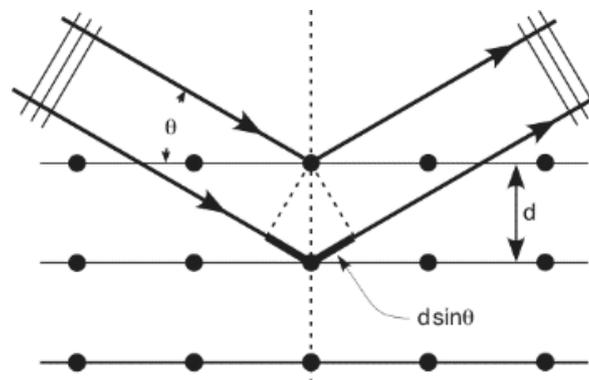


Figure 29: Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Cette loi relie l'angle sous lequel les plans atomiques diffractent la lumière incidente. En mesurant cet angle, il est possible de déterminer la présence des éléments chimiques présents ainsi que la stœchiométrie grâce à la comparaison à une base de spectres connus. Une fois que le spectre est obtenu, il est possible de quantifier les phases présentes en calculant l'aire sous les pics grâce à des logiciels spécifiques (Maud).

L'appareil (Figure 30) est constitué de plusieurs parties. Les rayons X produits par la source sont acheminés à l'aide d'une fente de divergence qui contrôle la taille de la tache avant d'atteindre la zone à analyser. Les rayons diffractés sont récupérés au travers d'un système optique qui permet d'adresser le détecteur ; ce dernier identifie les longueurs d'onde associées aux phases présentes.

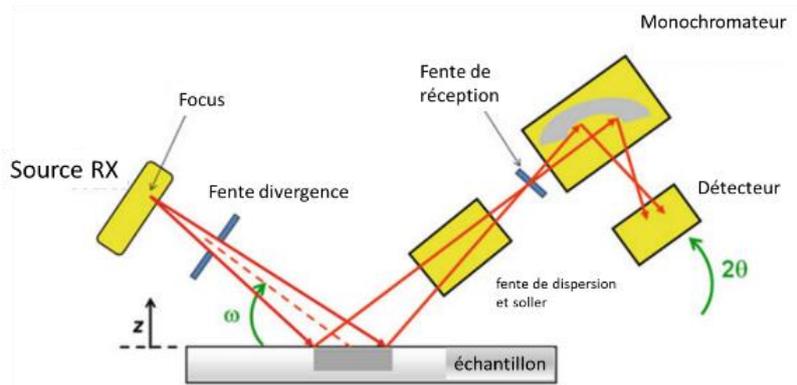


Figure 30 : Schéma d'un appareil DRX avec les différentes parties qui le constituent[13] (LEM3, Metz).

L'analyse est faite dans une configuration orientée en réception à 2θ (axe des abscisses du spectre) entre 30° et 100° , une source en Cobalt avec une énergie de 7 keV arrivant sur un échantillon d'Eoprom® fraîchement déposé par extrusion (PEM). Sur le spectre on observe deux ensembles de raies (**Figure 31**) : des raies d'oxyde de cuivre Cu_2O (24° , 43° , 48° , 75°), et des raies du cuivre pur Cu (51° , 58° , 88°). La quantification de ces phases indique la présence de 14% de Cu_2O et 86% de Cu. Comme la DRX est une méthode d'analyse de profondeur, ceci indique que les deux phases, oxydées et non oxydées, coexistent dans le volume analysé. Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de pénétration, à 7 keV la profondeur de pénétration dans le cuivre est de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ et pour le polycarbonate elle est de $300\ \mu\text{m}$ [20], [21].

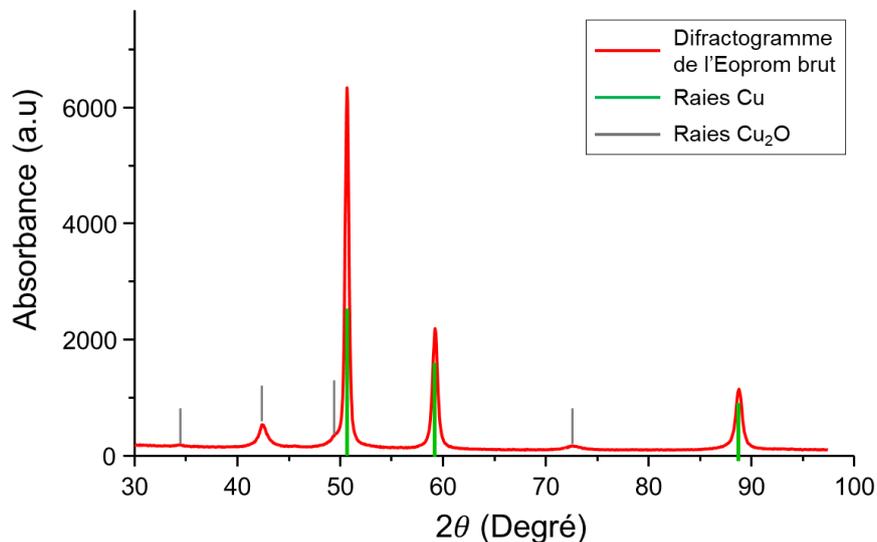


Figure 31 : Diffractogramme de l'Eoprom® fraîchement déposé.

Conclusion

La DRX permet de retrouver les phases cristallines présentes dans un matériau et de les quantifier en interagissant avec les plans atomiques. Grâce à l'énergie de ces rayons, l'information prélevée est profonde à quelques dizaines de micromètres. Cette analyse confirme la présence de l'oxyde de cuivre Cu_2O de l'Eoprom® en faible quantité ainsi que le cuivre pur.

2.4 Caractérisations complémentaires par spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption est basée sur l'analyse de l'atténuation de la lumière qui traverse un matériau. En effet, les molécules contenues dans le matériau absorbent la lumière à des longueurs d'onde qui leur sont bien spécifiques. Le domaine de longueurs d'onde couramment analysé s'étend de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge (300-3000 nm)[22].

Cette spectroscopie nous renseigne les longueurs d'onde que le matériau absorbe, transmet ou réfléchit ainsi que le coefficient d'absorption du matériau. Ceci est particulièrement intéressant pour le choix du laser utile à la fonctionnalisation de la surface. La méthode n'est malheureusement pas fiable pour l'identification des molécules. En effet, la longueur d'onde absorbée varie selon l'environnement chimique, la concentration des molécules, leurs tailles etc. Donc dans le cadre de notre pâte, l'absorption spécifique va varier en fonction de la longueur des chaînes de polymères (non réticulées), de la quantité de solvants et d'additifs présents ainsi que la répartition des tailles des charges dans la zone d'analyse à l'instant « t ». Néanmoins, d'après X.An et al [23], il est possible d'exploiter un spectre d'absorption pour l'identification du Cu_2O .

Dans le cas conventionnel, l'échantillon analysé est contenu dans une cavité de quartz (Figure 32). La lumière émise par l'appareil va être transmise à travers l'échantillon afin de mesurer le coefficient d'absorption du matériau. Le spectre ainsi obtenu en transmission porte donc une information de volume liée à l'épaisseur traversée (voir Figure 36). Cependant, l'échantillon doit être impérativement transparent.

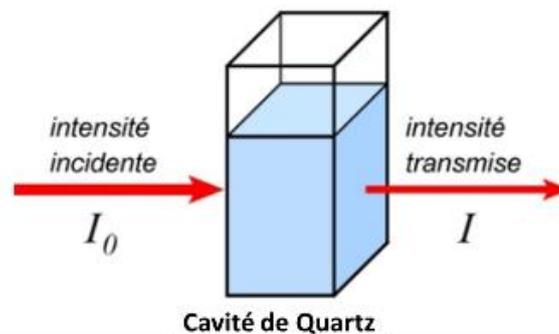


Figure 32: Schéma du principe de la mesure du coefficient d'absorption.

Lorsque l'échantillon est opaque, il existe une autre approche pour obtenir le spectre d'absorption en réflexion. Dans cette approche, l'échantillon est placé dans une sphère d'intégration (Figure 37) [24]. Le spectre d'absorbance du matériau est obtenu en considérant que la réflexion est le complément de la transmission selon la relation ci-dessous [22].

$$A = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) = 2 - \log(\%T) \text{ avec } R = 1 - T$$

Où :

I_0 : Intensité incidente (A.U)

I : Intensité transmise (A.U)

A : est l'absorbance (A.U)

T : Transmittance (A.U)

R : Réflectance (A.U)

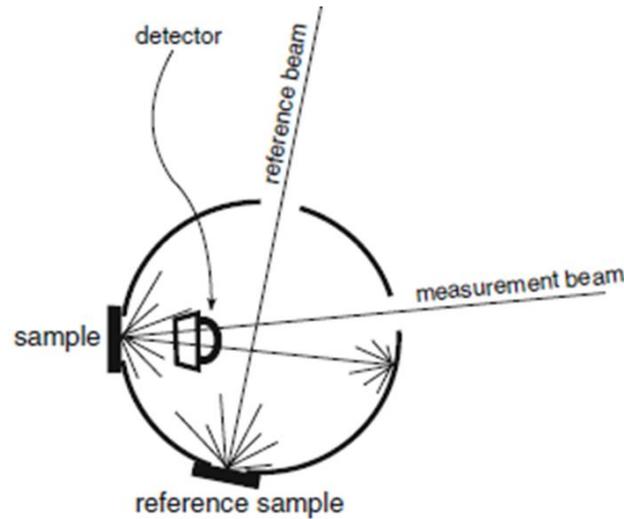


Figure 33 : Schéma du dôme de réflexion qui permet de mesurer la lumière réfléchie et donc déduire le spectre d'absorbance. [13]

D'après X.An et al. [23], le Cu_2O est assimilable à un semi-conducteur avec une énergie de bande interdite à gap direct caractéristique, comprise entre 2,0 et 2,5 eV d'après Y.Yang et al [25]. Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct, il est possible de relier les pics d'absorbance à leur largeur de bande interdite. En effet, l'énergie nécessaire pour libérer les électrons piégés dans la bande de valence vers la bande de conduction est liée à la longueur d'onde d'absorption selon la relation ci-dessous (Figure 34) :

$$E = \frac{hc}{\lambda e}$$

E : l'énergie du photon (eV)

h : Constante de Planck $6,6260 \cdot 10^{-34}$ ($\text{m}^2 \text{kg/s}$)

c : La vitesse de lumière $3 \cdot 10^8$ m/s

e : la charge de l'électron $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

λ : la longueur d'onde (m)

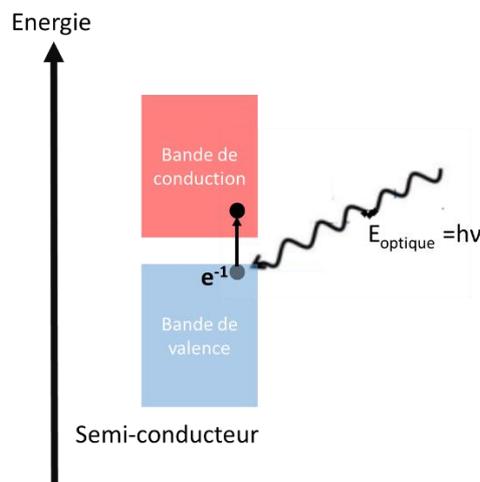


Figure 34 : Transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction sous l'effet d'un photon.

Toujours d'après X.An et al [23], la longueur d'onde de coupure caractéristique du matériau s'obtient à partir de la pente du pic d'absorption.

L'appareil utilisé est le LAMBDA® 1050 UV/Vis/NIR muni d'une sphère d'intégration qui permet donc d'obtenir le spectre d'absorption par réflexion (Figure 35). L'appareil permet de balayer des longueurs d'ondes allant de 250 nm à 2500 nm. L'échantillon est une couche d'Eoprom® fraîchement déposée par extrusion (PEM) et placée en sandwich entre deux plaques de verre. Le verre n'influence pas le spectre car il n'absorbe que dans l'UV sous 250 nm.



Figure 35 : Appareil de spectroscopie d'absorption Lambda® 1050 muni de deux dispositifs qui permettent d'obtenir le spectre par réflexion et par transmission (Faculté des sciences et technologies, Nancy).

Le spectre d'absorption de l'Eoprom® est plat sur toutes les longueurs d'onde du proche infrarouge jusqu'au visible (Figure 36). Ce résultat est conforme à la littérature qui a en effet montré que les fonctions organiques (N-H C=O et C-H)[14] absorbent entre 850 à 2350 nm. Ce résultat autorise un large choix de lasers pour la fonctionnalisation de la pâte, et notamment avec le laser du laboratoire qui travaille à $\lambda=1064$ nm (Figure 36 la ligne rouge). Le fait que le spectre soit plat facilitera le transfert de procédé vers d'autres sources laser.

Cependant, la partie du spectre qui a le plus d'intérêt est située entre 250 et 850 nm (Figure 37). L'absorption dans cette portion du spectre remonte fortement. Cette partie contient l'information liée à l'absorption des charges métalliques, et notamment l'oxyde de cuivre Cu_2O qui d'après X.An et al. [23] est connu pour être un semi-conducteur de largeur de bande supérieure à 1,9 eV. La tangente du pic à 267 nm coupe l'axe des abscisses à 470 nm, ce qui correspond à une énergie de 2,4 eV, dans l'intervalle 2-2,5 eV cité par Y.Yang [25]. Ceci indique donc que le pic observé correspond bien à l'oxyde de cuivre Cu_2O identifié avec les précédentes méthodes spectroscopiques.

Il existe également un deuxième pic à 450 nm, dont la tangente coupe l'abscisse à 1200 nm, correspondant à une énergie de 1 eV. Cette énergie est trop basse pour être attribuée à un semi-conducteur, mais correspondrait plutôt à celle d'un métal purement conducteur, à priori le cuivre.

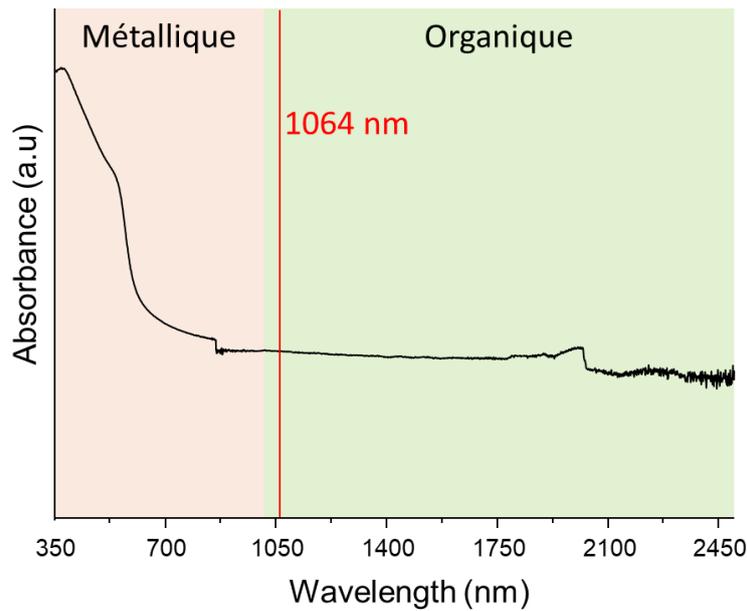


Figure 36 : Spectre d'absorption de l'Eoprom® de NIR à UV ainsi que la longueur d'onde du laser à 1064 nm.

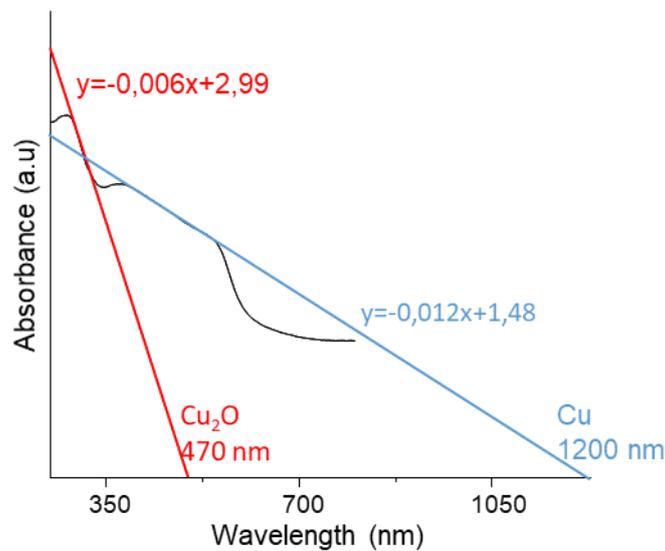


Figure 37 : Spectre d'absorption de l'Eoprom® entre 250 et 800 nm, la zone dans laquelle se trouve les signaux des charges métalliques.

Conclusion

La spectroscopie d'absorption permet d'étudier l'absorbance d'un matériau qui est liée à sa transmission et réflectance. La profondeur de l'analyse est inconnue car elle dépend de chaque matériau analysé. En revanche, Il est possible de relier les pics d'absorbance aux propriétés semi-conducteurs et des métaux présents. Le spectre d'absorbance de l'Eoprom® a montré que la pâte absorbe toutes les longueurs d'onde, ce qui explique la raison pour laquelle le laser a un effet dessus. De plus, il a été possible de retrouver de la présence du Cu_2O et du Cu, ce qui confirme l'oxydation des charges métalliques.

Conclusion des caractérisations de l'Eoprom® brut

Pour conclure sur la caractérisation de l'Eoprom® à l'état brut, différentes méthodes ont été employées afin d'identifier les composés qui constituent la pâte. Les observations topologiques effectuées au MEB en mode SEM nous ont permis d'identifier les charges enrobées dans une matrice polymère. Les analyses de surface, de surface (<1 µm), EDS et Raman ont permis d'identifier l'oxyde Cu₂O. D'autre part, la DRX et l'absorbance ont également confirmé la présence de cet oxyde (14%) avec du cuivre pur (86%) lorsque l'analyse permet d'aller davantage en profondeur (> 10 µm). Cela tendrait à dire que les charges, d'un diamètre de 5 à 10 µm sont composées d'un cœur de cuivre pur oxydé en surface (Figure 38).

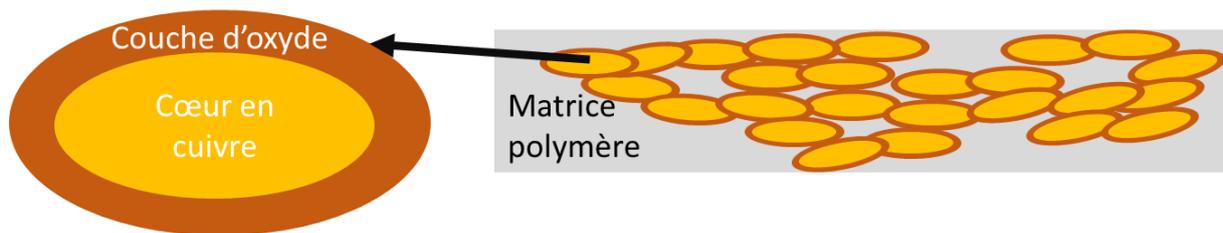


Figure 38 : Schéma correspondant à l'hypothèse des charges de cuivre oxydé en surface dans la matrice polymère de l'Eoprom®.

3 Fonctionnalisation électrique de la surface de l'Eoprom®

B.Kang et al. [4] ont montré qu'il était possible de réduire localement l'oxyde de cuivre sous faisceau laser ou sous lumière pulsée par Rager et al. [26]. L'utilisation d'un laser pour la fonctionnalisation de surfaces a de multiples avantages :

1. La fonctionnalisation directe évite les étapes de masquage et d'alignement.
2. La fonctionnalisation directe évite l'emploi de produits chimiques pour le rechargement en cuivre, produits qui dégradent les pièces à fonctionnaliser, et qui sont dangereux pour la santé et l'environnement.
3. La fonctionnalisation directe par réduction de l'oxyde de cuivre au passage du faisceau laser évite l'apport de matière supplémentaire, et diminue la consommation de matière première.

3.1 Equipement laser exploité pour l'étude

Le laser dédié à cette étude est un laser de marquage de marque Laser Cheval (SLP500 DC), intégré et distribué par Digit Concept pour le décapage de composants électroniques. Il s'agit d'un laser Nd:YAG pulsé travaillant dans le domaine de l'infrarouge à une longueur d'onde de $\lambda=1064$ nm. Ses caractéristiques sont les suivantes :

1. Puissance maximale : 20 W
2. Distance focale : 34,6 cm (distance au substrat)
3. Diamètre de spot : 40 μm
4. Vitesse de déplacement du faisceau : 10-10000 mm/s
5. Fréquence : 20 kHz -200 kHz
6. Durée du pulse laser : 4 ns

3.1.1 Domaine d'activation

Même si le temps d'interaction rayonnement-matière doit être le plus court possible aux puissances élevées de notre appareil, le laser a été paramétré de manière à le maximiser pour tenter de se rapprocher d'un équilibre thermodynamique, soit :

- Fréquence : 200 kHz
- Vitesse de déplacement du faisceau : 10 mm/s
- Recouvrement sur deux passages de faisceau adjacents : 75%

La densité d'énergie mise en jeu peut être reliée à la puissance, la vitesse de déplacement et le diamètre du faisceau par la relation suivante [27] :

$$E = \frac{P}{v \times d} \quad (\text{J}/\text{cm}^2)$$

E : Densité d'énergie surfacique (J/cm^2)

v : Vitesse de déplacement du faisceau (cm/s)

P : Puissance (W)

d : diamètre de spot (cm)

En balayant un large domaine d'énergie, l'observation de B.Kang et al. [4] s'est avérée vérifiée sur une pâte Eoprom[®] non réticulée, séchée pendant 24 h et sur l'intervalle $[700-900]\text{J}/\text{cm}^2$, correspondant à l'intervalle de puissance $[2,8-3,6]\text{W}$ sur notre laser (Figure 39). La zone traitée, dite « activée », est électriquement conductrice. Lorsque l'énergie d'activation est inférieure à $700 \text{ J}/\text{cm}^2$, l'Eoprom[®] reste isolant. Lorsque l'énergie est supérieure à $900 \text{ J}/\text{cm}^2$, la surface est endommagée et carbonisée.

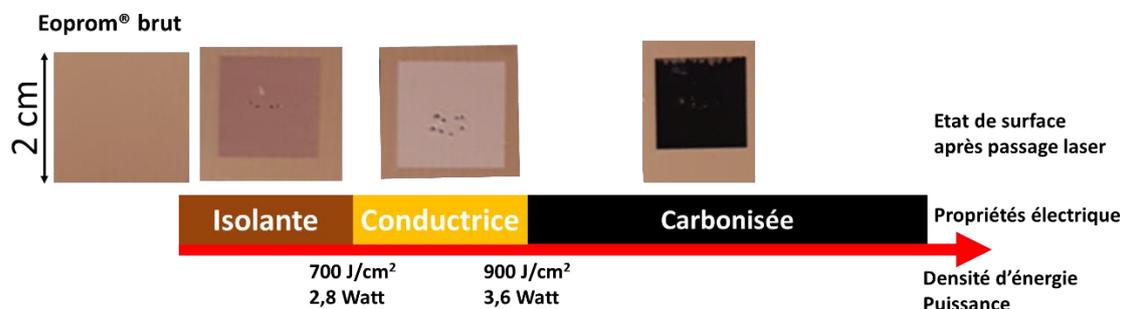


Figure 39 : Intervalle d'énergie d'activation de la surface de l'Eoprom[®].



Figure 40 : Couche d'Eoprom® extrudée (PEM) et activée en surface au laser.

3.2 Mécanismes de fonctionnalisation par activation laser

L'étude qui suit a été réalisée à 900 J/cm^2 , pour exacerber les phénomènes de dégradation de la matrice et s'assurer d'une réduction maximale des charges en profondeur.

3.2.1 Observation de la topologie de surface après activation

L'échantillon étudié est une couche de $20 \times 20 \times 0,5 \text{ mm}^3$ extrudée (PEM) sur lame de verre et séchée pendant 24 heures (évaporation des solvants légers) (Figure 41 (A)).

Les observations MEB ci-dessous ont été effectuées en mode SEM à la frontière du passage du spot laser, afin d'étudier la différence entre les zones brute et activée. Sur les images MEB de la (Figure 41) (B)) effectuées à 15 kV, la zone activée apparaît plus brillante par rapport à la zone non activée, à priori à cause d'une présence majoritaire en éléments purement métalliques plus denses électroniquement. De plus les charges semblent s'être rapprochées et arrangées, à la façon d'un « tuilage », à la faveur de la disparition de la matrice polymère (Figure 41(C)).

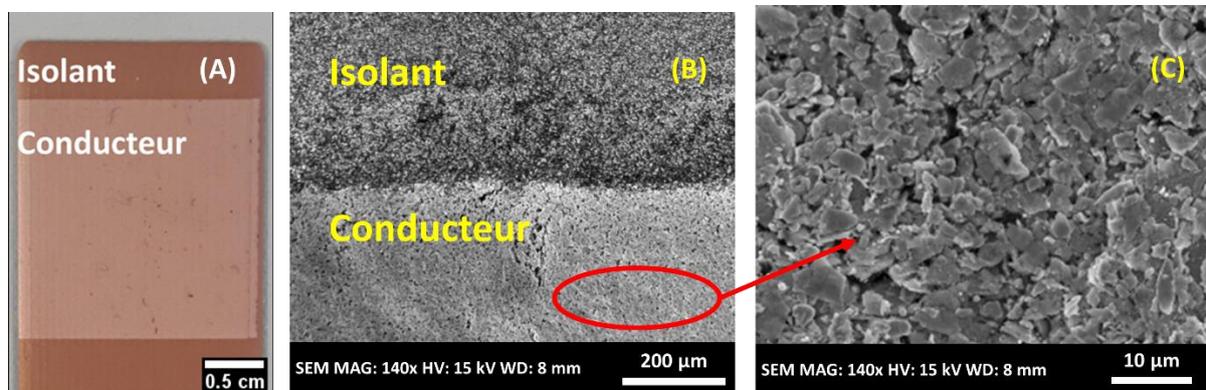


Figure 41 : (A) Vue de dessus au microscope optique de la zone activée pour repère visuel. (B) et (C) sont des observations MEB à différents grossissements (mode SEM, 15 kV).

3.2.2 Analyse des modifications de composition atomique

L'analyse EDS effectuée à la frontière des deux zones apporte des premiers éléments de réponse sur le changement de composition provoqué par le passage du laser. La partie non activée (Tableau 4 et Figure 42 (B)) redonne les résultats obtenus précédemment sur matière brute, avec des masses relatives de 54% et 46% respectivement pour les parts organique et métallique. Par contre, dans la zone activée (Tableau 5, Figure 42 (B conducteur)), la masse organique baisse énormément pour ne représenter plus que à 5% de la masse totale. Ce résultat indique que l'activation laser élimine la matrice organique (Figure 43).

Les pourcentages atomiques relatifs de cuivre et d'oxygène sont également fortement impactés dans la zone activée. La part d'oxygène passe de 8% pour 15% de cuivre à l'état brut, à 3% pour 79% de cuivre dans la zone activée (Tableau 4 et Tableau 5). Il n'y a clairement plus assez d'oxygène pour former uniquement de l'oxyde de cuivre en surface (Figure 43).

D'une part, la résine organique est éliminée ce qui rapproche les charges en surface et pousse la pâte au-dessus de la limite de percolation. De plus, la réduction de l'oxyde de cuivre présent sur les charges en surface par activation laser semble être vérifiée par analyse l'analyse EDS.

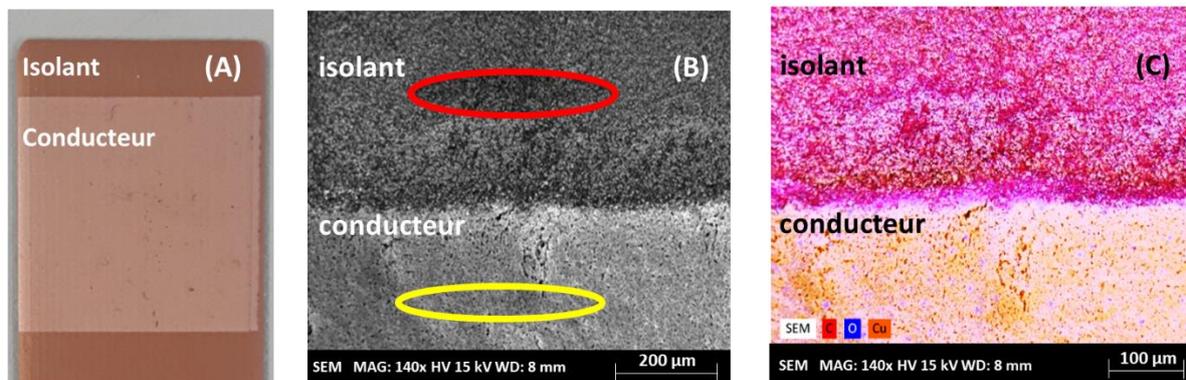


Figure 42 : (A) Vue optique de la surface activée, (B) image MEB de la zone frontière du passage du spot (Les zones entourées sont les zones analysée en EDS) et (C) cartographie EDS de cette zone frontière.

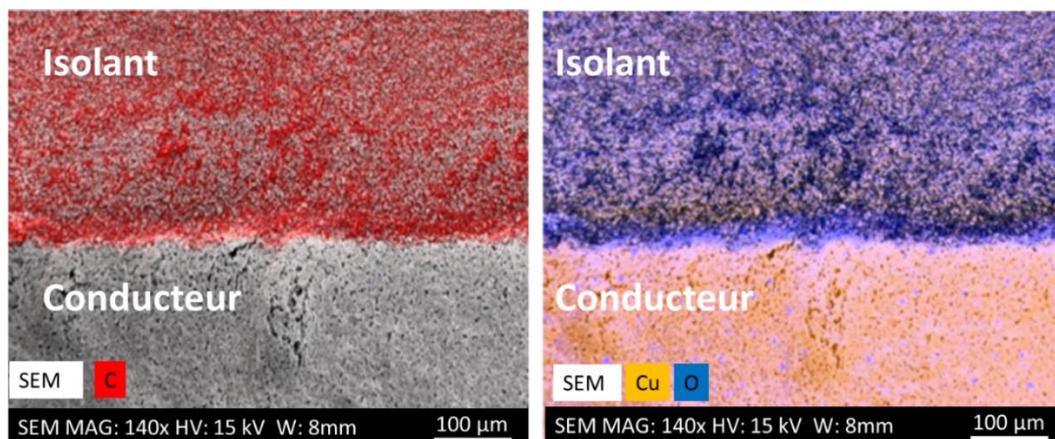


Figure 43 : Cartographie EDS de la présence du carbone qui illustre la présence de la matrice polymère dans la zone laissée brute, et cartographie EDS du cuivre et de l'oxygène qui illustrent les zones réduite et oxydée de cuivre.

EDS (B) Isolant			
Elément	Atom %	Mass %	
C	73	44	54% Organique
N	4	3	
O	8	7	
Cu	15	46	

Tableau 4 : Quantification EDS sur la zone isolante.

EDS (B) Conducteur			
Elément	Atom %	Mass %	
C	18	4	5%
O	3	1	Organique
Cu	79	95	

Tableau 5 : Quantification EDS sur la zone activée.

A rechercher

A partir de ces résultats d'analyse, se posent trois questions qu'il va falloir étudier:

1. Quelle est la profondeur de cette activation laser ?
2. Quels sont les stimuli de dégradation de la matrice polymère sous faisceau laser ?
3. Quel est le mécanisme de réduction de l'oxyde de cuivre ?

3.2.3 Profondeur d'activation

La profondeur d'activation au laser a été recherchée de manière expérimentale par des coupes transversales.

Observation optique

Un dépôt d'Eoprom® de 480 µm d'épaisseur obtenu par extrusion (PEM) est réalisé sur lame de verre, séché pendant 24 h pour faire évaporer des solvants légers, puis activé au laser avec une densité d'énergie de 900 J/cm² (Figure 44). Le dépôt n'étant pas réticulé, les coupes transversales n'ont pas fait l'objet d'un enrobage suivi d'un polissage progressif ; elles ont été obtenues par rayure face arrière et brisure de l'échantillon.

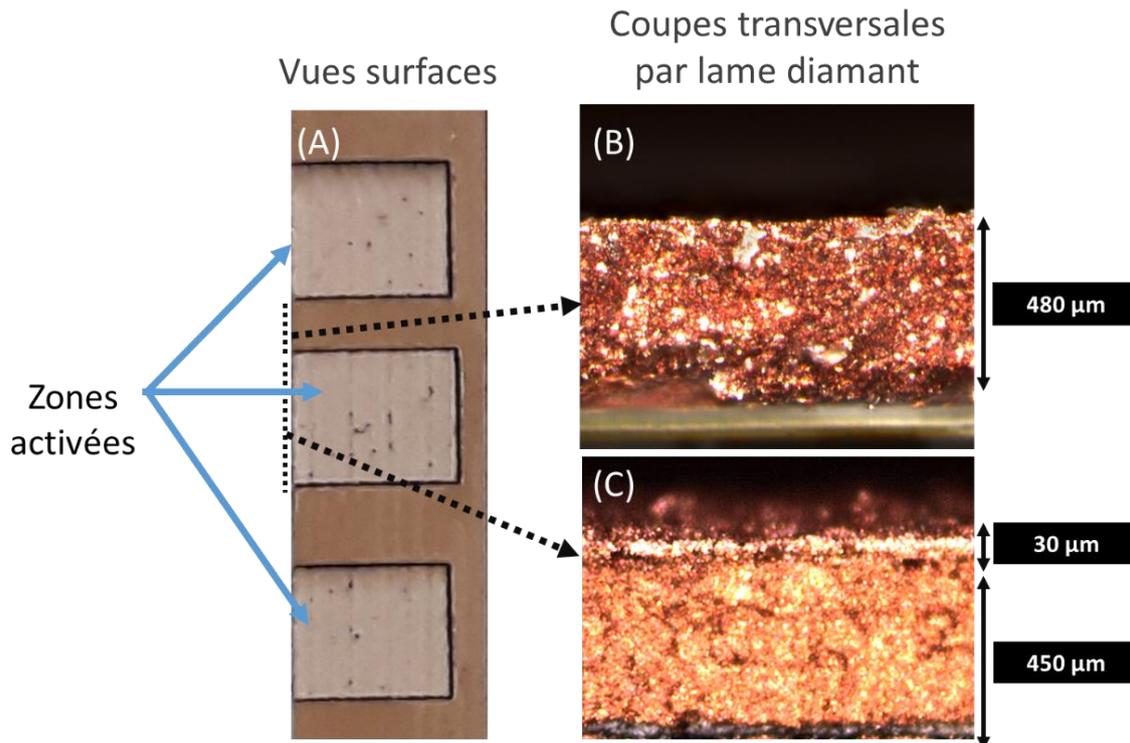


Figure 44 : (A) Vue de dessus des surfaces activées, (B) vue en coupe sans activation et (C) vue après activation laser (c). Sur la photo (c) l'épaisseur activée en surface de 30 μm d'épaisseur est brillante.

Les conditions d'éclairage du microscope optique nous permettent d'observer la surbrillance de la zone à priori activée et transformée en surface. La coupe sur microscope optique permet d'évaluer l'épaisseur de cette zone contrastée sur 30 μm à partir de la surface. Les cotes sont cohérentes par rapport à l'épaisseur totale.

Observation topologique en coupe transversale de la zone activée

Majoritairement isolante, l'observation au MEB de la coupe transversale a néanmoins nécessité un travail de préparation : enrobage, polissage et métallisation, pour faciliter l'écoulement des charges liées au faisceau d'électrons. L'opération de polissage s'est avérée délicate en raison des écarts de dureté entre le substrat en verre, la pâte Eoprom[®] non réticulée et la résine époxy d'enrobage.

Sur l'image MEB réalisée en mode SEM à 15 kV de tension d'accélération, on observe clairement deux zones distinctes au niveau de la partie supérieure de l'Eoprom[®] activé (Figure 45). D'une épaisseur confirmée de 30 μm , la couche fonctionnalisée paraît plus contrastée, typique d'un meilleur écoulement des charges au niveau des charges de cuivre réduites. Ces particules semblent mécaniquement libres; si conduction il y a, elle est assurée par contacts de proche en proche. Les particules de cuivre oxydées de la couche sous-jacente sont quant à elles moins bien résolues et enrobées dans un nuage électronique caractéristique de la matrice polymère à laquelle elles appartiennent.

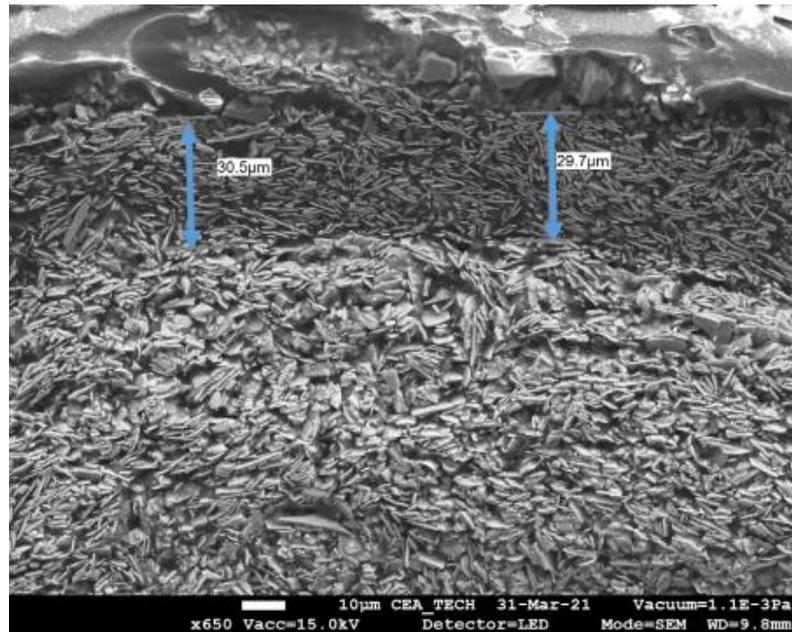


Figure 45 : Coupe transversale de la partie supérieure de l'Eoprom® activé à 900 J/cm² et enrobé. MEB en mode SEM à 15 keV.

L'absence de matrice organique en surface dans les zones activées semble confirmée par les cartographies EDS de la coupe transversale. (Figure 46). Les zones sous-jacentes et correspondant à la résine d'enrobage sont davantage marquées par la présence de carbone et d'oxygène, tandis que la zone activée est uniquement riche en cuivre sur 30 μm d'épaisseur.

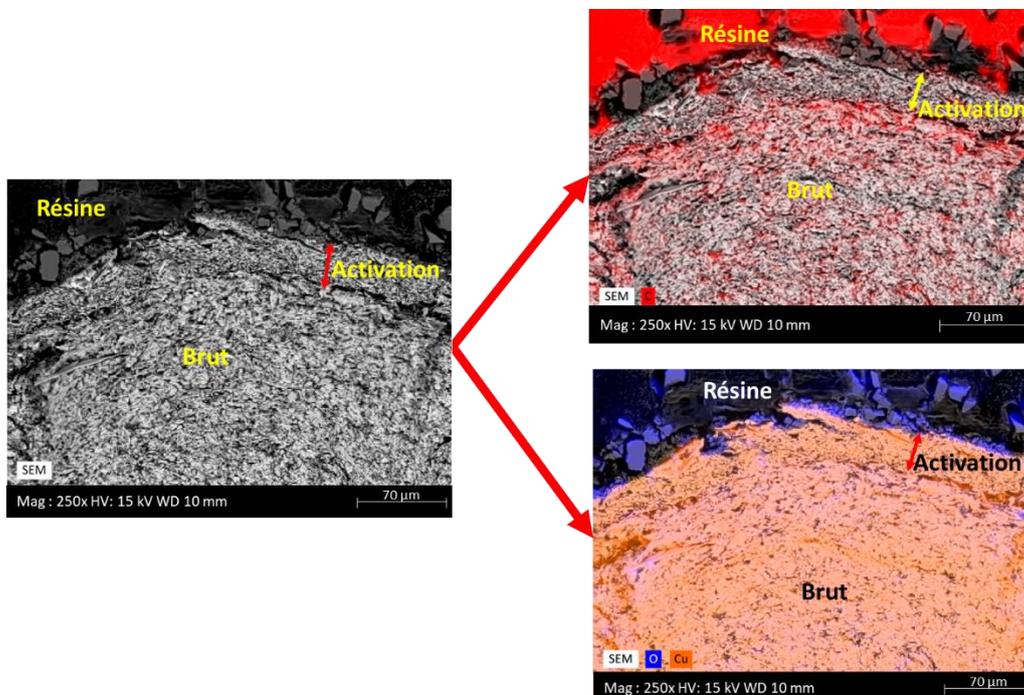


Figure 46 : Cartographies EDS effectuées sur coupe transversale de l'Eoprom® activé. La première cartographie montre la présence de carbone, la deuxième montre la présence de l'oxygène et du cuivre.

A plus faible grandissement, certaines régions de la couche activée présentent des cavités sombres (Figure 47). Afin de vérifier si ces cavités sont des défauts ponctuels de polissage (grains incrustés libérés) ou des zones induites par le procédé d'activation, l'échantillon a été observé sur une grande longueur en 3D par tomographie aux rayons X.

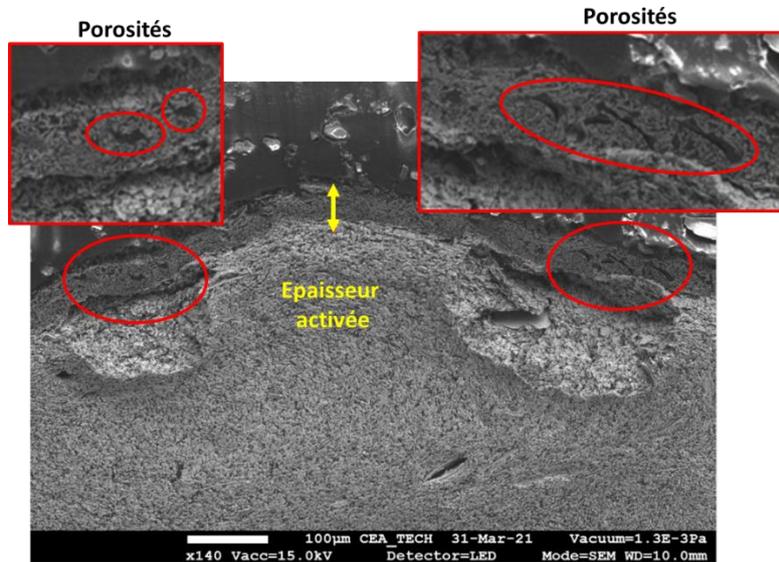


Figure 47 : Cavités observées dans certaines régions de la couche activée.

Observations tridimensionnelles par Tomographie aux RX

La tomographie aux rayons X est une méthode non destructive d'imagerie traversante en trois dimensions qui utilise la transmission des rayons X à travers un échantillon en rotation.

Prenons pour exemple un échantillon qui contient deux défauts dans son volume. Lorsque la matrice est bombardée par un flux de rayons X, la projection de cette matrice sur le détecteur (Scintillateur) formera une tache sombre qui correspond au défaut plus dense et une tache plus claire qui correspond au défaut moins dense (Figure 48)[28].

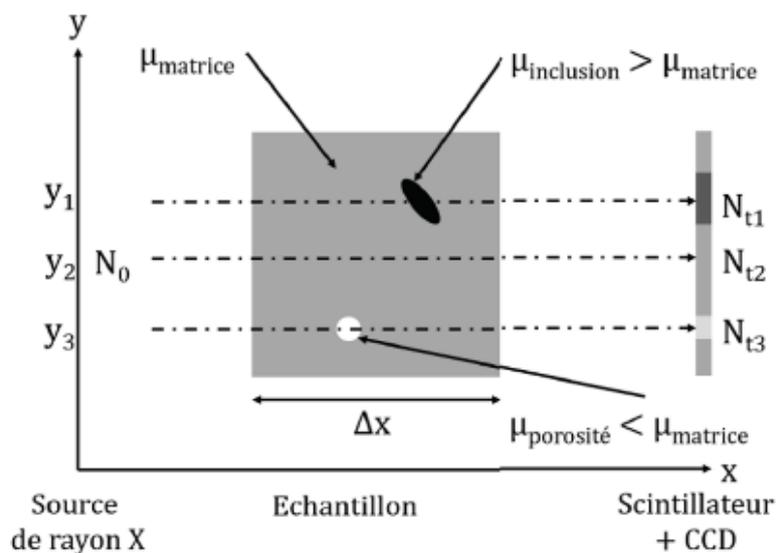


Figure 48 : Schéma de principe de l'imagerie par rayons X où les taches correspondent aux défauts présents dans la matrice.

Une fois l'échantillon mis en rotation, plusieurs projections peuvent être obtenues (Figure 49). En exploitant toutes ces projections, il sera possible de reconstruire l'objet en trois dimensions (transformation de Radon) avec ses porosités, défauts ou toute information accessible au travers des coupes numériques sans détruire l'échantillon.

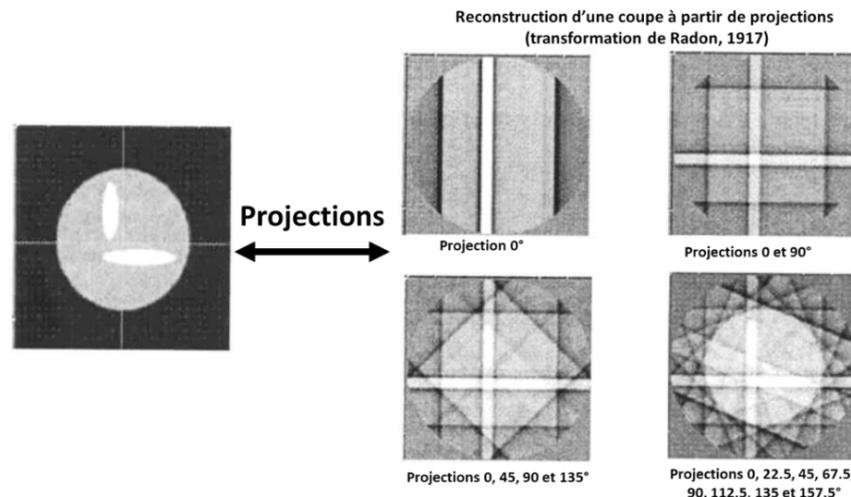


Figure 49 : Reconstruction d'un objet en trois dimensions par assemblage des projections.

D'un point de vue pratique, la procédure de tomographie est la suivante : l'échantillon est disposé à une distance L_1 par rapport à une source conique de rayons X et il est mis en rotation. Les rayons traversent l'échantillon et se projettent sur le scintillateur numérique. Le logiciel de reconstruction se charge de regrouper toutes les radios et donner la construction 3D de l'objet. Il est à noter que le contraste est inversé sur les radiographies. Ceci veut dire que les éléments denses apparaissent plus clairs que les éléments légers.

Le paramètre le plus important est la résolution qui dépend des distances source-échantillon (L_1) et source-scintillateur (L_2) [28].

$$\delta (\text{résolution}) = \frac{L_2}{L_1}$$

Ceci implique que la résolution sera plus grande lorsque l'échantillon est au plus proche de la source conique. De plus, comme l'échantillon est en rotation, idéalement son facteur de forme (largeur/longueur) devrait être proche de 1 afin d'être capable de l'approcher au maximum de la source conique. L'échantillon idéal pour la tomographie est donc un cylindre.

Dans notre cas, un fin cordon d'Eoprom® ($20 \times 1 \times 0,3$) mm³ a été déposé par extrusion (PEM) sur une fine lame d'Aluminium ($30 \times 1 \times 0,5$) mm³. A ces dimensions, la proximité de la source permet d'accéder à une résolution de 1 µm. Le cordon non réticulé a profité de 24h d'évaporation de solvants et fut activé sur toute sa largeur et une demi-longueur (soit 10×1 mm²), avec une densité d'énergie de 900J/cm², afin d'étudier la différence entre les zones activées et à l'état brut (Figure 51).

La qualité de l'image dépend également de nombre de projections, de la taille des pixels du scintillateur numérique, et le temps d'exposition, qui améliorent chacun le rapport signal sur bruit.

Les paramètres de la tomographie sont les suivants :

- Résolution de 1 μm
- Nombres de pixels : 2000x2000
- Energie du faisceau : 50 keV
- 10 images par projection
- 3 secondes par image
- Temps total d'acquisition avec ces paramètres : 12h

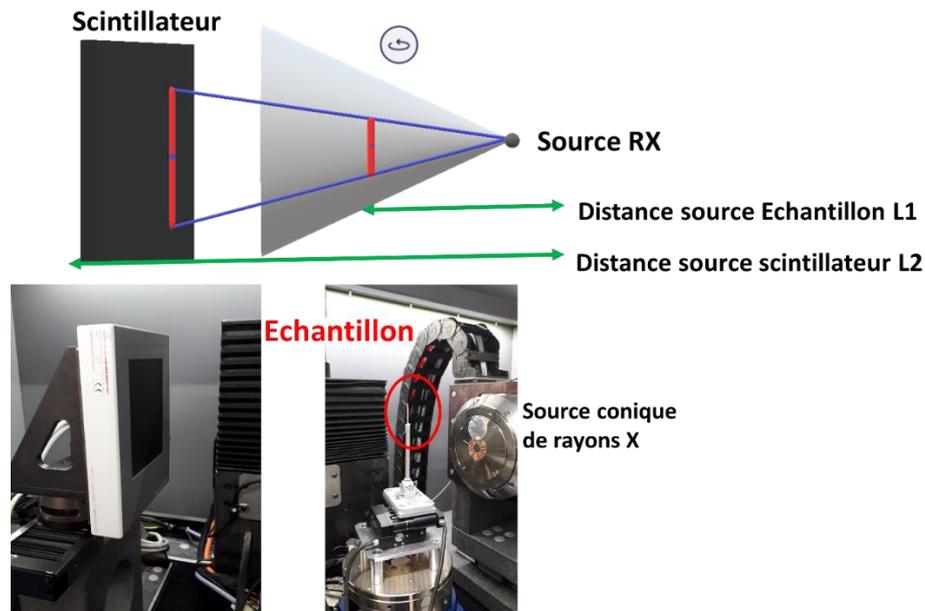


Figure 50 : Schéma de principe et vues de l'appareil de micro tomographie. (MicroXCT-400-LEM3 Metz).

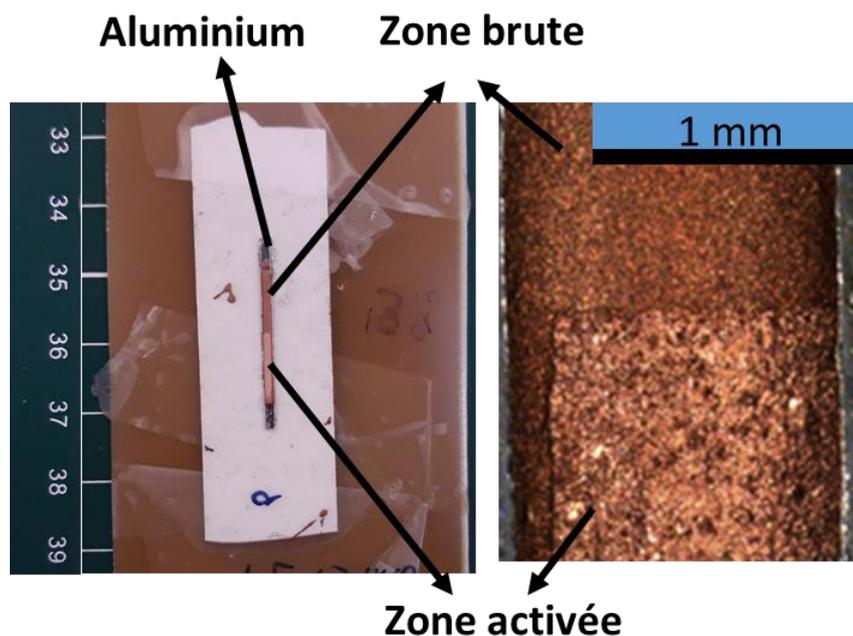


Figure 51 : Echantillon étudié en tomographie (uniquement barreau d'aluminium) et un zoom sur la frontière zone activée/zone brute analysée sur 2 mm.

La reconstruction 3D du cordon analysé montre que la surface activée est assez rugueuse avec des cavités débouchantes (Figure 52).

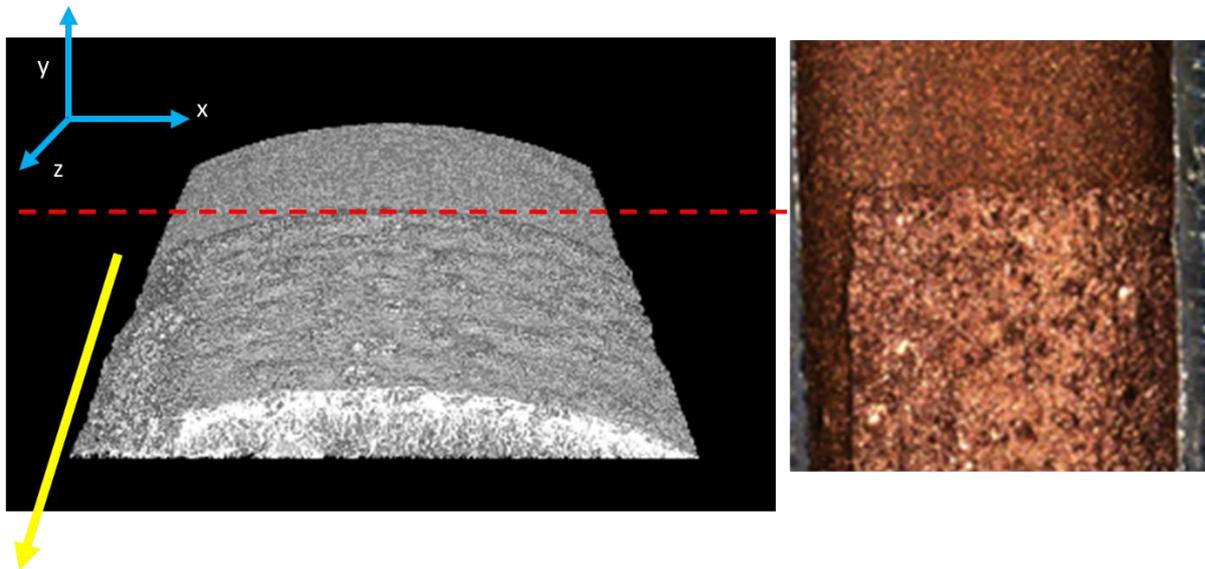


Figure 52 : Reconstruction 3D du cordon effectué par le logiciel Fitji.

Selon une coupe parallèle au plan XY, les cavités sont bien retrouvées comme sur les observations MEB sur la profondeur d'activation (Figure 53).

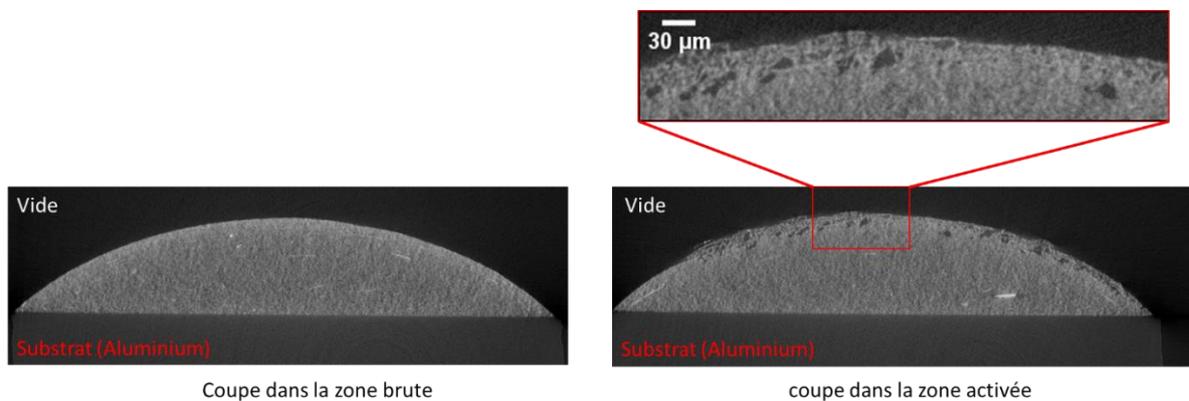


Figure 53 : Coupes radios transversales dans la zone brute (gauche) et dans la zone activée en surface (droite).

La coupe selon le plan YZ est également intéressante car elle illustre une structure enflée et crevassée sur toute la longueur de l'activation (Figure 54). Ces cavités sont donc le résultat de l'interaction du laser avec de la pâte Eoprom®. La zone est affectée thermiquement avec une évaporation rapide des solvants ou des produits de dégradation de la matrice polymère avec potentiellement des dilatations différentielles et un souffle du faisceau, des scories, etc. Il faut rappeler que les charges métalliques sont libres en surface après activation du fait de la dégradation de la matrice polymère, ce qui peut donner lieu à des mouvements de matière sous l'effet du faisceau.

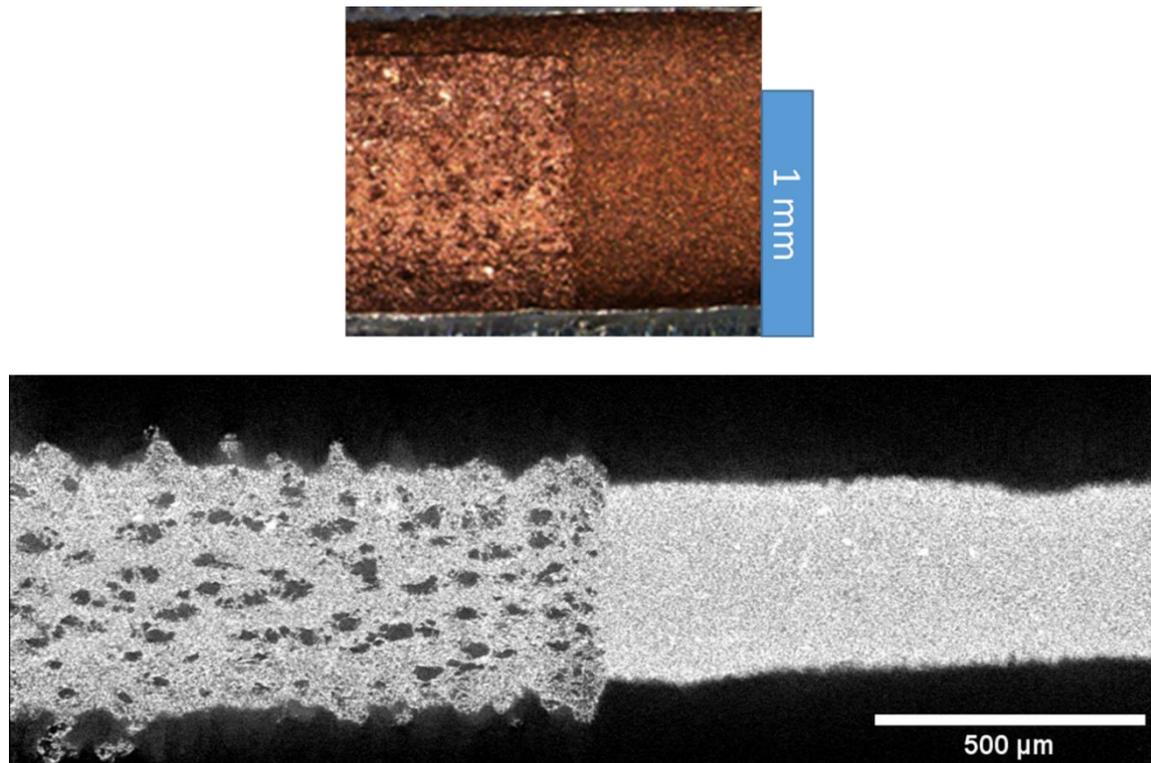


Figure 54 : Coupe selon le plan YZ du cordon activé sur une demi-longueur.

Conclusion

L'épaisseur activée a été caractérisée par plusieurs moyens d'observation. Les coupes métallographiques observées par microscope optique et par MEB ont montré une différence de contraste sur une épaisseur de 30 µm entre la zone activée et la zone brute. Les observations ont montré tout de même des cavités dans la zone activée ce qui suggère la présence d'un effet thermique suite à l'interaction laser-matière.

3.2.4 Dégradation de la matrice polymère sous faisceau laser

L'analyse EDS a indiqué une présence résiduelle de faible quantité de matière organique au niveau de la surface activée. La spectrographie FTIR peut aider à identifier les molécules qui restent suite à l'activation. Le spectre FTIR de la zone en question est fourni Figure 55. Beaucoup de pics ont disparu. Dans un premier temps, les liaisons O-(CH₂)_n et C-N qui ont été identifiées en tant que liens entre les radicaux et la fonction uréthane sont rompues suite à l'activation laser. Ce qui indique que le polymère est éliminé sous l'effet du laser, et les liaisons qui restent ne sont plus que les chaînes du polymère. Les liaisons qui subsistent sont C=O et CH₂. Le Tableau 6 récapitule les liaisons qui restent et disparaissent suite à l'activation laser.

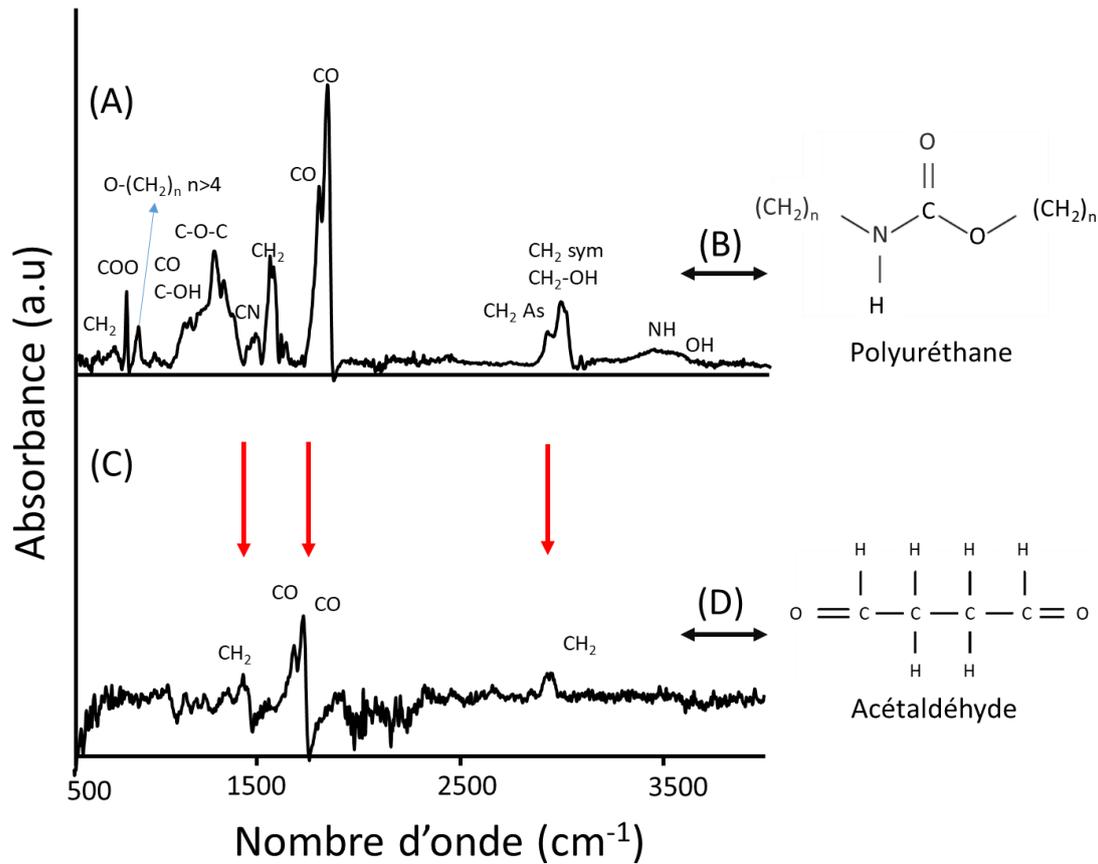


Figure 55 : (A) Spectres FTIR avant et (C) après activation laser ainsi que l'identification des pics présents (B) (D).

Radical	Bound	Peak [cm^{-1}]	State after activation
Uréthane	O-C=O	650 et 1200	Disparaît
	C=O	1660 et 1880	Reste
	C-N	1350	Disparaît
	N-H	3000-3700	Disparaît
Radical Chaines aliphatiques (C-H ₂) _n	CH ₂	600	Disparaît
	(C-H ₂) _n	1400-1500	Reste
	C-H ₂ Asymétrique	2800	Reste
	C-H ₂ Symétrique	2900	Reste
Liaison entre l'uréthane et le radical (R)	C-N	1350	Disparaît
	O-(CH ₂) _n n>4	750	Disparaît
	C-O-C	1250	Disparaît
Ethylène glycol	O-H	1000-1100	Disparaît
	CH ₂ -OH	3650 2900	Disparaît

Tableau 6 : Pics qui disparaissent ou subsistent suite à l'activation laser. [14]

Une des molécules qui peut être constituée des liaisons restantes est l'acétaldéhyde (Figure 55 (D)), ce qui nous renvoie à la référence bibliographique de B.Kang et al. [4] qui décrit la réduction de l'oxyde de cuivre par l'acétaldéhyde sous effet thermique du laser. La dernière question qui se pose est l'état final des particules de cuivre.

3.2.5 Caractérisation des oxydes après activation laser

L'analyse EDS est confirmée par spectrométrie par Raman. Le spectre après activation montre que les intensités de tous les pics caractéristiques de l'oxyde de cuivre sont atténuées dans cette zone (Figure 56).

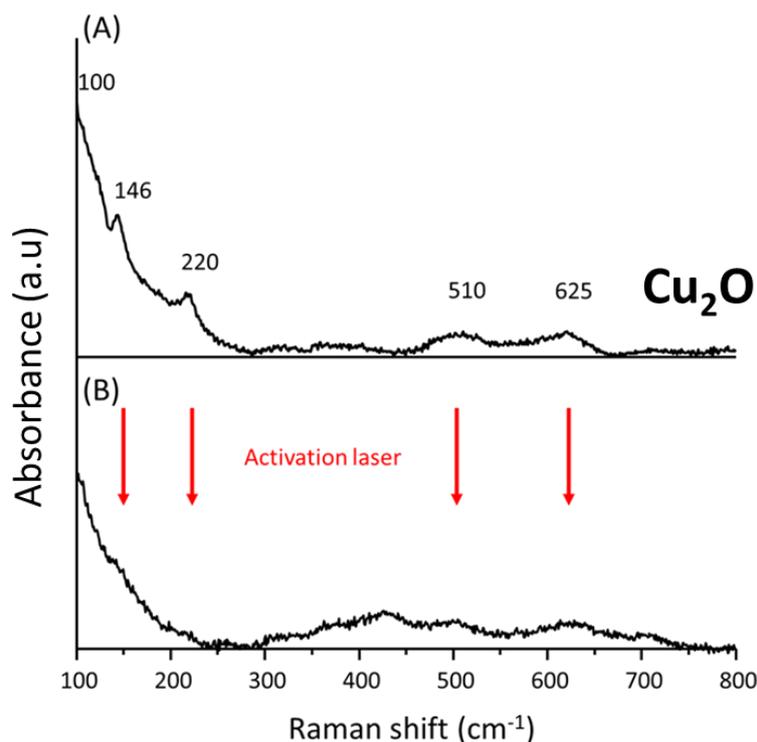


Figure 56 : Comparaison des spectres Raman avant et après activation.

Le spectre DRX après activation montre des résultats intéressants. Suite à l'activation laser, les pics de l'oxyde de cuivre ne diminuent pas en intensité (Figure 57). En revanche les pics de cuivre augmentent en intensité d'environ 30 % (Figure 58). Ceci peut s'expliquer par le fait que la densité de la couche activée en surface est plus faible que la pâte brute (cavités et absence de polymère comme vu en tomographie). Les particules réduites à cet endroit augmentent l'intensité des pics de cuivre (Figure 57). Le volume de matière équivalent et interagissant dans la zone sous-jacente étant toujours aussi riche en particules oxydées, les pics correspondants demeurent inchangés.

Suite aux spectres Raman et diffractogrammes, la présence d'oxyde de cuivre semble diminuer fortement sous l'effet de l'activation laser. En parallèle, le cuivre pur semble d'avantage présent en surface. Cela va dans le sens des travaux de Kang & al. [4] et Rager & al. [26] qui démontrent la réduction d'oxyde de cuivre sous effet photonique (laser et lumière pulsée) à condition que la température atteinte soit supérieure à 200-300 °C.

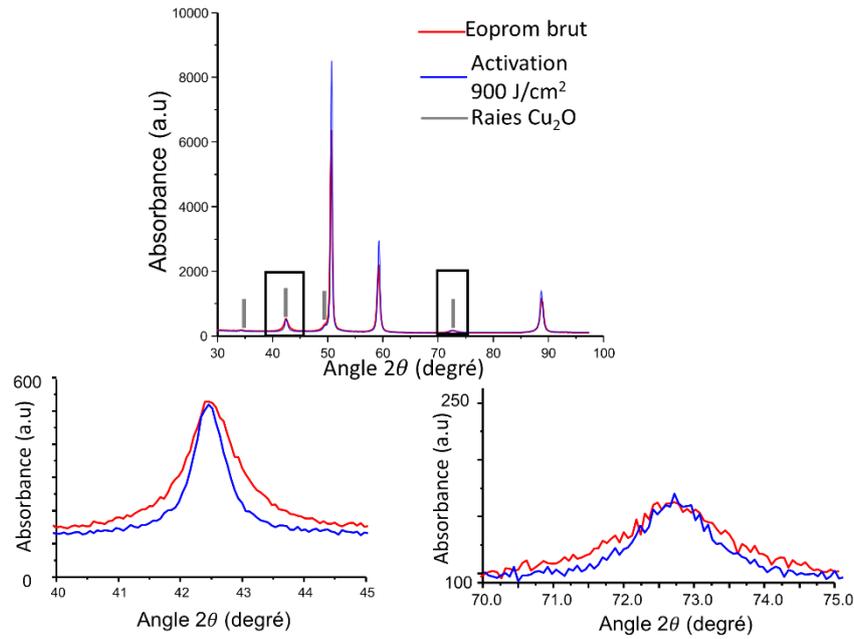


Figure 57 : Comparaison pic à pic de Cu_2O avant et après activation laser.

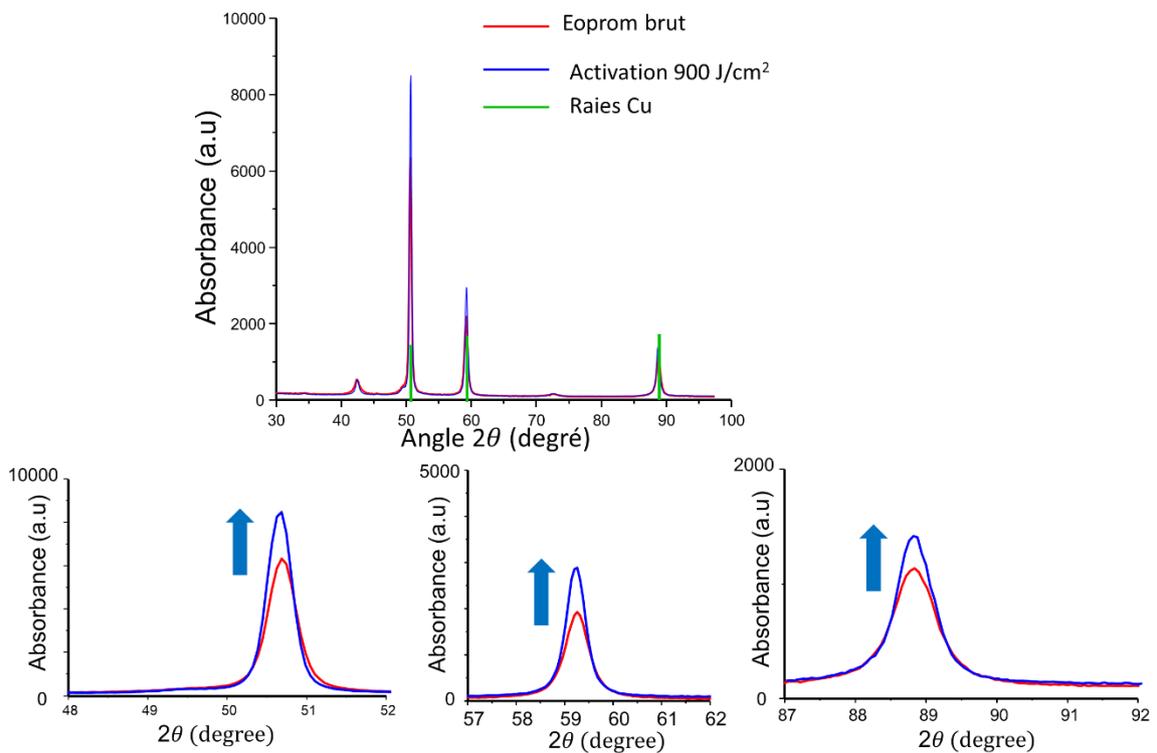


Figure 58 : Comparaison pic à pic du Cu avant et après activation laser (valeurs d'absorbance conservées pour référence).

3.2.6 Estimation de la température du matériau sous faisceau laser

Les références bibliographiques qui décrivent la réduction de l'oxyde de cuivre comme une réaction thermiquement activée sous faisceau laser impose d'évaluer la température au point d'interaction rayonnement-matière. De plus, l'effet thermique du laser peut également être la cause de l'élimination de la matrice polymère, comme le suggère les observations précédentes.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure 59) est une technique de caractérisation destructive qui permet de tracer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Pour ce faire, une petite quantité d'Eoprom® (quelques grammes) est placée dans une coupelle qui monte en température avec une pente déterminée.



Figure 59 : Appareil TGA (Netzsch STA 409 PC)-IUT Moselle Est Université de Lorraine.

L'ATG a été combinée avec l'EDS afin d'estimer la température sous faisceau. Plus précisément, les résultats d'EDS ont donné une estimation de la masse organique qui est restée après activation laser. Ainsi l'ATG donnera la température correspondant à l'obtention de cette masse résiduelle.

La seule inconnue reste la proportion de masse métallique qu'il contient. Celle-ci peut être déduite une fois la température maximale est atteinte car toute la matière organique sera alors vaporisée. A 900°C, il ne reste plus que 60% de la masse initiale d'après la trace fournie (Figure 60). Il suffit donc de remonter à 65% de masse afin de prendre en compte les 5% de la masse organique résiduelle mesurée en EDS. Cela nous mène d'après l'ATG à un point correspondant à une température de 400°C. Cette température est bien supérieure à la température rapportée dans la littérature sous laquelle l'acétaldéhyde apparait suite à la déshydratation de l'éthylène glycol.

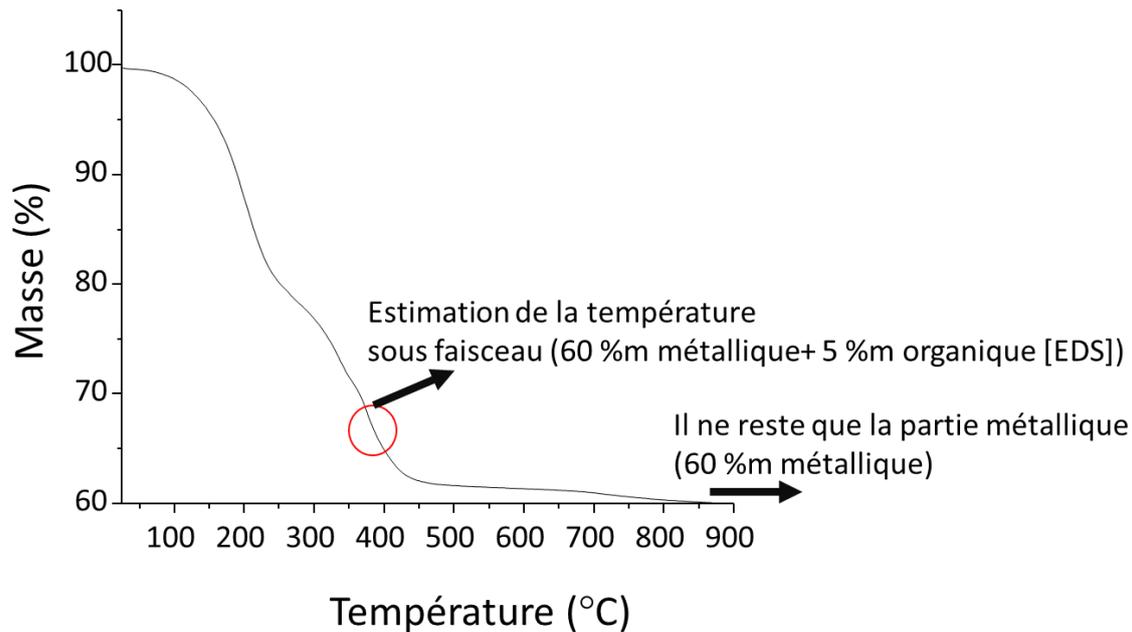


Figure 60 : Décroissance de la masse d'Eoprom® en fonction de la température détectée par ATG.

3.2.7 Scénario sous faisceau pendant l'activation laser

Les différentes observations et caractérisations spectroscopiques de la surface de l'Eoprom®, avant et après activation laser, ainsi que les ressources bibliographiques, apportent un faisceau d'indications convergentes qui permettent de proposer un scénario sous faisceau pendant l'interaction rayonnement-matière [4].

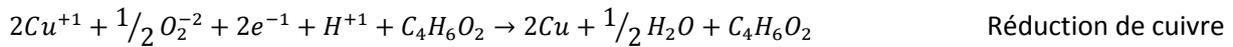
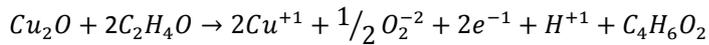
Le faisceau laser est source d'énergie pouvant à la fois générer un effet photonique et / ou un effet thermique au point d'interaction avec la matière.

Effet photonique

La longueur d'onde du laser utilisé est $\lambda=1064$ nm, ce qui correspond à une énergie potentielle de 1,16 eV d'après la relation : $E = \frac{hc}{\lambda e}$. Cette énergie n'est donc pas suffisante pour être absorbée par l'oxyde caractérisé comme étant Cu_2O d'après sa bande interdite donnée entre 2,2 et 2,5 eV dans la littérature [25] et plus précisément 2,4 eV dans notre cas.

Effet thermique

La littérature a montré qu'il était possible avec une lumière intense issue d'une lampe Xénon [26], ou sous l'effet thermique d'un faisceau laser [4], de réduire une encre composée de particules d'oxyde de cuivre dans de l'éthylène glycol. L'encre est portée à une température supérieure à 300 °C. A cette température, l'éthylène glycol est déshydraté et devient de l'acétaldéhyde qui à son tour réduit chimiquement l'oxyde de cuivre [26], [29]. Dans le cas de l'activation laser de l'Eoprom®, la température sous faisceau est supérieure à 300°C d'après les analyses ATG et EDS. A cette température, l'éthylène glycol potentiellement présent dans la pâte d'après les résultats de spectrographie FTIR, pourrait se déshydrater pour former de l'acétaldéhyde, également présent d'après l'analyse FTIR dans la zone après activation. Ce dernier serait responsable de la réduction de Cu_2O en Cu (Figure 61), selon les réactions suivantes référencées dans la littérature [4] :



La réduction de l'oxyde de cuivre par l'acétaldéhyde produit pour donner du cuivre métallique, acétaldéhyde et de l'eau.

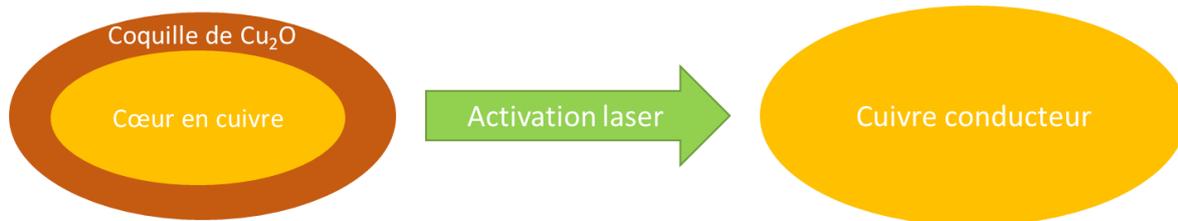


Figure 61 : Interprétation de l'effet laser sur les charges métalliques

4 Caractérisation électrique de la zone activée au laser

4.1 Caractérisation de la résistance de la surface activée

Dans le cas d'une couche à conductivité anisotrope, fonctionnalisée en surface sur une profondeur grandement plus faible que l'épaisseur totale de la couche, il est nécessaire de se rapprocher des méthodes utilisées pour caractériser les performances électriques des couches minces en microélectronique. D'après la littérature [30], dans le cas général on utilise une méthode dite « quatre pointes » qui exprime la résistivité d'une couche conductrice de la manière suivante :

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3}} \quad (3)$$

Avec V en Volt, I en ampère, s les distances entre les points.

Un premier cas particulier d'application de cette loi est une distance entre pointes égale ($s_1=s_2=s_3$), ce qui simplifie l'équation (3)

Dans le cas spécifique où l'épaisseur de la couche conductrice est inférieure à 0.4 fois la distance entre pointes (s), et que la mesure se fait sur une surface de dimensions (7s)×(10s) (Figure 62), l'équation est simplifiée à l'extrême et devient [31] :

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\ln(2)} * e = 4.53 * \frac{V}{I} * e$$

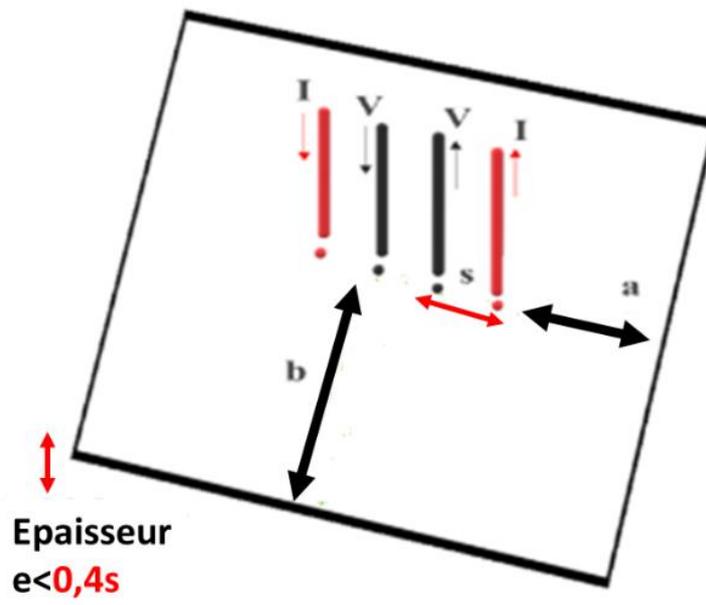


Figure 62 : Positionnement des pointes pour la mesure « quatre pointes » sur une couche mince conductrice de dimensions particulières avec $a=2s$ et $b=5s$

$$\rho = 4,53 * \frac{V}{I} * e \leftrightarrow \frac{\rho}{e} = 4,53 \frac{V}{I} = R_{\blacksquare} \quad (5)$$

Lorsque la mesure est faite par un ohm-mètre, $\frac{V}{I}$ représente la résistance mesurée.

$$R_{\blacksquare} = 4,53 \times R_{mesurée}$$

La quantité $\frac{\rho}{e} = R_{\blacksquare}$ est appelée résistance carrée. Cette résistance normalise la résistivité par une résistance carrée, soit la résistance d'une surface considérée infinie par rapport à son épaisseur.

4.2 Performance électrique de la surface fonctionnelle de l'Eoprom®

La caractérisation de la performance électrique de l'Eoprom® fonctionnalisé en surface a été faite par la technique de mesure 4 pointes présentée précédemment. Des surfaces des $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ (s choisie de 2 mm) (Figure 63) ont été fonctionnalisées au laser sur tout le domaine d'activation possible entre 700 et 900 J/cm^2 , d'après les premiers essais de faisabilité présentés en début de chapitre.



Figure 63 : Illustration de la mesure 4 points (micro ohm mètre Coprico® 4001 et 4 pointes) la résistance carrée est égale à $4,53 \times R_{\text{microohm mètre}}$.

Le pas de test est de 50 J/cm^2 , car l'augmentation de puissance n'est possible que par incréments de $0,2 \text{ W}$ sur le laser du laboratoire. Les résultats montrent que la résistance carrée décroît avec l'augmentation de l'énergie d'activation, ce qui veut dire que la performance électrique est modulable avec ce procédé (Figure 64).

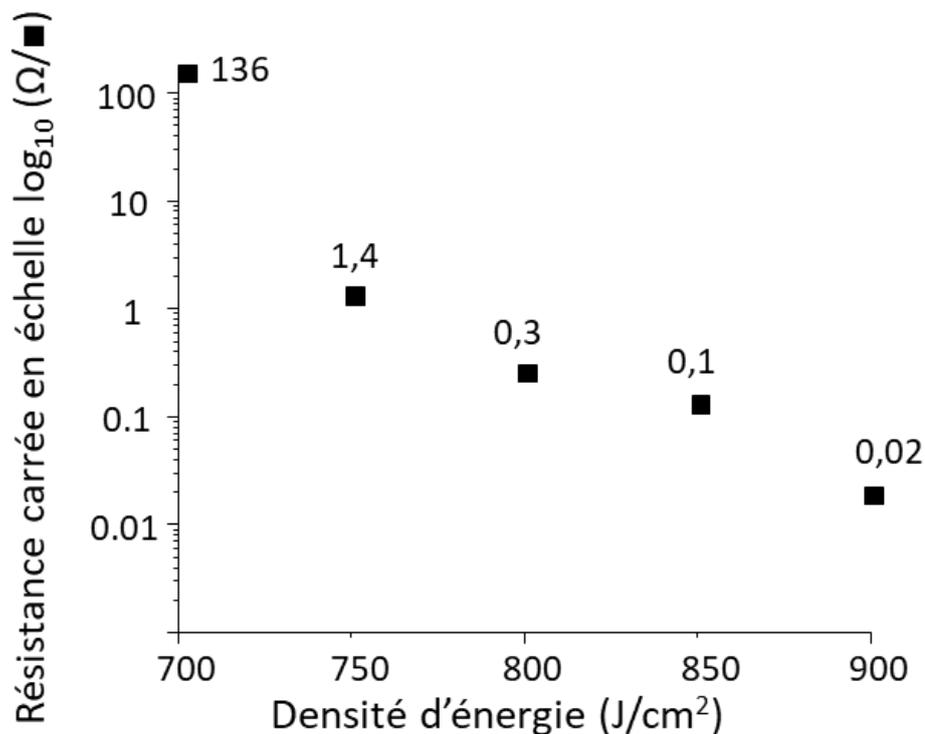


Figure 64 : Evolution de la résistance carrée en fonction de la densité d'énergie d'activation laser.

Afin de positionner la performance électrique obtenue sur l'Eoprom[®] parmi les autres matériaux conducteurs utilisés en électronique imprimée, la valeur minimale de résistance carrée a été considérée, soit $R_{\square}=0.02 \Omega/\square$. En prenant en compte l'équation (5) qui relie la résistance carrée à la résistivité et l'épaisseur de couche activée, la résistivité de l'Eoprom[®] est la suivante :

$$\rho = R_{\square} \times e = 0.02 \times 30 \cdot 10^{-6} = 6 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm} \pm 2 \cdot 10^{-7} = 60 \pm 20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$$

La performance électrique de l'Eoprom[®] activé en surface par faisceau laser correspond à 2,5% du cuivre laminé dit « bulk », et il se situe parmi les meilleures performances des pâtes et encres conductrices identifiées dans le commerce (Figure 65).

Matériau	Résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Famille	Fournisseur D'adhésif	Résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Fournisseur D'encre/pâte	Résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Etude	Résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		
Argent (Ag)	1,47	Conducteur	Fournisseur D'adhésif	Résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Genesink Smart screenF	2,5	Etude	Résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		
Cuivre (Cu)	1,67				Namic H 9890-6A	8			Dycotec DM SIP 3101S	12
Cuivre électrolytique	1,70				Aremco 597-A	20			Novacentrix Metalon [®] JS-A101A	80
Or (Au)	2,33				Polytech PU 1000	100				
Aluminium (Al)	2,63				Heraeus PC 3001	300				
Laiton (70% cuivre 30 %Zn)	6,25				Creative materials 125-46	10000				
Fer (Fe)	10									
Platine (Pt)	10,6									
Acier	17									
Acier inoxydable	50									
Nickel	70									
Graphite (C)	300-5000									
Silicium (Si)	4,00.E4				Semi-conducteur					
Germanium (Ge)	0,1-60.E8									
Quartz	7,50.E25	Isolant								

Figure 65 : Positionnement de la conductivité de l'Eoprom[®] dans l'état de l'art des pâtes commerciales à base de cuivre.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé la genèse de cette étude, partie d'une publication de référence qui avait identifié la possibilité de réduire un oxyde de cuivre par activation laser [4]. Une pâte commerciale Eoprom[®] LT1000, produite et distribuée par MCVE Technologie, a servi de véhicule de test. Une analyse de référence a permis d'identifier les éléments présents dans la pâte : matrice organique polyuréthane et charges de cuivre oxydées Cu_2O , grâce à différentes méthodes spectroscopiques (FTIR, EDS, Raman, Absorbance). Tous les ingrédients de base étaient réunis, y compris les molécules nécessaires à la réduction du cuivre par éthylène glycol. L'absorbance nous a permis de sélectionner un laser de marquage disponible au laboratoire et travaillant à $1 \mu\text{m}$ de longueur d'onde. Une fois la démonstration de faisabilité de fonctionnalisation électrique faite, entre 700 et 900 J/cm^2 , une analyse de la microstructure et de la composition de la zone activée a permis d'émettre une proposition de scénario sous faisceau, qui a profité de signaux convergents vers la source bibliographique initiale.

La performance électrique obtenue en surface d'Eoprom[®] après activation laser le qualifie en ACA et le situe entre les pâtes et encres à conductivité isotrope/anisotrope et le cuivre laminé. Nous disposons dorénavant d'une solution unique, bas coût à base de polyuréthane chargé en particules de cuivre, aux propriétés électriques anisotropes en épaisseur, et fonctionnalisable par inscription laser directe (sans masque et sans chimie). Au-delà des encres et pâtes à conductivité isotrope réservées à la fonctionnalisation de substrats isolants, cette solution ouvre la porte également à la fonctionnalisation de substrats conducteurs (pièces métalliques).

Le chapitre suivant sera consacré à la robustesse et la fiabilité du procédé pour identifier le niveau de maturité de la technologie.

6 Références

- [1] K.-S. Kim, J.-W. Kim, et S.-B. Jung,
« **Electrical Industry** », *Handbook of Adhesion Technology*, L. F. M. da Silva, A. Öchsner, et R. D. Adams, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 1449-1482. doi: 10.1007/978-3-319-55411-2_50.
- [2] J. W. Gooch, Éd.,
« **Electroless plating** », *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, New York, NY: Springer New York, 2007, p. 348-349. doi: 10.1007/978-0-387-30160-0_4227.
- [3] C.-D. Gu et T.-Y. Zhang,
« **Electroplating** », *Encyclopedia of Tribology*, Q. J. Wang et Y.-W. Chung, Éd. Boston, MA: Springer US, 2013, p. 946-951. doi: 10.1007/978-0-387-92897-5_702.
- [4] B. Kang, S. Han, J. Kim, S. Ko, et M. Yang,
« **One-Step Fabrication of Copper Electrode by Laser-Induced Direct Local Reduction and Agglomeration of Copper Oxide Nanoparticle** », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 48, p. 23664-23670, déc. 2011, doi: 10.1021/jp205281a.
- [5] P. J. Smith, D.-Y. Shin, J. E. Stringer, B. Derby, et N. Reis,
« **Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns** », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 13, p. 4153-4158, juill. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6653-1.
- [6] B. R. Munson, T. H. Okiishi, et W. W. Huebsch,
Fundamentals of fluid mechanics, 6th ed. Chapter 8 P.391-392 Hoboken, NJ: J. Wiley & Sons, 2009.
- [7] T. Mang, Éd.,
« **Wetting** », *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, p. 2363-2363. doi: 10.1007/978-3-642-22647-2_200529.
- [8] G. Bracco et B. Holst, Éd.,
Surface Science Techniques, vol. 51.P. 19. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-34243-1.
- [9] « **The Nobel Prize in Physics 1986. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach AB 2021. Fri. 29 Oct 2021** »
- [10] P. W. Hawkes et J. C. H. Spence, Éd.,
Springer Handbook of Microscopy. *Chpater 1, P. 10 Cham: Springer International Publishing*, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-00069-1.
- [11] Y. Kebukawa,
« **Infrared Spectroscopy** », *Encyclopedia of Astrobiology*, M. Gargaud, R. Amils, J. C. Quintanilla, H. J. (Jim)

- Cleaves, W. M. Irvine, D. L. Pinti, et M. Viso, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, p. 813-814. doi: 10.1007/978-3-642-11274-4_789.
- [12] « **Modules d'échantillonnage QuickSnap pour ALPHA II** » 28 novembre 2021. <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html>
- [13] M. Sardela, Éd.,
Practical Materials Characterization.
Chapter 1 New York, NY: Springer New York, 2014. doi: 10.1007/978-1-4614-9281-8.
- [14] G. Socrates et G. Socrates,
Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts,
3rd ed. Chichester ; New York: Wiley, 2001.
- [15] J.-C. BERTHIER,
« **Polyuréthane PUR** »,
Technique de l'ingénieur, 10 janvier 2010.
- [16] L. Kaltenecker,
« **Raman Scattering** »,
Encyclopedia of Astrobiology, M. Gargaud, R. Amils, J. C. Quintanilla, H. J. (Jim) Cleaves, W. M. Irvine, D. L. Pinti, et M. Viso, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, p. 1431-1431. doi: 10.1007/978-3-642-11274-4_1346.
- [17] D. J. Gardiner et H. J. Bowley, Éd.,
Practical Raman spectroscopy.
Chapter 1, P:4 Berlin: Springer, 1989.
- [18] V. S. Levitskii *et al.*,
« **Raman spectroscopy of copper oxide films deposited by reactive magnetron sputtering** »,
Tech. Phys. Lett., vol. 41, n° 11, p. 1094-1096, nov. 2015, doi: 10.1134/S106378501511022X.
- [19] Y. Y. Peter et Y. R. Shen,
« **Resonance Raman studies in Cu₂O: The phonon-assisted 1 s yellow excitonic absorption edge** »,
Phys. Rev. B, vol. 12, n° 4, p. 1377, 1975.
- [20] B. L. Henke, E. M. Gullikson, et J. C. Davis,
« **X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E = 50-30,000 eV, Z = 1-92** »,
At. Data Nucl. Data Tables, vol. 54, n° 2, p. 181-342, juill. 1993, doi: 10.1006/adnd.1993.1013.
- [21] « **X-Ray Interactions With Matter** », https://henke.lbl.gov/optical_constants/.
- [22] M. H. Penner,
« **Ultraviolet, Visible, and Fluorescence Spectroscopy** »,
Food Analysis, S. S. Nielsen, Éd. Boston, MA: Springer US, 2010, p. 387-405. doi: 10.1007/978-1-4419-1478-1_22.
- [23] X. An, K. Li, et J. Tang,
« **Cu₂O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO₂** »,
ChemSusChem, vol. 7, n° 4, p. 1086-1093, avr. 2014, doi: 10.1002/cssc.201301194.
- [24] A. Fernández-García, F. Sutter, L. Martínez-Arcos, C. Sansom, F. Wolfertstetter, et C. Delord,
« **Equipment and methods for measuring reflectance of concentrating solar reflector materials** »,

- Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 167, p. 28-52, août 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.03.036.
- [25] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, et P. Diao,
« **Cu₂O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction** », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, déc. 2016, doi: 10.1038/srep35158.
- [26] M. S. Rager, T. Aytug, G. M. Veith, et P. Joshi,
« **Low-Thermal-Budget Photonic Processing of Highly Conductive Cu Interconnects Based on CuO Nanoinks: Potential for Flexible Printed Electronics** », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 3, p. 2441-2448, janv. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b12156.
- [27] Y.-F. Tzeng,
« **Process characterisation of pulsed Nd: YAG laser seam welding** », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 16, n° 1, p. 10–18, 2000.
- [28] A. Kak et M. Slaney,
Principal of computerized tomographic imaging.
- [29] Y. Gao *et al.*,
« **Novel copper particle paste with self-reduction and self-protection characteristics for die attachment of power semiconductor under a nitrogen atmosphere** », *Mater. Des.*, vol. 160, p. 1265-1272, déc. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.11.003.
- [30] L. B. Valdes,
« **Resistivity measurements on germanium for transistors** », *Proc. IRE*, vol. 42, n° 2, p. 420–427, 1954.
- [31] F.. Smith,
Measurement of sheet resistivities with the four-point probe, *Bell Syst. Tech. J.* 37 (1958) 711–718. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x>.

Réalisation de fonctions électriques sur substrat conducteur

Résumé

D'après les caractérisations présentées dans le chapitre précédent, il a été démontré que l'interaction rayonnement-matière fonctionnalisait une couche isolante uniquement en surface. L'impression de fonctions électroniques est donc désormais possible également sur substrats métalliques, conducteurs, grâce au caractère anisotropique de cette couche conductrice. Ce chapitre est consacré à la robustesse du procédé en développant l'encapsulation protégeant les fonctions obtenues, ainsi que la fiabilité de ces dernières.

Table des matières

Réalisation de fonctions électriques sur substrat conducteur	102
1 Evaluation de la durée de vie d'un lot sur les caractéristiques de dépôt PEM de l'Eoprom®	103
1.1 Paramètres d'extrusion pour un cordon continu	103
1.2 Impact de l'âge du lot sur les caractéristiques géométriques d'un cordon	107
1.3 Impression de couches par recouvrement de cordons	112
2 Obtention d'un motif électronique calibré et répétable	118
3 Robustesse du procédé de la fonctionnalisation électronique	124
3.1 Protection de la surface conductrice par encapsulation	124
3.2 Evaluation des étapes du procédé	125
3.3 Fiabilité des composants en conditions ambiantes	131
4 Conclusion	133
5 Références	133

1 Evaluation de la durée de vie d'un lot sur les caractéristiques de dépôt PEM de l'Eoprom®

Pour rappel, la technique de dépôt utilisée pour cette étude est le PEM (Paste Extrusion Modeling). Comme il a été expliqué dans le chapitre précédent, la pâte est mise en œuvre avec un système d'extrusion dosimétrique Nordson®, qui consiste à pousser la pâte dans le corps d'une seringue à l'aide d'un piston actionné par la pression fournie par un réseau d'air comprimé (Figure 1). La pâte est déposée au travers d'une aiguille de diamètre connu. Enfin, l'extrusion est guidée par une machine cartésienne pour reproduire le motif souhaité (Figure 2).

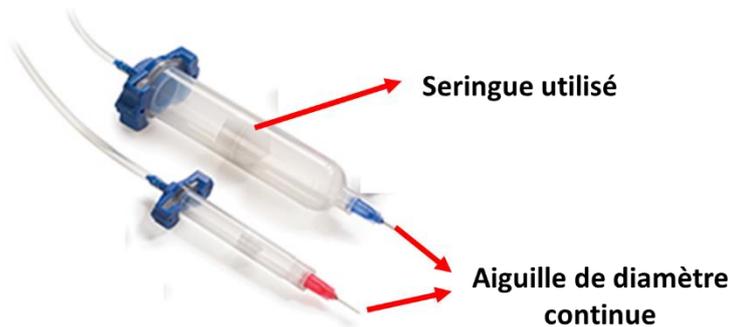


Figure 1 : Système seringue-aiguille Nordson® utilisée pour déposer la pâte.

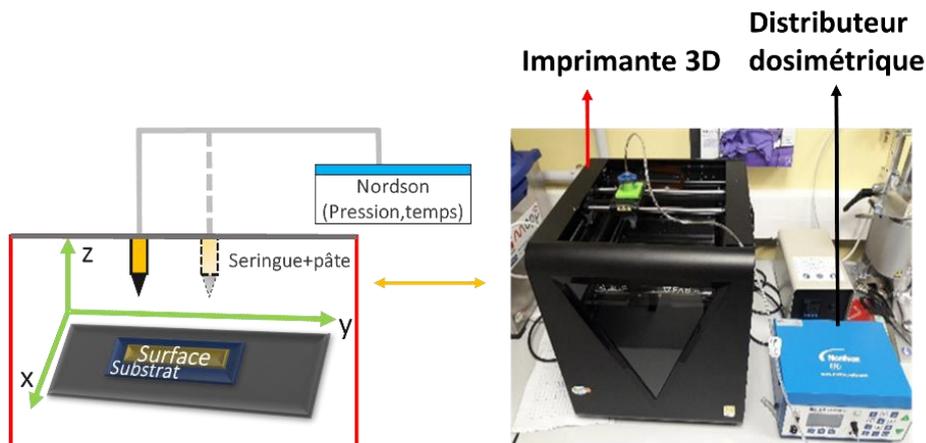


Figure 2 : Machine cartésienne (imprimante 3D) et système d'extrusion dosimétrique Nordson®.

1.1 Paramètres d'extrusion pour un cordon continu

Le premier objectif de répétabilité dans le cas de cette étude consiste à identifier des paramètres machines qui permettent d'obtenir une extrusion continue sans coupure ni bouchage. La quantité de matière extrudée est fonction de la viscosité de la pâte, qui évolue dans le temps avec l'évaporation progressive des solvants. Ne disposant pas d'un viscosimètre et afin d'éviter une étape fastidieuse de contrôle de la viscosité par reformulation du produit, il a été décidé de travailler sur une fenêtre temporelle d'utilisation à partir de l'ouverture d'un lot, ce qui donnera par la même occasion une

indication de l'impact de l'évolution de la formulation et des éventuelles difficultés d'industrialisation du procédé.

Les paramètres du procédé d'extrusion sont les suivants :

- Diamètre de l'aiguille (μm)
- Distance substrat-aiguille (μm)
- Vitesse d'avance de la tête de l'imprimante (mm/s)
- Pression d'entrée du dispenseur dosimétrique (bars)

Les aiguilles utilisées sont issues de la gamme Nordson®. Ce sont des aiguilles métalliques de précision d'un diamètre continu allant de 100 μm à 1540 μm (Figure 3).



Figure 3 : Aiguilles Nordson® de diamètre continu.

Il a fallu prendre en compte deux paramètres physiques en ce qui concerne le choix de l'aiguille (Figure 4) :

1. La gravité : si l'aiguille est trop grande en diamètre, les frottements ne sont pas suffisants pour « freiner » l'Eoprom® lors de son écoulement.
2. Le bouchage : si l'aiguille est trop petite en diamètre, elle peut se boucher pendant l'extrusion à cause de l'accumulation des charges dans le rétrécissement en amont de l'aiguille.

Les aiguilles qui ont été testées sont les suivantes (Tableau 1) :

Diamètre intérieur d'aiguille (μm)	100	150	200	250	330	410	610	840	1540

Tableau 1 : Diamètres d'aiguilles testées.

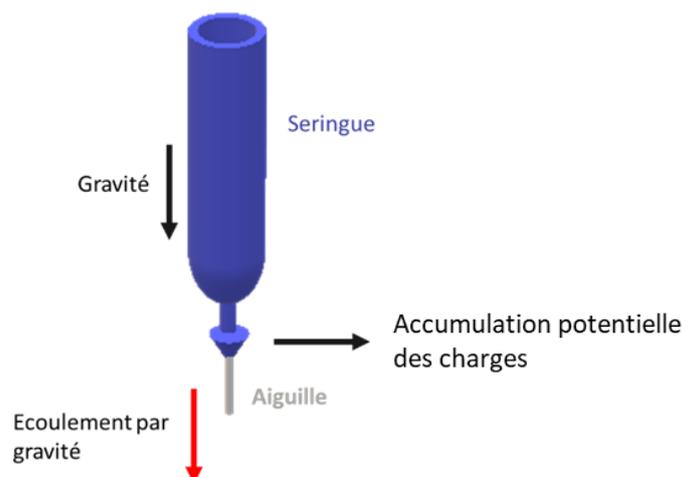


Figure 4 : Ecoulement de la pâte dans la seringue et considérations physiques.

Ainsi, il faut trouver un compromis qui permet d'extruder la seule quantité de matière nécessaire sans en perdre dans la seringue ou sur la pièce, afin de profiter des vertus économiques et environnementales de la fabrication additive en mode PEM.

1.1.1 Limite de l'écoulement dû à la gravité

Avec la seule gravité, un écoulement spontané est possible avec une viscosité à $T_{ouverture}+48$ heures à partir d'un diamètre d'aiguilles de 610 μm (Tableau 2). Les aiguilles de diamètre inférieurs à 610 μm ont été retenus par la suite.

Largeur intérieure de buse (μm)	100	150	200	250	330	410	610	840	1540
Écoulement sous gravité	Non	Non	Non	Non	Début de formation de bulle	Bulle	Écoulement	Écoulement	Écoulement

Tableau 2 : Ecoulement de la pâte Eoprom® sous l'effet de la gravité selon les différentes aiguilles testées.

1.1.2 Limite de bouchage

Dans cette expérience, trois pressions de 2, 4, et 6 bars ont été choisies afin d'évaluer la limite de bouchage en fonction de la force de poussée accessible. La seringue est gardée en position fixe et la pression est appliquée pendant 5 minutes.

Les aiguilles de plus faible diamètre permettent d'extruder la pâte au maximum pendant 30 secondes avant de se boucher. A partir d'un diamètre de 330 μm , l'extrusion se fait sans bouchage pendant toute la durée de l'essai (Tableau 3).

Pression (bars)	Diamètre de l'aiguille (μm)					
	100	150	200	250	330	410
2	Bouchage	Bouchage	Bouchage	Bouchage	Ecoulement	Ecoulement
4	Bouchage	Bouchage	Bouchage	Bouchage	Ecoulement	Ecoulement
6	Bouchage	Bouchage	Bouchage	Bouchage	Ecoulement	Ecoulement

Tableau 3 : Apparition du bouchage de l'aiguille par accumulation de charges dans l'aiguille pendant un temps fixe de 30 secondes.

Une aiguille de 330 μm semble donc être le meilleur compromis pour l'extrusion de l'Eoprom[®], afin de minimiser l'écoulement dû à la gravité et éviter tout phénomène de bouchage par accumulation des charges dans le congé de l'aiguille.

Malgré la possibilité d'utiliser plusieurs pressions d'extrusion, il est plus judicieux de n'en choisir qu'une pour ne pas cumuler l'évolution de la viscosité de la pâte et les paramètres d'extrusion. Afin de compenser l'effet éventuel variation de la viscosité, la pression utilisée est 6 bars car elle permet de garantir un flux continu à haute pression.

1.1.3 Distance substrat-aiguille et vitesse d'avancée

La distance substrat-aiguille est fixée manuellement. L'aiguille est tout d'abord approchée au contact du substrat pour une prise de référence nulle. Ensuite, elle est remontée pas à pas pour atteindre la distance souhaitée lors de l'essai.

La distance substrat aiguille la plus utilisée dans la microextrusion est égale au diamètre de l'aiguille utilisée[1]. Différents défauts apparaissent aux limites hautes et basses de la distance substrat-aiguille:

- Si l'aiguille est au contact ou trop proche du substrat, avec les variations d'épaisseur ou de voilure du substrat, aggravé par le défaut de parallélisme du plateau de l'imprimante 3D, l'aiguille peut être par endroits obturée sans possibilité d'extrusion, ou elle peut racler la surface générant ainsi un dépôt discontinu. (Figure 5 (A), distance substrat-aiguille de 100 μm)
- Si l'aiguille est trop éloignée du substrat, le dépôt perd également sa continuité par effet cumulatif (Figure 5 (B), distance substrat-aiguille 1000 μm)

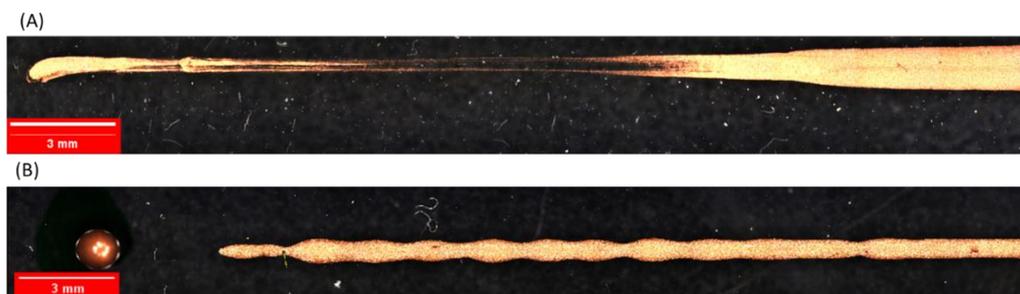


Figure 5 : Dépôt discontinu sur du verre aux limites de distance substrat-aiguille. (A) à 100 μm de distance substrat-aiguille, (B) à 1000 μm de distance substrat-aiguille.

La distance substrat-aiguille permettant d'avoir un dépôt continu est $400\ \mu\text{m}$ pour nos conditions expérimentales (équipement, plateau, substrat véhicule de test). Celle-ci est retenue pour le reste de l'étude.

La vitesse d'avancée de la tête ne doit pas être trop rapide. Elle a été fixée à $10\ \text{mm/s}$ pour éviter toute discontinuité de dépôt liée à la viscosité de la pâte (Figure 7), la quantité de matière extrudée et l'adhérence sur le substrat de test (Figure 6).



Figure 6 : Discontinuité du dépôt au-delà de $30\ \text{mm/s}$.



Figure 7 : Cordon déposé avec les paramètres d'extrusion choisis (distance substrat-aiguille= $400\ \mu\text{m}$).

Les paramètres d'impression retenus pour toute l'étude sont les suivants :

- Pression : 6 bars
- Diamètre d'aiguille : $330\ \mu\text{m}$
- Distance substrat aiguille : $400\ \mu\text{m}$
- Vitesse du déplacement de la tête : $10\ \text{mm/s}$

1.2 Impact de l'âge du lot sur les caractéristiques géométriques d'un cordon

Cinq pots d'Eoprom® composent un lot livré à une date t_0 , pour une ouverture et une mise en œuvre d'un pot par semaine sur cinq semaines, avec une fréquence de prélèvement d'une seringue par jour. Le stockage est effectué pot fermé dans une ambiance à température contrôlée $21^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ (Figure 8).

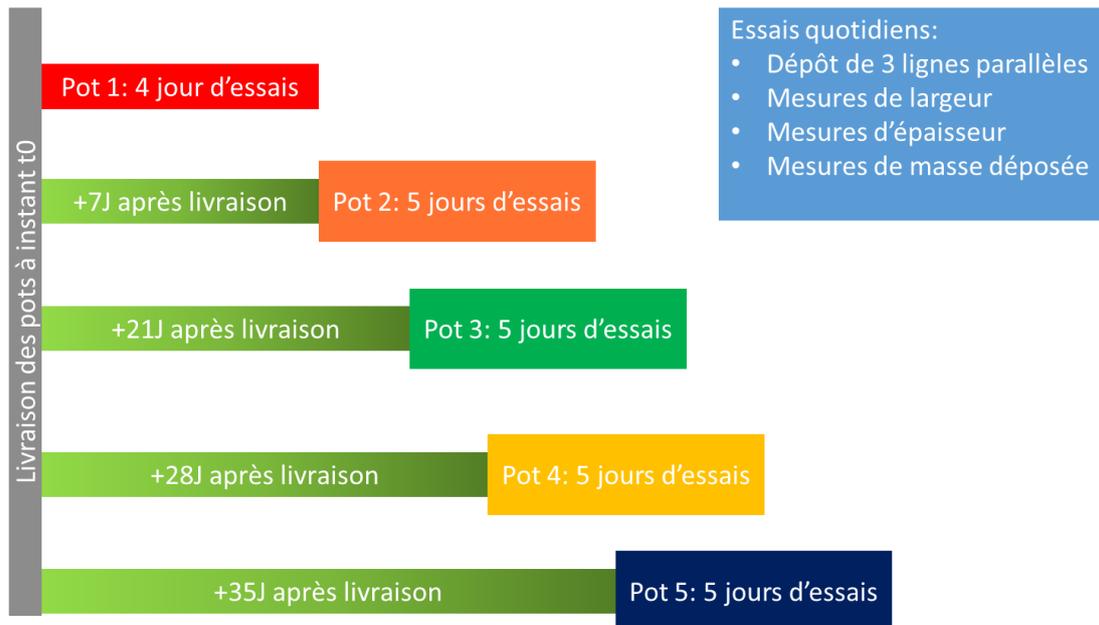


Figure 8 : Organisation des dépôts à partir de la livraison du lot de 5 pots d'Eoprom®.

Sur substrat verre, la masse déposée de 3 cordons est mesurée ainsi que la largeur obtenue sur 3 lignes de 60 mm de long. Afin d'avoir une bonne évaluation de la largeur déposée, celle-ci est mesurée en trois points comme indiqué sur le schéma ci-dessous (Figure 9). Comme démontré dans le chapitre 3, l'interaction du laser avec la matière ne se faisant que sur une très faible profondeur, la caractérisation de l'épaisseur du dépôt n'est pas utile ici.

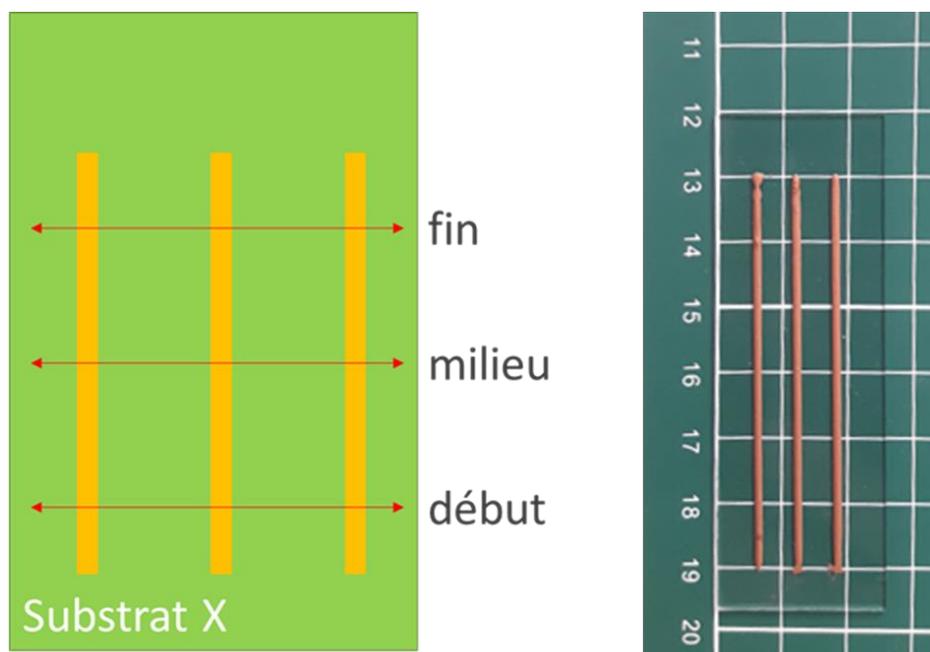


Figure 9 : Schéma des points de mesure et illustration des cordons déposés.

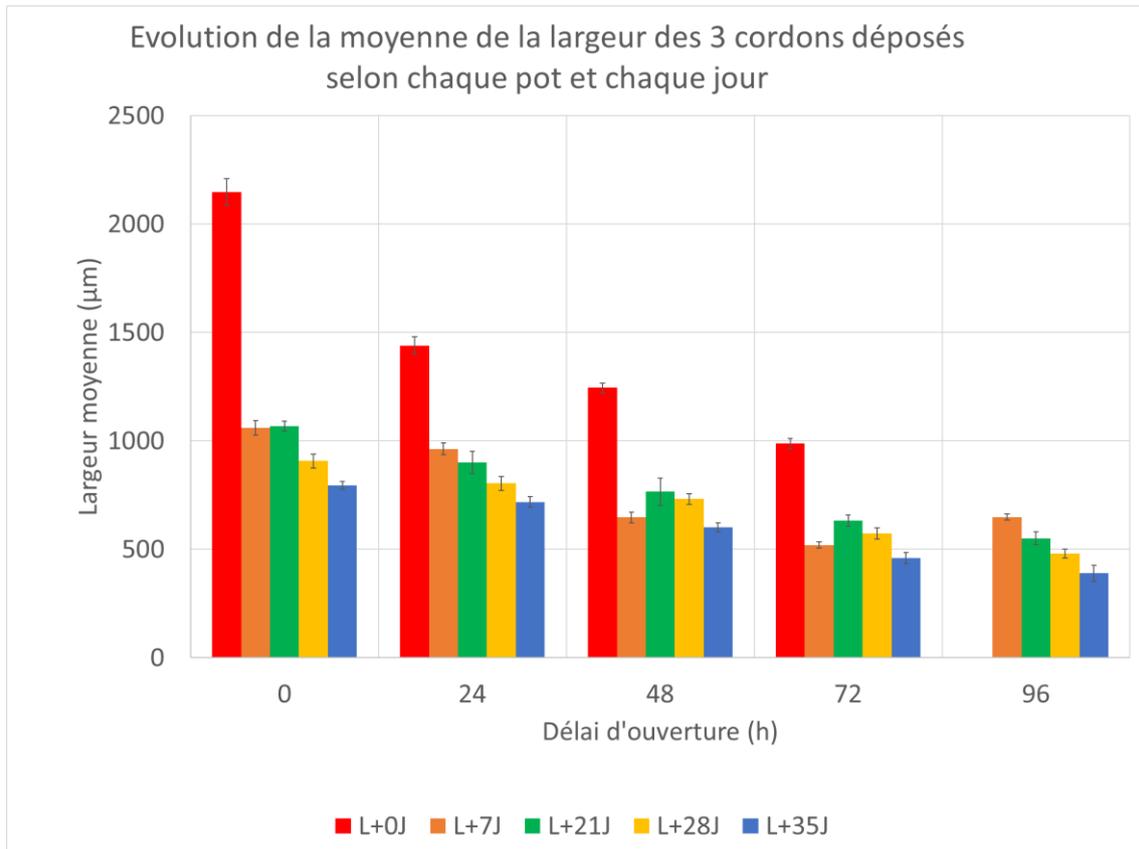


Figure 10 : Evolution de la moyenne de la largeur des 3 cordons déposés sur substrat de verre selon le délai de l'ouverture et le délai à partir de la livraison selon (Figure 8). Les barres d'erreur représentent les écarts types.

L'histogramme (Figure 10) représente l'évolution de la largeur moyenne des trois cordons en fonction de l'âge de la pâte. La couleur de barre représente un pot dont l'âge est en légende, et le délai d'ouverture pour le dépôt effectué est représenté en abscisse en heure.

Le premier pot, fraîchement livré et directement utilisé, se démarque des autres en termes de largeur déposée. La pâte étant conditionnée et livrée juste après fabrication d'après le fournisseur, les solvants n'ont pas eu le temps de s'évaporer dans le contenant fermé. En effet, les solvants sont très concentrés dans celui-ci, ce qui se traduit par une viscosité très faible. La matière se dépose alors en quantité importante sur une plus grande largeur selon l'équation 1, discutée dans le chapitre précédent :

$$l^2 = f(\theta) \times s_{aiguille} \times \frac{v_s}{v_i} (1)$$

l : Largeur du dépôt (m)

$f(\theta)$: coefficient dépendant de la mouillabilité

s : section de l'aiguille (m²)

v_s : vitesse d'extrusion (m/s)

v_i : vitesse d'avance de l'imprimante (m/s)

En une semaine, le matériau continue à évoluer dans son contenant, ce qui se traduit par une très nette diminution de la largeur déposée, preuve que les solvants les plus légers se sont évaporés. Un certain équilibre s'établit déjà au bout d'une semaine, car la mesure de largeur devient répétable en

fonction du délai d'ouverture du pot avec une amplitude de diminution de la largeur déposée moins forte (Figure 11). Cette variabilité liée à l'âge et au délai d'ouverture n'est pas dommageable pour le procédé, dont la géométrie de la fonction électronique est plutôt pilotée par le parcours et la taille du spot laser.

Le procédé d'extrusion dosimétrique est également bien répétable car la largeur moyenne est mesurée avec un écart type assez faible qui ne dépasse pas les 10% sur une population de dix échantillons par mesure.

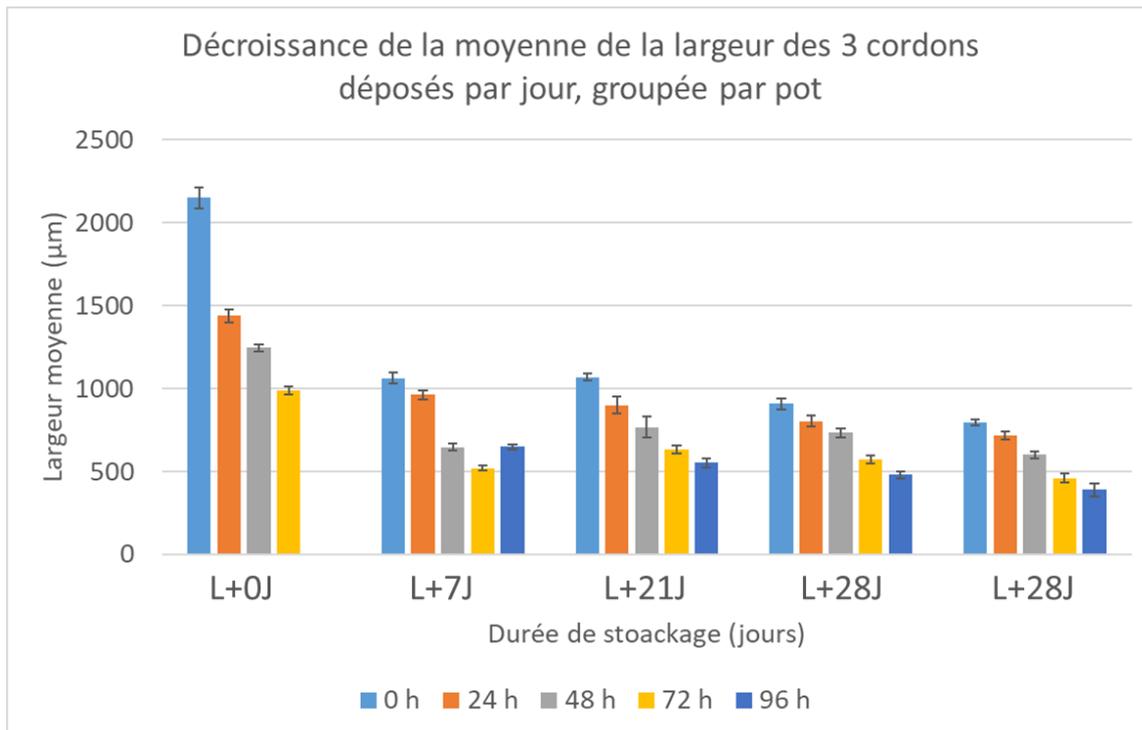


Figure 11 : Evolution de la moyenne de la largeur des 3 cordons déposés avec l'âge du pot et en fonction du délai d'ouverture.

Les mêmes observations sont faites lorsque la masse déposée est considérée au lieu de la largeur. Sur les (Figure 12) et (Figure 13) le pot fraîchement livré cause un dépôt d'une masse plus importante que les pots ayant reposé au moins une semaine, qui ont quant à eux une dynamique de perte de masse plus faible en fonction du délai d'ouverture. Il est à noter cependant que la perte de masse après un délai d'ouverture de 24 heures est plus visible que sur le paramètre de la largeur, davantage homogénéisée par la viscosité.

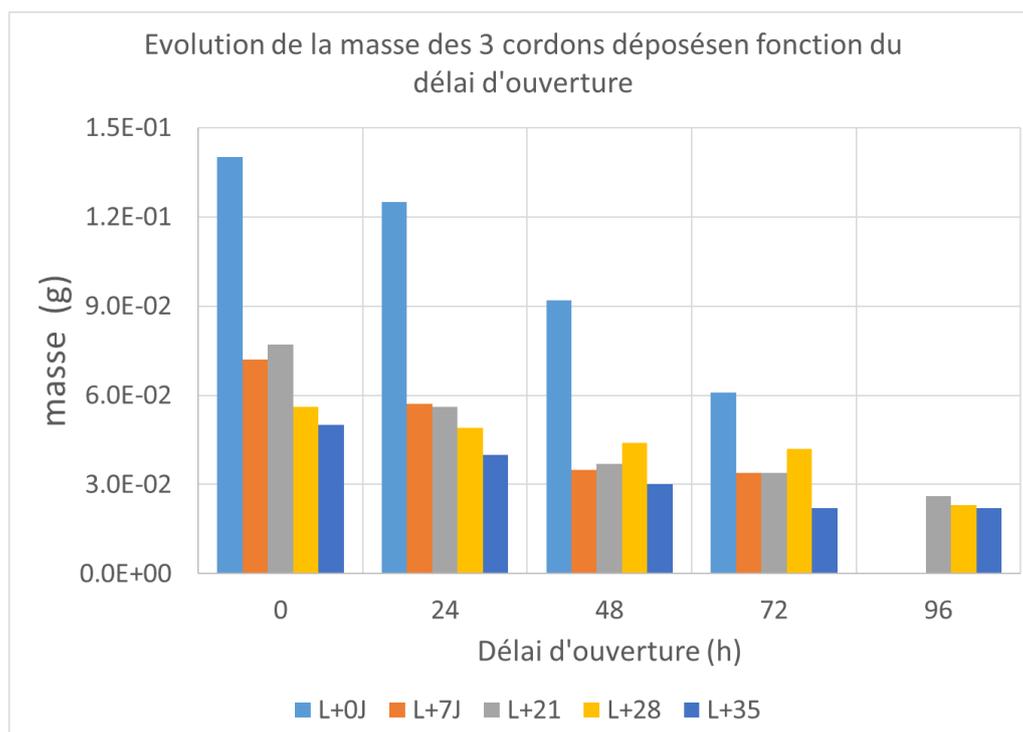


Figure 12 : Evolution de la masse des 3 cordons déposée en fonction du délai d'ouverture.

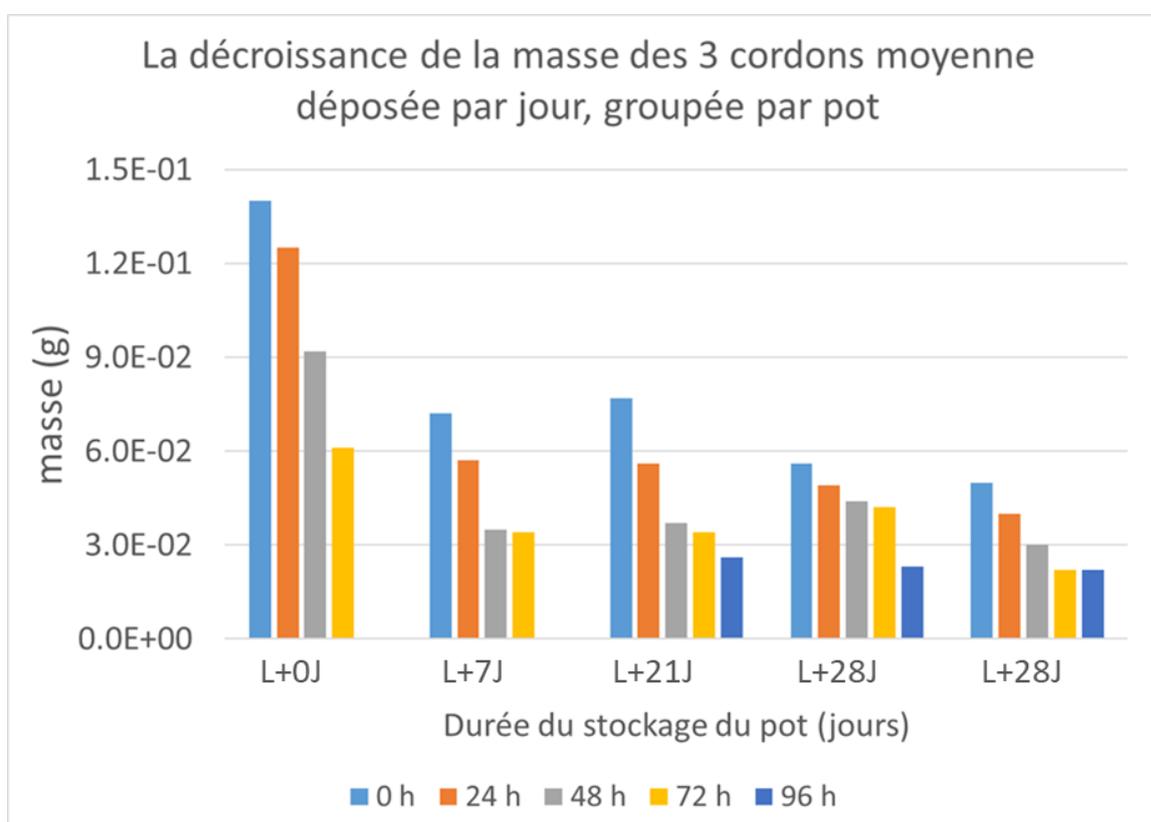


Figure 13 : Evolution de la moyenne de la masse des 3 cordons déposées en fonction de l'âge du pot.

Ainsi, malgré des paramètres de dépôts fixes et un procédé d'extrusion qui semble sous contrôle au regard de l'écart type, il est difficile de maîtriser la quantité de matière extrudée et par conséquent la largeur de cordon déposée car la pâte évolue avec le temps.

Cette étude a cependant permis de définir une fenêtre d'utilisation de la pâte Eoprom[®], avec un délai d'ouverture de 5 jours et un temps de stockage après livraison d'une semaine jusqu'à 3 semaines. Au-delà des 4 semaines, le fournisseur déconseille l'utilisation de la pâte sans remise à l'état initial de viscosité, du fait de l'augmentation de sa viscosité trop importante pour l'extrusion, ce qui peut induire des bouchages et discontinuité.

1.3 Impression de couches par recouvrement de cordons

En tenant compte des observations précédentes, il est plus judicieux de réaliser une couche présentant une surface permettant d'accueillir l'intégralité du motif à fonctionnaliser, plutôt que de réaliser un cordon correspondant au parcours du circuit.

La couche est obtenue par juxtaposition de cordons d'épaisseurs identiques, avec un taux de recouvrement à définir pour minimiser les variations d'épaisseur. Celle-ci se traduit par une ondulation en surface impactant potentiellement la quantité d'énergie laser reçue en fonction de la largeur focale du laser et de la valeur de PtV (Peak-to-Valley).

La distance idéale entre deux cordons pour obtenir une surface la plus plane possible a été calculée de la manière suivante. Supposons que deux cordons identiques sont juxtaposés sur une certaine distance (θ) (Figure 14). Théoriquement, il faut que le surplus de matière à l'intersection des deux cordons remplisse une section de rectangle dont la hauteur (h) est égale à l'épaisseur de cordon déposé (e) et dont la largeur est $2r - \theta$. Ceci suppose pratiquement que la matière déposée se superpose à l'interface pour former une surface lisse.

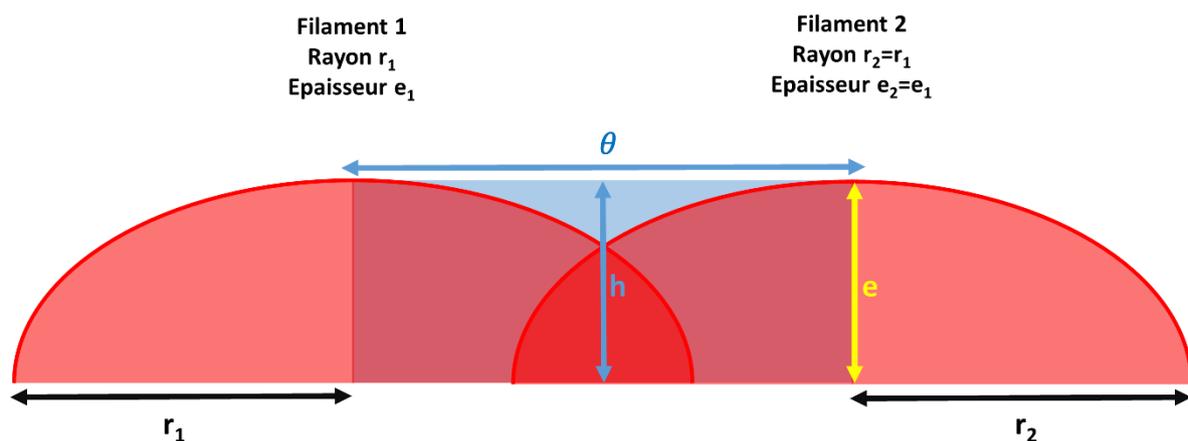


Figure 14 : Distance entre deux cordons juxtaposés (θ)

Afin d'obtenir une surface plane à partir de deux cordons identiques, il faudrait d'après la représentation schématique vérifier l'égalité suivante :

$$S_{rectangle} = 2 \times S_{demi\ cordon} \quad (2)$$

Afin de faciliter le calcul, les sections des cordons ont été considérées comme des demi-ellipses. L'intersection serait formée par une partie de chaque cordon. L'équation numérotée (2) devient :

$$(2r - \theta) \times h = 2 \times \frac{\pi r e}{4}$$

$$2r - \theta = \frac{\pi r}{2}$$

$$\theta = \left(2 - \frac{\pi}{2}\right) r = 0,43 r$$

La distance appliquée entre deux cordons pour obtenir une surface plane sera donc de 43%.

1.3.1 Protocole d'impression de couches

Le procédé complet d'impression d'une couche est donc le suivant:

Préparation de surface :

- Dégraissage avec de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau
- Passage au bain ultrason dans un bécher d'éthanol pendant 5 minutes
- Rinçage à l'eau
- Séchage à l'air sec

Trois lignes de calibration sont imprimées sur le substrat pour évaluer les caractéristiques de dépôt liées à l'âge du lot mis en œuvre avec les paramètres d'impression suivants :

- Pression : 6 bars
- Vitesse d'avance de la seringue : 10 mm/s
- Diamètre d'aiguille : 330 μm
- Distance substrat-aiguille : 400 μm

Une fois la largeur moyenne est mesurée, celle-ci est utilisée pour imprimer une couche 2x6 cm² en déposant des cordons recouverts à 43%. Les mesures d'épaisseur des couches déposées ont été effectuées au microscope optique numérique par reconstruction 3D (focalisations) selon la (Figure 15).

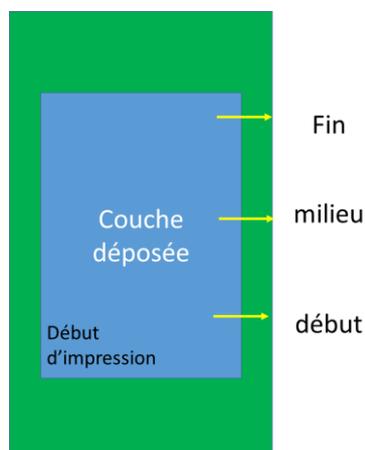


Figure 15 : Points de mesure d'épaisseur des couches. Mesures effectuées sur image 3D Smart Zoom Zeiss (microscope optique numérique).

Huit couches de pâte Eoprom® ont été imprimées avec une durée d'ouverture de pot variant de 1 à 5 jours, à partir d'un lot ayant été laissé au repos pendant 3 semaines, selon les recommandations issues de l'étude sur l'évacuation des solvants après livraison. Sur chacune de ces couches, une mesure d'épaisseur a été effectuée à 3 endroits différents (Figure 15) et moyennée. L'évolution de cette moyenne illustre un procédé assez répétable en termes d'épaisseur déposée, notamment au bout de 24 heures et l'évacuation des derniers solvants après première ouverture du pot (Figure 16). L'épaisseur moyenne des couches déposées est supérieure à 240 μm , ce qui garantit une épaisseur suffisante de matière isolante après activation laser.

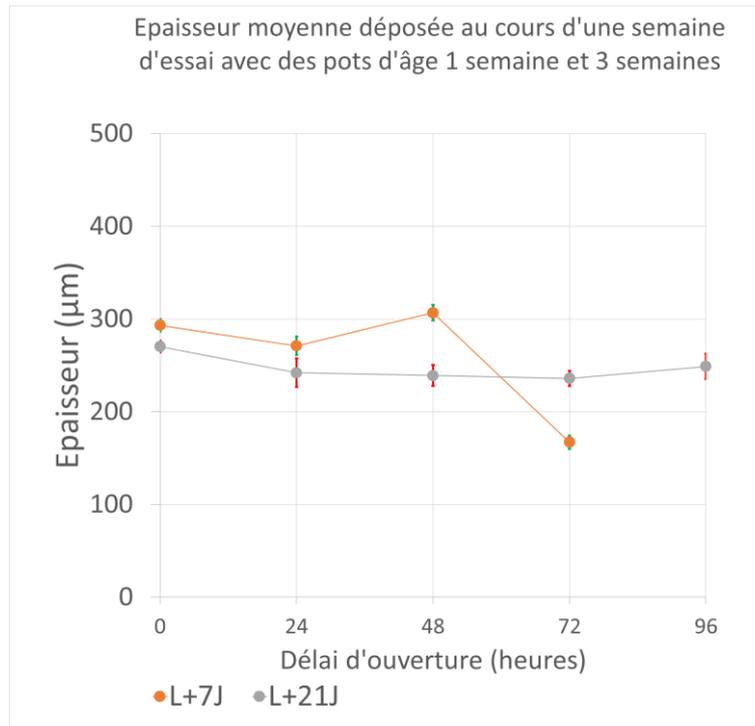


Figure 16 : Evolution de l'épaisseur moyenne de 8 surfaces déposées à différentes durées d'ouverture d'un lot au repos 3 semaines.

Des coupes métallographiques observées au microscope optique numérique permettent d'identifier les différents cordons qui s'illustrent par un contraste apparent correspondant à la largeur de l'aiguille. Les ondulations mesurées par reconstruction 3D (Figure 17) et par mesures directes sur les coupes métallographiques et (Figure 18), sont à $20 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$. Cette valeur très faible nous permet de rester dans la distance focale du laser et assurer une répartition de l'énergie constante pendant tout le parcours du spot. Le taux de recouvrement calculé sur la base de considérations géométriques et appliqué ici donne des résultats satisfaisants.

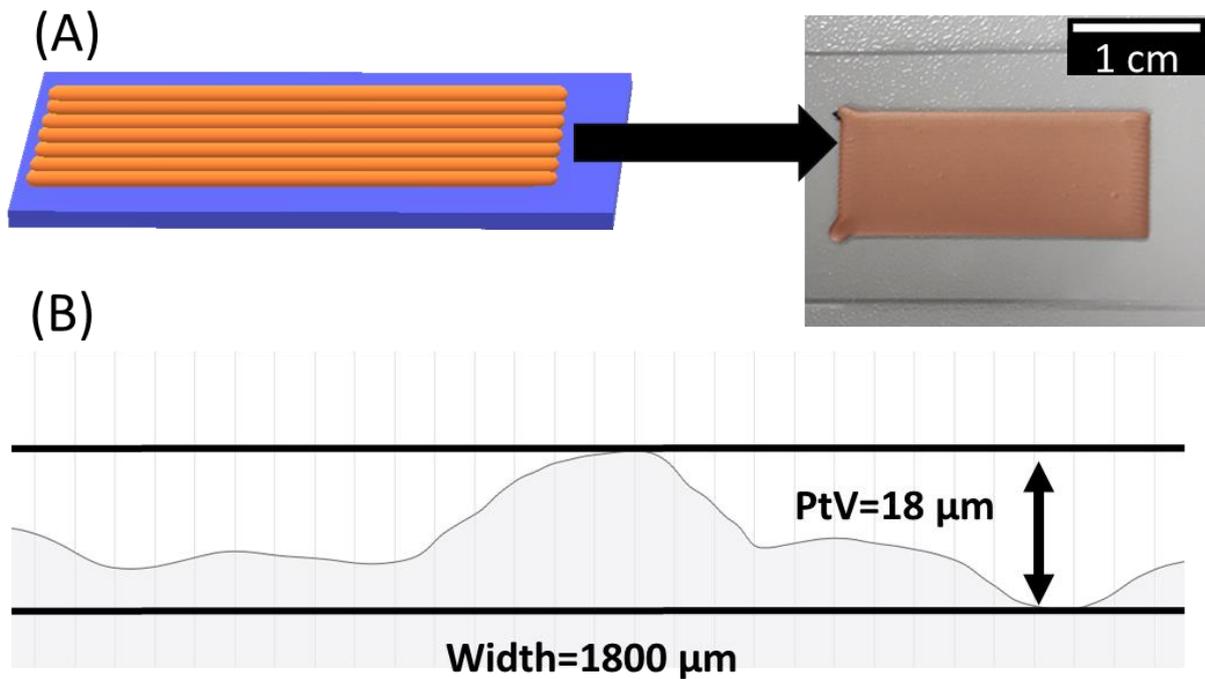


Figure 17 : (A) Schéma des lignes juxtaposées parallèles qui constituent une couche imprimée. (B) extraction de profil transverse sur une largeur de 1800 µm.

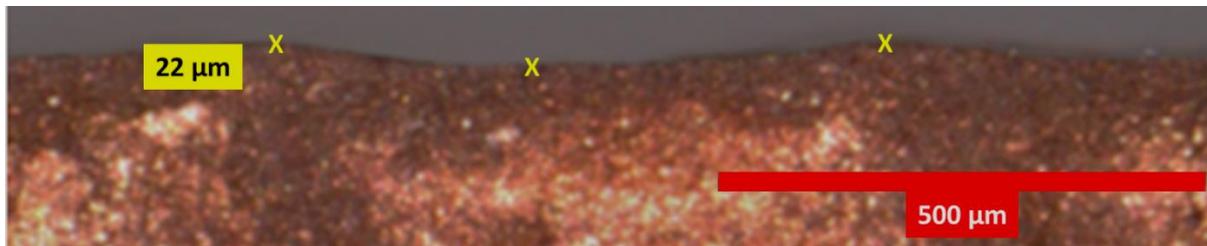


Figure 18 : Ondulation de surface observée sur coupe transverse.

1.3.2 Propriétés d'adhésion des couches

L'adhésion d'une couche sur un substrat est caractérisée par la force qui permet de la peler [2]. Les substrats sur lesquels l'adhésion de l'Eoprom® a été évaluée ont été sélectionnés parmi des métaux classiquement utilisés pour des corps d'épreuve de capteur extensiométriques, cas d'application où le caractère anisotrope en termes de conductivité électrique de notre pâte est pertinent. A cela s'ajoutent des matériaux couramment utilisés dans l'intégration et le packaging électronique (composites et céramiques), et certains plastiques mis en œuvre en fabrication additive et pour des pièces courantes. Ces matériaux sont listés dans le (Tableau 4).

Substrats	Matériaux	Application
Métaux	Aluminium, Acier inoxydable, Titane, Laiton	Corps d'épreuve
Plastiques	POM, ABS, PMMA, PI	IoT & Electronique flexible
Céramiques	AlN, Al ₂ O ₃	Puissance, Eclairage LED
Composites	PCB, Verre	Circuits imprimés
Verres	Borosilicate	Interfaces Homme-machine

Tableau 4 : Substrats testés et domaine d'application associé.

Avantageusement, le polyuréthane qui constitue la matrice de l'Eoprom[®] est connu pour avoir de bonnes propriétés d'adhésion sur différents substrats grâce aux nombreuses liaisons faibles possibles avec la fonction uréthane (C=O, N-H, C-O) ([3], [4]). De même, l'oxyde Cu₂O caractérisé en surface au chapitre précédent peut également apporter sa contribution à l'adhésion en augmentant le nombre de liaisons faibles possibles (Figure 19).

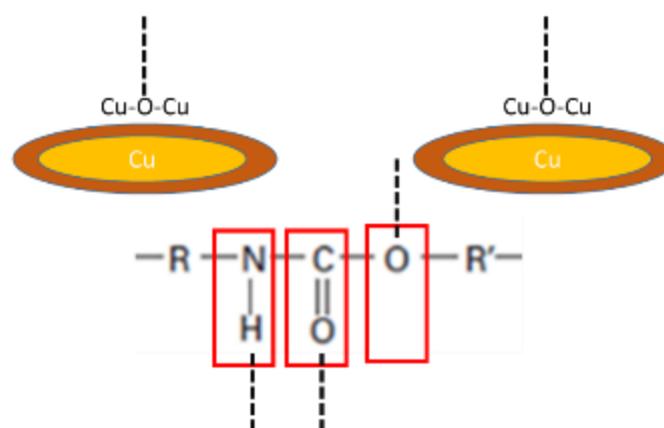


Figure 19 : Sites de liaisons faibles que l'Eoprom[®] est capable de former pour l'adhésion sur différents substrats.

Test d'adhésion : test scotch[®]

Le test de pelage au Scotch[®] est un moyen rapide pour tester l'adhésion d'une couche mince, largement utilisé en micro-électronique. Il repose sur le collage d'une bande d'adhésif spécifique de marque 3M référencée Scotch[®] 600, à retirer avec un angle de 180°. Si la piste ou la surface n'est pas arrachée, l'adhésion avec le substrat en question est considérée comme bonne selon la norme IPC-TM-650 2.4.1. ([5]) (Figure 20).

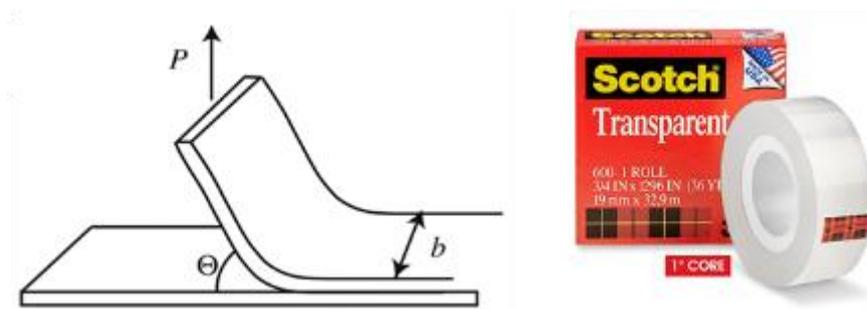
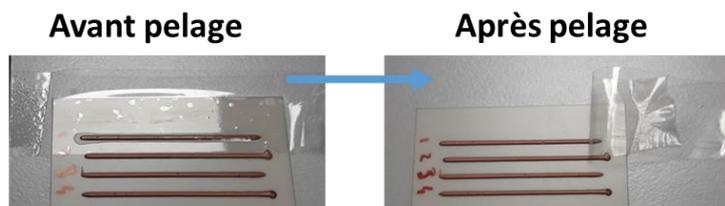


Figure 20 : Schéma du test Scotch® avec une image du produit en question mis en œuvre dans le cadre de la norme IPC-TM-650 2.4.1.

Deux types d'échantillons ont été testés (lignes et couches selon le protocole) sur tous les substrats du (Tableau 4). Les échantillons ont été laissés sécher pendant 72h car les couches sont molles avant ce temps. Les dimensions des échantillons de test sont les suivantes (Figure 21) :

1. 4 lignes de $1 \times 40 \text{ mm}^2$ (soit la largeur la plus fine déposable avec les paramètres d'impression)
2. 4 surfaces de $20 \times 40 \text{ mm}^2$ (soit la largeur la largeur de bandeau Scotch®)

Test scotch® sur piste $1 \times 40 \text{ mm}^2$



Test scotch® sur surface $20 \times 40 \text{ mm}^2$

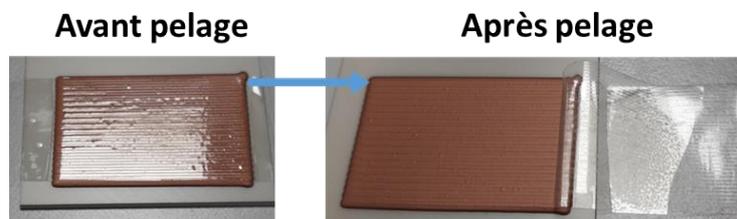


Figure 21 : Test Scotch®3M sur lignes et une surface d'Eoprom®.

Le test est passé sur les deux types de spécimens (lignes et surfaces), ce qui donne un premier résultat qualitatif de l'adhésion sur l'ensemble des substrats testés. En revanche, la norme TM-650 2.4.1 n'indique pas pour autant la valeur d'adhérence.

Conclusion

La microextrusion a été utilisée pour déposer des couches dont l'épaisseur est supérieure à 300 µm à partir de cordons adjacents avec un recouvrement à 43%. Cela mène à des couches d'accueil de l'activation caractérisées par un Peak to Valley de 20 µm. De plus, ces couches ont démontré une adhésion acceptable dans le domaine de l'électronique sur les substrats classiques en plastique, céramique et composite mais également en métal, ce qui ouvre la voie à la fonctionnalisation de pièces et corps conducteurs, impossible sans le caractère anisotropique apporté par notre procédé. Enfin, une fenêtre d'utilisation de l'Eoprom® a été identifiée, soit un stockage de 1 à 3 semaines.

2 Obtention d'un motif électronique calibré et répétable

Il est possible d'obtenir plusieurs valeurs de résistance carrée en fonction de l'énergie d'activation laser, ce qui permet de disposer de différents leviers de conception. Cette activation ne peut pas avoir lieu sans une première durée de séchage de 24h car la surface est molle pour supporter l'activation. Cette durée a été bien respectée avant chaque essai ci-après.

La mesure 4 pointes [6], [7] pour en déterminer la valeur est cependant chronophage et délicate. Il faut activer de grandes surfaces de 2,5 x 2,5 cm² soit 1h30 d'insolation laser. De plus la mise sous pointes dégrade la surface, jusqu'à pouvoir complètement traverser la couche activée et fausser la mesure, les sources d'erreurs sont donc importantes. Pour cette étude statistique sur la répétabilité de la performance électrique d'activation, il est préférable de travailler selon une méthode inverse, avec une R_{\blacksquare} supposée et une géométrie fixe, et de mesurer la résistance effective obtenue.

Afin d'imprimer une piste résistive à partir d'une valeur de résistance carrée, il faut maîtriser la longueur et la largeur de la piste, qui sont des paramètres machine fixés pour le parcours du laser. La résistance d'une telle piste est décrite par l'équation (3) discutée dans le chapitre précédent :

$$R = R_{\blacksquare} \frac{L}{l} \quad (3)$$

Où :

R_{\blacksquare} : la résistance carrée (Ω/\blacksquare)

R : la résistance de la piste (Ω)

L : la longueur de piste (m)

l : la largeur de piste (m)

Un motif résistif, de type jauge (Figure 22), est donc activé avec une énergie laser de 800 J/cm². La longueur a été adaptée afin d'atteindre la valeur de résistance souhaitée. Aux extrémités du motif, deux plots carrés de 3x3 mm² sont ajoutées pour accueillir la prise de mesure avec les pointes.

Selon la recommandation de l'étude de vieillissement de la pâte, la durée de stockage après livraison était de 2 semaines pour l'intégralité de cette étude statistique sur l'activation laser.

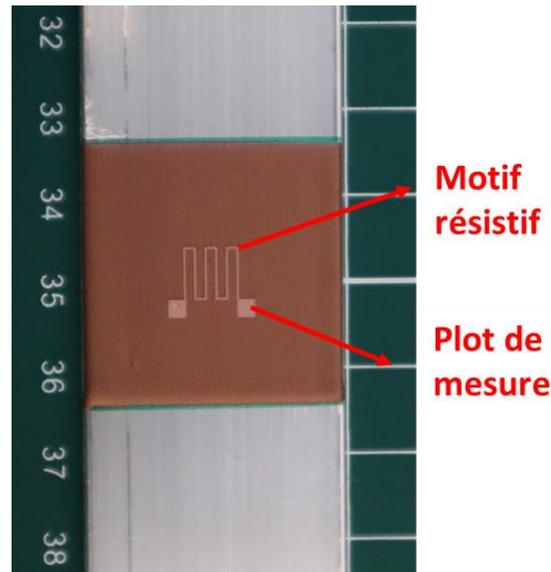


Figure 22 : Motif résistif (type jauge) choisi pour l'étude statistique d'activation laser et activé à 800 J/cm².

L'erreur théorique sur la valeur de résistance est déterminée de la manière suivante[8]:

$$R = R_{\blacksquare} \frac{L}{l} \quad (3 - a)$$

En prenant le logarithme de l'équation :

$$\ln(R) = \ln\left(R_{\blacksquare} \frac{L}{l}\right)$$

$$\ln(R) = \ln(R_{\blacksquare}) + \ln(L) - \ln(l) \quad (3 - b)$$

En prenant le différentiel de chaque côté de l'équation

$$\frac{dR}{R} = \frac{dR_{\blacksquare}}{R_{\blacksquare}} + \frac{dL}{L} - \frac{dl}{l} \quad (3 - c)$$

En faisant tendre le différentiel vers une variation :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta R_{\blacksquare}}{R_{\blacksquare}} + \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta l}{l} \quad (3 - d)$$

L'erreur relative sur la résistance dépend de l'erreur sur les dimensions de la piste et sur la résistance carrée.

L'erreur relative sur les dimensions activées au laser peut être en partie due à la zone affectée par l'interaction entre le faisceau et la matière. En effet, l'interaction peut avoir lieu sur une largeur plus importante que la zone délimitée par le motif programmé sur l'équipement laser.

Dans notre cas, les erreurs géométriques relatives aux dimensions dans le plan du motif sont de 10 μm, donc trop faibles pour induire une erreur relative sur significative la valeur de résistance visée. Ci-dessous (Figure 23) un exemple de mesure de la largeur d'un serpentín résistif. La largeur de l'activation dans ce cas est de 350 μm. Les mesures de largeur en microscope optique (350 μm) et MEB (340 μm) montrent que l'erreur sur la largeur activée est de l'ordre de ±5 μm, ce qui signifie qu'elle est confondue avec l'erreur de déplacement manuel des curseurs. De même, cette erreur est identique

sur la longueur activée qui est 100 fois supérieure à la largeur. Ainsi, la source principale d'erreur sur les valeurs de résistances selon l'équation (4) est la résistance carrée ($\frac{\Delta R}{R} \sim \frac{\Delta R_{\square}}{R_{\square}}$) dépendant de l'activation laser, qui est l'objet de cette étude statistique.

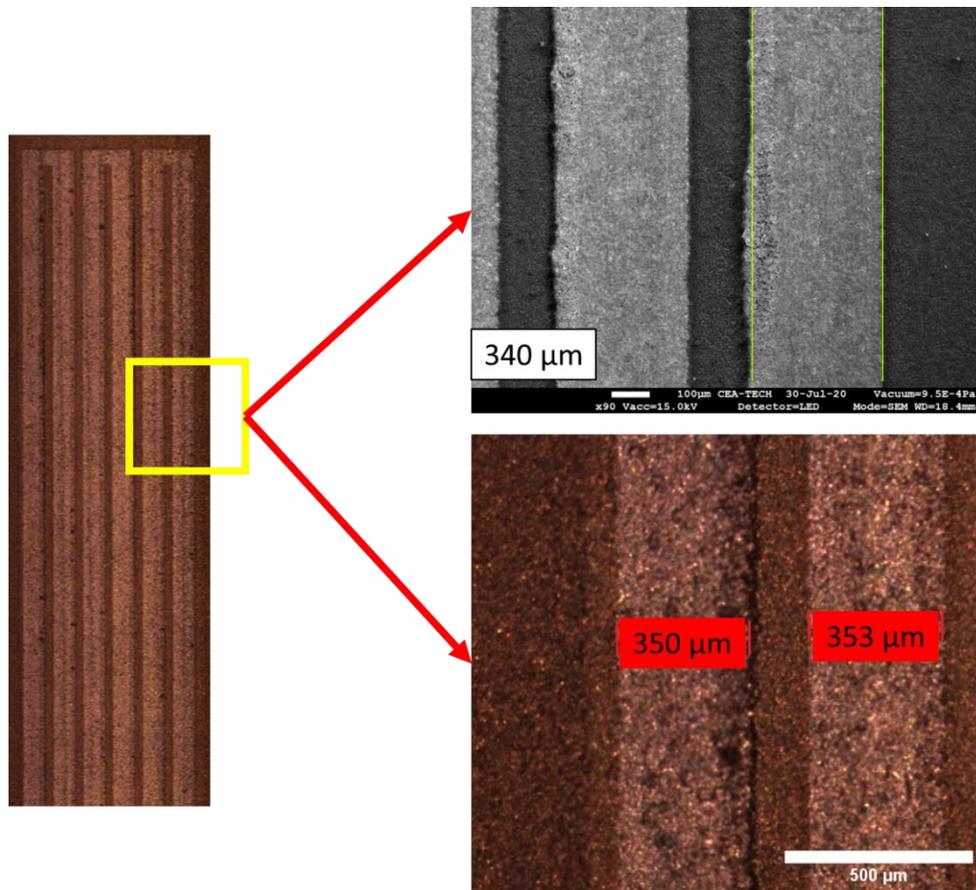


Figure 23 : Images (Optique et MEB) illustrant la précision géométrique de l'activation laser en termes de largeur. La consigne d'activation en largeur est fixée à 350 µm.

L'énergie d'activation pour cette étude statistique est de 800 J/cm². Ce choix a été fait pour deux raisons. La première a pour objectif de maximiser le nombre d'échantillons imprimés par jour sur des surfaces d'activation raisonnables. En effet, prenons l'exemple de $R_{\square} = 0,02 \Omega/\square$, une largeur de 0,25 mm et une valeur visée de 120 Ω. La longueur nécessaire pour atteindre cette valeur cible de résistance est de 1500 mm soit 1,5 m. En revanche, pour une valeur de $R_{\square} = 0,3 \Omega/\square$ la longueur nécessaire est 100 mm, soit 15 fois plus courte (Figure 24).

La deuxième raison est plutôt pratique. En effet, le laser effectue une sur exposition «overshoot» au début de sa séquence à 850 J/cm² et 900 J/cm² ce qui endommage la surface déposée. Cela n'affecte pas la mesure de résistance carrée car la surface est trop importante comparée à l'endommagement (2,5x2,5 cm² vs 0,1x25 cm²). En revanche, cette surexposition rend l'utilisation des 850 J/cm² et 900 J/cm² compromettante car elle fausse la largeur activée et induit plus de sources d'erreur sur la géométrie de la piste (Figure 25).

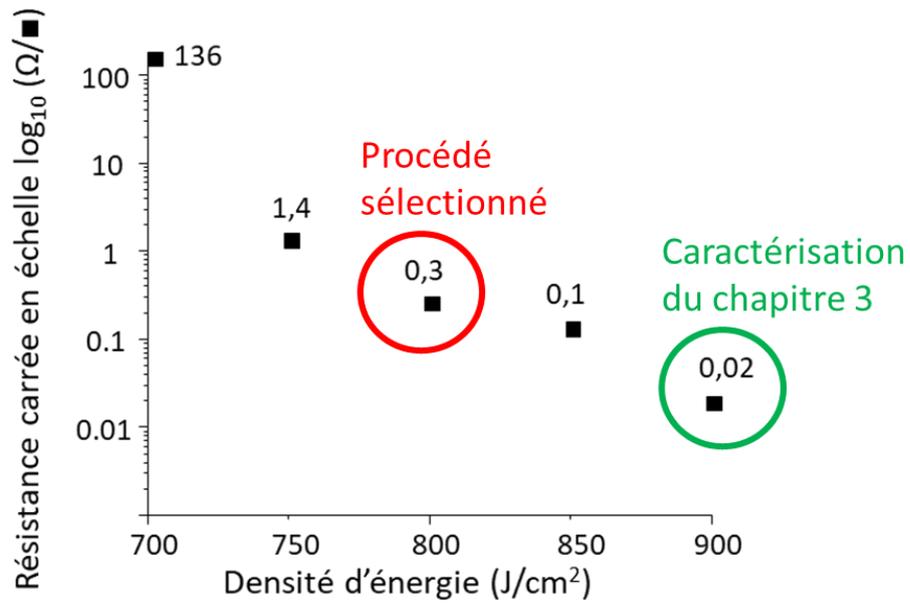


Figure 24 : Evolution de la résistance carrée en fonction de la densité d'énergie d'activation.

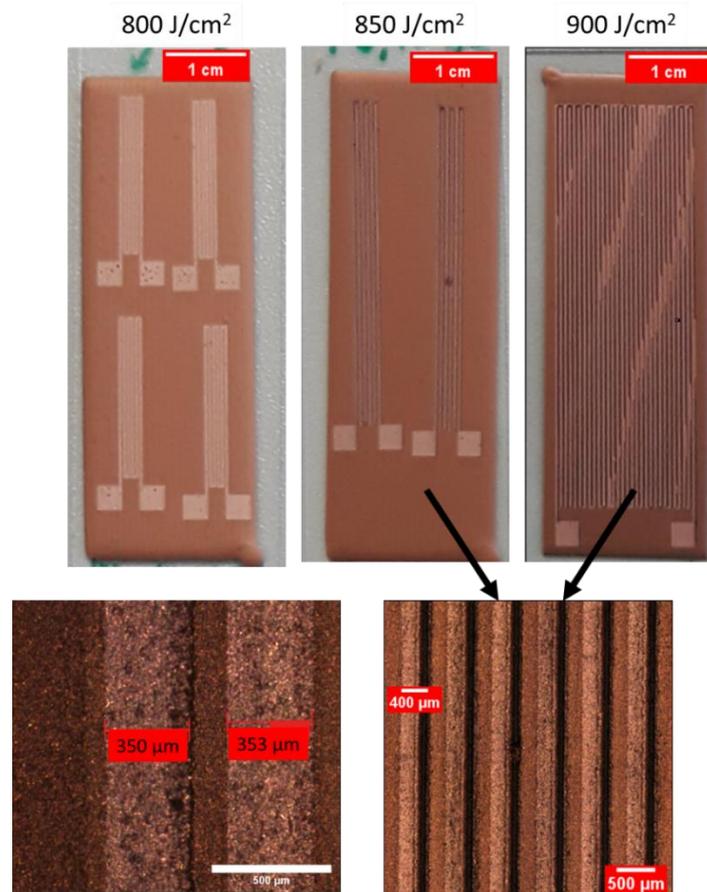


Figure 25 : Endommagement causé par la surexposition sur une piste conductrice dont la largeur visée est 350 μm .

Rappel de statistiques

D'un point de vue procédé, les caractéristiques les plus intéressantes de la distribution d'une population par rapport à un paramètre suivi et mesuré sont les suivantes :

1. La moyenne, qui est la somme des valeurs divisée par le nombre de valeurs

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}$$

2. L'écart type, qui est la racine carrée de l'écart à la moyenne au carré divisée par le nombre de valeurs moins un (n-1). Cette valeur illustre l'écart de la population par rapport à la moyenne des valeurs.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (X_i - \bar{X})^2}$$

3. Le coefficient de variation, défini comme le rapport de l'écart type sur la moyenne. Ce coefficient représente la dispersion des valeurs autour de la moyenne. Plus ce coefficient est petit, plus la moyenne représente la distribution.

$$c_v = \frac{\sigma}{\bar{X}}$$

Pour une cible de résistance à 120 Ω , une largeur de motif fixée à 0,25 mm, la longueur du serpentín sera de 67 mm (118 Ω). L'expérience a été portée pendant 5 jours où 20 surfaces ont été imprimées quotidiennement et activées après 24h. La résistance du serpentín a été mesurée suite à l'activation.

Cette première population de 93 échantillons a permis de fournir une répartition statistique de la résistance (Figure 26) dont la moyenne est de 118 Ω , et l'écart type de 23 Ω , soit un coefficient de variation de 20%.

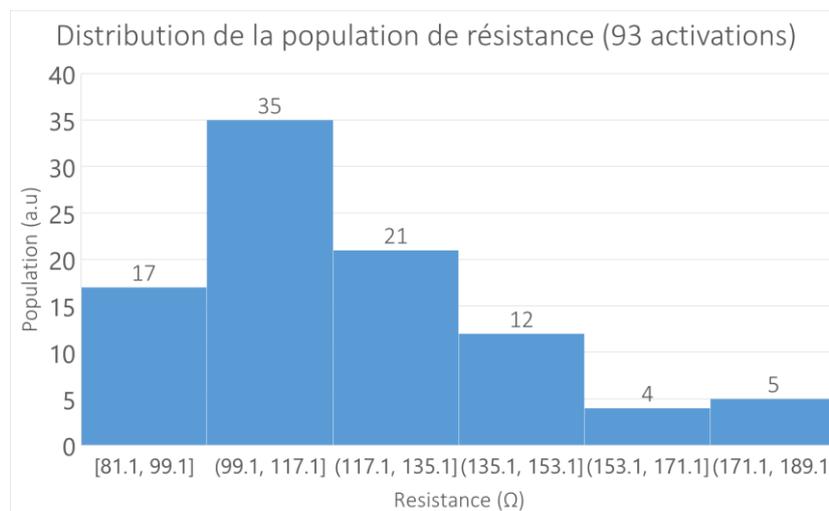


Figure 26 : Distribution des résistances de la population activée sur 5 jours d'expérience.

A ces dimensions ($67 \times 0,25 \text{ mm}^2$) et cette moyenne (118Ω), la résistance carrée correspondante est de $0,44 \Omega/\blacksquare$, ce qui s'écarte de la résistance carrée normalement attendue ($0,1 \Omega/\blacksquare$) caractérisée en 4 pointes à 800 J/cm^2 (Figure 24), d'un excès de 30%. Cette erreur est certainement due aux positionnements manuels des pointes, comme évoqué précédemment.

En revanche, l'écart entre les résistances dans la distribution de la (Figure 26) peut être dû à la durée d'expérience (5 jours consécutives). C'est pour cette raison qu'un second essai de répétabilité a été effectué mais sur une durée plus courte.

Une nouvelle population de 113 échantillons a été réalisée sur une durée bien plus courte de 24 heures ($40 \times 0,30 \text{ mm}^2$) avec la même énergie d'activation de 800 J/cm^2 .

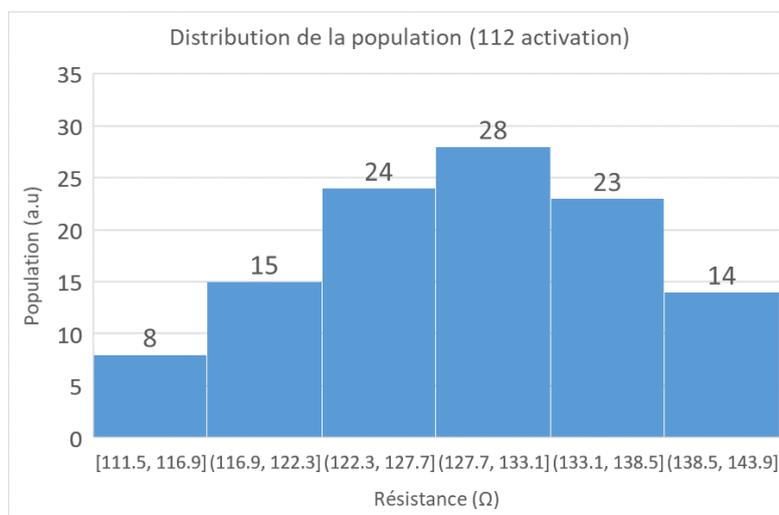


Figure 27 : Distribution de la population de 113 activations sur une durée courte d'impression (24 h) et avec une activation de 800 J/cm^2 .

La moyenne de cette population (Figure 27) est de 129Ω (la valeur visée est 120Ω), mais l'écart type diminue à $7,5 \Omega$, ce qui mène à un coefficient de variation de 6%. De plus, la valeur théorique de la résistance carrée de cette population est $0,96 \Omega/\blacksquare$ soit un écart de (200%). En revanche, dans ce cas la population est plus resserrée, ce qui suggère que la répétabilité est meilleure lorsque les échantillons sont imprimés sur une fenêtre de temps plus courte pour le même âge de la pâte. Le (Tableau 5) récapitule les deux populations obtenues ainsi que leurs caractéristiques.

Age du pot	Impression des échantillons	Résistance carrée mesurée (Ω/\blacksquare)	La résistance moyenne de la population (Ω) (Valeur cible 120Ω)	Ecart type (Ω)	Coefficient de variation	Dimensions (mm^2)
2 semaines	Sur 5 jours (20 activations par jour) [93]	0,44	118	23	20%	$67 \times 0,25$
	Sur 1 jour (113 activations par jour)	0,96	129	7,5	6%	$40 \times 0,3$

Tableau 5 : Récapitulation des résultats d'activation pour les deux populations.

Pour résumer, la valeur de la résistance carrée semble être dépendante de l'état du stockage du pot. En revanche, lorsqu'il faut garantir une répétabilité très bonne autour d'une valeur cible, il faut travailler sur un temps court où la pâte évolue très peu soit 24-48h maximum de l'ouverture. La matière évolue vite et impacte à la fois sa mise en œuvre et les performances d'activation laser en termes de valeurs de résistance obtenue.

3 Robustesse du procédé de la fonctionnalisation électronique

La surface conductrice, obtenue après activation laser, est constituée de charges de cuivre désolidarisées en raison de la dégradation de la matrice organique. Il est donc nécessaire de protéger cette surface conductrice par un dépôt de protection. Cette encapsulation permettra de prévenir la réoxydation de l'oxyde de cuivre et protégera la surface des agressions extérieures.

3.1 Protection de la surface conductrice par encapsulation

Les premiers essais d'encapsulation ont mis en évidence une grande instabilité mécanique de la surface activée. Les techniques d'encapsulation mécanique (verniss de tropicalisation laminé ou sérigraphié) dégradent la surface conductrice en raison des efforts mis en jeu à l'interface. L'enduction par extrusion d'une seconde couche d'Eoprom® (Figure 28) génère également par capillarité des efforts suffisants pour dégrader la couche lors de sa mise en œuvre. Dans la durée, elle a même tendance à réincorporer les charges métalliques, ne permettant plus de disposer d'une couche conductrice continue. Cela s'est vérifié par l'augmentation de la résistance mesurée jusqu'à des valeurs supérieures au Mégohms après 10 minutes de repos.

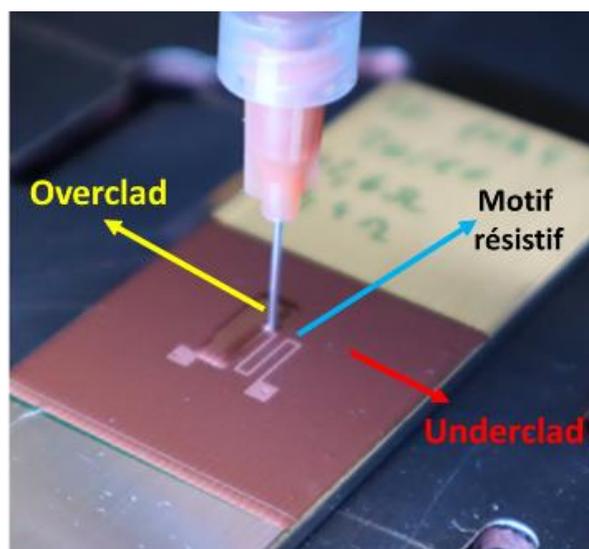


Figure 28 : Dépôt de la couche d'encapsulation (overclad), sur un serpentin résistif activé sur la couche isolante (underclad).

Une étape de recuit sur plaque avant et après dépôt de l'overclad permet de figer la structure et limiter cette ré-incorporation des charges. La consigne de recuit obéit aux recommandations du fournisseur, soit 100°C sur plaque pendant 50 min chacun. Le procédé complet est repris avec les illustrations suivantes (Figure 29).



Figure 29 : Procédé complet d'impression d'une fonction électronique par activation de pâte Eoprom®.

3.2 Evaluation des étapes du procédé

Cinq lots d'Eoprom® ont fait l'objet d'une étude statistique afin d'évaluer la répétabilité et l'impact du procédé à chaque étape. Une population de plusieurs dizaines de composants par lot a été réalisée. Les composants caractérisés sont des pistes résistives de longueur et de largeur identiques. L'évolution de la résistance associée à ce motif est relevée au milli-ohmmètre, en configuration 2 pointes aux étapes intermédiaires, et 4 pointes une fois le câblage complet effectué (après dépôt de l'overclad).

3.2.1 Rendement d'extrusion de l'underclad (PEM)

Les substrats d'aluminium utilisés pour l'étude sont nettoyés et dégraissés avant dépôt d'une couche de 3x3 cm² d'Eoprom® (Tableau 6).

Lot Eoprom® (pot)	Groupe de composants	Nombre de couches imprimées
1	1	9
1	2	9
2	3	10
3	4	9
3	5	10
4	6	8
4	7	10
4	8	10
4	9	10
5	10	10
5	11	10

Tableau 6 : Nombre de couches imprimées par groupe de composants.

Le dispenseur dosimétrique est utilisé avec les paramètres suivants :

- Pression : 6 bars
- Aiguille de diamètre 330 μm
- Vitesse d'avancée : 10 mm/s
- Distance substrat-aiguille : 400 μm

Nous observons un phénomène de bouchage de l'aiguille sur 5 des composants d'une population de 110 échantillons, soit 4,5%.

3.2.2 Impact de l'activation laser

Les surfaces imprimées sont activées avec une densité d'énergie de 800 J/cm² sur un serpentin formé d'une piste résistive de largeur 250 μm sur une longueur totale de 40 mm. Les mesures de résistances se font avec un multiohm mètre à l'aide de deux pointes posées sur les plots imprimés en extrémités de serpentin. Tous les serpentins de toutes les populations présentent une valeur de résistance mesurable, ce qui prouve que le phénomène d'activation est pérenne. La résistance moyenne est répétable entre groupes de composants issus du même lot (pot). On note cependant une légère variation de lot à lot pour un même motif activé. Ceci impliquera pour une valeur cible de résistance de caractériser chaque lot en termes de performance électrique par la mesure de sa résistance carrée, avant de déterminer les propriétés géométriques d'un motif en vue de l'obtention d'une valeur de résistance cible (Figure 30). Tous les motifs activés étaient conducteurs sur une population de 105 composants (Tableau 7).

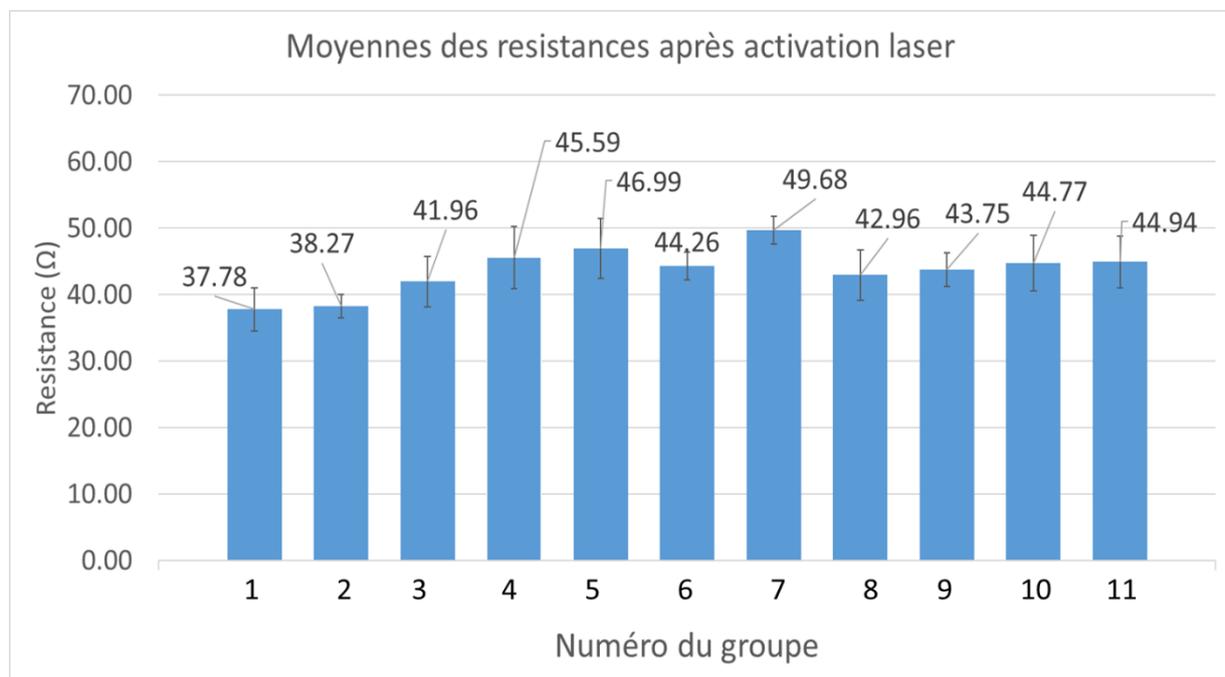


Figure 30 : Moyenne des résistances obtenues selon chaque groupe (écart type en barre d'erreur).

N. Lot (pot)	N. Groupe	Couches activées
1	1	9
1	2	9
2	3	10
3	4	9
3	5	10
4	6	8
4	7	10
4	8	10
4	9	10
5	10	10
5	11	10

Tableau 7 : Nombre de composants fonctionnels de chaque groupe après activation.

3.2.3 Impact du recuit de l'underclad

Après activation laser, les échantillons sont recuits pendant 50 minutes à 100 °C sur plaque chauffante. Tous les populations de composants voient leur valeur moyenne de résistance mesurée augmenter de 12% à cette étape de recuit. Cela est peut-être dû à une ré-oxydation du cuivre lors de la montée en température à l'air ambiant. Après cette étape 3 échantillons sont perdus sur 105 soit 3%.

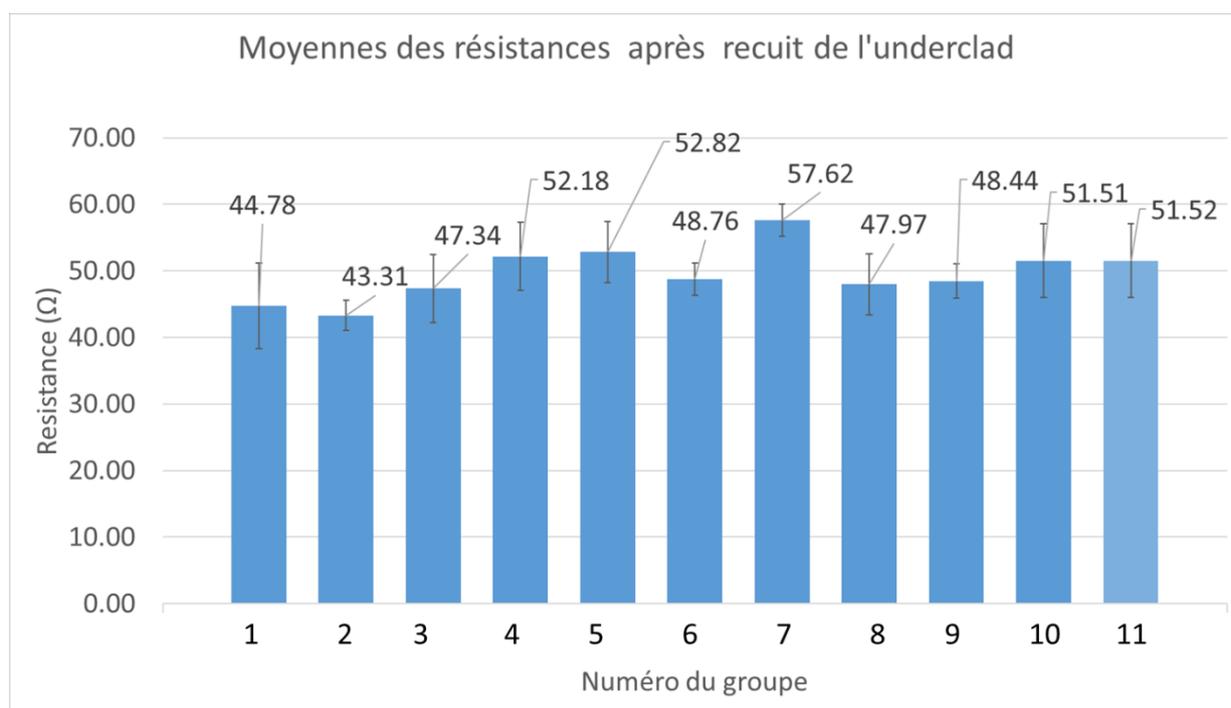


Figure 31 : Evolution de la résistance après recuit sur plaque de l'underclad.

N. Lot (pot)	N. Groupe	Nombre d'échantillons par groupe après recuit underclad	Nombre d'échantillons perdus
1	1	9	0
1	2	9	0
2	3	9	-1
3	4	9	0
3	5	10	0
4	6	8	0
4	7	10	0
4	8	9	-1
4	9	10	0
5	10	10	0
5	11	9	-1

Tableau 8 : Population d'échantillons après le recuit de l'underclad.

3.2.4 Impact du dépôt de l'overclad

Une fois que le dépôt de l'overclad est réalisé, une mesure immédiate de la résistance est effectuée avant recuit afin de vérifier la continuité de la conductivité électrique (Figure 32).

En termes de rendement, deux composants ont perdu toute conductivité électrique après ce dépôt sur 102 composants, soit 2% ; mais cette étape n'a que peu d'effet sur les valeurs moyennes des résistances mesurées.

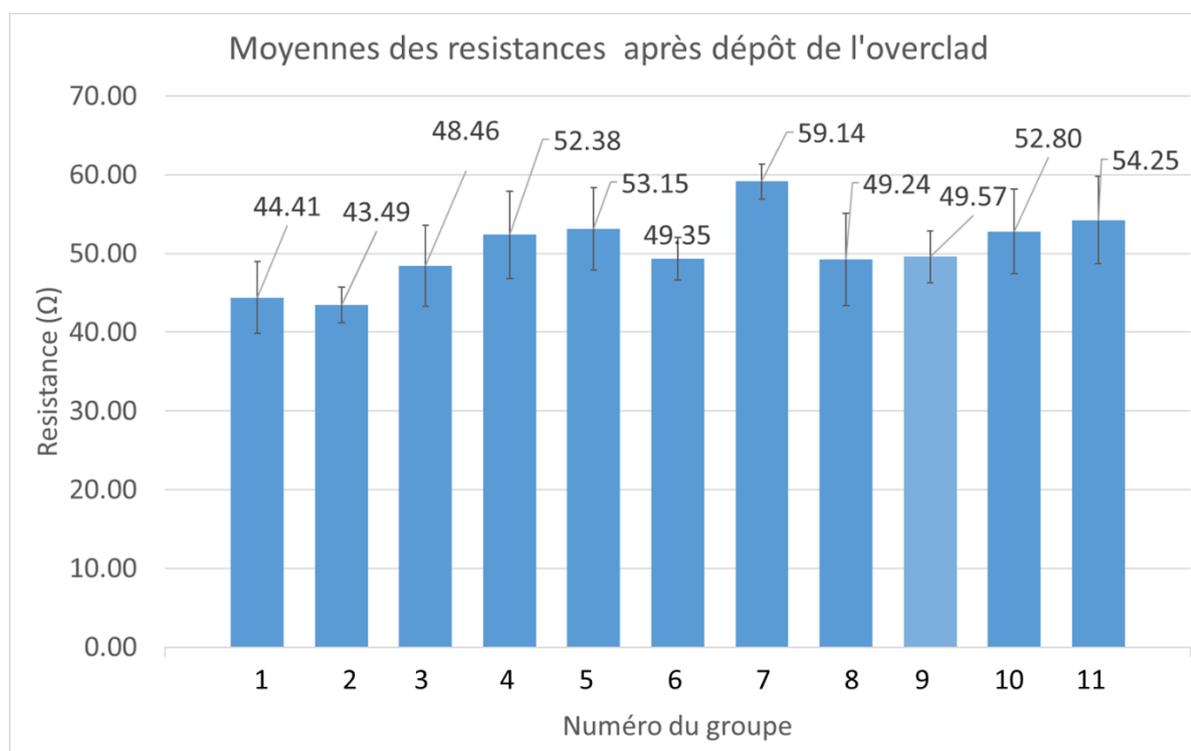


Figure 32: Evolution des moyennes des résistances après dépôt de l'overclad (encapsulation).

N. Lot (pot)	N. Groupe	Nombre d'échantillons conducteurs après dépôt de l'over clad	Nombre d'échantillons perdus
1	1	9	0
1	2	9	0
2	3	8	-1
3	4	9	0
3	5	10	0
4	6	8	0
4	7	10	0
4	8	9	0
4	9	10	0
5	10	10	0
5	11	8	-1

Tableau 9 : Nombre de composants après le dépôt de l'overclad.

3.2.5 Impact du recuit de l'overclad

Les composants sont recuits une seconde fois sur plaque avec les paramètres recommandés, 50 minutes à 100 °C pour stabiliser la surface activée et l'overclad.

Ce second recuit a pour effet d'augmenter les valeurs moyennes de la résistance de l'ensemble des populations, mais contrairement au recuit de l'underclad, cette augmentation n'est pas similaire pour chacun des groupes (Figure 33). Un dernier composant est perdu à cette étape sur 100 composants restants.

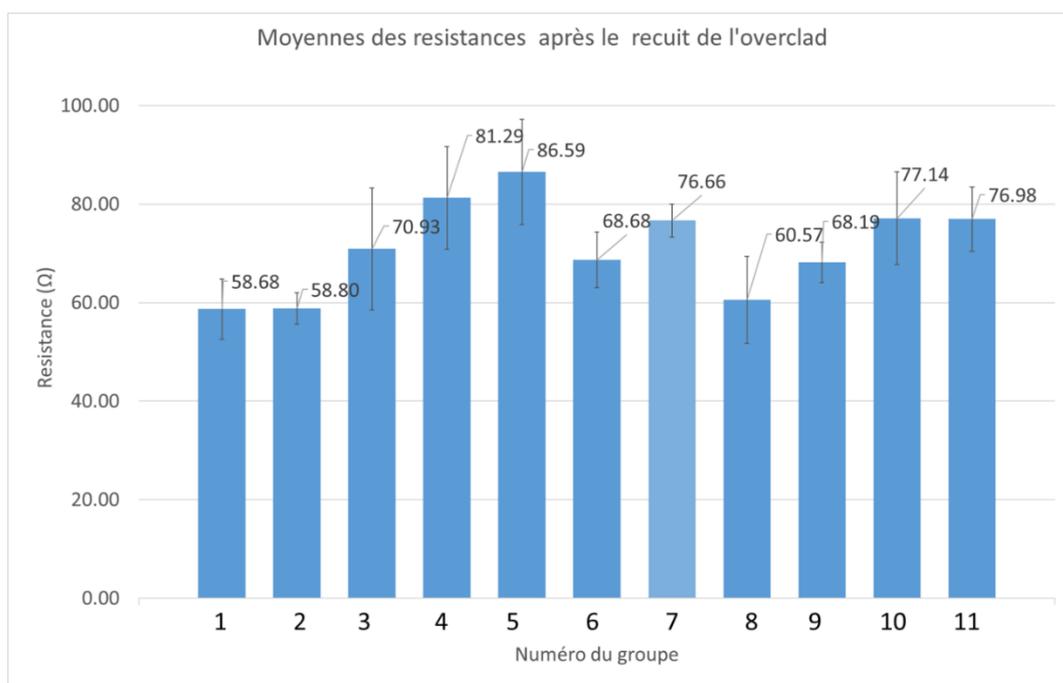


Figure 33 : Evolution de la moyenne des résistances après recuit de l'overclad.

Numéro de groupe	Nombre de pistes valides après recuit de l'overclad	Nombre d'échantillons perdus
1	9	0
2	9	0
3	8	0
4	9	0
5	9	-1
6	8	0
7	10	0
8	9	0
9	10	0
10	10	0
11	8	0

Tableau 10 : Nombre de composants après le recuit de l'overclad.

3.2.6 Résultats de câblage

Les plots sont progressivement dégradés par les pointes de test. Afin de disposer d'une interconnexion exploitable pour les futurs tests environnementaux et pour s'approcher des conditions d'usage, un câblage au fil par collage à la pâte conductrice époxy-argent PU 1000 a été effectué. Cette étape finale permet de caractériser nos composants en configuration 4 fils afin d'éliminer la résistance de ces derniers (Figure 34) (Figure 35).

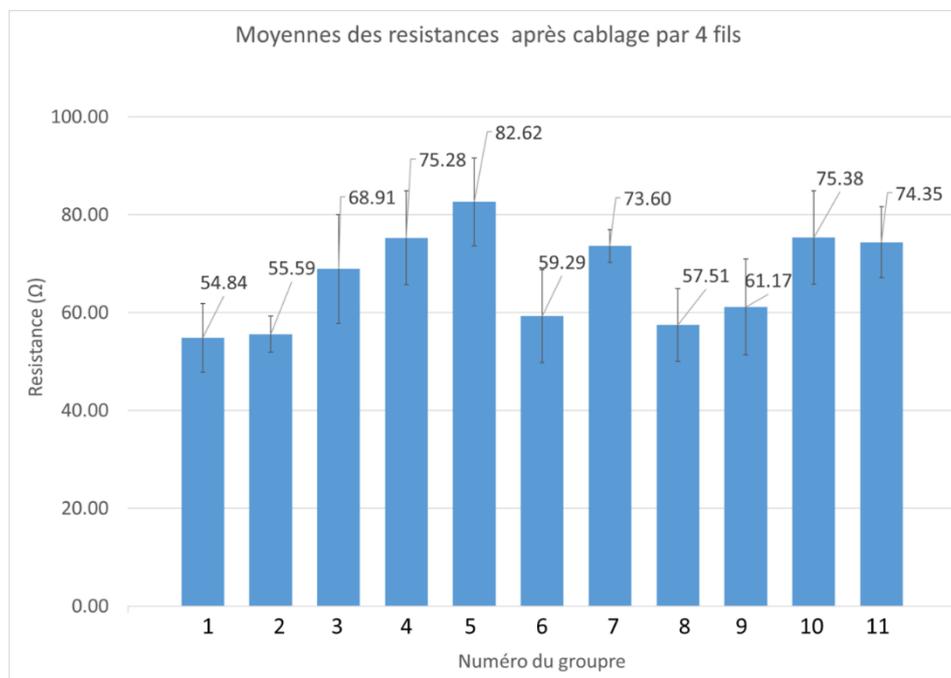


Figure 34 : Moyennes des résistances mesurées en configuration 4 fils à l'étape finale du procédé.

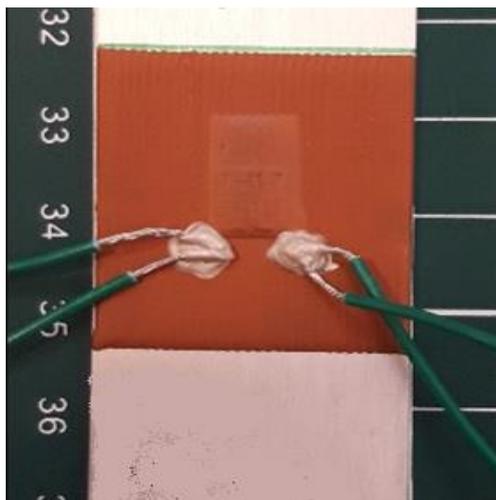


Figure 35 : Vue d'un composant achevé câblé par (époxy argent PU 1000).

Numéro de groupe	Nombre de composants câblés
1	9
2	9
3	8
4	9
5	9
6	8
7	10
8	9
9	10
10	10
11	8

Tableau 11 : Nombre des composants câblés à 4 fils.

Les valeurs des moyennes des résistances mesurées en configuration 4 fils indiquent des valeurs plus faibles et plus groupées, même si les variations entre lots demeurent. Les mesures de résistance sont moins sensibles au placement des pointes fines sur les plots d'une surface conductrice non stabilisée (couche polymère non réticulée et charges métalliques libres), qui peut se mouvoir et se percer sous la pression exercée par cet outil. Le rendement du procédé est élevé, avec une valeur de 90% (99 composants) sur une population de 110 composants. Enfin le procédé est tolérant et pas opérateur dépendant, car la population a été réalisée par différentes personnes, dans le cadre d'un transfert de connaissances sur descriptif opératoire.

3.3 Fiabilité des composants en conditions ambiantes

Les groupes de composants 1 à 11 ont été stockés à l'ambient dans les conditions ambiantes du laboratoire à température de 21°C +/- 2 °C afin d'étudier les premiers effets du vieillissement. La mesure de résistance a été effectuée chaque fois en configuration 4 pointes. L'augmentation des moyennes des résistances est de l'ordre de 5% au niveau de tous les groupes de composants, sauf pour

le groupe 10, ce qui est acceptable à ce niveau de maturité de la technologie. Aucun de ces composants n'a perdu la conductivité jusqu'à la dernière mesure effectuée (Figure 36).

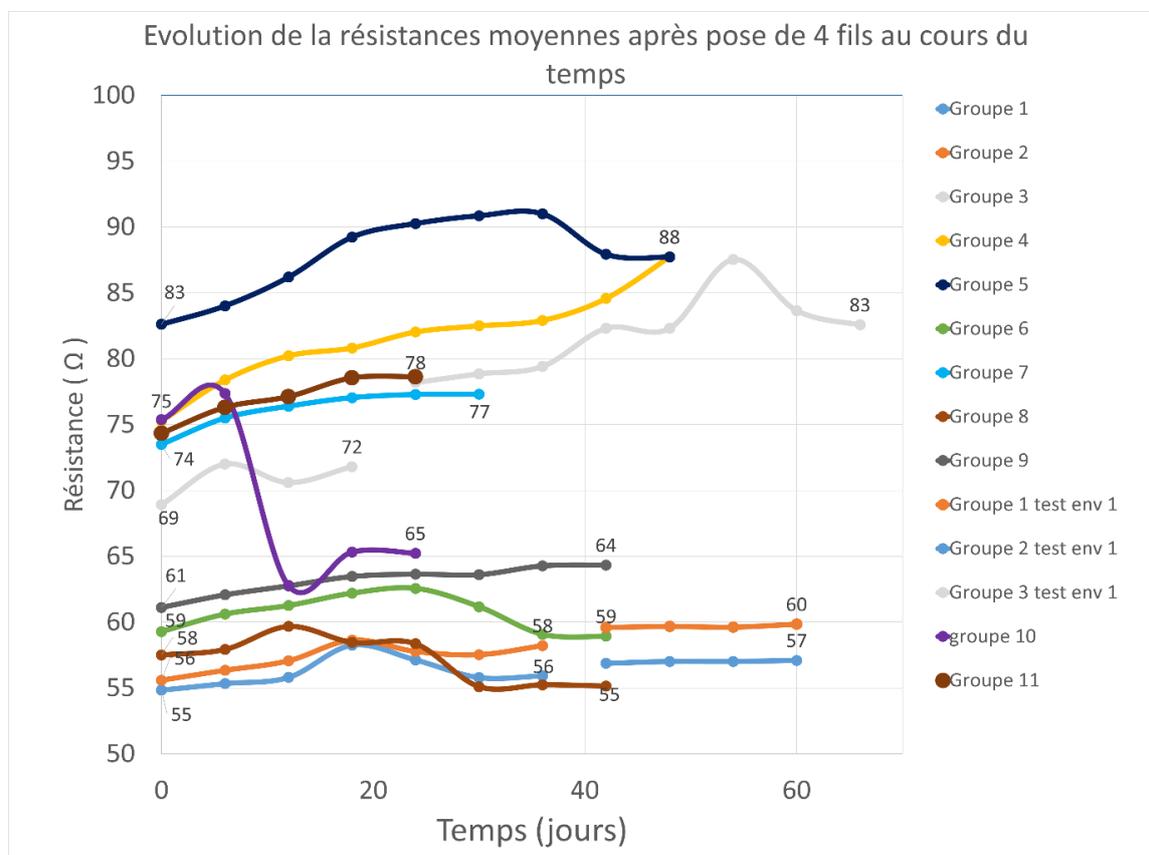


Figure 36 : Evolution des résistances moyennes des groupes au cours du temps

Numéro de groupe	Nombre de composants câblés	Au dernier jour de mesure
1	9	2 (6 utilisés en test environnemental)
2	9	2 (6 utilisés en test environnemental)
3	8	3 (5 utilisés en test environnemental)
4	9	9
5	9	9
6	8	8
7	10	10
8	9	9
9	10	10
10	10	10
11	8	8

Tableau 12 : Nombre d'échantillons restant dans chaque groupe avec le code couleur de chaque groupe.

4 Conclusion

Ce chapitre a permis d'évaluer la robustesse et la répétabilité de l'activation laser qui octroie à la pâte l'Eoprom® une conductivité électrique anisotrope. Un procédé d'encapsulation des pistes activées a été mis en place. D'abord, des paramètres adéquats d'extrusion et une fenêtre d'utilisation du produit ont été recherchés dans le but d'imprimer une surface plane. Les couches épaisses imprimées ont démontré une adhésion acceptée dans la microélectronique suite au test sootch® sur des plastiques, céramiques, composites et métaux. Par la suite, des essais de répétabilité d'impression de pistes conductrices encapsulées a été effectué. Ils ont démontré que le procédé est répétable et aboutit à des pistes conductrices encapsulées sur substrat d'aluminium. L'encapsulation a permis de robustifier la fonction électronique et les premiers résultats de fiabilité en conditions ambiantes sont encourageants.

5 Références

- [1] E. N. Udofia et W. Zhou,
« **Microextrusion based 3D printing—A review** »,
Proceedings of the 29th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium—An Additive Manufacturing Conference, Austin, TX, USA, 2018, p. 13–18.
- [2] J. W. Gooch, Éd.,
« **Adhesion** »,
Encyclopedic Dictionary of Polymers, New York, NY: Springer New York, 2007, p. 26-27. doi: 10.1007/978-0-387-30160-0_241.
- [3] M. DUNKY et A. PIZZI,
« **Chapter 23 - Wood adhesives** »,
Adhesion Science and Engineering, D. A. Dillard, A. V. Pocius, et M. Chaudhury, Éd.
Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2002, p. 1039-1103. doi: 10.1016/B978-044451140-9/50023-8.
- [4] T. Engels,
« **Thermoset adhesives** »,
Thermosets, Elsevier, 2018, p. 341-368. doi: 10.1016/B978-0-08-101021-1.00010-1.
- [5] Peel of test by tape testing
IPC-TM-650 Number 2.4.1.
- [6] L. B. Valdes,
« **Resistivity measurements on germanium for transistors** »,
Proc. IRE, vol. 42, n° 2, p. 420–427, 1954.
- [7] E. KARMAZSIN,
Thermoconductimétrie du solide.
Ed. Techniques Ingénieur, 2001.
- [8] « **Resistivity and Resistance**. (2020, November 5). OpenStax CNX.
<https://phys.libretexts.org/@go/page/4402> ».

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse adresse la filière de l'électronique structurale qui permet soit de co-fabriquer une pièce 3D avec son électronique, soit de fonctionnaliser une pièce déjà existante. Elle présente les travaux consacrés à la compréhension d'un procédé qui permet d'imprimer de l'électronique sur substrat métallique.

Les chapitres 1 et 2 ont été rédigés autour de deux sujets. Le premier chapitre a explicité la méthode d'impression de circuits sur substrats rigides ainsi que les 3 familles de l'électronique structurale : In Mold Electronics, fonctionnalisation de surface 3D et Fully 3D. Ces méthodes s'appuient sur la fabrication additive qui permet de construire un objet et déposer des pistes conductrices par fonctionnalisation laser, jet d'encre, jet d'aérosol ou micro-extrusion. Cela permet de profiter de la liberté de conception permise par la fabrication additive et la robotique. Le deuxième chapitre a exposé les matériaux conducteurs dans l'électronique et les procédés de l'électronique structurale. En effet, les matériaux d'interconnexion qui sont les plus couramment utilisés dans l'électronique structurale sont les pâtes et les encres conductrices, ainsi que les adhésifs conducteurs. La performance électrique des adhésifs s'approche de 20% de celle de l'argent pur alors que les pâtes et encres de nanoparticules s'approchent de 60% de l'argent pur. Cette partie a conclu sur le fait que l'adhésif de référence des produits conducteurs est l'époxy argent avec un tableau récapitulatif des encres, pâtes et adhésifs commerciaux utilisés.

Le 3^{ème} chapitre a présenté les caractérisations des phénomènes mis en jeu pendant l'activation laser d'une couche micro-extrudée d'Eoprom® LT1000. Il a été remarqué que l'interaction laser-matière rendait la couche conductrice lorsque la densité d'énergie était entre 700-900 J/cm². L'épaisseur de la couche activée ne dépasse pas 30 µm sur une épaisseur totale déposée de plus que 300 µm, ce qui apporte le caractère anisotrope. La résistivité la plus basse obtenue a été $60 \pm 20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ce qui a permis de classer l'Eoprom® activé au laser parmi les autres adhésifs conducteurs. Afin d'expliquer comment cette conductivité électrique est obtenue, une série de caractérisations a été effectuée (FTIR, Raman, EDS, TGA, DRX). Les résultats ont démontré que les charges métalliques étaient oxydées à l'état brut de la pâte, que l'activation laser éliminait la résine polyuréthane et réduisait les charges ce qui a créé un réseau de charges métalliques conductrices.

Le dernier chapitre a traité la répétabilité du procédé d'impression d'un film à conductivité anisotrope sur substrat d'aluminium. L'étude a pris en compte la répétabilité de chaque étape du procédé en termes de stockage du produit, d'impression de surface, d'activation laser et encapsulation de piste résistive. Ainsi, les paramètres d'impression ont été fixés afin d'imprimer avec fiabilité des surfaces d'accueil de l'électronique. Par la suite, il a été démontré que l'activation laser est répétable sur une fenêtre fixe de travail suite à un stockage de 2 semaines et 24h de séchage. De plus, il est possible de cibler une valeur de résistance et l'atteindre en adaptant le motif d'activation laser plutôt que de se baser sur la mesure de la résistance carrée. Enfin, un procédé d'encapsulation a été mis en place afin de protéger les pistes activées. Grâce à celui-ci, il a été possible d'obtenir 90 composants encapsulés et câblés sur substrat d'aluminium avec un rendement de 90%. De plus, les composants sont restés stables au cours d'un essai de vieillissement aux conditions ambiantes du laboratoire (21 °C ±2) pendant 60 jours, ce qui prouve la robustesse du procédé.

Perspectives et Voies d'amélioration

1. Contrôle de la viscosité du matériau

Malgré le fait que la viscosité du matériau n'influence pas la capacité d'activer l'Eoprom® par laser, elle influence la répétabilité des dépôts. Ce point peut être adressé par deux solutions ; la première est de remettre la viscosité par l'ajout de solvant à une valeur adéquate qui correspond à la durée de stockage de 2 semaines. Une deuxième solution est de changer la méthode d'extrusion vers une approche motorisée qui permet de garantir un flux de matière constant.

2. Paramètres Laser

2.a maîtrise de l'élimination de la matrice organique :

Les analyses d'EDS, de FTIR et de Tomographie X ont démontré que la matrice polymère a été éliminée en laissant des cloquages dans la couche activée. Ces effets pourraient être contournés en optimisant les paramètres laser (longueur d'onde, densité énergie, durée d'exposition, etc.), de sorte que la conductivité soit obtenue sans dégrader entièrement la matrice polymère. Cela permettrait d'apporter une cohésion mécanique aux charges conductrices et fiabiliser ainsi la couche activée.

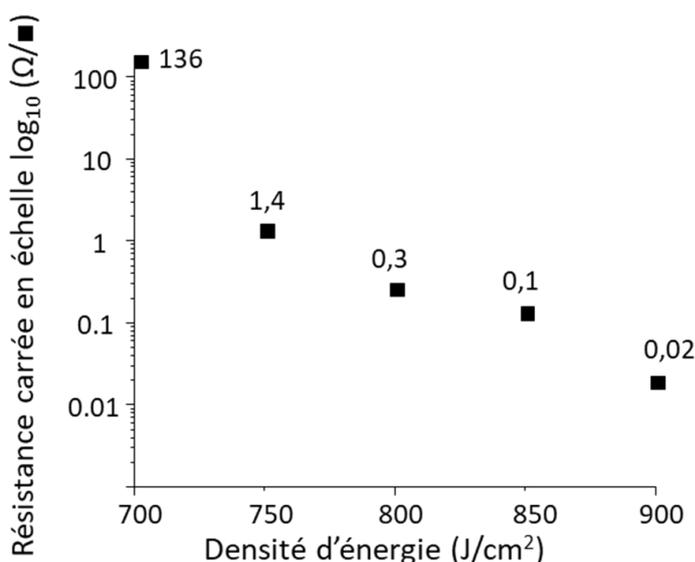


Figure 1 : décroissance de la résistance carrée en fonction de la densité d'énergie.

2.b Obtention de la fusion

Il serait intéressant de pousser les charges conductrices jusqu'à la fusion afin d'obtenir une couche métallique continue. Ce phénomène a été observé en répétant l'activation laser plusieurs dizaines de fois. En revanche, la couche obtenue était trop fragile pour être exploitée.

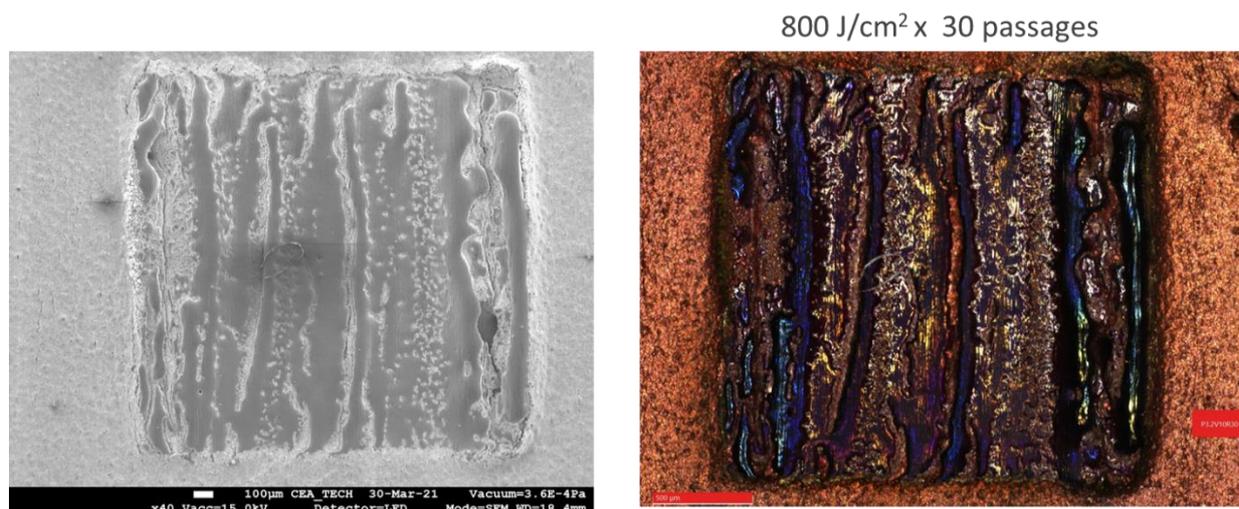


Figure 2 : effet de plusieurs passages laser sur une surface activée (30 passages) qui induit une continuité entre les charges visible par le MEB et le microscope optique.

2.c Variation de la longueur d'onde utilisée

Le spectre d'absorption de l'Eoprom® a montré que la pâte peut absorber les longueurs d'onde de l'Infrarouge proche jusqu'à l'Ultraviolet. L'étude, ainsi que les références bibliographiques, démontrent que cette absorption dans UV-Vis est due aux charges métalliques. Ainsi il serait avantageux d'explorer ces longueurs d'onde afin d'étudier leurs effets sur les charges métalliques.

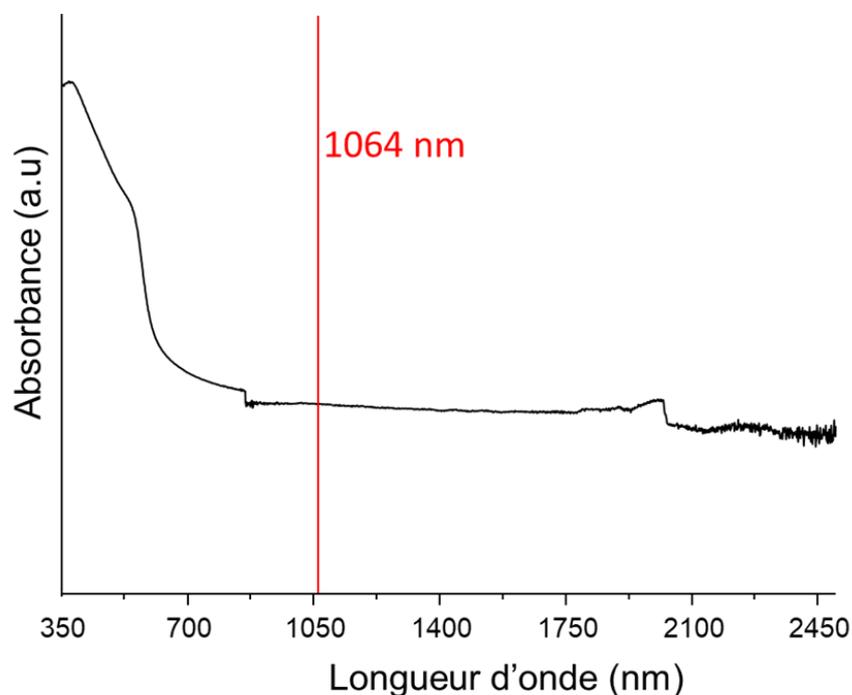


Figure 3 : spectre d'absorption de l'Eoprom® qui montre une absorption continue du NIR jusqu'au visible. Par la suite l'absorption atteint son sommet à l'UV due aux charges métalliques.

3. Procédé d'encapsulation

La résistance de la couche encapsulée est restée stable pendant 60 jours dans les conditions ambiantes. En revanche, les normes de packaging (IEC-680068 famille 2) nécessitent de passer aussi des tests environnementaux concernant le vieillissement en humidité, chocs, radiations solaires, vibrations etc.

L'encapsulation par une deuxième couche d'Eoprom® a été testée en chaleur humide à température fixe pendant 500 heures selon la norme IEC-680068-2-78 (85°C, 85 HR%).

L'encapsulation n'a pas réussi le test de la chaleur humide car les résistances des composants ont augmenté pour atteindre des valeurs de l'ordre du MΩ. Le premier constat établi est le changement de couleur vers une teinte plus sombre (**Figure 4**), ce qui indique l'oxydation du cuivre. De plus, l'adhésif PU1000 utilisé pour le collage des fils est dégradé jusqu'à la déconnexion.

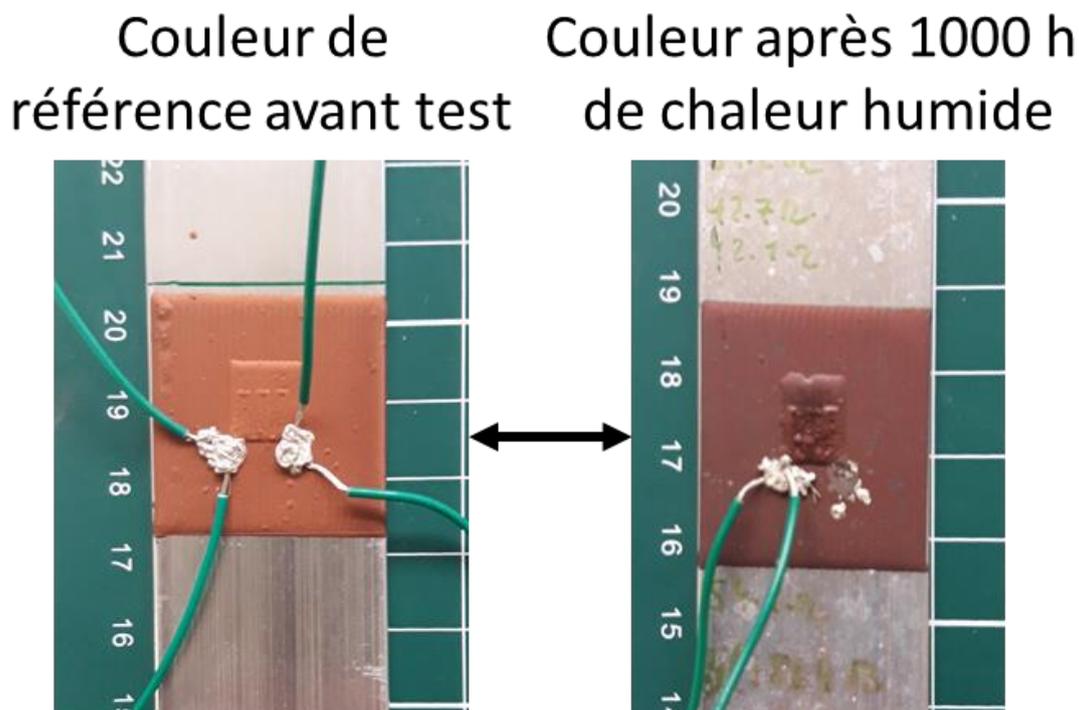


Figure 4 : Changement de couleur dû au test environnemental.

Enfin, il semble que l'encapsulation se perce pendant le test à cause des cavités présentes sous cette dernière en raison de la rapidité du recuit de l'overclad et la présence des solvants piégés dans la couche, autrement appelé effet « popcorn ». Cela laisse l'humidité accéder à la piste et la dégrader jusqu'à la perte complète de la conductivité (**Figure 5**). Six échantillons des groupes 1,2 et 3 ont été utilisés dans cet essai.



Figure 5 : Images au microscope optique de l'état de l'encapsulation avant et après le test de chaleur humide

Une voie d'amélioration de l'encapsulation est de diminuer l'épaisseur de couche de l'overclad afin d'éviter la création de bulles à l'intérieur de la couche d'encapsulation.

3. Applications

La fonctionnalisation des pièces métalliques est un domaine très peu exploré à cause du manque des matériaux adaptés, à savoir conducteur anisotrope horizontal. Ainsi l'instrumentation des substrats métalliques serait possible grâce au procédé de l'activation de l'Eoprom®. Cela peut se faire sous plusieurs formes, notamment pour l'interconnexion entre des composants en surface de ladite pièce ou dans le cadre de la co-fabrication d'une pièce fabriquée en 3D. L'instrumentation peut se faire également sous la forme d'une antenne imprimée ayant un motif activé et contrôlé par le laser. Enfin, il serait intéressant d'intégrer des capteurs physiques à base d'une piste résistive calibrée. En effet, il serait possible de caractériser les effets physiques que la pièce subit (variation de température, déformation, compression, accélération) en étudiant la variation de la résistance.

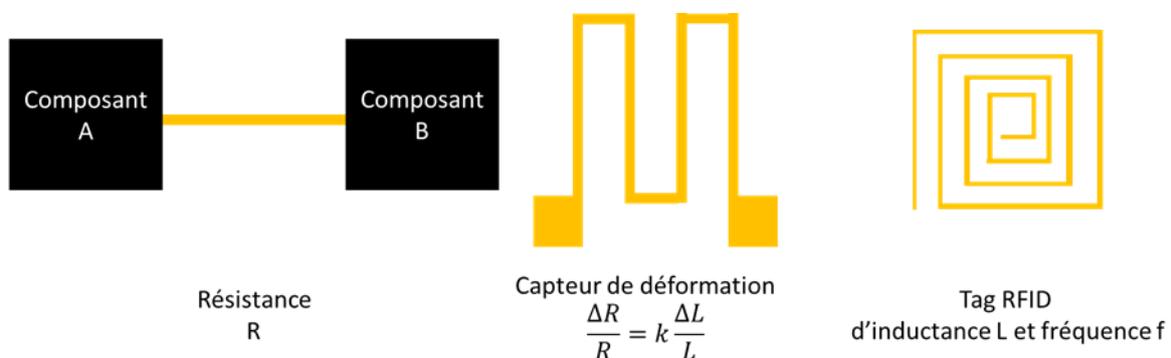


Figure 6 : applications possibles à partir d'une piste résistive

Liste des communications

Publications scientifiques

- [1] Ihssan HENDI, Matthieu BLAISE, Gaétan SCHNEIDER, Manuel FENDLER
“**Characterization of a new copper paste for printed electronics**”
Advanced materials letters, DOI: [10.5185/amlett.2020.061523](https://doi.org/10.5185/amlett.2020.061523)
- [2] Ihssan HENDI, Tanguy LACONDEMINÉ, Gaétan SCHNEIDER, Manuel FENDLER
« **Printing an anisotropic conductive film for structural electronics** »
Electronics Packaging Technology Conference, DOI: [10.1109/EPTC53413.2021.9663947](https://doi.org/10.1109/EPTC53413.2021.9663947)
- [3] Ihssan HENDI, Tanguy LACONDEMINÉ, Gaétan SCHNEIDER, Manuel FENDLER
“**Characterization of the anisotropic conductive behavior of a copper paste for structural electronics**”
Journal of advanced materials and processes, [Volume 7, Issue 2](#), June 2022 DOI: doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100441

Conférences

- [1] Ihssan HENDI, Matthieu BLAISE, Gaétan SCHNEIDER, Manuel FENDLER
« **Electronic featuring by additive manufacturing** »
American Advanced Materials Congress 2019, Orlando
- [2] Ihssan HENDI, Gaétan SCHNEIDER, Manuel FENDLER
“**Electrical fonctionnalisation by additive manufacturing**”
LOPEC 2021
- [3] Ihssan HENDI, Tanguy LACONDEMINÉ, Gaétan SCHNEIDER, Manuel FENDLER
“**Electrical functionalization by additive manufacturing**”
EPTC 2022

Characterization of a New Copper Paste for Printed Electronics

Ihssan Hendi,^{1,*} Matthieu Blaise¹, Gaétan Schneider¹, Manuel Fendler¹

¹CEA Tech, 5 rue Marconi, Metz Technopole, 57070 METZ, France

*Corresponding author: E-mail: ihssan.hendi@cea.fr

DOI: 10.5185/amlett.2020.061523

Printed electronics can be considered as an additive manufacturing technique allowing the fabrication of circuits and devices such as sensors, MEMS, LEDs, etc. An important research subject in this field is identifying new materials exhibiting low resistivity. In this article, we present a new copper paste interesting for structural electronics, based on additive manufacturing and laser activation. We characterized the structure of this copper paste after laser activation, by SEM, EDS, and FTIR. We also used four probe method to characterize sheet resistance to obtain a resistivity as low as $10^{-7} \Omega \cdot m$, and compared it to other commercial conductive pastes.

Introduction

Additive Manufacturing (AM) has been finding more and more applications in the world of industry since the late 80s. Indeed, the definition of this process is the fabrication of objects through the deposition of a material layer by layer using a printing head, nozzle, or another printer technology [1]. One of the fields where industry profits from AM is the electronics field. The most well-known methods are screen printing [2], inkjet [2], aerosoljet [3] etc. Indeed, these methods use products such as conductive pastes, inks or powders to produce different micro objects such as sensors, RFID, MEMS, LEDs [4] etc. More precisely, a conductive paste or ink consists of different parts: the conductive metallic particles such as (Cu, Ag, Au), Carbon NanoTubes (CNT), Graphene [4]. The polymer, which gives the adhesion property to the paste or ink. The solvent that provides the viscosity of the polymer/ink for the process. Lastly, an additive that allows keeping the structure of the paste/ink intact. After deposition, the ink/paste need a processing step by either sintering, UV light or laser in order to become conductive. The electrical performance of these materials after processing ranges from very low resistivity with Nano inks of copper, silver, graphene and carbon nanotubes $10^{-8} \Omega \cdot m$ [5-9], medium range between 10^{-7} - $10^{-5} \Omega \cdot m$ for epoxy pastes, Table 2, and at last semiconductor inks between 10^{-4} - $10^{-2} \Omega \cdot m$ [10].

In the electrical conductors world, pastes and inks have a lower electrical performance than bulk metals [10] that are around $10^{-8} \Omega \cdot m$. Although, their electrical performances still compares to alloys as Constantan $10^{-6} \Omega \cdot m$ [11] and Karma $5 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$. Indeed such electrical performances are sufficient to certain basic electrical functions such as connections, antennas and resistances.

The combination of AM and conductive pastes is becoming more interesting since it can deposit these kinds of pastes and inks. This approach will allow electronics to move further from the traditional methods that use highly

concentrated acids to deposit electrolytic copper. In fact, such acids are dangerous for humans and the environment. Furthermore, when we an AM approach, can avoid the mask steps needed to fabricate printed circuit boards, which simplifies the process and makes it cheaper [12].

In terms of application, the deposition of conductive pastes by AM addresses the mechanical and electronic co-conception, which helps integrating sensors in industrial machines during their life cycle. Indeed, real time monitoring of tools and equipment in harsh environments (high pressure, temperature, vibrations and chocks), need embedded instrumentation performed by adding sensors to the industrial parts separately. This solution implies finding the place to add the sensors post fabrication, which is sub ideal. This is where AM has the advantage since electrical and mechanical co-design can optimize the topology of the piece allowing the direct integrating and packaging of the sensors in the same process.

In this article, we are taking the first step in this innovation by qualifying a paste that has a very good adhesion on a large variety of mechanical substrates. This paste becomes conductive under laser activation. We then observe the structure of the functional surface pre and post processing through SEM (Scanning Electron Microscope), EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), and FTIR (Fourier Transformation InfraRed spectroscopy). Last, we evaluate its resistivity through four probe method and compare the results to other commercial pastes.

Experimental

Material description

We chose Eoprom© paste (MCVE Technologie) which is a copper powder embedded in a polyurethane matrix. This structure gives the paste a viscosity of 6940 cps at 20°C. We decided to keep this viscosity as it is without any further dilution. The product is composed of 50-60% of copper powder, 20-30% of polymer with some additives and

solvents. The paste has good adhesion to FR4, polyaniline, metallic and glass substrates, which is the main reason behind our choice.

Deposition

We used micro-extrusion with nozzle as a method of deposition. Indeed, we equipped a 3D printer head with a syringe that we filled with the paste. The syringe is connected to a glue dispenser, Nordson ultimius V. We can choose the pressure through the glue dispenser from 1-7bars. The nozzles have a diameter that can range from 150µm-1mm. Four different parameters control the deposition on the printer. The diameter of the nozzle. The speed of the syringe displacement above the printer's chuck. The distance from the needle to the substrate and the pressure in the glue dispenser.

For our deposition, we filled the syringe with fresh paste and chose the following parameters for the deposition. Needle diameter 840µm. Displacement Speed of 25 mm/s. Needle-substrate distance of 500µm. A pressure of 3 bars. After one single displacement step, we obtained a track of 3250µm ± 10µm large and a targeted length of 5cm. We shifted the head after each single track from 1mm. Thus, we have an overlap of 1000µm between the tracks in order to avoid as much as possible the ripples on the surface, estimated between 5 and 15µm on a total thickness of 1200µm. We kept the deposition to dry out for 18h to let the solvent evaporate and the paste to dry.

We deposit the paste this way because we need specific dimensions in order to respect the conditions of the test in order to qualify the paste through the four probe method. More specifically, the sample should have the following dimensions. A conductive surface 40% thinner than the distance between probes. A vertical distance from the closest insolent of 2 times the distance between the probes. A horizontal distance of 5 times the distance between the probes. At last an equivalent distance between the probes. If these conditions are not respected, there are corrections factors that should be taken into account [13].

Laser activation

The laser is Sesame Laser Plasma 500 DC from Digit Concept that is conventionally used for electrical components deprocessing. The laser type is a 10 ns pulsed Ytterbium crystal. The infrared wavelength is 1064nm. The maximum power is 10 watt. The scanning speed ranges from 10mm/s to 10000 mm/s with a frequency of 20-200 kHz.

What we imply by activation is the step of passing the paste from its natural insulation state into a conductive state after interacting with the laser beam. Throughout our activation, we chose to keep the following parameters: scanning speed of 10mm/s, spot diameter 40µm, frequency 200 kHz, overlap between scanning paths of 30µm. We chose to variate the laser power from 0 W to 2 W. Indeed, this choice was in order to favor a sintering approach to the paste. Furthermore, we found that when the power is

weaker than 1.2 watt, the paste stays insolent. At greater power than 1.6, the surface starts to burn and carbonate, thus including the graphite, which decrease the conductivity of the activated surface. For these reasons, we decided to stay between 1.2 and 1.6 W for activation. The thermal energy can be expressed as a function of the power through the following equation (1):

$$E_{therm} = \frac{P}{V * d} \quad (1)$$

where E is the irradiance of the laser (J/cm²), P is the power used (watt), d is the diameter of the laser spot (mm) and V is the scanning speed (mm/s) [14]. Applied to our case, the thermal energy diffused on the surface ranges from 300 J/cm² at 1.2 watt to 400 J/cm² at 1.6 watt.

Another type of interaction occurs during this process, which is the photon-matter interaction. Each photon carries an energy equaling to equation (2):

$$E_{photon} = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

where E is the energy of each photon in electronvolt, h is the constant of Planck in electronvolt.second, c is the speed of light meter/second and λ is the wavelength (1064 in our case) in meter. In this case, the photons have the energy of 1,17eV.

Four probe method

We used Coprico 4002 micro ohmmeter for our four probe test. This method allows us to calculate the sheet resistance of the layer we deposit and then access to the resistivity of the material. Indeed, sheet resistance is more of a characteristic of the deposit layer whereas the resistivity is the characteristic of the material itself. The main use of the test was to characterize the resistance of semiconductor layers but then it became a standard test in electronics for all kinds of conductive layers.

The four probes are two external probes that provide a current in the surface and two internal ones that measure the difference of potentials due to the resistance of the surface, Fig. 1.

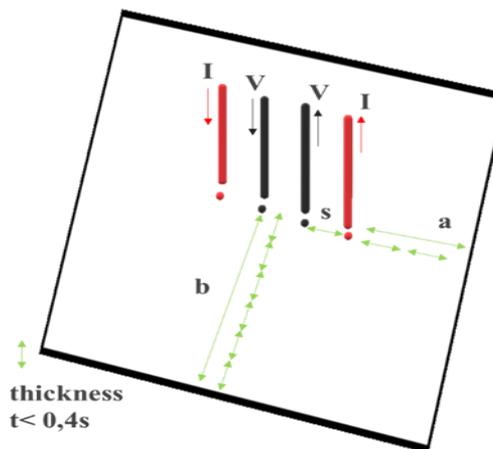


Fig. 1. A schematic of the step up for the four probe test.

We can calculate the resistivity following the formula:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3}} \quad (3)$$

Where:

V = floating potential difference between inner probes, (V)

I = current through the outer pair of probes (A)

s_1, s_2, s_3 = Distance between the probes (cm)

ρ = resistivity in $\Omega \cdot \text{cm}$

When the distance between the probes is equivalent, the expression becomes:

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi s$$

In the special case where the thickness (t) of the conductive layer is 40% lower than the distance between probes the expression becomes:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\ln(2)} * t = 4,53 * \frac{V}{I} * t$$

$$\frac{\rho}{t} = 4,53 * \frac{V}{I} \quad (4)$$

Where:

$$\frac{\rho}{t} = R_{\blacksquare} \quad (5)$$

R_{\blacksquare} is defined as the sheet resistance (Ω/\blacksquare) [13].

In our case, we estimated the conductive thickness after laser activation to be at $30\mu\text{m}$. Thus, we chose a distance between probes to be 2mm.

Observations

We used different technics to characterize the paste. The first one is a Jeol SEM microscope, JSM-7200F LV, with a resolution of 1nm at 15kV and a magnification from $10 \times 1,000,000$ times. Indeed, SEM allowed us to observe the surface structure of the paste before and after activation. Furthermore, the SEM microscope is also coupled with Energy Dispersive X-ray spectroscopy EDS analysis, from Bruker, which allows to have the atomic composition of surfaces. At last, we used FTIR analysis to complete the EDS analysis. The equipment that we used is an ALPHA FTIR spectrometer with a spectral range of $375\text{-}7500\text{ cm}^{-1}$. FTIR allowed us to study the chemical effect of the laser on the surface of the paste before and after activation by observing the organic functions evolution on the surface. A typical FTIR is mainly a surface analysis, with a typical depth of beam interaction below $2\mu\text{m}$.

Results and discussion

SEM/EDS observations

We used SEM in order to observe the evolution of the microstructure before and after activation. Indeed, we observed the surface of different samples activated at different energies. When we observe the neutral surface at 0 J/cm^2 (Fig. 2(a)), we can notice that the particles are laying on the surface without any connection between them which is the reason behind the insulation. When we increase the activation to 300 J/cm^2 , Fig. 2(b), we can see that some particles start to get closer but there is still some difference in contrast, which is the reason why the surface

starts to conduct. At last, when we increase the activation to 400 J/cm^2 , Fig. 2(c), the surface is more homogenous. Thus, through the visual observations we could conclude that the structure of the surface is a network of grains that get in contact under the effect of the laser activation. We suppose that the laser irradiation eliminates the polymer allowing the metallic particles to get in contact and conduct. We studied afterwards the difference between the neutral and the activated surface at different activation energies with EDS analysis. When we look at the atomic percentages of the neutral paste (Table 1 neutral) if we take a closer look, we can see that the copper is at 20% and the oxygen is at 10%, which suggests a copper oxide of Cu_2O majority in order to get the right stoichiometry. When we start activating the surface, Table 1, $300\text{-}400\text{ J/cm}^2$, we can notice that the ratios of carbon and oxygen atoms decrease, whereas the ration of copper atoms increases.

Table 1. The atomic percentages obtained by EDS analysis of the different activated surfaces.

Laser energy (J/cm^2)	%C (atom)	%O (atom)	%Cu (atom)
Neutral	67%	10%	23%
300	41%	7%	52%
325	30%	7%	62%
350	26%	7%	67%
375	24%	7%	69%
400	26%	7%	67%

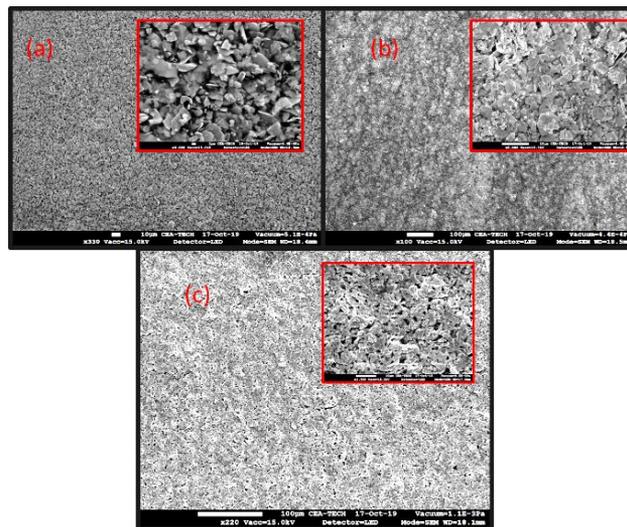


Fig. 2. Different SEM Images of the surface of different surfaces activated at (a) 0 J/cm^2 (b) 300 J/cm^2 (c) 400 J/cm^2 .

Which suggests that the laser beam has a double effect on the paste: The first one being the elimination of the organic material due to the concentrated energy, which we observe by the decrease of the quantity of carbon. The second one being a reduction of the copper oxide in the paste into a metallic copper due to the energy that the photons provide, 1.17 eV . This reduced metallic copper allows the flow of electrons. In fact, some studies showed in literature that under the effect of UV light pulsed energy, providing an energy of 10 J/cm^2 [15,16], copper oxide became metallic copper. In our case, since we provide an

energy of 300-400 J/cm² and 1.17 eV but to microparticles. We can only imagine that the copper oxide micro particles absorb the energy of the photons and become metallic particles. On the other hand, the polymer evaporates due to the heat. We suppose that the rest of oxygen atoms are the residue of the CO bind of the polymer and some copper oxide that was not reduced.

We completed the EDS analysis with FTIR spectroscopy in order to observe the disappearance of the organic functions in the paste (Fig. 4). In the neutral state, we observe the characteristic peaks of polyurethane functions, especially: CO, NH, COC and the COO. When we increase the activation energy we can observe that the peaks still appear on the spectrum until 350 J/cm², After 400 J/cm², they completely disappear. At last, on a carbonized surface, corresponding to a 525 J/cm² activation energy, the spectrum corresponds to a baseline, which implies that the laser degraded the integrity of the polymer from the surface. The FTIR analyses concluded that the laser degrades the functions of the urethane that are polyols and isocyanate. When the laser power is sufficient, it eliminates the integrity of these functions, thus favoring a carbonization of the polymer residue.

We performed an EDS cartography on a 400 J/cm² activated sample in order to observe the homogeneity of the copper on the surface and to compare it to the non-activated surface (Fig. 3). We performed the EDS cartography around the borderline between activated and non-activated areas, and observed the disappearance of carbon on the surface as well as the majority of copper on the surface.

Thus, we obtain a complete degradation of the polymer from 300 J/cm² to 400 J/cm², where we obtain the highest percentage of copper mass and the tightest surface observations through SEM images.

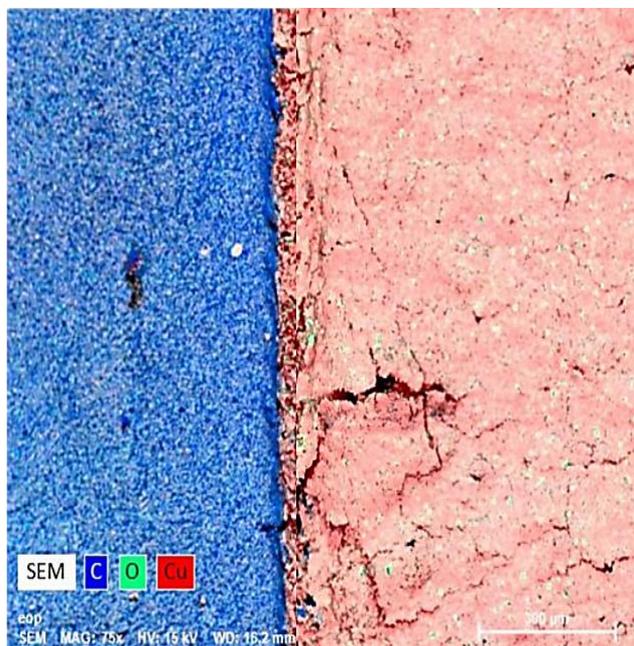


Fig. 3. EDS Cartography of the interface between the activated surface (right) and insolent surface (left).

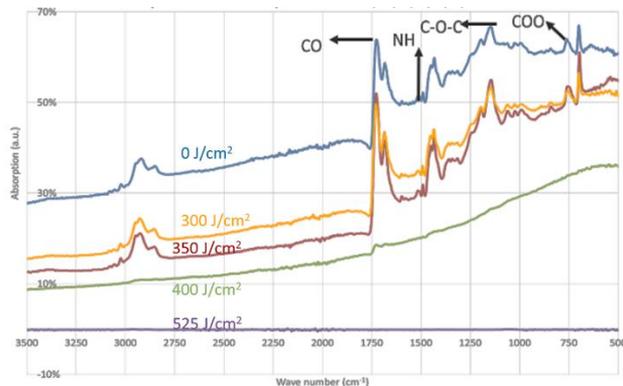


Fig. 4. FTIR spectra of different irradiated surfaces. We can see the different pics corresponding to the organic functions of the polymer

Electrical characterization

We studied the evolution of sheet resistance, independent of the depth of activation, by performing the four probe method mentioned above. We noticed a drop in the sheet resistance with the increase of laser power. The lowest sheet resistance at 400 J/cm², which is 22 mΩ/■ (Fig. 5). This result correlates with the EDS analysis and FTIR spectra since we eliminate a considerable part of the polymer at 400 J/cm² laser power which allows the metallic copper micro-particles to have a better contact in-between and thus a lower resistance. At last, we evaluated the resistivity at 400 J/cm² since we obtained the lowest sheet resistance. In order to do that we need to observe the thickness of the sample. We observed with SEM an average thickness of 20 μm, with equation (5) we obtain a resistivity of 4.10⁻⁷ Ω.m.

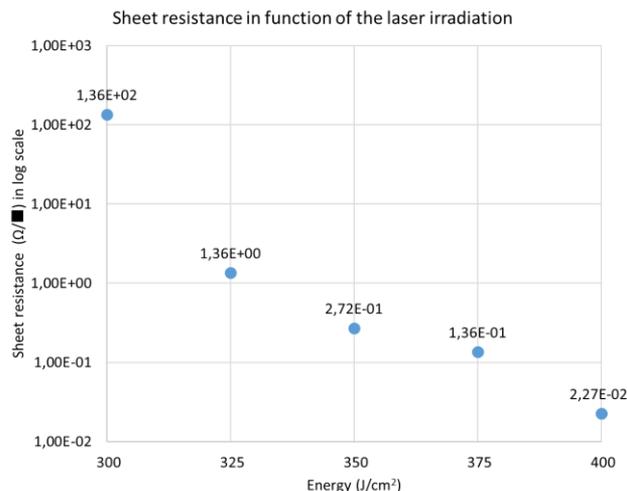


Fig. 5. The curve of the sheet resistance (Ω/■) in function of the irradiated energy in J/cm².

Discussion

We compared the result of our resistivity with available commercial pastes. These pastes are used in printed electronics for screen-printing, flexography printing or offset printing. Although the structure is the same (conductive micro- or nano-particles, polymer, solvent,

additive), the electrical performances can vary according to the percentage of the conductive material, the particle size, the type of polymer, the process of activation etc. Through the commercial pastes that we identified ranging from (10^{-5} - 10^{-7} Ω .m), the average resistivity that we obtained with our process of activation position our new conductive paste higher than the state of the art (**Table 2**).

Table 2. A table of electrical performances of different types of material with a zoom on commercialized copper pastes.

Material	Resistivity (Ω .m)	Family	
Silver	1,50E-08	Conductors	
Gold	2,3E-08		
Copper	1,68E-08		
Eoprom+electrolytic copper	3E-08		
Aluminium	2,65E-08		
Tungsten	5,60E-08		
Nickel	7,00E-08		
Iron	9,71E-08	Conductors	
Constantan (CopperNickel)	4,00E-07		
Karma (Iron, chromium, Nickel)	1,00E-06		
Graphite	1,00E-05		
Germanium	1-500E-3		Semi-Conductors
Silicon	0,1-60		Conductors
Quartz	7,50E+17		Insolant

Provider	Resistivity (Ω .m)
Eoprom	2,00-6,00E-07
NOF	2,00E-07
Dycotec	2,00E-07
Dycotec	3,50E-07
Tatsuta	1,00E-06
	1,00E-06
Namics	1,00E-06
Harimatic	1,00E-06
IQ-BOND	0,03-5,00E-06
Hitachi	2,00E-05

It is interesting to mention that the paste we used is traditionally used for screen printing and as base for electrolytic growth of copper in galvanic bath. The sheet resistance of the grown copper was $2m\Omega/\square$ with a resistivity of 3.10^{-8} Ω .m which is 50% of bulk copper performance.

Conclusion

We characterized a new copper conductive paste that we chose to use in our future applications for printed circuits and sensors. The main reason behind our choice was the high adherence to different material substrates. What we found interesting is that not only the electrolytic traditional use of the paste gives high electric performance (3.10^{-8} Ω .m). Furthermore, we were able to activate the paste and obtain a resistivity of (4.10^{-7} Ω .m), which is highly positioned compared to other conductive pastes. We concluded that under the activation of a pulsed Ytterbium crystal laser with a 1064 nm wavelength, thus an energy of 1.17 eV, and using energies between 300-400 J/cm², we were able to eliminate a big part of the polymer and reduce the copper oxide of the paste to conductive electrical copper.

Acknowledgements

This work was supported by Digitconcept that provided us with the laser. We would like to thank PFT plastinnov- IUT de Moselle-Est-Département chimie for providing the FTIR analysis.

Keywords

Copper conductive paste, laser activation, structural electronics, additive manufacturing.

Received: 31 October 2019
Revised: 23 December 2019
Accepted: 31 December 2019

References

- American Society for Material and Testing (ASTM). Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. Vol. F2792-12a. ASTM International, West Conshohocken, United States, **2009**.
- Handbook of print media technologies and production methods, Vol 1, Helmut Kipphan, Springer, Heidelberg Germany, **2001**, pp55-63.
- Wilkinson, N.J.; Smith, M.A.A.; Kay, R.W.; Harris, R.A.; *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Springer, **2019**.
- Kamyshny, Alexander; Magdassi, Shlomo; *Chem. Soc. Rev.*; **2019**, 48, 1712.
- Kamyshny, A.; Ben-Moshe, M.; Aviezer S.; Magdassi, S.; *Macromol. Rapid Commun.*; **2005**, 26, 281.
- Park, J. H.; Jeong, S.; Lee, E. J.; Lee, S. S.; Seok, J. Y.; Yang, M.; Choi, Y.; Kang, B.; *Chem. Mater.*; **2016**, 28, 4151.
- Tobjörk, D.; Aarnio, H.; Pulkkinen, P.; Bollström, R.; Ma"atta"nen, A.; Ihalainen, P.; Ma"kela", T.; Peltonen, J.; Toivakka, M.; Tenhu, H.; O"sterbacka, R.; **2012**, 520, 2949.
- Arapov, K.; Jaakkola, K.; Ermolov, V.; Bex, G.; Rubingh, E.; Haque, S.; Sandberg, H.; Abbel, R.; G. de With and Friedrich, H.; *Phys. Status Solidi RRL*, **2016**, 10, 812.
- Parekh, B. B.; Fanchini, G.; Eda, G.; Chhowalla, M.; *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 121913.
- Etienne Karmazsin, *Techniques de l'ingénieur*, Ref.: P1300 V2, **2001**.
- Necyclopedic Dictionary of Polymers. Gooch J.W. Springer, Ney York, NY, **2207**.
- Eric Cadlen, *Techniques de l'ingénieur*, Réf. : E3342 V2 **2005**
- Valdes, L. B.; *Proceedings of the I.R.E.*, 420, **1954**.
- Tzeng, Y.F.; *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*; **2000**, 16, 10.
- Matthew S. Rager; Tolga Aytug; Gabriel M. Veith; Joshi, Pooran; *Applied Materials and Interfaces*; **2015**.
- Ermak, Oleg; Zenou, Michael; Bernstein Toket, Gil; Ancri, Jonathan; Shacham-Diamand, Yosi; Kotler, Zvi; *Nanotechnology*; **2016**, 27, 385201.

Printing an anisotropic conductive film for structural electronics applications

Ihssan HENDI, Tanguy LACONDEMIN, Gaétan SCHNEIDER, Manuel FENDLER
CEA Tech Grand est
5 rue Marconi Metz 57070
Ihssanhendi@cea.fr Manuel.fendler@cea.fr

Abstract

There is growing interest today to integrate electronic in industry through structural electronics. Indeed, several methods use pastes and inks to build functionalized 3D objects, mainly focused towards sensors for real time monitoring. We present in this article a process that allows integrating electronics onto different types of substrates, especially metals. Through the combination of Paste Extrusion Modeling and laser treatment, an insulator copper paste is processed to obtain electrical tracks that could be used as interconnection lines or sensors based on strain gauges.

I. Introduction

Electronics has been employing additive manufacturing as a way to integrate electronics onto its objects recently. One of the goals for these printed devices is to integrate sensors for real time monitoring of intelligent objects or human-machine interfaces. In fact, there are multiple approaches to obtain 3D functionalized objects through structural electronics [1]. First approach which is named IME (In Mold Electronics) is based on adding electronics onto a 2D sheet that is subsequently shaped to become 3D [2]–[8]. A second way, which is named Transfer Molding, transfers a 2D sheet of electronics onto an existent 3D object [1]. A third way is to internally integrate electronics within the object as it is constructed layer by layer using additive manufacturing which gives a 3D printed circuits [8], [9]. The last approach consists of adding electronics directly onto a 3D object, thus called fully 3D [10], [11]. The fully 3D additive manufactured electronics approach is interesting since the 3D design freedom thanks to topological optimization would allow the integration of conductive tracks onto objects with very complex geometries through Paste Modeling extrusion (PEM), inkjet or aerosol jet. One of the main limits to these processes is that they cannot integrate electronics onto metallic substrate since they dispense conductive inks.

In this article, we present the process of printing electronics onto all types of substrates and its characteristics. The process is based on extruding a thick layer ($>300 \mu\text{m}$) of copper paste on the wished substrate. The formulation of the paste allows printing it on all types of substrates including conductive ones. Under the effect of the laser beam, the upper $30 \mu\text{m}$ of the surface become selectively conductive while the rest of the thickness remains insulator thus forming an anisotropic conductive layer that is used as a resistive track. Thus instrumenting 3D objects from different substrate natures, especially metals, with an antenna or a gauge is a possible application.

II. Materials and methods

Copper paste

The paste is Eoprom© provided by MCVE Technologie. A copper powder is embedded in a polyurethane matrix. The

product is composed of 50-60 m% of copper powder, 50-40 m% of polymer with some additives, such as ethylene glycol, and solvent. The paste is insulator at its raw state and dispensable onto different types of substrates (metals, plastics, composites).

Paste Extrusion Modeling (PEM)

The paste deposition is performed by Paste Extrusion Modeling (PEM) to print a thick layer. More precisely, a glue dispenser provides air pressure inside a syringe, which pushes the paste through a micrometric nozzle. The dispensing is guided with the head of the 3D printer in the X and Y-axis in order to obtain the intended geometry (Figure 1).

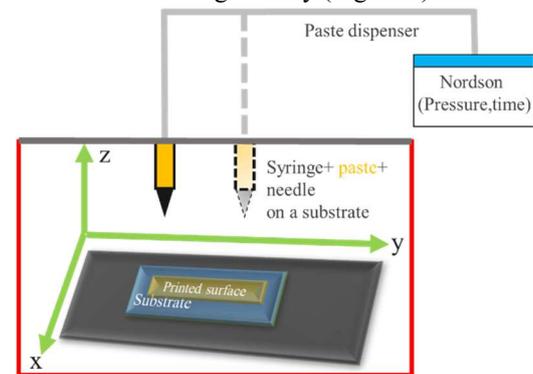


Figure 1: Schematic of Paste Extrusion Modeling set up

Laser activation

Laser activation is defined as the process of rendering the paste conductive under the effect of the laser beam. The use of a laser allows avoiding the masking alignment steps that are traditionally used in photolithography, as well as the chemical products involved for layers etching and electroplating. The laser in use is an Ytterbium pulsed beam with a maximum power of 20 W and a wavelength of 1064 nm. The pulse duration is 4 ns with a frequency that can be fixed between 20kHz and 200 kHz. The beam diameter is $40 \mu\text{m}$ with a velocity between 1 and 1000 cm/s. The energy density [12] is calculated by the following equation (1):

$$\text{Energy (J/cm}^2\text{)} = \frac{\text{power (W)}}{\text{diameter (cm)} \cdot \text{velocity (cm.s}^{-1}\text{)}} \quad (1)$$

III. Printing process



Figure 2: the steps of printing a track and encapsulating it

Surface printing

The steps of the process are presented on Figure 2. The first step starts with dispensing the paste on the needed substrate. The parameters of deposition are a pressure of 3 bars, needle of 300 μm , speed of 10 mm/s, a substrate-needle distance of 400 μm and an overlap of 60% between the dispensed lines. With these parameters, layers of 450 $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ are obtained with a maximum peak to valley of 18 μm (Figure 3) measured on optical microscope 3D profiling.

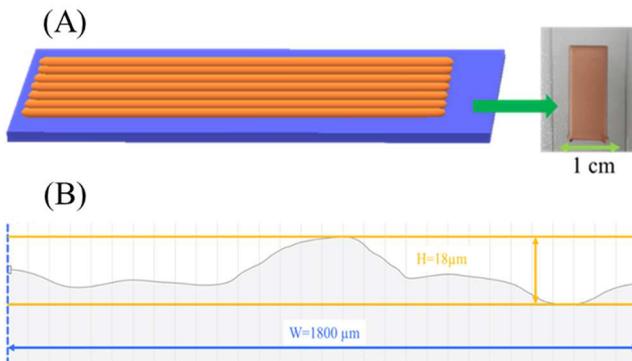


Figure 3: (A) represents the printing process of the surface with an image of a printed surface (B) represents the pic to valley of the sample

The dispensing was tested on a variety of substrates and the first qualification of these surfaces was the adhesion test through the tape peel off test. The specimen for this test were lines of 1 mm width and 30 mm length (Figure 4). Peeling was performed onto aluminum, titanium, stainless steel, brass.

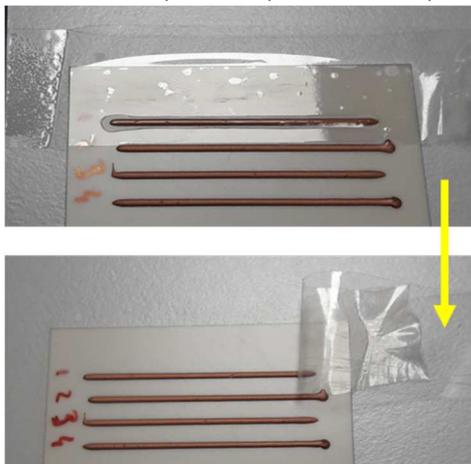


Figure 4 : Specimen for the scotch test with bands of 3M 600

The tape band of 3M 600® was stuck on a unique line then peeled off [13]. The test was repeated onto four specimen to insure repeatability and indeed was successful on all of the substrates listed above.

The remaining of the experiments were conducted with Aluminum substrates.

Laser activation

The second step of the process (Figure 2) is the laser activation, rendering the paste conductive. These working parameters are a pulse of 4 ns with a frequency of 200 kHz, a laser beam velocity of 10 mm/s with an overlap of 75%, and a

power ranging from 2.8 W to 3.6 W, equivalent to 700 to 900 J/cm^2 . Under 700 J/cm^2 the paste remains insulator and above 900 J/cm^2 the paste carbonates and the surface is damaged. The paste's sheet resistance was measured by a four-probe measurement on a 2.5x2.5 cm^2 activated square, with distance between probes of 2 mm according to Valdes [13]. The results showed that sheet resistance decreases with the increase of power (Figure 5). The activation of 800 J/cm^2 was chosen to study the repeatability to print a resistive track of 120 Ω , which is a standard resistance value for strain gauges. The geometrical dimensions of the resistive line were 67 mm length and 0.25 mm width.

The population that was used for the repeatability study was 93 activations. The mean value of the activation value was 118 Ω with a standard deviation of 23 Ω and an average standard deviation of 18 Ω .

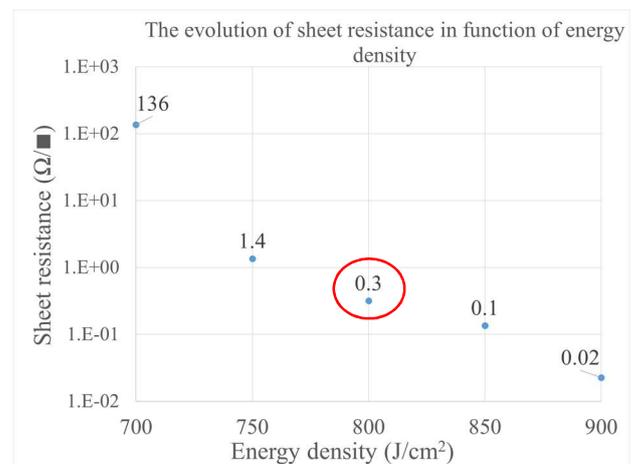


Figure 5: The decrease of sheet resistance in function of the increase of laser energy (four probes testing)

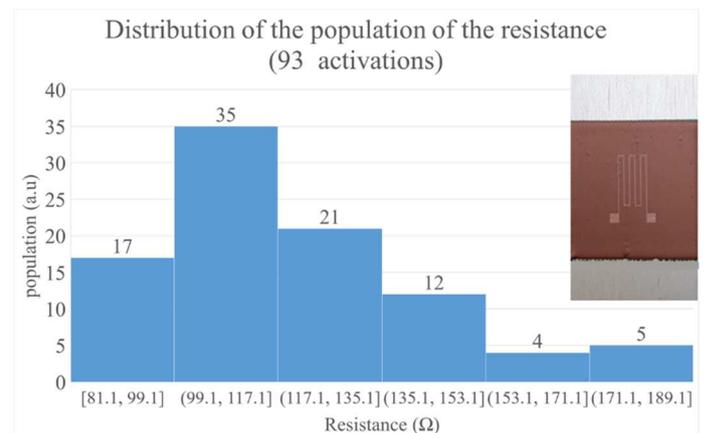


Figure 6: population distribution of the resistances. The number of samples is 93 with an image of the track design

The value of the resistance of a track as a function of its dimensions is given by equation (2)

$$R = R_{\blacksquare} \frac{L}{l} \quad (2)$$

Where R is the resistance (Ω), R_{\blacksquare} is the sheet resistance (Ω/\blacksquare), L is the length (mm) of the track and l is its width (mm)

By replacing the mean of the population as well as the dimensions of the track, we obtain the average sheet resistance which is $R_{\square} = 0.4 \Omega/\square$. This value is close the value measured by four probes.

The activated thickness was observed through optical microscope and proved superficial. Cross section on Figure 7 shows the 30 μm activated upper layer of the total dispensed thickness. Thus, the laser activation renders the extruded surface anisotropically conductive where only an upper layer limited to the beam spot size is conductive, while the rest of the volume remains insulator.

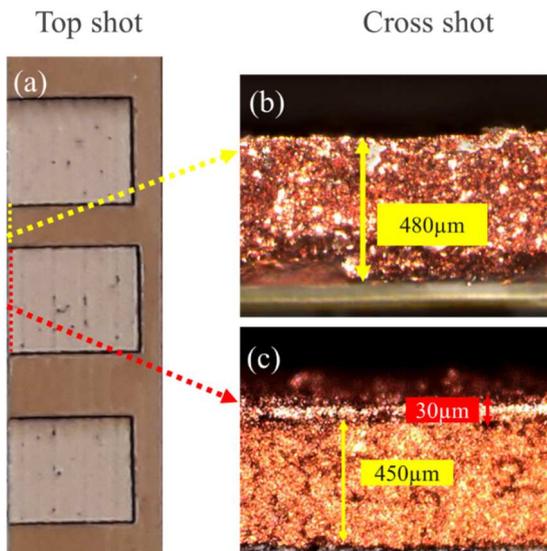


Figure 7: a cross section through an activated surface (a) shows an activated surface. (b) shows the insulator paste and (c) shows the activated thickness

Once this layer is activated, a protection is needed to protect the activated layer.

Encapsulation

The encapsulation of the activated layers needs two steps (Figure 2). First, a curing of the surface (100 °C during 50 minutes) is needed to underfill the conductive upper layer. Then a second deposition of the same paste on top of the activated pattern is performed. The specimen is cured a second time with the same curing parameters in order to evaporate solvents and obtain final cross linking of the polymer.

With these two steps, the resistance value of the track increases during curing due to limited diffusion of the encapsulation into the track. Nevertheless, the track is encapsulated with an overlaid layer that protects the fragile activated surface from contact and from oxidization.

Conclusion

Through Paste Extrusion Modeling followed by laser activation, the copper based material could be expensed onto multiple types metallic substrates, and form an anisotropic conductive film. The process had for goal to obtain an encapsulated track that could be used as interconnection lines as well as a new sensor building block for structural electronics.

This process opens up the possibility to functionalize directly metallic parts.

References

- [1] M. Dyson, R. Collins, et K. Chaffarzadeh, « 3D-electronics: 2020-2030 », IDTechEx Research, 2020.
- [2] Y. Gong, K. J. Cha, et J. M. Park, « Deformation characteristics and resistance distribution in thermoforming of printed electrical circuits for in-mold electronics application », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 108, n° 3, p. 749-758, mai 2020
- [3] Y. Lu, H.-Y. Yun, M. Vatani, H.-C. Kim, et J.-W. Choi, « Direct-print/cure as a molded interconnect device (MID) process for fabrication of automobile cruise controllers », *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 29, n° 12, p. 5377-5385, déc. 2015
- [4] S.-C. Chen, H.-M. Li, S.-T. Huang, et Y.-C. Wang, « Effect of decoration film on mold surface temperature during in-mold decoration injection molding process », *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 37, n° 5, p. 501-505, mai 2010
- [5] A. Islam, H. N. Hansen, P. T. Tang, M. B. Jørgensen, et S. F. Ørts, « Two-component microinjection moulding for MID fabrication », *Plast. Rubber Compos.*, vol. 39, n° 7, p. 300-307, sept. 2010
- [6] LPKF, juin 09, 2021. <https://www.lpkf.com/en/industries-technologies/electronics-manufacturing/3d-mids-with-laser-direct-structuring-lds/>
- [7] J. Yang, J. H. Cho, et M. J. Yoo, « Selective metallization on copper aluminate composite via laser direct structuring technology », *Compos. Part B Eng.*, vol. 110, p. 361-367, févr. 2017
- [8] D. Espalin, D. W. Muse, E. MacDonald, et R. B. Wicker, « 3D Printing multifunctionality: structures with electronics », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 72, n° 5-8, p. 963-978, mai 2014
- [9] E. Macdonald *et al.*, « 3D Printing for the Rapid Prototyping of Structural Electronics », *IEEE Access*, vol. 2, p. 234-242, déc. 2014
- [10] J. J. Adams *et al.*, « Conformal Printing of Electrically Small Antennas on Three-Dimensional Surfaces », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 11, p. 1335-1340, mars 2011
- [11] J. A. Paulsen, M. Renn, K. Christenson, et R. Plourde, « Printing conformal electronics on 3D structures with Aerosol Jet technology », in *2012 Future of Instrumentation International Workshop (FIIW) Proceedings*, 2012, p. 1-4.
- [12] Y.-F. Tzeng, « Process characterisation of pulsed Nd: YAG laser seam welding », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 16, n° 1, p. 10-18, 2000.
- [13] Peel off test by tape **IPC-TM-650 Number 2.4.1**



Original Article

Characterization of the anisotropic conductive behavior of a copper paste for structural electronics[☆]



Ihssan Hendi^{*}, Tanguy Lacondemine, Gaétan Schneider, Manuel Fendler

CEA de Grenoble: Commissariat à l'énergie Atomique et Aux Energies Alternatives Direction CEA Tech, 5 Rue Marconi 57070 Metz France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 October 2021

Received in revised form

1 March 2022

Accepted 6 March 2022

Available online 15 March 2022

Keywords:

Paste extrusion modeling

Laser treatment

Copper paste

Oxide reduction

Structural electronics

ABSTRACT

There is a growing interest in structural electronics due to their ability to produce 3D electrically functionalized objects that are aimed towards sensors and Human–Machine interfaces. One approach for structural electronics is Paste Extrusion Modeling (PEM), which can instrument 3D complex objects. This technique was used in this article to extrude an insulator copper paste on various substrates. The extrusion was followed by a laser treatment that renders the paste anisotropically conductive only on the upper 30 μm of the total thickness of the applied layer. The electrical resistivity obtained after this operation was measured at $6.10^{-7} \Omega \text{ m}$, which was typically found in interconnections. The raw composition of the paste, as well as the laser impact, were characterized through FTIR, Raman spectroscopy and EDS. This process opens the possibility of integrating electronics onto metallic objects thanks to its anisotropic superficial behavior.

© 2022 Vietnam National University, Hanoi. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Structural electronics employ additive manufacturing to fabricate 3D objects with embedded electronic functions. The main goal of these structural objects is to improve the human–machine interface of operating machines. In fact, there are multiple approaches to obtaining 3D structural electronics as of today [1]. The first approach is called In-Mold Electronics, which is based on thermoforming a plastronic 2D sheet then over molding it which gives the final 3D functionalized object [2–9]. The second approach is based on the integration of conductive tracks onto the surface of a 3D object with a dispensing method (inkjet, aerosol jet) [10–14]. The last approach, which is referred to as Fully 3D, co-fabricates the object by layering multiple 2D sheets while progressively adding the necessary electronics [8,15,16]. Multiple examples of 3D functionalized objects can be found in literature, such as building a 3D printed transformer [16], a printed module for a cube satellite [8] or 3D fabricated circuits [17]. However, there is a huge lack in the integration of electronics onto metallic substrates as all of the

approaches print isotropic conductive tracks or vertically anisotropic conductors [18]. Thus, designing a novel process to enable printing an anisotropic conductor on the surface of the metal will revolutionize the field of 3D instrumentation and functionalization of metallic objects.

The objective of this article is to present a process that allows integrating electronics onto conductive substrates through printing an anisotropic superficial conductive layer, in contrast to the vertical anisotropic conductors [18]. Such a layer is obtained through the combination of Paste Extrusion Modeling (PEM) and laser treatment. Throughout this article, the phenomena that occur under the laser beam rendering the paste anisotropically conductive are investigated by different characterization methods.

2. Experimental

This study was carried out onto a micrometric copper paste Eoprom® LT1000 from MCVE Technologie. The product is composed of 50–60 wt% copper powder, 40–50 wt% of a thermoset polyurethane polymer with some additives, such as ethylene glycol and solvents. Finally, the paste is an insulator at its natural state and applicable onto different types of substrates.

The samples are applied through PEM (Fig. 1 (a)) [19]. More precisely, a glue dispenser exerts air pressure (Nordson® EFD Ultimius V) of 6 bars inside a syringe, which pushes the paste through a 330 μm nozzle. The extrusion is guided with the head of a

[☆] The authors declare and acknowledge that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

^{*} Corresponding author.

E-mail addresses: ihssanhendi94@gmail.com, ihssan.hendi@cea.fr (I. Hendi).

Peer review under responsibility of Vietnam National University, Hanoi.

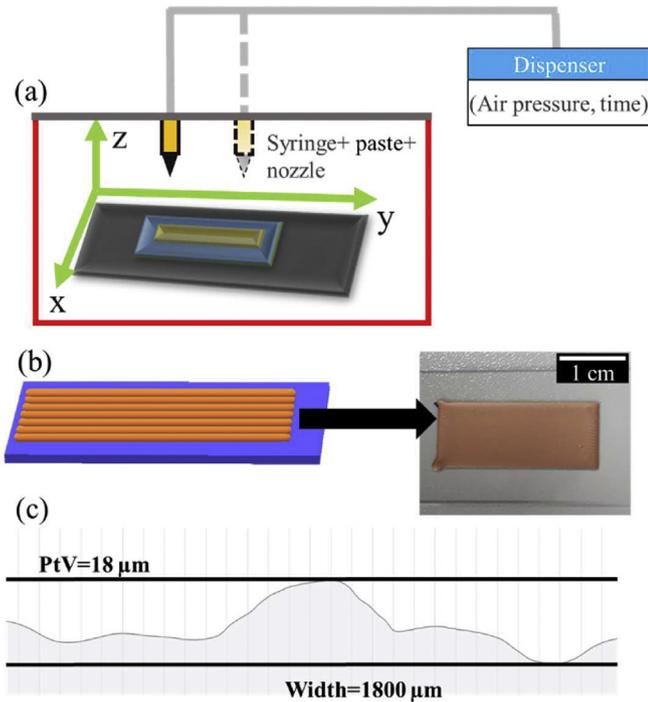


Fig. 1. (a) Schematic figure of the dispensing process that results in a $2 \times 1 \text{ cm}^2$ surface (b). (c) Shows a 3D reconstruction made with optical microscopy of the surface with a Peak to Valley of $H = 18 \text{ μm}$ on a Width of $W = 1800 \text{ μm}$.

3D printer (Fabtotum®) at a velocity of 10 mm/s in the x and y-axes in order to obtain the intended geometry, for instance a surface of $1 \times 2 \text{ cm}^2$ (Fig. 1(b)). All of the samples are applied by extruding parallel lines with an overlap of 40%, a thickness of 400 μm and a typical Peak to Valley (PtV) of 18 μm (Fig. 1 (c)) estimated by optical 3D reconstruction (Zeiss Smart Zoom 5).

After 24 hours of drying at room temperature, the layer undergoes a laser activation (DG concept SLP500DC, Nd:YAG pulsed laser of 1064 μm wavelength), which is a surface treatment that renders the paste conductive. In fact, a laser process was adopted for the study as it avoids utilizing the masks traditionally used in photolithography and the chemicals traditionally used for electroplating.

Under the following laser parameters, an electrical resistance was obtained on the surface of an applied layer: 200 kHz frequency, 4 ns pulse, 40 μm beam spot size with an overlap of 30 μm between adjacent paths, beam velocity of 10 mm/s, and a range of power from 2.8 to 3.6 W. The key quantity to consider from the laser–surface interaction is the energy value as a function of laser power (W), beam diameter (cm), and beam traveling velocity ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) (1) [20].

$$\text{Energy} \left(\text{J} / \text{cm}^2 \right) = \frac{\text{power} \text{ (W)}}{\text{beam diameter} \text{ (cm)} * \text{velocity} \text{ (cm}\cdot\text{s}^{-1})} \quad (1)$$

with this power, velocity, and beam spot diameter, the energy density according to Equation (1) ranges from 700 to 900 J/cm^2 . Although, the layer remains an insulator when the power is below 2.8 W (700 J/cm^2) and it is carbonized when the power is higher than 3.6 W (900 J/cm^2).

As a first result, the electrical resistivity of the activated layers is calculated by measuring the sheet resistance with Coprico® 4001 $\mu\Omega$ meter and measuring the activated thickness by optical

microscope. The remainder of the study is dedicated to understanding the phenomena between the laser beam and the paste layer at 900 J/cm^2 , which renders the insulator paste conductive. More precisely, the organic composition of the paste before and after laser activation was compared by means of FTIR (Fourier Transformation InfraRed) spectrometer from Buker Alpha II. Furthermore, the metallic copper charges were characterized by means of Raman spectrometer from Horiba Aramis Job Yvon with an excitation laser wavelength of 633 nm. The study was then completed with an estimation of the paste's temperature under laser beam by combining TGA (Thermo Gravimetric Analysis-Netzsch STA 409 PC), and EDS analysis (Energy Dispersive Spectroscopy-Burker on Jeol's SEM (Scanning Electron Microscope) JSM-7200F). Finally, the results were compared with literature where CuO inks were reduced under the thermal effect of laser [21] and intense pulses [22], which proves that the same phenomenon occurs on a paste as well.

3. Results and discussion

Four-probe measurement was conducted on $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ squares [23] using a micro ohm meter. The sheet resistance measured on these surfaces is traced as a function of the energy density from 700 to 900 J/cm^2 (Fig. 2), where it decreases to its lowest value of 0.02 Ω/sq . After a laser activation at 900 J/cm^2 , the depth of the activation was observed optically on a sample with multiple activations (Fig. 3 (a)). The cross-sections (Fig. 3 (b and c)) show that the laser activation depth does not exceed 30 μm of the total dispensed thickness of 480 μm , which implies that the layer is anisotropically conductive. This result opens the possibility for functionalizing metallic substrates, as the conductive superficial layer is separated from the metallic substrate by the remaining insulator layer.

The lowest resistivity ρ ($\Omega\cdot\text{m}$) of the activated layer is calculated by multiplying the sheet resistance R_{\square} (Ω/sq) by the measured thickness t (m) (Formula (2)) [24].

$$\rho = R_{\square} \times t \text{ (}\Omega\cdot\text{m)} \quad (2)$$

which gives a resistivity of $\rho = 6.10^{-7} \pm 2 \text{ } \Omega\cdot\text{m}$ at 900 J/cm^2 .

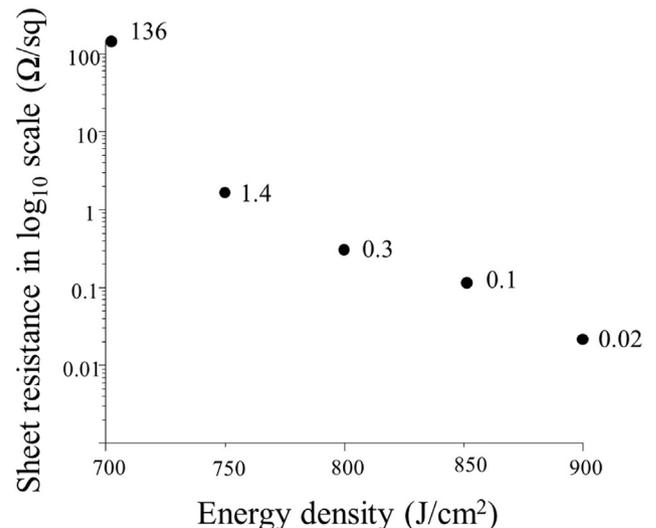


Fig. 2. Sheet resistance as a function of laser energy. The sheet resistance decreases until 900 J/cm^2 where it reaches its minimal value thus highest conductivity.

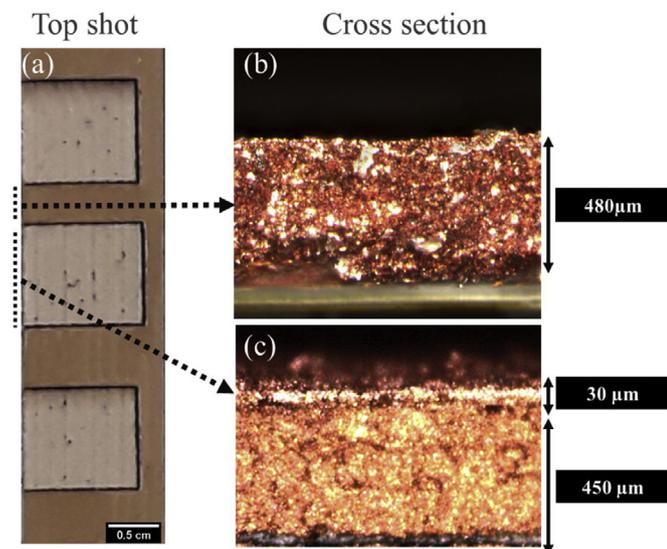


Fig. 3. (a) Top shot of the activated surface with three laser activations on the surface. (b) Cross section through the inactivated section of a total of 480 μm thickness (c) Cross section through the activation section with 30 μm activated thickness while the remainder is an insulator.

For the remainder of the study, the laser energy was set at 900 J/cm^2 in order to understand the phenomena that cause the lowest resistivity.

First considered characterization was FTIR, which served in identifying the peaks of the present organic compounds before activation and after a 900 J/cm^2 activation [25]. In this case, the identification of the peaks (Fig. 4 (a)) was performed in the following order: first, the Urethane function [OOC-NH] peaks, then the repeat units (R), which were supposed identical on both sides of the urethane, and lastly, additives/solvent peaks. The bonds that

identify the urethane function are: N-H bond at 3000-3700 cm^{-1} , C=O bond at 1660-1800 cm^{-1} , C-O bond at 1100-1300 cm^{-1} , O-C=O bond 1000-1100 cm^{-1} and C-N bond at 1350 cm^{-1} . As for the repeat unit (R)_n, it was identified to be (CH₂)_n. Indeed, the carbon chain peaks of (-CH₂)_n with n > 4 appear at 1400-1500 cm^{-1} while the symmetric and asymmetric CH₂ and appear at 2800-2900 cm^{-1} . Furthermore, the links between the unit R and the urethane function characterized by the bonds C-N and O-CH₂ were identified with the peaks O-(CH₂)_n at 750 cm^{-1} and C-N at 1350 cm^{-1} . Finally, the alcohol function was also detected with the characteristic peaks C-OH, O-H. The hydroxyl function O-H is detected at (3650 cm^{-1}) overlapping N-H bond. Furthermore, the CH₂-OH and C-OH were identified at (1000-1100 cm^{-1}) and (2900 cm^{-1}) respectively. These hydroxyl bonds belong to the additive ethylene glycol that is present in the paste. Thus, FTIR allowed to identify the main organic functions as well as the repeat unit (Table 1), which consisted of aliphatic carbon chains (-CH₂)_n with n > 4. The polyurethane resin hypothetical formula is noted on (Fig. 4 (b)).

After the activation at 900 J/cm^2 , the FTIR spectrum (Fig. 4 (c)) shows that all of the peaks lost in intensity. More precisely, the N-H bond peak at 3000-3700 cm^{-1} disappears, which implies that the urethane function [OOC-NH] was completely degraded. Furthermore, the O-CH₂ bond peak at 750 cm^{-1} also disappears, which is the bond between the R unit (-CH₂)_n and the urethane [OOC-NH] function. Since the urethane function and the bond between it and the R unit are decomposed, the remaining organic functions are not present in the polymer anymore. Rather, they belong to another compound that appears under the laser effect. The remaining peaks of the C=O bond at 1660 and 1800 cm^{-1} and the CH₂ symmetric/asymmetric bonds at 1400 cm^{-1} , 2800-2900 cm^{-1} are identified to be acetaldehyde (Fig. 4 (d)).

The production of acetaldehyde from the dehydration of ethylene glycol was reported in literature at temperatures higher than 300 °C under the effect of pulsed light [22] or laser [21] in copper oxide inks. In these articles, the produced acetaldehyde

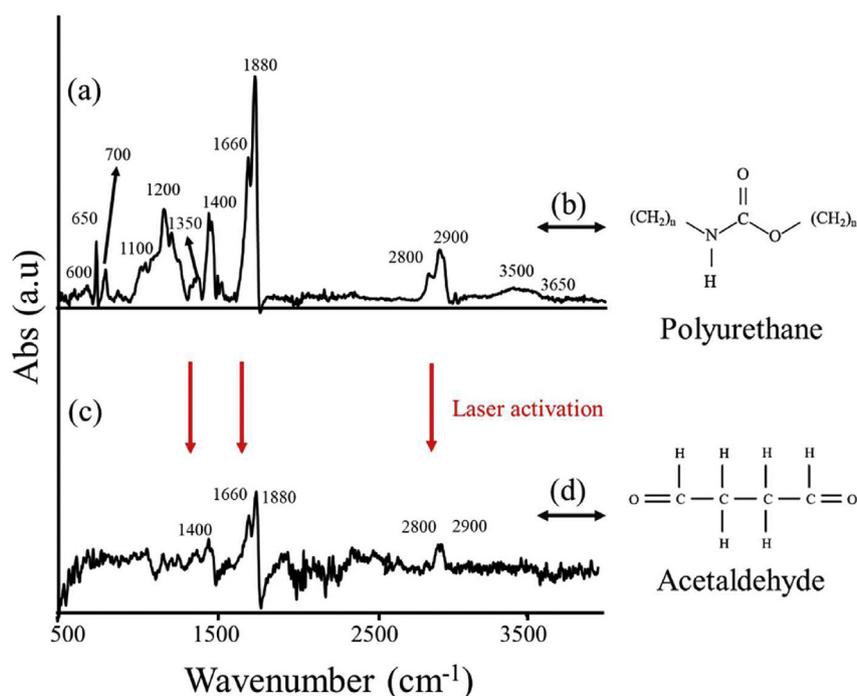


Fig. 4. (a) FTIR spectrum of the paste in its raw state. The organic bound appears on top of every identified peak [25] with (b) being the identified formula of the polyurethane. (c) FTIR spectrum after laser activation with (d) identified remaining compound.

Table 1

The signature of every part of the polymer of the paste according to [25]. The urethane function and the monomers as well as detected additives.

Radical	Bond	Wavenumber [cm^{-1}]
Urethane	O-C=O	650 and 1200
	C=O	1660 and 1880
	C-N	1350
	N-H	3000–3700
Repeat unit Aliphatic carbon chains (C-H ₂) _n	CH ₂	600
	(C-H ₂) _n	1400–1500
	C-H ₂ Asymmetric	2800
	C-H ₂ Symmetric	2900
Link between Urethane and Repeat unit (R)	C-N	1350
	O-(CH ₂) _n n > 4	750
	C-O-C	1250
	O-H	1000–1100
Ethylene glycol	CH ₂ -OH	3650
		2900

reduces the copper oxide into metallic copper, which gives a conductive network. In order to compare the case study to the literature, the temperature under laser beam was estimated through the combination of EDS and TGA. In fact, EDS analysis served at estimating the remaining organic weight whereas the TGA provided the temperature at which such a weight remains.

The EDS analysis was performed at the borderline region of the raw and laser-treated material (Fig. 5 (a)). The SEM Image shows a contrast between the two regions due to the difference in their composition (Fig. 5 (b)). In fact, the EDS analysis onto the insulator section shows that the weight of the organic and metallic composition is 46 wt% (Cu)/54 wt% (C, O, N) (Fig. 5 (b)) (Table 2 (Insulator)) which matches with the supplier's data sheet.

The EDS on the activated section (Fig. 5 (b) Conductor), shows that the weight percentage of the organic material drops to 5 wt%. This drop in weight percentage confirms the earlier results of FTIR and is considered as an indicator to help estimating the temperature needed to obtain such a weight with TGA. The sample's weight decrease is here forth traced as a function of the temperature (Fig. 6). At 900 °C, the sample is mainly constituted from the remaining metallic weight (60 wt%) as all of the organic had evaporated at lower temperatures. Therefore, in order to obtain the 5 wt% of organic weight measured in EDS in a purely thermal approach, the temperature needed would be 400 °C according to TGA (65 wt%). This aligns with literature and confirms that acetaldehyde is formed under the laser beam effect.

Moreover, the EDS (Fig. 5 (b)) atomic measurements suggest that the copper could be oxidized as the atomic percentage of the copper and oxygen were 15 at% and 8 at% respectively ((Table 2) insulator), whereas it became 79 at%/3 at% after activation for copper and oxygen respectively ((Table 2) conductor). These measurements align as well with the literature where the copper oxide could be reduced by the acetaldehyde produced under the laser effect. In fact, the presence of Cu₂O in the raw paste was confirmed by Raman spectroscopy (Fig. 7 (a)). The spectrum shows five peaks (100, 146, 220, 510 and 625 cm^{-1}) that are associated with Cu₂O by comparison to the Raman spectrum of Cu₂O thin layers performed by Levitskii & al [25,26]. Furthermore, the nature of the oxide is confirmed by the theoretical peaks calculated by Powell & al. (109, 153, 350, 515, 640 and 680 cm^{-1}) which all appear on the spectrum of the raw paste and affirm the presence of Cu₂O [27,28].

After laser activation, the peaks of the oxide are attenuated (Fig. 7 (b)) confirming the EDS measurements and the hypothesis of reduction of copper by the acetaldehyde. The remaining traces of the peaks are due to the natural reoxidation of copper under normal temperature and pressure. The reactions that occur under laser beam are hereafter noted [21]:

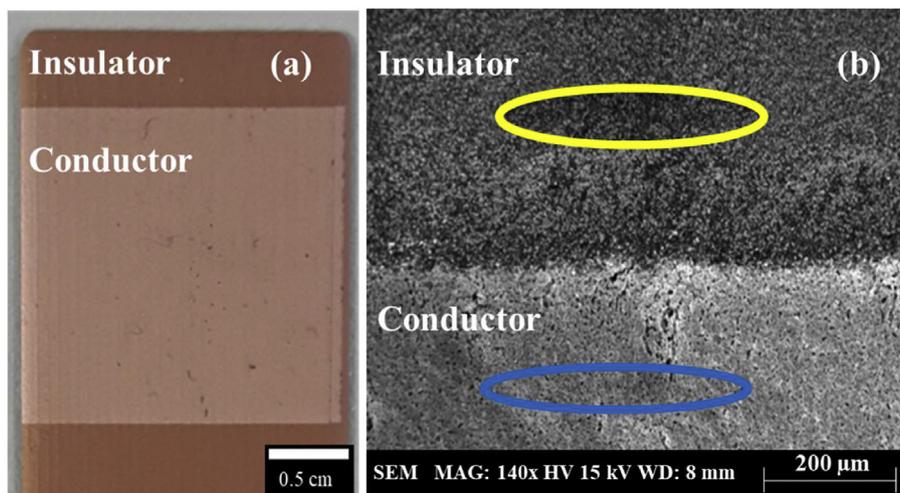
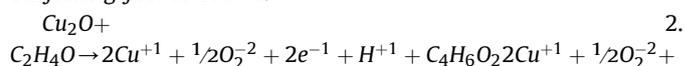
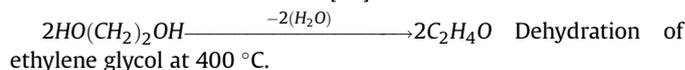


Fig. 5. (a) Optical image of the analyzed sample. (b) SEM image of the borderline between insulator and conductor with the regions analyzed in EDS circled.

Table 2

Atomic and weight percentages by EDS analysis obtained on activated and insulator sections.

EDS Analysis			
	Element	Atom %	Weight %
Insulator	C	73	44
	N	4	3
	O	8	7
Conductor	Cu	15	46
	C	18	4
	O	3	1
	Cu	79	95

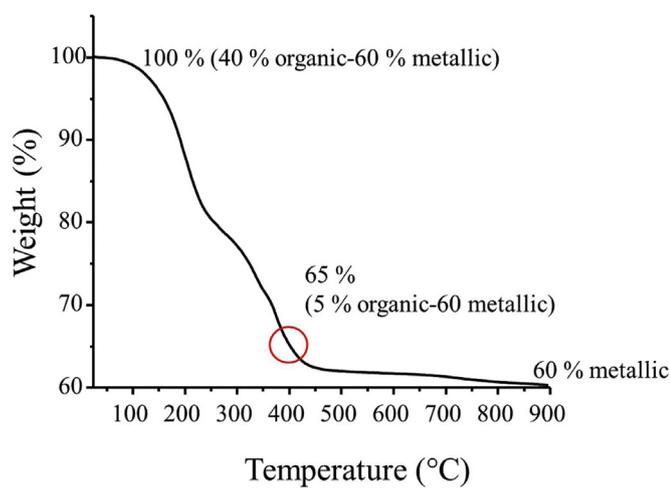


Fig. 6. Decrease of the weight in function of the temperature through TGA. In order to attain the 5% remaining organic weight from EDS, temperature under beam is estimated to be 400 °C.

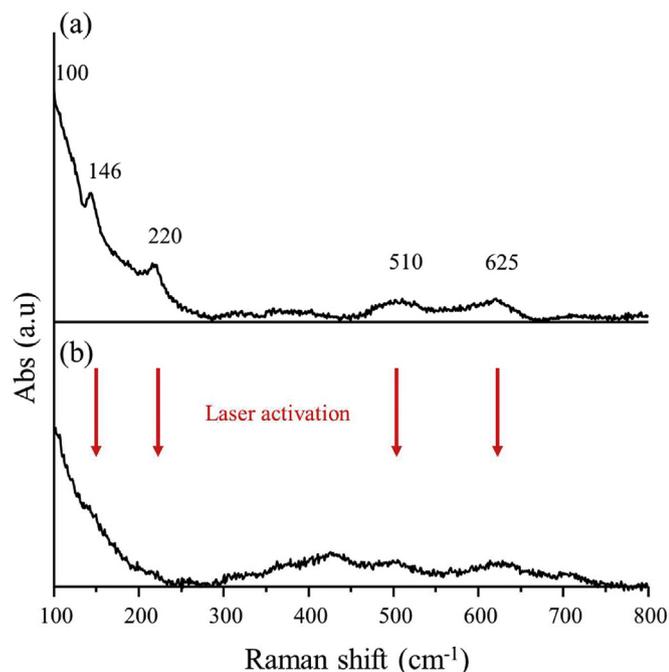


Fig. 7. (a) Raman spectra of the paste at the raw state showing the peaks of Cu₂O (b) after laser activation where the peaks are attenuated.

$2e^{-1} + H^{+1} + C_4H_6O_2 \rightarrow 2Cu + \frac{1}{2}H_2O + C_4H_6O_2$ Reduction of copper oxide by acetaldehyde.

Depending on the nature of the material (paste or ink) [21,22] and its components, the energy necessary for the dehydration of ethylene glycol could variate. The reaction in this case occurs on a thickness of 30 μm where the reduced copper flakes come in contact and create a conductive network while the remainder of the layer remains an insulator.

4. Conclusion

A structural electronic process that opens the possibility of integrating electronics onto metallic substrates was presented. The process is based on combining Paste Extrusion Modeling (PEM) with a laser treatment, which has the possibility of printing electronics onto 3D objects. Under the laser activation, the paste becomes conductive within a thickness that does not exceed 30 μm, thus making it an anisotropic conductor. The electrical conductivity was evaluated to be $6.10^{-7} \Omega m$ through the four-probe method. In order to understand how the conductivity occurs on a molecular level, the paste was characterized by means of FTIR, Raman spectroscopy, TGA and EDS. The findings concluded that the laser eliminates the polymer resin and dehydrates the ethylene glycol in the paste, which reduces the oxidized copper particles and creates a conductive network. Hence, this process opens up the possibility of instrumenting metallic substrates with an additive manufacturing approach by printing an anisotropic superficial layer.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors greatly acknowledge Dr. Thomas KAUFFMANN from the Spectroscopy Platform of the LMOPS, Université de Lorraine & CentraleSupélec for the help with Raman spectroscopy. We acknowledge as well Mr. Frédéric FRADET from the IUT Moselle Est for FTIR and TGA analysis. Last but not least, the authors acknowledge Mr. Stéphane PARRANT from the Faculty of sciences et technologies de Nancy.

References

- [1] M. Dyson, R. Collins, K. Chaffarzadeh, 3D-electronics: 2020-2030, *IDTechEx Research*, 2020.
- [2] Y. Gong, K.J. Cha, J.M. Park, Deformation characteristics and resistance distribution in thermoforming of printed electrical circuits for in-mold electronics application, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 108 (2020) 749–758, <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05377-9>.
- [3] Y. Lu, H.-Y. Yun, M. Vatani, H.-C. Kim, J.-W. Choi, Direct-print/cure as a molded interconnect device (MID) process for fabrication of automobile cruise controllers, *J. Mech. Sci. Technol.* 29 (2015) 5377–5385, <https://doi.org/10.1007/s12206-015-1139-1>.
- [4] S.-C. Chen, H.-M. Li, S.-T. Huang, Y.-C. Wang, Effect of decoration film on mold surface temperature during in-mold decoration injection molding process, *Int. Commun. Heat Mass Tran.* 37 (2010) 501–505, <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.01.005>.
- [5] A. Islam, H.N. Hansen, P.T. Tang, M.B. Jørgensen, S.F. Ørts, Two-component microinjection moulding for MID fabrication, *Plast. Rubber Compos.* 39 (2010) 300–307, <https://doi.org/10.1179/174328910X12691245470356>.
- [6] LPKF, <https://www.lpkf.com/en/industries-technologies/electronics-manufacturing/3d-mids-with-laser-direct-structuring-lds/>, 2021.
- [7] J. Yang, J.H. Cho, M.J. Yoo, Selective metallization on copper aluminate composite via laser direct structuring technology, *Compos. B Eng.* 110 (2017) 361–367, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.041>.

- [8] D. Espalin, D.W. Muse, E. MacDonald, R.B. Wicker, 3D Printing multi-functionality: structures with electronics, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 72 (2014) 963–978, <https://doi.org/10.1007/s00170-014-5717-7>.
- [9] O. Rusanen, T. Simula, P. Niskala, V. Lindholm, M. Heikkinen, Injection molded structural electronics brings surfaces to life, in: 2019 22nd Eur. Microelectron. Packag. Conf. Exhib. EMPC, IEEE, 2019, pp. 1–7.
- [10] J.J. Adams, E.B. Duoss, T.F. Malkowski, M.J. Motala, B.Y. Ahn, R.G. Nuzzo, J.T. Bernhard, J.A. Lewis, Conformal printing of electrically small antennas on three-dimensional surfaces, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1335–1340, <https://doi.org/10.1002/adma.201003734>.
- [11] J.A. Paulsen, M. Renn, K. Christenson, R. Plourde, Printing conformal electronics on 3D structures with Aerosol Jet technology, in: 2012 Future Instrum. Int. Workshop FIW Proc., IEEE, 2012, pp. 1–4.
- [12] Q. Gao, J. Zhang, Z. Xie, O. Omisore, J. Zhang, L. Wang, H. Li, Highly stretchable sensors for wearable biomedical applications, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 5187–5223, <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3171-x>.
- [13] M. Borghetti, E. Cantù, Preliminary study on a strain sensor printed on 3D-plastic surfaces for Smart devices, in: 2019 II Workshop Metrol. Ind. 40 IoT MetroInd4 IoT, IEEE, 2019, pp. 249–253.
- [14] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies, Springer New York, New York, NY, <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3>, 2015.
- [15] E. Macdonald, R. Salas, D. Espalin, M. Perez, E. Aguilera, D. Muse, R.B. Wicker, 3D printing for the rapid prototyping of structural electronics, *IEEE Access* 2 (2014) 234–242, <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2014.2311810>.
- [16] D. Bowen, D. Basu, Exploration of the 3-D printing of transformer structures with embedded ferrite cores, *IEEE Trans. Magn.* 55 (2019) 1–5, <https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2875811>.
- [17] Nano Dimension, Nano Dimens, 2021. <https://www.nano-di.com>.
- [18] K.-S. Kim, J.-W. Kim, S.-B. Jung, Electrical industry, in: L.F.M. da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams (Eds.), *Handb. Adhes. Technol.*, Springer International Publishing, Cham, 2018, pp. 1449–1482, https://doi.org/10.1007/978-3-319-55411-2_50.
- [19] S. Derakhshanfar, R. Mbeleck, K. Xu, X. Zhang, W. Zhong, M. Xing, 3D bio-printing for biomedical devices and tissue engineering: a review of recent trends and advances, *Bioact. Mater.* 3 (2018) 144–156, <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.11.008>.
- [20] Y.-F. Tzeng, Process characterisation of pulsed Nd: YAG laser seam welding, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 16 (2000) 10–18.
- [21] B. Kang, S. Han, J. Kim, S. Ko, M. Yang, One-step fabrication of copper electrode by laser-induced direct local reduction and agglomeration of copper oxide nanoparticle, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 23664–23670, <https://doi.org/10.1021/jp205281a>.
- [22] M.S. Rager, T. Aytug, G.M. Veith, P. Joshi, Low-thermal-budget photonic processing of highly conductive Cu interconnects based on CuO nanoinks: potential for flexible printed electronics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 2441–2448, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12156>.
- [23] L.B. Valdes, Resistivity measurements on germanium for transistors, *Proc. IRE.* 42 (1954) 420–427.
- [24] F. Smith, Measurement of sheet resistivities with the four-point probe, *Bell Syst. Tech. J.* 37 (1958) 711–718, <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x>.
- [25] G. Socrates, G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, third ed., Wiley, Chichester ; New York, 2001.
- [26] V.S. Levitskii, V.I. Shapovalov, A.E. Komlev, A.V. Zav'yalov, V.V. Vit'ko, A.A. Komlev, E.S. Shutova, Raman spectroscopy of copper oxide films deposited by reactive magnetron sputtering, *Tech. Phys. Lett.* 41 (2015) 1094–1096, <https://doi.org/10.1134/S106378501511022X>.
- [27] D. Powell, A. Compaan, J.R. Macdonald, R.A. Forman, Raman-scattering study of ion-implantation-produced damage in Cu₂O, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 20.
- [28] Y.Y. Peter, Y.R. Shen, Resonance Raman studies in Cu₂O of the phonon-assisted 1 s yellow excitonic absorption edge, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 1377.

