



Université de Limoges
ED 610 - Sciences et Ingénierie des Systèmes, Mathématiques,
Informatique (SISMI)
Institut de recherche Xlim, UMR CNRS n°7252

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Electronique des Hautes Fréquences
Présentée et soutenue par

Chaimaa EL HAJJAJI

Le 17 mars 2022

**Optimisation des performances des composants hyperfréquences
imprimés en 2D et 3D sur des substrats polymères**

Thèse dirigée par M. Serge VERDEYME et M. Nicolas DELHOTE

JURY :

Président

M. Denis BARATAUD, *Professeur, XLIM, Université de Limoges*

Rapporteurs

M. Bernard FLECHET, *Professeur, IMEP-LAHC, Université Savoie Mont Blanc*

M. Benjamin POTELON, *Maître de Conférences, Labsticc, Université Bretagne Occidentale*

Examineurs

M. Nicolas DELHOTE, *Maître de Conférences, Co-directeur de thèse, XLIM, Université de Limoges*

M. Olivier DURAND, *Directeur du CTTC, Limoges*

M. Serge VERDEYME, *Professeur, Directeur de thèse, XLIM, Université de Limoges*

Invitée

Mme. Laurence BOYER, *Resp. Ressourcement & Technologies, CTTC, Limoges*

Je dédie ce travail de thèse à ma famille, particulièrement à mon père. Je ne serais sûrement pas allée aussi loin sans eux.

L'homme de science ne vise pas un résultat immédiat. Il ne s'attend pas à ce que les idées qu'il avance soient facilement acceptées. Son travail est comme celui d'un cultivateur, pour l'avenir. Son devoir est de jeter les bases pour ceux qui sont à venir et de montrer la voie.

Nikola TESLA

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été effectués au sein de l'équipe MACAO de l'Institut de recherche XLIM UMR CNRS 6172 de Limoges et le Centre de transfert de technologies céramiques (CTTC) de Limoges.

Je remercie M. Denis BARATAUD, Professeur à l'Université de Limoges et Co-Responsable de l'Axe Systèmes RF- XLIM, d'avoir présidé ce jury. Je remercie également M. Benjamin POTELON, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale- Labsticc, et M. Bernard FLECHET, Professeur à l'Université Savoie Mont Blanc- IMEP-LAHC, d'avoir accepté de rapporter sur ce manuscrit.

Ce travail a été effectué sous la direction de M. Serge VERDEYME, Professeur à l'université de Limoges et M. Nicolas DELHOTE, Maître de conférences à l'Université de Limoges, auxquels je tiens à exprimer mes remerciements et ma sincère reconnaissance pour leur aide, leurs connaissances ainsi que leurs qualités scientifiques et humaines.

Je remercie également les permanents de l'équipe MACAO, M. Olivier TANTOT, Maître de conférences à l'Université de Limoges et M. Aurélien PERIGAUD, Ingénieur de Recherches au laboratoire XLIM pour leur disponibilité et l'aide qu'ils m'ont apporté durant ces trois ans.

Je tiens à remercier également Mme. Marie-Claude LEROUGE, secrétaire de l'équipe MACAO, pour sa bienveillance, son professionnalisme et ses divers services.

Merci à M. Damien PASSERIEUX, ITA permanent à l'Université de Limoges pour son aide sur l'ensemble des mesures réalisées. Je remercie tout particulièrement M. Sylvain VERDAINE, permanent de l'axe ELITE pour son accompagnement et surtout pour les formations sur les différents équipements que j'ai utilisé durant ma thèse.

Je tiens à remercier également M. Olivier DURAND, directeur du Centre de Transfert de Technologies Céramiques (CTTC) de Limoges pour sa confiance, son accueil et de m'avoir donné la chance de réaliser ces travaux. Je remercie Mme. Malgorzata PIECHOWIAK, Mme. Laurence BOYER et M. Alexis MAYAUDON pour leurs expertises qui ont permis de rendre cette expérience enrichissante et agréable. Le mérite des impressions réalisées par les technologies AJP et nScript présentées dans cette thèse leur revient principalement.

Je remercie sincèrement mes collègues de l'équipe MACAO : Ali pour sa gentillesse et ses plats libanais incontournables dans un repas d'équipe, Joseph (le parisien gentil de l'équipe) pour sa bienveillance et son humour de meilleure qualité, Andres pour sa sympathie et sa positivité, Aarefa pour son aide incommensurable, Oualid, Dali, Anthony, Julien, Johann, Thibault, Amal et Roua avec qui j'ai pu partager des moments inoubliables.

Je ne peux pas oublier de remercier infiniment mes amies proches : Hanane (les séances de motivation), Ines (Ifonoun), Imane, Maryam, Lisa, Sara, Ilham, Salma et Nadia pour avoir rendu ces trois années agréables à passer dans la bonne humeur et l'enthousiasme (et réciproquement).

Finalement, mes remerciements vont à mes très chers parents, Fatima et Abderrahim, à mon frère Abdelfattah et à mes sœurs Salma et Khadija. Merci pour leur patience, présence et encouragement.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

Liste des abréviations.....	20
Introduction générale.....	21
Chapitre I. Technologies d'impressions additives et les traitements de recuits rapides et sélectifs des encres à base de nanoparticules métalliques sur des substrats polymères.....	24
I.1. Introduction.....	24
I.2. Technologies d'impression additive.....	24
I.2.1. L'évolution des PCB jusqu'à aujourd'hui.....	24
I.2.2. La naissance des technologies d'écriture directe (DW)	25
I.2.3. Dépôts basés sur la distribution de matière	26
I.2.3.1. La technologie d'impression par jet d'encre (InkJet).....	26
I.2.3.1.1. Comparaison des différents procédés d'impression jet d'encre et le choix de la technologie à utiliser	29
I.2.3.2. La technologie d'impression par aérosol (AJP, Aerosol Jet Printing).....	30
I.2.3.3. Impression par technologie nScript	31
I.2.3.4. Impression par technologie Dip-Pen Nanolithography (DPN).....	32
I.2.4. Comparaison des performances des technologies DW	33
I.2.5. Technologies DW retenues	36
I.3. Substrats polymères classiquement utilisés	37
I.3.1. Histoire du plastique au cours des années	37
I.3.2. La classification des polymères	38
I.3.2.1. L'origine des polymères	38
I.3.2.2. Le comportement thermique	39
I.3.2.3. La structure chimique.....	39
I.3.3. Les propriétés des substrats polymères	41
I.4. Méthodes de recuits sélectifs des dépôts métalliques sur des supports polymères.....	43
I.4.1. Problématique du recuit de nanoparticules métalliques imprimées sur des supports polymères	43

I.4.2. Méthodes de recuits sélectifs de nanoparticules métalliques imprimées sur des supports polymères	44
I.4.2.1. Recuit électrique rapide (RES, Rapid Electric Sintering)	44
I.4.2.2. Recuit par plasma (Plasma Sintering)	46
I.4.2.3. Recuit micro-ondes (Microwave Sintering)	46
I.4.2.4. Recuits photoniques (Photonic Sintering).....	47
I.4.2.4.1. Recuit par laser (Laser Sintering)	48
I.4.2.4.2. Recuit infrarouge (IR)	50
I.4.2.4.3. Recuit photonique par lumière Xénon pulsée intense (IPL)	52
I.4.3. Discussion sur les méthodes de recuits des encres métalliques	56
I.5. Conclusion du Chapitre I	58
Références bibliographiques Chapitre I	60
Chapitre II. Optimisation des performances de composants à faible épaisseur de métallisation à base de nanoparticules métalliques sur des supports polymères.....	68
II.1. Introduction	68
II.2. Présentation des dispositifs	69
II.2.1. Généralité sur les lignes de transmission	69
II.2.1.1. Lignes de transmission planaires	70
II.2.2. Résonateurs planaires.....	72
II.2.2.1. Résonateurs en anneau	72
II.3. Caractérisation des matériaux par cavité	74
II.3.1. Méthode de caractérisation diélectrique par cavité résonante fendue.....	74
II.3.2. Méthode de caractérisation de la conductivité électrique par cavité.....	76
II.3.3. Méthode de caractérisation par un anneau résonant.....	77
II.4. Impression d'encre à nanoparticules métalliques par les technologies d'écriture directe (AJP et IJP)	82
II.4.1. Impression AJP	82
II.4.2. Impression IJP.....	83
II.4.2.1. Equipement pour l'impression IJP	83

II.4.2.1.1. Système d'impression.....	84
II.4.2.1.2. Système mécanique pour le déplacement de la tête d'impression.....	84
II.4.2.1.3. Système de pilotage informatique.....	85
II.5. Optimisation des performances électriques des composants imprimés par les technologies additives IJP et AJP sur des substrats polymères souples et rigides.....	85
II.5.1. Frittage des particules métalliques	85
II.5.2. Présentation des différentes techniques de recuit complémentaires au recuit thermique	87
II.5.2.1. Recuit IPL	87
II.5.2.2. Recuit laser.....	88
II.5.2.3. Recuit infrarouge.....	89
II.6. Conclusion du Chapitre II.....	90
Chapitre III. Techniques de recuit alternatives et complémentaires au recuit thermique	92
III.1. Introduction	92
III.2. Caractérisation et optimisation des performances des composants imprimés avec la technologie additive « AJP » sur le substrat polymère « Kapton »	93
III.2.1. Traitement thermique	93
III.2.1.1. Epaisseur de dépôt métallique	93
III.2.1.2. Caractérisation de la conductivité électrique en DC	95
III.2.2. Conclusion sur les traitements thermiques classiques.....	97
III.2.3. Caractérisation hyperfréquence des substrats et du plan de masse	98
III.2.3.1. Caractérisation des substrats diélectriques « Kapton »	98
III.2.3.2. Effet des traitements conventionnels et par IPL sur les caractéristiques du substrat Kapton.....	98
III.2.3.3. Caractérisation du plan de masse	99
III.2.4. Caractérisation hyperfréquence de la conductivité électrique des impressions métalliques à l'aide des anneaux résonnants	99
III.2.4.1. Le traitement thermique des anneaux résonnants.....	100
III.2.4.2. Comparaison de la conductivité électrique du dépôt métallique traité thermiquement avec l'état de l'art	103

III.2.4.3. Les deux configurations de l'utilisation de recuit IPL sur des dépôts AJP ...	104
III.2.4.3.1. Recuit IPL alternatif au recuit thermique	106
III.2.4.3.2. Recuit IPL complémentaire au recuit thermique.....	107
III.2.4.3.3. Recuit IPL complémentaire au séchage sur la plaque chauffante	110
III.2.4.3.3.1. Impact de la tension d'alimentation et de la distance entre la lampe et le porte échantillon.....	112
III.2.4.3.3.2. Impact du nombre des impulsions envoyées par la lampe Xénon .	115
III.2.4.4. Conclusion sur le recuit IPL.....	119
III.2.4.5. Comparaison de la conductivité électrique du dépôt métallique traité par lumière intense pulsée avec l'état de l'art.....	121
III.2.5. Recuit laser	122
III.2.5.1. Description des techniques de frittage laser	123
III.2.5.2. Description de la méthode de recuit laser	124
III.2.5.3. Conclusion sur le recuit laser	128
III.2.5.4. Comparaison de la conductivité électrique du dépôt métallique traité par le recuit laser avec l'état de l'art.....	129
III.3. Conclusion du chapitre III.....	131
Références bibliographiques Chapitre II et III	133
Chapitre IV. Traitements de surface des substrats polymères rugueux et le recuit des dépôts épais imprimés par la technologie nScript	138
IV.1. Introduction.....	138
IV.2. La caractérisation des substrats PEEK rugueux	139
IV.3. Traitement de surface des substrats polymères rugueux.....	140
IV.3.1. Traitement mécanique par polissage.....	141
IV.3.2. Traitement par lumière intense pulsée (IPL).....	142
IV.3.3. Traitement par laser	144
IV.3.3.1. Laser impulsionnel infrarouge disponible à XLIM.....	144
IV.3.3.2. Laser continu infrarouge disponible à Alphanov.....	145
IV.3.3.3. Laser nanoseconde UV ($\lambda = 343\text{nm}$).....	146
IV.3.3.3.1. Impact du nombre de passe et de taux de recouvrement	147

IV.3.3.3.2. Impact de la puissance de laser et le taux de recouvrement	148
IV.3.3.3.3. Combinaison de traitement laser optimale pour réduire la rugosité de surface	150
IV.3.3.3.4. Combinaison de traitement laser optimale afin d'avoir un état de surface homogène	151
IV.4. Amélioration de la conductivité électrique des impressions AJP sur le substrat polymère PEEK	152
IV.4.1. Recuits utilisés pour l'amélioration de la conductivité électrique sur des substrats polis fortement.....	152
IV.4.2. Recuits utilisés pour l'amélioration de la conductivité électrique sur des substrats moyennement rugueux.....	153
IV.5. Amélioration de la conductivité électrique des dépôts nScript épais sur le substrat PEEK	155
IV.5.1. Traitements utilisés pour fritter les dépôts épais.....	155
IV.5.2. Conclusion sur les différentes combinaisons de recuit des dépôts nScript sur le substrat polymère PEEK	159
IV.6. Impact des traitements sur les caractéristiques des substrats PEEK	160
IV.7. Comparaison des conductivités électriques des dépôts métalliques avec l'état de l'art	161
IV.8. Modélisation des lignes de transmission sur le substrat polymère 3D PEEK	162
IV.8.1. Sur des substrats PEEK 3D plans.....	162
IV.8.2. Sur des substrats PEEK 3D inclinés	165
IV.8.2.1. Etat de l'art des interconnexions 3D	165
IV.8.2.2. Lignes micro-rubans simulées sur des plans inclinés.....	167
IV.8.2.3. Lissage par le traitement laser les substrats PEEK inclinés	168
IV.9. Conclusion du Chapitre IV et perspectives	168
Références bibliographiques Chapitre IV	171
Conclusion générale.....	174
Annexes	180

Table des illustrations

Figure I-1 : Première radio utilisant un PCB en 1942 [1].....	25
Figure I-2 : Jet d'encre continu : Système de déviation binaire (BDJ) [14].	27
Figure I-3 : Jet d'encre continu : Système de déviation multiple MDJ [14].	28
Figure I-4 : Processus de formation des gouttes d'un jet d'encre thermique DOD [14].....	28
Figure I-5 : Configuration de base d'une tête d'impression piézoélectrique DOD [14].....	29
Figure I-6 : Principe d'impression par Jet d'Aérosol : ① méthode ultrasonique ; ② méthode pneumatique ; ③ tête d'impression AJP [19].	30
Figure I-7 : Schéma d'une tête d'impression nScript [23].....	32
Figure I-8 : Schéma de l'impression par DPN [25].	33
Figure I-9 : Structure ① Amorphe; ② Cristalline ; ③ Semi-cristalline [49].....	40
Figure I-10 : Image en microscopie électronique par transmission (MET) montrant l'encapsulant organique de protection autour des nanoparticules d'argent ① [55], Etapes de détérioration de l'encapsulant et coalescence des nanoparticules pendant le recuit thermique ② [84].	44
Figure I-11 : Principe du RES par application d'un courant continu ① [88], par application d'un courant alternatif ②.	45
Figure I-12 : Spectre d'absorption des particules d'argent [108].	49
Figure I-13 : Recuit laser et localisation de l'accumulation de chaleur en fonction des longueurs d'onde utilisée [108].	49
Figure I-14 : Comparaison des spectres d'absorption et de réflexion, ① Spectre d'émission de la lampe NIR en comparaison avec le spectre d'absorption de divers substrats plastiques [103], ② Exemple des propriétés de réflectance d'une encre à base de nanoparticules d'argent à l'état solide et liquide [113].....	51
Figure I-15 : Film d'argent typique déposé sur un substrat polymère ①, Durée d'une irradiation lumineuse de recuit IPL ②, Simulation thermique du procédé de recuit IPL ③ [118].	53
Figure II-1 : Modèle d'une ligne de transmission en éléments localisés.....	69
Figure II-2 : Répartition du champ EM dans une ligne micro-ruban ①, ligne CPW ②, ligne CPWG ③.	70
Figure II-3 : Modèle en éléments localisés d'un anneau résonant ①, Modèle d'un résonateur en anneau déposé sur un substrat à pertes ②, Modèle d'un résonateur en anneau déposé sur un substrat à très faibles pertes ③ [17].	73
Figure II-4 : Schéma de la cavité résonante fendue [19] ①, Différentes cavités de caractérisation diélectrique disponibles à Xlim ②.....	75

Figure II-5 : Différentes cavités de caractérisation métallique disponibles à Xlim (A), Schéma de la cavité de caractérisation métallique (B).....	76
Figure II-6 : Schéma représentant les différents paramètres géométriques d'un résonateur en anneau excité par une ligne micro-ruban par les vues supérieure (A) et latérale (B).	77
Figure II-7 : Répartition du champ électrique (E) au niveau du résonateur en anneau pour les trois fréquences de résonances, la première résonance (A), la seconde résonance (B) et la troisième résonance (C).	78
Figure II-8 : Simulation du niveau de la transmission et de la réflexion du résonateur (R3) pour différentes valeurs de conductivité électrique, au niveau de la première fréquence de résonance (A), la seconde résonance (B) et la troisième résonance (C).....	79
Figure II-9 : Tracés du facteur de qualité à vide de l'anneau résonant en fonction de la conductivité électrique pour les trois lots, lot R1 (IJP) (A), lot R2 (AJP) (B) et lot R3 (IJP) (C)..	80
Figure II-10 : Comparaison entre la profondeur de peau et les épaisseurs typiques imprimées en argent.....	82
Figure II-11 : Aérosol Jet® 200 SERIES SYSTEMS [24].....	83
Figure II-12 : Imprimante Dimatix DMP 2800 Fujifilm [26].....	84
Figure II-13 : Cartouche de l'impression IJP (A), Chariot d'impression (B), Visualisation des gouttes éjectées par les buses d'impression (C).....	84
Figure II-14 : Evolution du contact et la formation du collet entre les particules métalliques lors de la coalescence [32].....	86
Figure II-15 : Système de lumière intense pulsée (IPL) X-1100 utilisé dans nos travaux (A), La chambre d'échantillon (B), Schéma schématisé du système IPL (C).....	87
Figure II-16 : Profil typique des impulsions lumineuses envoyées par la lampe (A) , Ecran de réglage du profil d'impulsions montrant une séquence d'impulsions (B)	88
Figure II-17 : Machine laser Cerinnov (A) vue extérieure, (B) vue intérieure, (C) Interface du logiciel du contrôle de la machine.....	89
Figure II-18 : L'équipement de recuit infrarouge [39].	89
Figure III-1 : Mesure du profil d'un carré imprimé (AJP) en une couche (a) et deux couches (b) et mesure de la rugosité du dépôt en une couche (c) et en deux couches (d).....	94
Figure III-2 : Mesure des épaisseurs de métallisations en 1 et 2 couches des carrés imprimés à base des particules d'argent par la technologie d'impression AJP.....	95
Figure III-3 : Impression d'un carré métallique 5 mm x 5 mm sur le substrat Kapton (a), Représentation schématisée de la sonde 4 pointes (b).....	95
Figure III-4 : Tracé des conductivités électriques en continu (DC), après l'étape de frittage en appliquant les différents protocoles thermiques.....	97
Figure III-5 : Anneau résonnant imprimé sur le substrat flexible « Kapton1 » (a), Paramètres géométriques du résonateur (b), Mesure hyperfréquence sous pointes du résonateur.....	100

Figure III-6 : Coefficients de transmission (S_{21}) mesurée des anneaux ayant subis le «Traitement 2» ① et des anneaux ayant subis le «Traitement 3» ②.....	100
Figure III-7 : Conductivité électrique effective de l'encre à base des particules d'argent des échantillons imprimés par la méthode des anneaux résonants.....	102
Figure III-8 : Images MEB de la microstructure des dépôts imprimés en argent du dépôt résistif ①, « Anneau 1 » après le « Traitement 2 » ②, « Anneau 6 » après le « Traitement 3 » ③	103
Figure III-9 : Etude paramétrique du recuit par lumière intense pulsée.....	105
Figure III-10 : Images microscopiques des résonateurs après les paramètres de recuit IPL de la « zone 1 » ①, la « zone 2 » ②, et la « zone 3 » ③, ④.	106
Figure III-11 : Séchage thermique par la montée en tension de 300 V ①, et par palier de tension de 300 V ②.....	106
Figure III-12 : Coefficients de transmission (S_{21}) des anneaux résonnants avant et après le traitement IPL accompagnés par les images microscopiques après le passage IPL de « Anneau 1 » ①, « Anneau 2 » ②, « Anneau 3 » ③ et « Anneau 6 » ④.....	108
Figure III-13 : Schéma du phénomène de gonflement du film métallique induit par impulsions lumineuses du recuit IPL [44]	109
Figure III-14 : Images MEB de la couche métallique de « L'Anneau 1 » après « Traitement 2 » ①, et après le recuit IPL ②.....	110
Figure III-15 : Mesure de l'épaisseur métallique déposée (IJP) en une couche ① et deux couches ② et mesure de la rugosité du dépôt en une couche ③ et deux couches ④.....	111
Figure III-16 : Séchage des anneaux résonnants sur la plaque chauffante ①, Différence de couleur du dépôt après le séchage ②, Image thermique des échantillons pendant leur recuit ③, Coefficient de transmission mesuré des résonateurs en fonction de la fréquence ④....	111
Figure III-17 : Coefficients de transmission des anneaux résonnants, « Anneau 1 » ①, « Anneau 2 » ②, « Anneau 3 » ③ après l'étape de séchage sur la plaque chauffante (courbe rouge), et après le recuit IPL (courbe bleue).....	112
Figure III-18 : Images microscopiques des anneaux résonnants après le recuit IPL, « Anneau 1 » ①, « Anneau 2 » ②, « Anneau 3 » ③.....	114
Figure III-19 : Images MEB de la couche métallique des anneaux résonnants après le séchage 1h30 à 200 °C (S1) ①, et après le recuit IPL de « Anneau 1 » ② et « Anneau 2 » ③	115
Figure III-20 : Coefficients de transmission des résonateurs mesurées après le séchage (courbe rouge) et après le recuit par lumière intense pulsée (courbe bleu) de « l'Anneau 4 » ①, « l'Anneau 5 » ②, « l'Anneau 6 » ③ et « l'Anneau 7 » ④.	116
Figure III-21 : Images MEB de la couche métallique après le recuit IPL des anneaux 4 ①, 5 ②, 6 ③ et 7 ④.	118

Figure III-22 : Images microscopiques des anneaux résonants après le recuit IPL, « Anneau 4 » ①, « Anneau 5 » ②, « Anneau 6 » ③ et « Anneau 7 » ④.....	119
Figure III-23 : Tracé récapitulatif des extractions de la conductivité électrique estimée pour les anneaux imprimés en AJP et IJP, en fonction du temps total de traitement en minutes.	119
Figure III-24 : Images MEB d'un dépôt métallique avec aucun post traitement ①, et d'un dépôt métallique rectifié par un laser infrarouge ② issues de [51]. Répartition du courant surfacique au niveau de l'anneau résonant utilisé pour ces essais (HFSS) ③.....	123
Figure III-25 : Techniques de frittage laser, technique des carrés ①, techniques des rectangles ② et la technique d'hachure ③.	124
Figure III-26 : Mesure de la spectroscopie du substrat Kapton (PI).	124
Figure III-27 : Coefficients de transmission des résonateurs mesurés au cours du frittage laser par la technique 1 (T1) ①, la technique 2 (T2) ② et la technique 3 (T3) ③.....	125
Figure III-28 : Images MEB de la couche métallique après le séchage sur la plaque chauffante à 200 °C pendant 6h (S2) ①, et pendant 1h30 (S2) ②. Et après les trois techniques de recuit laser : Technique 1 (T1) de « Anneau 1 » ③, Technique 2 de « Anneau 2 » ④ et Technique 3 (T3) de « Anneau 3 » ⑤.	127
Figure III-29 : Vues en coupe par MEB du dépôt métallique de « l'Anneau 1 » après le recuit laser avec la technique (T1) ①, et un zoom sur une partie métallique ②.	127
Figure III-30 : Image microscopique du résonateur après le recuit laser.	128
Figure III-31 : Tracés des conductivités électriques finales effectives estimées pour les trois techniques de frittage laser, (T1) ①, (T2) ② et (T3) ③ en fonction du nombre de passes laser.	128
Figure III-32 : Conductivité électrique effective en fonction du temps de traitement laser des trois techniques.	129
Figure IV-1 : Dessin schématique du processus de fabrication par filament fondu ①, Illustration schématique des filaments superposés déposés par la FDM ② [3].....	139
Figure IV-2 : Image de substrat PEEK ①, Relevé de la profondeur des creux (Rz) et de la rugosité de surface (Ra) du « PEEK 1 » ② et du « PEEK 2 » ③.	140
Figure IV-3 : Différentes approches pour les traitements des impressions métalliques AJP ① et nScript ② déposés sur des substrats polymères imprimés en 3D.	141
Figure IV-4 : Machine de polissage mécanique ①, Mesure de la rugosité après le polissage ②.	142
Figure IV-5 : Image microscopique d'une surface PLA brut ① et après un recuit IPL ②. Image microscopique d'une encre de nanoparticules d'argent déposée sur une surface de substrat PLA brut ③ et traité par l'IPL ④ [3].	143

Figure IV-6 : Image du substrat PEEK après le recuit IPL (a), la mesure de la spectroscopie du substrat polymères PEEK (b)	144
Figure IV-7 : Paramètres de recuit laser utilisés pour lisser le substrat PEEK (a), Image microscopique d'un substrat PEEK après le traitement laser impulsif infrarouge (b)....	145
Figure IV-8 : Images microscopiques des substrats PEEK après le traitement laser continu infrarouge.....	146
Figure IV-9 : Laser UV nanoseconde utilisé pour le lissage du substrat polymère PEEK....	146
Figure IV-10 : Paramètres de traitement laser (a), Images microscopiques de l'Echantillon 1 du PEEK après le traitement laser (b), Technique de traitement laser (par hachage ou Cross Hatch) (c).....	147
Figure IV-11 : Micrographies de l'Echantillon 2 en modifiant le nombre de passes ainsi que le taux de recouvrement.....	148
Figure IV-12 : Tracés de la rugosité (Ra) en fonction de la puissance du laser pour différents recouvrements 77.5 % (a), 81.25% (b) et 87.5% (c)	149
Figure IV-13 : Mesure profilométrique de la surface de l'Echantillon 4 après : 1 W-87.5 %-10 passes (a), et après : 1.25 W-87.5 %-10 passes (b)	150
Figure IV-14 : Mesure profilométrique de l'état de surface de l'Echantillon 5 avant (a) et après le traitement laser (b), Mesure de la rugosité après le traitement laser (c), Tracé des essais de la répétabilité de la rugosité après le traitement laser (d)	150
Figure IV-15 : (de gauche à droite) Images microscopiques, Mesure et le relevé profilométrique de surface de l'Echantillon 6 avant (a) et après le traitement laser (b)	151
Figure IV-16 : Carré en argent imprimé par AJP (a), Etat de surface de l'impression AJP sur le substrat PEEK poli (b)	152
Figure IV-17 : Image microscopique du « Carré 2 » traité par le recuit infrarouge (IR) (a), Relevé du profil des gonflements qui apparaissent sur le dépôt métallique (b).....	153
Figure IV-18 : Images microscopiques des carrés imprimés en AJP sur le substrat PEEK, carré 4 (a), carré 5 (b) et carré 6 (c).....	155
Figure IV-19 : MEB transversales des carrés métalliques 5*5 mm, carré 1 (a), carré 2 (b), carré 3 (c), carré 4 (d), carré 5 (e) et carré 6 (f) déposés sur le substrat PEEK.	156
Figure IV-20 : Image microscopique 3D du substrat PEEK après un séchage thermique de 2h à 180°C et un recuit infrarouge (IR).....	158
Figure IV-21 : Images MEB de la couche métallique des carrés déposés par la technologie nScript sur les substrats polymères PEEK, Carré 1 (a), Carré 2 (b), Carré 3 (c).....	159
Figure IV-22 : Récapitulatif des essais de séchage thermique et infrarouge ainsi que le temps de traitement total (trait jaune en pointillé)	159
Figure IV-23 : Tracé des caractéristiques hyperfréquences du substrat « PEEK2 » brut, traité thermiquement et lissé par laser.....	161

Figure IV-24 : Modélisation d'une ligne micro-ruban sur le substrat « PEEK 2 » 3D (a), Dimensions de la ligne micro-ruban (b), Paramètres S de la ligne micro-ruban simulés sur un substrat polymère « PEEK 2 » imprimé 3D (les pertes d'insertion (c), adaptation (d)).	163
Figure IV-25 : Microscopies d'une ligne micro-ruban imprimée sur « PEEK 2 » poncé (a), brut (b).	164
Figure IV-26 : Le procédé Jet Métal [10].	164
Figure IV-27 : Ligne de transmission sur des plans inclinés : Interconnexion CPW imprimé par Jet d'encre [16] (a) ; Rampes imprimées stéréolithographie 3D avec une interconnexion imprimée par Jet d'encre (b) [17].	165
Figure IV-28 : Interconnexion micro-ruban entièrement imprimée par AJP [18].	166
Figure IV-29 : Interconnexion imprimée jusqu'à 110 GHz [19].	166
Figure IV-30 : Ligne micro-ruban déposée sur un plan incliné (a), sur 4 plans inclinés 10°, 20°, 30° et 45° (b).	167
Figure IV-31 : Réponse simulée des paramètres S de la ligne micro-ruban sur différents plans inclinés.	167
Figure IV-32 : Etats de surfaces, micrographies et relevé de profil de la rugosité de substrat PEEK d'un plan incliné de 10° (a) et de 45° (b).	168

Table des tableaux

Tableau I-1 : Comparaison des caractéristiques des différentes technologies DW.....	35
Tableau I-2 : Propriétés des substrats les plus utilisées dans l'électronique imprimée.....	42
Tableau I-3 : Récapitulatif de quelques travaux sur le recuit photonique (IPL).....	55
Tableau II-1 : Différentes trajectoires de diffusion responsable de la formation de joint de grain de coalescence entre les particules.....	87
Tableau III-1 : Mesures DC des carrés métalliques après trois différents protocoles thermiques.	96
Tableau III-2 : Caractéristiques électriques du « Kapton 1 » et « Kapton 2 » [43].....	98
Tableau III-3 : Caractéristiques électriques du substrat « Kapton 1 » après un traitement à l'étuve et après un traitement par l'IPL	99
Tableau III-4 : Caractérisation de la conductivité électrique du plan de masse (scotch cuivre).	99
Tableau III-5 : Extractions de la conductivité électrique hyperfréquence des anneaux résonants traités thermiquement.	101
Tableau III-6 : Comparaison de la conductivité électrique effective après un traitement thermique avec l'état de l'art.....	104
Tableau III-7 : Paramètres de recuit IPL après un recuit thermique.	107
Tableau III-8 : Extractions de la conductivité électrique effective avant et après le recuit IPL à chaque fréquence de résonance	109
Tableau III-9 : Paramètres de recuit IPL des anneaux résonants séchés pendant 1h30 à 200°C sur la plaque chauffante (S1).....	112
Tableau III-10 : Extractions de la conductivité électrique effective du dépôt métallique après le séchage sur la plaque chauffante et après le recuit IPL.....	113
Tableau III-11 : Paramètres de recuit IPL des anneaux résonants séchés préalablement sur la plaque chauffante après 1h30 (S1).....	115
Tableau III-12 : Extractions de la conductivité électrique effective du dépôt métallique après le séchage par plaque et après recuit IPL.....	117
Tableau III-13 : Comparaison de la conductivité électrique effective après le recuit par lumière intense pulsée avec l'état de l'art.	121
Tableau III-14 : Mesures des facteurs de qualité et extractions de la conductivité électrique des anneaux résonnants pour les trois techniques de frittage laser.....	126
Tableau III-15 : Comparaison de la conductivité électrique effective après un traitement thermique avec l'état de l'art.....	130
Tableau IV-1 : Caractéristiques hyperfréquences des substrats PEEK.....	139
Tableau IV-2 : Rugosités mesurées des substrats « PEEK1 » et « PEEK2 ».	140

Tableau IV-3 : Les paramètres de recuit IPL utilisés pour lisser la surface du substrat PEEK.	143
Tableau IV-4 : Paramètres de lissage laser testés avec le laser continu ($\lambda = 1064 \text{ nm}$).	146
Tableau IV-5 : Micrographies de la surface de l'Echantillon 4 en fonction de la puissance laser.	149
Tableau IV-6 : Paramètres de recuit utilisés pour les dépôts AJP sur substrat PEEK.	152
Tableau IV-7 : Paramètres de recuit thermique et infrarouge des dépôts AJP sur le substrat PEEK.	154
Tableau IV-8 : Paramètres de recuit thermique et infrarouge des dépôts nScript sur le substrat PEEK.	157
Tableau IV-9 : Caractéristiques hyperfréquences des substrats « PEEK 2 » brut, traité thermiquement et par laser.	160
Tableau IV-10 : Comparaison de la conductivité électrique effective après le recuit infrarouge avec l'état de l'art.	162

Liste des abréviations

ABS : *Acrylonitrile Butadiène Styène*
ADN : *Acide Désoxyribonucléique*
AFM : *Microscope à Force Atomique*
AJP : *Aerosol Jet Printing*
ARN : *Acide Ribonucléique*
BDJ : *Binary deflexion jet*
CIJ : *Continuous Ink Jetting*
CPWG : *Coplanar Waveguide Grounded*
DFF : *Dépôt de Fil Fondu*
DOD : *Drop On Demand*
DPN : *Dip-Pen Nanolithography*
DW : *Direct Write*
FDM : *Fused Deposition Modeling*
HDPE : *Polyéthylène haute densité*
IPL : *Intense Pulsed Light*
LCP : *Polymère à Cristaux Liquides*
MDJ : *Multiple deflexion jet*
MEMS : *Microelectromechanical systems*
MET : *Microscopie Electronique par Transmission*
MIR : *Mid Infrared*
NIR : *Near Infrared*
NPs : *Nanoparticules d'Argent*
PAA : *Poly Acide Acrylique*
PC : *Polycarbonate*
PCB : *Printed Circuit Board*
PE : *Polyéthylène*
PEEK : *Polyétheréthercétone*
PEN : *Polyéthylène Naphtalate*
PET : *Polyéthylène Téréphtalate*
PF : *Phénoplaste*
PI : *Polyimide*
PIJ : *Piezoelectric Inkjet*
PMMA : *Polyméthacrylate de Méthyle*
PP : *Polypropylène*
PS : *Polystyrène*
PTFE : *Polytétrafluoroéthylène*
PU : *Polyuréthane*
PUR : *Polyuréthane*
PVC : *Polychlorure de vinyle*
PVP : *Poly Vinyl Pyrrolidone*
PWB : *Printed Wiring Broad*
R2R : *Roll-to-Roll*
RES : *Recuit Electrique Rapide*
S2S : *Sheet-to-Sheet*
SCR : *Split Cylinder Resonator*
 T_f : *Température de fusion*
 T_g : *Température de transition vitreuse*
TIC : *Technologies de l'information et de la communication*
TIJ : *Thermal Inkjet*
TMS : *technologie de montage en surface*
UV : *Ultraviolet*

Introduction générale

Les agences spatiales française (CNES), Européenne (ESA), américaine (NASA), les entreprises (Safran, Thales, ...) ainsi que les grands groupes du domaine de l'aéronautique et du spatial (Boeing, Airbus, ...) sont engagés dans des programmes de lancement de nouvelles flottes de satellites. Avec l'avènement de la 5G et la futur 6G, les réseaux spatiaux et les réseaux terrestres fusionnent pour les transmissions internet liées en particulier à l'industrie 4.0, ce qui nécessite des flottes de satellites en orbites très hautes, moyennes et surtout en orbites basses. L'utilisation de cette orbite basse permet en particulier de limiter les temps de latence des communications et les niveaux de puissance transmis. Mais il faut alors un nombre de satellites très important pour assurer des couvertures larges, et donc les coûts de réalisation doivent être réduits. Les agences et les entreprises spatiales sont ainsi à la recherche de diverses solutions pour réduire ces coûts.

Les métiers des ingénieurs sont donc en forte évolution, l'impact du poids de la charge utile restant un critère important, mais auquel s'ajoute le coût des composants, des technologies. Alors que seuls des matériaux 'nobles', très performants électriquement, mécaniquement, ou thermiquement étaient qualifiés dans la phase précédente, les équilibres changent maintenant, et l'intérêt est notamment porté à certains polymères techniques à bas coût et permettant d'atteindre des performances qui se rapprochent de celles des matériaux plus chers.

Il en va de même pour les procédés de réalisation, avec un intérêt marqué des industriels pour les technologies additives d'impression. Celles-ci permettent d'une part de réaliser des formes 3D non accessibles par des techniques classiques d'usinage ou de lithographie. Elles permettent également de réduire et simplifier les assemblages, et donc de réduire les coûts. Ces technologies d'impression sont déjà utilisées pour imprimer des parties des satellites et des fusées Ariane avec des alliages métalliques. Elles permettent aussi de modéliser et de réaliser les prototypes de quelques parties des lanceurs, ce qui permet de diminuer leur coût de développement. Les matériaux déposés vont des métaux aux polymères en passant par les céramiques.

Nous nous intéressons dans ce contexte dans ces travaux de thèse au déploiement et à l'optimisation de technologies additives d'impression adaptées aux matériaux organiques et aux couches métalliques. L'application au domaine du spatial est naturelle, mais d'autres secteurs, dont la défense, pour lesquels le coût et la masse des composants est un enjeu sont également visés.

Dans ce cadre, le Centre de Transfert et de Technologie Céramique (CTTC) et le laboratoire de recherche XLIM ont exploité différentes technologies d'impression directe de couches métalliques sur des supports choisis en polymères techniques (Polyimide, PEEK, etc.) pour la réalisation de composants hyperfréquences. Le procédé Aérosol Jet Printing (AJP), permet une métallisation de toute une gamme de composants hyperfréquences planaires et 3D avec des résolutions fines (14 μm) que l'on ne peut pas atteindre avec des technologies classiques. La technologie classique d'impression par jet d'encre (IJP) permet la métallisation de supports planaires et présente un compromis entre la résolution de l'impression (125 μm) et le coût de l'équipement. La technologie de micro-extrusion (nScripT) permet quant à elle de métalliser des composants planaires et 3D en déposant des couches plus épaisses tout en gardant une

bonne résolution (100 μm). La forte résolution caractéristique de l'AJP ainsi que l'épaisseur de dépôt importante caractéristique de la micro-extrusion sur des plans planaires et 3D permettent de réaliser différentes gammes de composants fonctionnant dans bandes de fréquences centimétriques et millimétriques, ces procédés étant complémentaires.

L'exploitation de ces technologies d'impression directe sans contact (AJP) et de micro-extrusion est devenue de plus en plus présente dans le domaine de l'électronique imprimée dans les pays Européens. Dans le domaine des microondes, ces procédés restent cependant en développement, et des travaux restent à effectuer pour optimiser leurs performances. L'objectif majeur de ces travaux de recherche est ainsi de déterminer le potentiel ainsi que les limitations de chaque technologie d'impression (AJP, IJP, nScrypt) sur des supports polymères possédant des états de surface plus ou moins rugueux, ainsi que d'optimiser les paramètres de recuit d'encre déposées par ces technologies afin d'optimiser la conductivité électrique de composants microondes. Nous nous sommes concentrés sur le positionnement de nos réalisations par rapport à l'état de l'art, nos critères portant sur le niveau des performances atteintes par ces composants hyperfréquences pour différents scénarios d'impression et recuit.

La première partie du **Chapitre I** présente les technologies d'impression additives les plus utilisées classées dans la catégorie « Ecriture directe ». Cette catégorie englobe toute technologie capable de réaliser des composants sans passer par le masquage ou l'ablation métallique. Autrement dit, elle concerne principalement celles capables d'imprimer directement des composants sur différents supports planaires, semi-3D ou 3D. Nous avons déterminé la résolution d'impression, le potentiel et les limitations de chaque technologie d'impression, afin de justifier la raison pour laquelle nous avons choisi, parmi plusieurs technologies existantes, la technologie AJP et la nScrypt (micro-extrusion) pour métalliser des substrats polymères planaires et 3D, et la technologie IJP pour métalliser des substrats polymères planaires. La deuxième partie du **Chapitre I** est dédiée aux technologies de recuit alternatifs au recuit thermique classique afin d'améliorer la conductivité électrique de dépôts métalliques. Les supports polymères sont généralement sensibles aux températures élevées de recuit classique (étuve), raison pour laquelle nous avons utilisé des recuits alternatifs ou complémentaires au recuit thermique, comme le recuit laser, le recuit par lumière intense pulsée (IPL) ou le recuit infrarouge (IR) afin d'améliorer la conductivité électrique de dépôt métallique sans endommager le support polymère. Notre objectif est d'améliorer la conductivité électrique des composants microondes imprimés sur des supports polymères et d'atteindre les mêmes performances que celles de composants imprimés sur des substrats qui supportent les températures élevées de recuit pendant des durées de traitement longues.

Le **Chapitre II** est dédié à la présentation des méthodes de caractérisation des matériaux conducteurs et diélectriques à l'aide des cavités volumiques disponibles à XLIM, ainsi qu'à la description des composants microondes réalisés dans nos travaux de recherche. L'objectif à ce stade n'est pas de réaliser des composants fonctionnels. Des résonateurs en anneaux et des lignes de transmissions ont été utilisées dans le but de caractériser la conductivité électrique des dépôts métalliques à des fréquences microondes spécifiques. La technique d'extraction de la conductivité électrique estimée du dépôt métallique est détaillée dans ce chapitre. Nous avons présenté également les caractéristiques et les paramètres des trois techniques de recuit complémentaires au recuit thermique, le recuit laser, par lumière intense pulsée et le recuit infrarouge.

Le **Chapitre III** présente la caractérisation des impressions AJP et IJP en déterminant les épaisseurs de métallisation, la résolution d'impression et les rugosités des dépôts métalliques atteignables. Dans une première partie, nous avons commencé par caractériser la conductivité électrique en continu de carrés métalliques déposés par AJP afin de se positionner par rapport à l'état de l'art, car la majorité des travaux présentés dans la littérature mesurent des conductivités électriques en continu. Ce qui représente la particularité de nos travaux, c'est la caractérisation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence d'utilisation à l'aide de composants hyperfréquences. Les résonateurs carrés en anneaux imprimés sur le polymère Kapton en AJP et IJP ont été utilisés pour estimer la conductivité électrique effective du métal. Afin d'améliorer la conductivité électrique du métal et donc améliorer les performances des composants microondes sans endommager le substrat polymère, nous avons recuit l'encre métallique en utilisant des technologies complémentaires au recuit classique (étuve, plaque chauffante) et en réduisant la durée de l'étape de séchage d'encre. Les recuits qui ont été exploités dans ce chapitre sont les recuits par lumière intense pulsée et le recuit localisé laser infrarouge disponible à XLIM.

La dernière partie du **Chapitre III** présente sous forme graphique un récapitulatif des conductivités électriques en fonction de la fréquence de résonance de chaque résonateur après chaque recuit complémentaire (laser et IPL) en fonction du temps de traitement. Le but de cette partie est de présenter de manière synthétique des différents compromis atteignables entre une conductivité électrique finale élevée et un temps de recuit court sans endommagement ni au niveau du métal imprimé, ni au niveau du substrat polymère.

Dans le **dernier Chapitre**, nous présentons les caractéristiques électriques du substrat polymère PEEK réalisé par fabrication additive. Nous souhaitons mettre en œuvre les dernières avancées en termes de fabrication additive et de matières associées pour la création de packages microélectroniques. Cette application nécessite la réalisation d'une impression multi-matériaux (diélectrique, métal) et multicouches directe (FDM, AJP, IJP, nScript) afin de fabriquer un composant hyperfréquence en 3 dimensions (3D). Nous avons également présenté les techniques utilisées pour réduire la rugosité de surface de ces substrats PEEK imprimés en 3D, à savoir le polissage mécanique, le traitement IPL, le traitement laser. La technologie d'impression la plus adéquate pour ce type des matériaux rugueux est ici la technologie micro-extrusion (nScript) qui permet de s'adapter au relief de ces objets et qui est liée à la technologie d'impression de ces substrats polymères. Des combinaisons de séchage thermique et de séchage infrarouge ont été utilisées afin d'améliorer la conductivité électrique (DC) des carrés métalliques déposés par la technologie nScript. Des lignes micro-rubans ont été imprimées sur des supports 3D plans, ainsi que des interconnexions micro-rubans sur des substrats 3D inclinés avec différentes pentes (10°, 20°, 30° et 45°).

Le manuscrit se termine par une conclusion générale sur l'ensemble des résultats des travaux effectués ainsi que les différentes perspectives associées aux impressions et mesures d'interconnexions et lignes de transmission sur des substrats 3D plans ou inclinés

Chapitre I. Technologies d'impressions additives et les traitements de recuits rapides et sélectifs des encres à base de nanoparticules métalliques sur des substrats polymères

I.1. Introduction

Dans ce travail de thèse, nous souhaitons métalliser sélectivement des substrats polymères plans et 3D, en imprimant des composants hyperfréquences fonctionnant aux fréquences millimétriques. Une part des technologies additives répond potentiellement à ces besoins. Les gammes de fréquence visées exigent cependant une résolution d'impression très fine et une bonne précision dimensionnelle. Nous nous sommes ainsi orientés plus particulièrement vers les encres à nanoparticules métalliques à forte conductivité électrique et vers des substrats diélectriques à relativement faibles tangentes de pertes et de faible rugosité de surface afin de pouvoir réaliser des composants microondes passifs performants aux fréquences millimétriques.

Les substrats polymères, en raison de leurs faibles coûts et leurs faibles pertes diélectriques, permettent de répondre à la fois aux contraintes des systèmes aéroportés et aux besoins hyperfréquences. Ils sont devenus de plus en plus utilisés dans le domaine de l'électronique imprimé. Le défi de nos travaux de recherche se concentre dans l'amélioration de la conductivité électrique des encres métalliques imprimées, sans endommager les substrats polymères qui ont généralement une mauvaise résistance thermique. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser des technologies de frittage alternatives aux recuits conventionnelles, comme le recuit thermique en étuve ou sur plaque chauffante.

I.2. Technologies d'impression additive

I.2.1. L'évolution des PCB jusqu'à aujourd'hui

Avec l'expansion de la technologie informatique et de l'électronique dans pratiquement tous les aspects de notre vie, nous ignorons trop souvent les bases sur lesquelles elles reposent : les cartes de circuits imprimés, ou Printed Circuit Board (PCB). Bien qu'ils soient devenus omniprésents dans nos activités quotidiennes, l'électronique et ses composants n'existent que depuis un siècle environ. Les circuits imprimés PCB utilisés dans les équipements électroniques d'aujourd'hui ont en effet été conçus et développés pour la première fois dans les années 1930.

En 1936, l'inventeur autrichien Paul Eisler a mis au point le premier circuit imprimé pour faire fonctionner un système radio (Figure I-1), sur la base d'une conception de circuit initialement brevetée par Charles Ducas. Cette technologie a été reprise par l'armée américaine et utilisée dans les fusibles de proximité pendant la seconde guerre mondiale. Puis elle a été mise à la disposition du public en 1948, et les cartes de circuits imprimés, également appelées cartes de câblage imprimé ou Printed Wiring Board (PWB), ont commencé à évoluer. Au fil des années, l'évolution des PCB fut ensuite marquée par la réduction des tailles des circuits et des composants.



Figure I-1 : Première radio utilisant un PCB en 1942 [1].

En 1956, les membres de l'unité de l'armée américaine (United States Army Signal Corps) STANISLAUS F. DANKO et Moe ABRAMSON ont déposé un brevet sur une nouvelle méthode de fabrication des PCB appelée technologie de montage en surface (TMS) [2]. Auparavant, tous les composants des circuits imprimés étaient dotés de fils conducteurs soudés dans des trous du circuit imprimé [3] [4]. Ces trous occupaient un espace précieux, nécessaire au routage de circuits supplémentaires. Les composants TMS ont été développés et sont rapidement devenus la norme de fabrication. Ils étaient soudés directement sur de petits plots sur le PCB, sans avoir besoin de trous. Les composants TMS ont proliféré, devenant rapidement la norme industrielle.

Depuis les années 1980 et jusqu'à aujourd'hui, la miniaturisation des composants s'est renforcée, ce qui a permis une diminution de la taille des PCB d'où la baisse des coûts de la fabrication électronique.

Au XIV^{ème} siècle, en parallèle avec l'industrialisation de l'imprimerie, de nombreuses industries cherchaient un moyen de fabrication mécanique qui permettrait, avec un moindre coût, de multiplier rapidement le nombre d'exemplaires d'une image, en déposant une couche mince d'encre à des vitesses de production importantes. L'application du même concept dans le secteur des circuits imprimés, le procédé d'impression avec les matériaux appropriés (substrat et encre métallique), a été plus récemment envisagé pour produire massivement les composants électroniques à faible coût.

I.2.2. La naissance des technologies d'écriture directe (DW)

Vers les années 1990 et jusqu'à aujourd'hui, le développement et la création des nouvelles technologies d'écriture directe (Direct Write, DW) a connu un saut et un développement exponentiel pour répondre aux demandes des différents secteurs, notamment les produits pharmaceutiques, l'électronique, l'aéronautique, l'automobile, les biotechnologies, les technologies de l'information et de la communication (TIC), la céramique, etc. Ces nouvelles technologies n'ont pas vocation aujourd'hui à se substituer systématiquement aux technologies faisant appel à la réalisation de masques (sérigraphie, lithographie) qui restent d'intérêt pour la réalisation de grandes séries ou lorsque la précision demandée sur les dimensions des circuits de grande dimension est importante. Cependant, les technologies additives présentent de nombreux avantages dont la réduction des coûts de production dans des délais de fabrication brefs [5] ou la capacité à générer des formes 3D.

Les technologies d'écriture directe également connues sous le nom de « lithographie sans masque » permettent ainsi de réaliser des composants sans l'utilisation d'un masque, avec différents types de matériaux sur différentes surfaces planaires ou 3D en suivant une disposition ou un motif prédéterminé à formes simples ou complexes. Dans le cadre de nos

travaux de recherches, nous sommes intéressés par les dépôts basés sur la distribution de matière.

I.2.3. Dépôts basés sur la distribution de matière

Dans les domaines de la recherche et de l'industrie, les technologies d'écriture directe les plus répandues sont celles utilisant de la matière sous forme d'encre en raison de leur maturité technologique. Dans le marché, il y a une grande variété d'encres disponibles pour répondre au grand nombre d'applications dans différents secteurs. On peut citer les :

- Encres à nanoparticules [6].
- Encres organiques [7].
- Encres colloïdales [8].
- Encres polyélectrolyte [9].
- Encres sol-gel [10].

Les dépôts basés sur la distribution de la matière consistent à déposer ces encres, diélectriques ou métalliques, sur différents types (alumine, polymère, verre, papier, etc.) et formes de substrats (planaires ou 3D). Les encres qui sont les plus utilisées et qui vont nous intéresser dans ce chapitre sont celles à base des nanoparticules métalliques d'argent, pour le dépôt de la couche conductrice sur des supports polymères.

Une étape de traitement thermique est primordiale après le dépôt des encres, pour évaporer les différents composants organiques présents dans leur composition (liants, antiagglomérant, solvants, etc.) et pour « souder » les particules entre elles. Par conséquent, le traitement thermique augmente la cohésion du dépôt et améliore sa conductivité électrique [11].

Dans la littérature scientifique, les technologies les plus représentées d'écriture directe de distribution de matière sont :

- Technologie d'impression par jet d'encre (InkJet).
- Technologie d'impression par aérosol (AJP, Aerosol Jet Printing).
- Technologie par micro-extrusion (nScript).
- Technologie Dip-Pen Nanolithography (DPN).

I.2.3.1. La technologie d'impression par jet d'encre (InkJet)

L'impression par jet de matière est une technologie multicouche permettant de déposer des encres diélectriques et métalliques sans contact avec le substrat. Le jet d'encre présente des avantages au niveau de l'aspect multicouche, le bas coût de fabrication et la précision d'impression qui font d'elle une technologie compétitive dans plusieurs secteurs.

La technologie d'impression par jet d'encre est utilisée pour l'impression des composants simples et complexes, sur des substrats bi ou tridimensionnels (en fonction de la technique utilisée) par prototypage rapide. L'encre est placée dans une cartouche et elle est éjectée sous forme de gouttelettes à travers une ou plusieurs buses sur le substrat. On peut distinguer deux types différents techniques d'impression par jet d'encre :

- Le jet de goutte continu (CIJ, Continuous Ink Jetting)
- La goutte à la demande (DOD, Drop On Demand)
 - Le jet de goutte continu (CIJ)

Sous l'effet d'une petite perturbation comme une onde de pression, les gouttes se forment par rupture d'un jet de fluide continu. Ce phénomène a été vu et documenté pour la première fois par Lord Rayleigh en 1878 au Royaume-Uni [12].

Dans les années 60, le docteur de l'université de Standford Richard G. Sweet a montré qu'en appliquant à une buse une onde de pression, l'encre pouvait former des gouttes répétables et uniformes [13]. Il a ensuite démontré qu'en chargeant l'encre électriquement, les gouttes chargées pouvaient être déviées sous l'effet d'un champ électrique, donc il était possible de choisir les gouttes déposées sur le substrat. Ces démonstrations présentent le principe de la technologie d'impression par jet continu (CIJ). Dans les années 1970, la technologie jet d'encre a été breveté par les informaticiens de la société IBM pour remplacer les imprimantes matricielles trop assourdissantes, la commercialisation de l'imprimante IBM 4640 Inkjet a été engagée en 1976 [14].

Le jet continu repose sur le principe de formation des gouttes sous l'effet d'une perturbation qui est présentée sous forme des oscillations mécaniques qui proviennent des céramiques piézoélectriques fixées dans le réservoir d'encre, les gouttelettes d'encre chargées sont déviées entre deux plaques de déflexion lors de leur passage, afin de faire le tri entre les gouttes qui doivent être recyclées, et celles qui sont imprimées. La fréquence et la taille des gouttelettes dépendent de plusieurs paramètres : le diamètre de la buse, la tension superficielle de l'encre et la pression appliquée. Dans ce mode d'impression, les fréquences d'éjection peuvent atteindre $f = 150$ KHz, ce qui permet d'empêcher le séchage d'encre dans les buses afin d'éviter leur colmatage à court terme. Cependant, du fait de la densité des suspensions qui est deux fois plus supérieure à celle de l'eau, la déviation des gouttelettes est peu précise et les gouttelettes difficiles à éjecter. Il y a deux types de déflexion : binaire (BDJ, Binary Deflexion Jet) ou multiple (MDJ, Multiple Deflexion Jet) :

- **Déflexion binaire** : Dans ce procédé (Figure I-2), les gouttes chargées sont destinées à tomber sur le substrat, et la trajectoire de celles non chargées, est déviée à travers le champ électrostatique vers un récupérateur afin d'être recyclées.

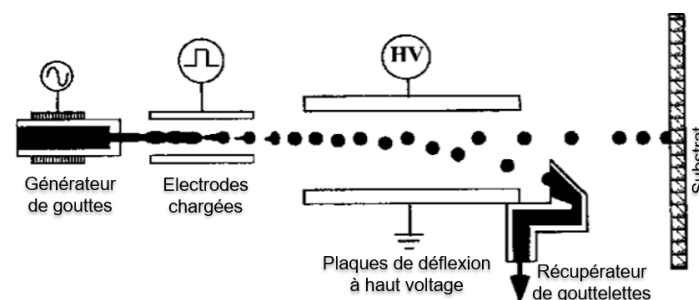


Figure I-2 : Jet d'encre continu : Système de déviation binaire (BDJ) [14].

- **Déflexion multiple** : Les gouttelettes non chargées sont directement captées par le récupérateur vers la gouttière de recyclage, et celles chargées vont être destinées à atterrir sur le substrat et elles seront plus ou moins déviées en fonction de la charge portée aux gouttelettes (Figure I-3).

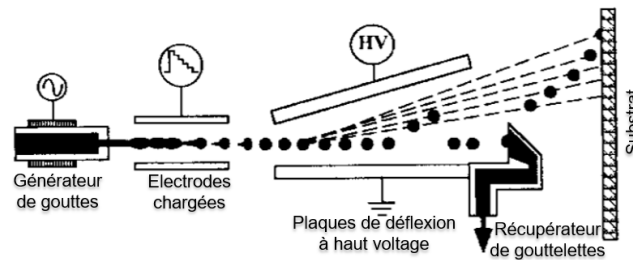


Figure I-3 : Jet d'encre continu : Système de déviation multiple MDJ [14].

➤ La goutte à la demande (DOD)

En 1977, le procédé nommé goutte à la demande (DOD, Drop On Demand) a été développé. Consiste à former seulement les gouttes nécessaires à l'impression et qui vont être déposées sur le substrat afin d'éviter le système complexe de déviation des gouttes. Par la suite, le procédé jet d'encre thermique (TIJ, Thermal Inkjet) a été développé par Hewlett Packard et des scientifiques de la société Canon [15] [16]. En 1990, Epson a réussi à développer sa propre technique de « tête d'impression piézoélectrique », ce développement lui a permis d'être aujourd'hui l'un des acteurs principaux du marché des imprimantes bureautiques.

Contrairement au procédé de jet continu, le procédé goutte à la demande consiste à fournir uniquement les gouttes nécessaires à l'impression. En déplaçant la tête d'impression à l'endroit désiré, les gouttes vont être éjectées à travers les buses sur le substrat. L'éjection de la goutte est effectuée en créant une pression dans le canal contenant l'encre ce qui engendre l'expulsion d'une goutte à travers la buse. La génération de gouttes peut s'effectuer via l'élévation de température (jet d'encre thermique) ou bien par l'excitation d'un cristal piézoélectrique (jet d'encre piézoélectrique).

• Le procédé thermique (TIJ, Thermal Inkjet)

Dans sa configuration de base (Figure I-4), un jet d'encre thermique consiste en une chambre d'encre comportant un élément chauffant et une buse à proximité. Avec une impulsion de courant de moins de quelques microsecondes à travers l'élément chauffant, la chaleur est transférée de la surface de l'élément chauffant à l'encre. L'encre devient surchauffée jusqu'à la température critique pour la nucléation des bulles. Lorsque la nucléation se produit, une bulle de vapeur se dilate instantanément pour forcer l'encre à sortir de la buse. Une fois que toute la chaleur stockée dans l'encre a été utilisée, la bulle commence à s'effondrer sur la surface de l'élément chauffant. En même temps que la bulle s'effondre, la gouttelette d'encre se détache et se dirige vers le substrat. L'ensemble du processus de formation et d'effondrement de la bulle se déroule en moins de 10 μ s. L'encre se remplit alors à nouveau dans la chambre et le processus est prêt à recommencer.

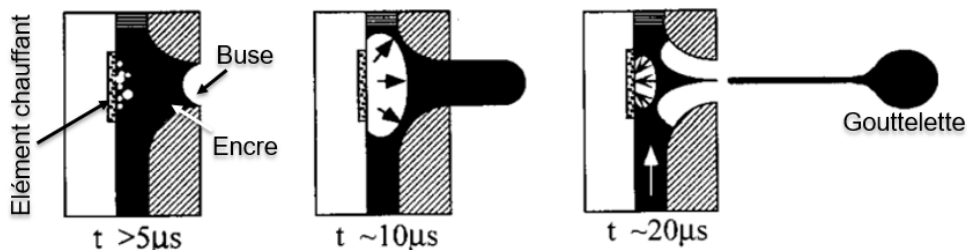


Figure I-4 : Processus de formation des gouttes d'un jet d'encre thermique DOD [14].

Le choix d'encre qui peuvent être utilisables est étroit, car elles doivent résister à des hautes températures (jusqu'à 400°C) avec une possibilité de s'évaporer afin de former une bulle. Par conséquent, le jet d'encre thermique ne permet pas d'imprimer les encres polymères organiques.

- **Le procédé piézoélectrique (PIJ, Piezoelectric Inkjet)**

Actuellement, le procédé piézoélectrique est le plus développé, est basé sur la déformation mécanique d'un matériau piézoélectrique (ou Microelectromechanical systems, MEMS [17]) sous l'effet d'un champ électrique qui est installé derrière chaque buse à la place de l'élément chauffant pour le procédé thermique. La membrane piézoélectrique se déforme par l'effet du champ électrique, ce qui permet de créer une compression du liquide pour la formation de la goutte au niveau de l'orifice et une dépression pour l'éjecter (Figure I-5).

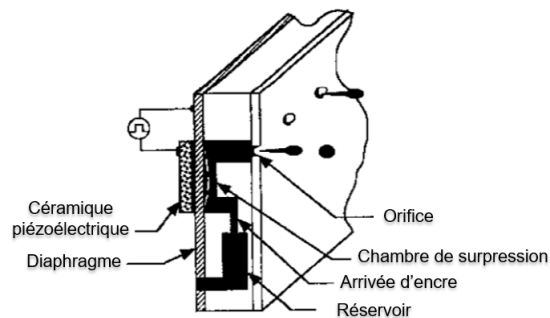


Figure I-5 : Configuration de base d'une tête d'impression piézoélectrique DOD [14].

L'éjection des gouttes avec le procédé piézoélectrique est purement mécanique, ce qui n'impose pas de contraintes de température sur les matériaux utilisés [18] comme pour le procédé thermique (Figure I-4). Les têtes d'impression à cristal piézoélectrique sont fiables et robustes et permettent des impressions de bonne qualité même avec des encres de viscosité inférieure à 20 cP [14].

I.2.3.1.1. Comparaison des différents procédés d'impression jet d'encre et le choix de la technologie à utiliser

En synthèse, le procédé qui garantit des cadences élevées est le CIJ, car sa fréquence de formation des gouttes est plus importante que celle du DOD. En revanche, le procédé CIJ étant moins précis (en termes de positionnement) et robuste, il est généralement destiné aux applications graphiques à grande vitesse et moins exigeantes, telles que l'étiquetage ou l'impression textile.

Le procédé DOD thermique est moins rapide que le procédé DOD piézoélectrique du fait du temps de recharge de la buse qui limite la fréquence d'éjection. Comme nous l'avons vu, ce procédé nécessite par ailleurs des encres généralement à base d'eau car elles doivent être volatiles pour former une bulle nécessaire pour l'éjection de la goutte. Dans le domaine de l'électronique imprimée, le procédé d'impression le plus utilisé est « DOD piézoélectrique » en raison de son large choix d'encres avec des résolutions d'impression plus fines que pour les autres procédés. Les principaux paramètres que l'utilisateur doit vérifier et fixer pour ce type d'impression sont les suivants :

- La tension appliquée au cristal piézoélectrique.
- La hauteur entre la buse et le substrat.

- La température de la plateforme d'impression où repose le substrat.
- L'écart entre chaque gouttelette.
- Le nombre de buses utilisées pour l'éjection de l'encre.

La tension appliquée au cristal piézoélectrique est réglée en fonction du type d'encre et de sa viscosité pour garantir une éjection optimale. Augmenter cette tension et le nombre des buses utilisées pour l'impression permet d'augmenter la fréquence d'éjection des gouttes. La hauteur des buses d'impression est définie par rapport à la hauteur de substrat utilisé. Il faut au moins que les buses soient à une hauteur égale à deux fois la hauteur de substrat afin d'éviter le contact. La température du support d'impression a un impact sur la qualité de recouvrement de l'encre quand elle est déposée sur le substrat. Ces paramètres sont liés à la nature et la qualité de l'encre ainsi que du substrat utilisé et ont un impact sur le temps d'impression.

I.2.3.2. La technologie d'impression par aérosol (AJP, Aerosol Jet Printing)

L'impression par jet d'aérosol (AJP) est une approche émergente d'écriture directe sans contact visant à produire des caractéristiques fines sur une large gamme de substrats bi et tri dimensionnels. Développée à l'origine pour la fabrication de circuits électroniques, cette technologie a été explorée pour toute une série d'applications, notamment des composants électroniques actifs et passifs, des actionneurs, des capteurs, ainsi qu'une variété de produits chimiques et biologiques. Le dépôt de formes variées, associé à une distance de séparation entre éjecteur et dépôt relativement importante (de 2 à 5 mm), permet de produire des dispositifs d'une complexité géométrique accrue par rapport à la fabrication conventionnelle ou aux approches d'écriture directe plus couramment utilisées. La large compatibilité des matériaux, la haute résolution et la possibilité d'impression sur des surfaces légèrement courbées (Figure I-6 ©) ont apporté une nouveauté dans un certain nombre d'applications.

Le matériau utilisé pour l'impression est initialement sous forme d'encre liquide et il est placé dans un réservoir. Il est ensuite atomisé en un nuage de particules (leur diamètre est compris entre 1 et 5 μm) grâce à deux méthodes, dont le choix ne dépend que de la viscosité de l'encre utilisée :

- méthode ultrasoniques (Figure I-6 ①, pour des viscosités d'encre inférieures à 10 cP)
- et méthode pneumatiques (Figure I-6 ② pour des viscosités jusqu'à 1000 cP).

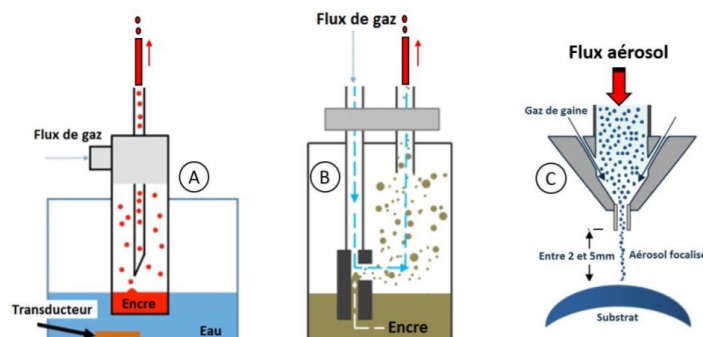


Figure I-6 : Principe d'impression par Jet d'Aérosol : ① méthode ultrasonique ; ② méthode pneumatique ; ③ tête d'impression AJP [19].

Dans la méthode ultrasonique (Figure I-6 (A)), le réservoir d'encre est placé dans un bain à l'ultrasons. Les vibrations créées dans le bain vont se transmettre à l'encre, ce qui permet de générer un nuage de particules. Pour l'atomisation pneumatique (Figure I-6 (B)), la pulvérisation de l'encre est faite par un flux de gaz sous pression dans l'enceinte de l'encre, ce qui permet également de former un nuage de particules.

Généralement, les plus grosses particules présentes dans l'encre retombent dans le réservoir d'encre pour continuer le cycle. Le flux de petites particules (diamètre compris entre 1 et 5 μ m) nommé le flux d'aérosol, est emporté par un gaz jusqu'à la tête d'impression (Figure I-6 (C)). Le gaz porteur des particules est de la même nature que celui qui pulvérise l'encre dans l'atomisation pneumatique.

Durant le cheminement des particules, le flux passe par un composant qui permet de baisser la pression du gaz pour filtrer les particules afin de retirer les plus grosses et les plus petites. Ce composant peut être accessoirisé par un nébuliseur pour humidifier l'encre afin qu'elle soit plus stable à l'impression. La présence de cet accessoire dépend de la stratégie d'impression employée et de la machine utilisée [20].

Dans la tête d'impression, un second gaz nommé gaz de gaine (Figure I-6 (C)), va focaliser et concentrer le flux d'aérosol de manière aérodynamique, ce qui permet aux particules de diamètres inférieurs à celui de la buse de tomber sur le substrat. Le second rôle du gaz de gaine est d'empêcher, au maximum, l'obstruction de la buse.

La focalisation du faisceau et la forte vélocité des particules permettent d'avoir une très bonne résolution d'impression. Pour une hauteur entre le substrat et la buse comprise entre 1 et 5 mm, la résolution typique de l'impression est de 20 μ m. L'utilisateur doit vérifier et fixer les paramètres suivants :

- Pression du gaz porteur.
- Pression du gaz de gaine.
- Température de la plateforme d'impression.
- Vitesse d'impression.

La pression du gaz porteur des particules gère la quantité d'encre déposée (épaisseur de métallisation) et la vélocité des particules. La pression du gaz de gaine impacte directement le diamètre du flux des particules qui est lié à la résolution maximale atteignable par cette technologie d'impression. La température de la plateforme d'impression a un impact sur le recouvrement de l'encre au niveau de la surface du substrat, comme dans le cas d'impression jet d'encre. Enfin la vitesse d'impression a également une influence sur l'épaisseur du dépôt et sur la résolution d'impression.

I.2.3.3. Impression par technologie nScript

La technologie nScript fait partie de la classe des technologies de micro-extrusion. Elle est l'une des plus récente technologies d'impressions directes (DW). Son principe repose sur l'extrusion de matière à travers une buse sur différents types des substrats bi et tri dimensionnels. Ce principe de fonctionnement ressemble beaucoup à la technologie « Fused Deposition Modeling (FDM) », avec pour principale différence qu'on ne dispose pas de filament de plastique fondu mais d'une encre dont la viscosité est comprise entre 1 et 10⁶ cP.

La technologie nScript est utilisée dans différents secteurs (Aéronautique et espace, médical, l'électronique, automobile, etc.) [21] [22]. La Figure I-7 présente le schéma de l'extrémité d'une tête d'impression nScript. La distance entre la buse d'impression et le substrat est ici très faible (quelques dizaines de micromètres) par rapport aux technologies d'impressions IJP et AJP. Cette technologie permet potentiellement un gain sur la vitesse et les épaisseurs atteignables de couches métalliques (qui atteint classiquement 100 micromètres) par rapport à l'AJP et l'IJP (quelques micromètres d'épaisseur), ainsi qu'une certaine flexibilité sur l'aspect impression 3D lorsque la pièce support est montée sur plusieurs axes de déplacement et rotation.

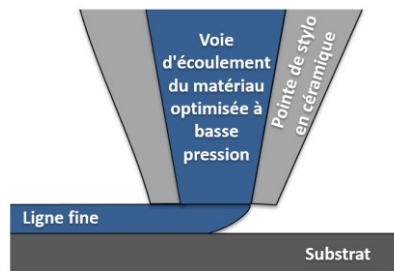


Figure I-7 : Schéma d'une tête d'impression nScript [23].

Les quatre facteurs les plus importants de la technologie nScript sont les suivants :

- Le diamètre de sortie de la buse.
- Le système de déplacement de la buse.
- Le modèle de la pompe.
- La planéité du substrat.

La taille de la buse impacte directement sur la forme et la taille du dépôt que l'on peut avoir en fonction de l'encre utilisée. La précision du système de déplacement de la buse va déterminer la répétabilité des motifs imprimés, la précision dimensionnelle des impressions ainsi que la forme et la taille du dépôt.

La pompe contrôle la précision de volume d'encre déposé, la quantité de la matière déposée et la vitesse d'impression. L'un des derniers systèmes promoteur de pompage consiste à utiliser des seringues de diamètre intérieur compris entre 10 et 125µm ce qui permet de déposer des lignes de 50µm de large. La planéité du substrat est un facteur clé pour garantir la précision d'impression et le contrôle de la matière déposée, car la buse s'approche à quelques micromètres du substrat pendant l'impression. Ces quatre caractéristiques principales vont déterminer les encres qui peuvent être utilisables, les capacités de l'imprimante et son prix.

I.2.3.4. Impression par technologie Dip-Pen Nanolithography (DPN)

La technologie nanolithographie au stylo plongeur (DPN, Dip-Pen Nanolithography) est l'analogue de l'écriture à la plume utilisée dans la calligraphie. En effet, la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) agit comme « la plume », qui est recouverte par le matériau qu'on souhaite déposer, agissant comme « une encre », et mis en contact avec le substrat, qui agit comme « le papier ». Cette technologie est utilisée principalement dans les impressions des composants à l'échelle nanométrique.

Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur l'interaction répulsive ou attractive des atomes de la pointe du microscope et de la surface du substrat. Un laser mesure la déviation de la pointe pour pouvoir cartographier la surface à l'échelle nanométrique. La technologie DPN utilise cette flexibilité et cette résolution afin de pouvoir réaliser des nano-fabrications. La pointe est plongée dans l'encre, composée de la matière que l'on souhaite déposer et qui peut avoir des viscosités variables [24]. Par la suite, une fois la pointe du microscope placée sur le substrat, les nanoparticules (ou les molécules) vont venir se déposer en passant par un support aqueux (Figure I-8)

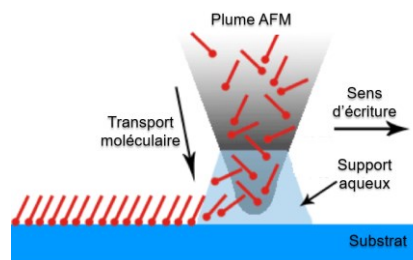


Figure I-8 : Schéma de l'impression par DPN [25].

Pour la réalisation de ce type d'impression, le seul paramètre à fixer par l'utilisateur est la vitesse de dépôt, appelée également le taux de transport d'encre. Cependant ce paramètre dépend de plusieurs éléments dont les principaux sont :

- La rugosité de surface du substrat.
- La finesse de la pointe.
- Le chargement d'encre sur la pointe.
- L'humidité et la température ambiante.
- La dissolution cinétique et la diffusivité moléculaire.

Tous ces éléments ont une influence sur la manière de déposer l'encre sur le substrat, ainsi que sur la quantité de matière chargée sur la pointe. Typiquement, l'épaisseur de métallisation est inférieure à 100nm, ce qui est lié à la finesse de la pointe [26]. Une étude détaillée a été réalisée par O'Connell et al [27] pour quantifier les problématiques et les difficultés liées au dépôt d'encre avec cette technologie.

I.2.4. Comparaison des performances des technologies DW

Dans ce travail de thèse, nous souhaitons métalliser sélectivement une large gamme de composants millimétriques, bi ou tri dimensionnels que ne l'on ne sait pas traiter efficacement avec des techniques classiques. Le Tableau I-1 résume l'ensemble des technologies détaillées précédemment. Ces informations sont extraites des articles et des revues référencés précédemment. Elles donnent des ordres de grandeur, par exemple pour les largeurs et épaisseurs de dépôts réalisables.

Les valeurs présentées dans ce tableau ne sont pas absolues, elles dépendent de plusieurs variables tels que les matériaux utilisés, la machine utilisée, l'expérimentateur ou les différentes modifications apportées au procédé. Ces valeurs permettent de donner un aperçu général des différentes technologies, au moment de l'écriture de ce mémoire. Le choix du concepteur parmi ces technologies va dépendre des applications qu'il cherche à réaliser.

Pour nos applications, nous cherchons à métalliser des composants hyperfréquences fonctionnant aux fréquences millimétriques sur différentes formes des substrats, plans ou sur des objets 3D, qui sont eux-mêmes imprimés par fabrication additive par dépôt de fil fondu (FDM, Fused deposition modeling). Nous discuterons de cette technologie dans le Chapitre IV. L'accès aux fréquences millimétriques nécessite une bonne précision de réalisation ainsi qu'une résolution d'impression très fine de quelques dizaines de micromètres. Deux technologies répondent à ces critères : l'AJP, et la nScript, qui sont toutes les deux capables de métalliser des substrats 3D. La très forte résolution de l'AJP et la capacité à réaliser des dépôts épais avec la nScript font de ces deux technologies des candidats judicieux et complémentaires pour répondre aux problématiques de nos travaux de recherche.

Tableau I-1 : Comparaison des caractéristiques des différentes technologies DW.

Type	Technologie		Largeur minimum de ligne (µm)	Précision (µm)	Sous vide	Dépôt sur Substrat 3D	Etape de frittage Post impression	Epaisseur min (µm)	Distance de dépôt (mm)	Vitesse d'impression (mm/s)	Matériaux	Mode d'éjection
Distribution de matière	Inkjet	DOD Piézoélectrique	50	<10	Non	Difficile	Oui	0,6	0,3	0,3	Encres métalliques/diélectriques (<20 cP)	Gouttes
		DOD Thermique	50	<10	Non	Difficile	Oui	0,6	0,3	0,3	Encres métalliques	Gouttes
		CIJ	>100	N/A	Non	Oui	Oui	1,8	100	60	Encres métalliques/diélectriques (<10 cP)	Gouttes
	Aerosol Jet		14	1 à 2	Non	Oui	Oui	0,2	[1 ; 5]	[0,1 ; 10]	Encres métalliques/diélectriques (de 0,7 à 2,5.10 ³ cP)	Aérosol de gouttelettes
	nScript		20	1	Non	Oui	Oui	6	[0,075 ; 0,1]	20	Pâte et encre (de 1 à 10 ⁶ cP)	Pâte extrudée
	DPN		<1	0,005	Oui	Non	Non	0,003	Contact	5.10 ⁻³	Nanoparticules, Molécules	Moléculaire

I.2.5. Technologies DW retenues

Parmi cet ensemble de technologies d'impression par jet d'encre (InkJet), la technologie « DOD piézoélectrique » est la plus utilisée. Elle donne accès à un grand choix d'encre, sa vitesse d'impression est plus importante par rapport à la « DOD thermique » et enfin sa résolution d'impression est plus fine que le « CIJ ». Toutes ces caractéristiques, en plus de son bas coût de revient font d'elle une technologie destinée à la production de moyennes séries de composants. L'état de l'art de cette technologie montre cependant que la DOD piézoélectrique permet d'imprimer des largeurs de lignes minimales de 50 μm avec des épaisseurs minces (0,6 μm), mais seulement sur des substrats plans. Donc l'accès aux fréquences millimétriques ainsi qu'aux impressions sur des objets 3D sont limités actuellement mais pas impossible.

Grâce à la bonne précision et à la fine résolution d'impression de l'AJP, on peut réaliser des composants micrométriques sur des substrats plans ou 3D, fonctionnant dans les bandes de fréquences millimétriques. L'étude bibliographique a en effet montré que l'AJP permet d'imprimer des lignes de largeur minimale de 14 μm . Elle est également adaptée pour des dépôts de couches minces de l'ordre du micromètre d'épaisseur (0,2 μm), qui sont suffisantes à ces fréquences millimétriques (en superposant plusieurs couches de métaux conducteurs d'électricité). Cependant, c'est une technologie qui est moins adaptée à la production à grande échelle, car elle ne possède qu'une seule buse d'impression, et elle est plus coûteuse par rapport à l'inkjet. L'AJP est ainsi principalement utilisée pour la réalisation des composants complexes qui ne sont pas accessibles avec les autres technologies d'impression.

La technologie « nScript » donne accès à une très large gamme de matériaux. Elle est généralement destinée à la réalisation de dépôts épais (entre 6 μm et 137 μm) et compatibles avec des substrats de très forte rugosité de surface. Elle nous permet de réaliser des composants micrométriques sur des substrats bi ou tri dimensionnels, fonctionnant dans les bandes de fréquences millimétriques, grâce à une largeur de ligne minimale imprimée par cette technologie de l'ordre de 20 μm . Afin d'optimiser la conductivité électrique finale des pâtes micro-extrudables disponibles commercialement, un recuit thermique post impression est nécessaire. Cet axe de recherche représente d'un des défis adressés dans cette thèse. Dans la littérature, le matériau métallique le plus souvent utilisé est une encre à base des nanoparticules d'argent [28] [29].

Avec les technologies d'impression DOD piézoélectrique, AJP et nScript, différents composants électroniques dans le domaine des hyperfréquences ont été réalisés. On peut citer par exemple des antennes [30], des lignes de transmissions [31] [29], des résonateurs [28] [32] [33], des filtres [34], des interconnexions [35] entre les composants.

Nous nous sommes intéressés dans cette partie aux technologies permettant de déposer des couches conductrices sur des substrats polymères. La nature de ces substrats a bien entendu également un impact direct sur les propriétés du composant réalisé, au-delà de leur compatibilité avec la technique de dépôt métallique utilisée. Les substrats les plus souvent utilisés également dans le domaine des hyperfréquences, sont les supports polymères. Nous allons présenter ces matériaux et leurs principales caractéristiques dans la partie suivante.

I.3. Substrats polymères classiquement utilisés

I.3.1. Histoire du plastique au cours des années

Aujourd'hui, nous considérons souvent les polymères plastiques comme des matériaux modernes issus des laboratoires de chimie. En réalité, l'humanité rencontre ce matériau intéressant de manière naturelle depuis des milliers d'années. Les anciens Mésoaméricains transformaient un matériau caoutchouteux naturel en balles et autres objets dès 1600 avant J.-C.[36].

En 1835, l'histoire industrielle du plastique a commencé accidentellement, lorsque le chimiste et le physicien français Henri Victor Regnault ont synthétisé du « PVC (Polychlorure de vinyle) » pour la première fois. Cependant cette première découverte est restée sans suite.

En 1839, le chimiste américain Charles Goodyear a inventé la « vulcanisation » qui a rendu l'utilisation du caoutchouc possible pour de nombreuses applications industrielle. Le caoutchouc naturel a cependant plusieurs limitations : il fond à la chaleur et il se casse dans le froid. Avec cette invention, le caoutchouc vulcanisé devient résistant et présente une grande élasticité [37]. Ce type de polymère appelé élastomère est notamment utilisé pour la fabrication des pneus [38]. La découverte du « PS (polystyrène) » remonte aussi à 1839 par Johann Eduard Simon, mais son exploitation à grande échelle aux États-Unis et en Allemagne date des années 1930, et la première fabrication industrielle a eu lieu en 1933 [36] [39].

C'est en 1869 que la mise au point de la première matière plastique artificielle « Celluloïd » est brevetée aux États-Unis par les frères Hyatt. En 1925, le « PMMA (Polyméthacrylate de Méthyle) » a été commercialisé sous les noms de plexiglas et d'altuglas. Au cours de la même décennie, le chimiste allemand Hermann Staudinger, ayant l'expérience de l'étude des composés naturels, a défini ces substances comme étant constituées de macromolécules comportant 10 000 atomes ou plus. Il a étudié une structure polymérique pour le caoutchouc qui était basée sur des monomères répétitifs. Il a finalement reçu le prix Nobel pour ses travaux [40]. Cette compréhension a contribué à alimenter le développement rapide qui allait suivre.

En 1930 le chimiste de l'université Harvard, Wallace Hume Carothers a dirigé le service de chimie organique de la société Du Pont [41] et les résultats de recherches obtenus sous sa direction ont été particulièrement brillants. En 1932, il a pris un brevet pour le Polychloroprène (Néoprène), qui est un caoutchouc synthétique aux excellentes qualités (bonne résistance à la lumière, aux UV, à la chaleur et à la plupart des solvants [42]). En 1935, Carothers a synthétisé le premier plastique à haute performance, le « Nylon », qui est un polyamide à partir duquel il a produit la première fibre résistante et élastique adaptée au tissage. La production industrielle du Nylon commença en 1938 [38] [43] [41].

En 1933, les découvertes s'enchaînent rapidement avec le « PE (Polyéthylène) ». En 1937, le « PU (Polyuréthane) » a été découvert par Otto Bayer [44]. En 1938, Le « PTFE (Polytétrafluoroéthylène) » a été commercialisé sous le nom du Téflon.

En 1941 la silicone et la mélamine apparaissent, alors même que la production du polymère synthétique caoutchouc prend son essor afin de répondre aux besoins des pays en guerre. En 1953 le chimiste allemand Karl Ziegler a développé le « HDPE (Polyéthylène haute densité) ». L'année suivante, le chimiste italien Giulio Natta découvre le « PP (Polypropylène) ». En 1963, ces deux chimistes se partagent le prix Nobel de chimie pour leurs découvertes de ces polymères [38] .

L'Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS) est lui un polymère thermoplastique et sa commercialisation débute en 1948 par la société Uniroyal. IL a remplacé progressivement la mélamine et il est très utilisé dans les emballages, la fabrication d'équipements électroménagers, l'automobile, etc. [45]. La découverte du matériau plastique « Kelvar » date de l'année 1990. Il s'agit d'un polyamide résistant au feu et aux chocs, qui est généralement utilisé pour la fabrication des vestes des sapeurs-pompiers, des casques, etc. En l'an 2000, le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE), étaient les matières plastiques les plus produites.

I.3.2. La classification des polymères

La matière plastique est constituée de polymères (composant principal) et de charges (substance solide), ce qui permet d'apporter des propriétés au plastique comme l'adhésion et le renforcement thermomécanique. Elle est aussi composée de plastifiants, molécules qui permettent de rendre le plastique plus flexible, résistant ou plus facile à manipuler par exemple. Enfin elle comprend également les additifs : ce sont des substances chimiques qui permettent d'ajouter des propriétés spécifiques au plastique [46].

Un polymère est une macromolécule composée d'une chaîne de molécules répétitives et semblables, appelées monomères. Le type de molécules liées ainsi que la manière dont elles sont liées définissent les propriétés des matériaux. Certains polymères s'étirent et se plient comme le polyester, polyimide (PI), caoutchouc, etc. Et d'autres sont plus résistants et durs comme le « Polyétheréthercétone (PEEK) », les polymères polyépoxydes, etc. [47].

La classification des matières plastiques est basée sur plusieurs critères qui sont liés aux besoins d'utilisation. Les critères qui nous intéressent sont classés selon :

- Leur origine : naturels, artificiels et synthétiques.
- Leur comportement thermique : thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères.
- Leur structure chimique : amorphe et semi-cristalline.

I.3.2.1. L'origine des polymères

Les polymères sont classifiés selon leur origine et il y a trois types de polymères (naturels, artificiels et synthétiques) :

- Les polymères naturels : ce sont des composés organiques constituant la matière vivante, comme les acides nucléiques (ADN :acide désoxyribonucléique, ARN :Acide ribonucléique), les protéines, la chitine, la cellulose, etc. [46] [48].
- Les polymères artificiels : obtenus par une modification chimique des polymères naturels comme l'acétate de cellulose (CA), nitrocellulose, etc.
- Les polymères synthétiques : sont produits par polymérisation des molécules monomères, ils peuvent être classés en tant que polymères organiques, composés d'unités hydrocarbonés, et inorganiques. Les exemples plus courants des polymères synthétiques sont le polystyrène (PS), le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le Polytétrafluoroéthylène (PTFE), etc.

I.3.2.2. Le comportement thermique

Souvent les polymères sont classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois différentes catégories :

➤ Les thermoplastiques

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur et ils fondent de manière réversible après un chauffage modéré (100-200 °C) [49]. Ces matériaux sont facilement recyclables et conservent leurs propriétés. Leurs polymères de base sont composés des macromolécules linéaires liées par des faibles liaisons, ces liaisons pourront être rompues sous de fortes contraintes ou l'effet de la chaleur. Elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres afin de prendre une forme différente. Quand la matière refroidit, les liaisons se forment à nouveau et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes (ABS, PEEK, PLA, etc.) [50].

➤ Les thermodurcissables

Le chauffage du thermodurcissable est irréversible, si on dépasse une température donnée à partir de laquelle la matière va se dégrader. Lors de la mise en forme de certains thermodurcissables, ils subissent une cuisson (comme la vulcanisation) afin de créer les ponts rigides entre les chaînes moléculaires (appelés réticulation) ce qui permet de créer un réseau tridimensionnel. Cette opération les rend infusibles. La mise en forme de ces polymères est obtenue après une réaction chimique entre le polymère de base et un agent de solidification, cette réaction peut se produire à la température ambiante ou à une température élevée. Le matériau thermodurcissable formé est stable et présente une résistance chimique et thermomécanique. On peut citer les exemples suivants : les polyuréthanes (PUR), les polyesters insaturés, les phénoplastes (PF), etc.

➤ Les élastomères

Un élastomère est un polymère présentant les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc : il supporte de très grandes déformations avant rupture (environ 1 000 %) et il est totalement réversible [49]. Au repos, un élastomère est constitué de longues chaînes moléculaires repliées. Sous l'action d'une contrainte, les molécules glissent les unes par rapport aux autres et se déforment sans dégradation du matériau [51].

I.3.2.3. La structure chimique

Nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse des thermoplastiques pour leurs pertes diélectriques relativement faibles et leur compatibilité avec des procédés d'impression 3D, notamment par FDM (Fused Deposition Modeling). Nous allons donc détailler leurs propriétés. D'une manière générale, les matières thermoplastiques se répartissent, selon leur structure, en catégorie amorphe ou cristallin.

➤ L'état amorphe

A l'état amorphe une chaîne se déploie et se replie dans l'espace, afin d'adopter une configuration dans laquelle on ne peut pas distinguer aucun ordre à grande échelle. Les atomes aussi ne respectent aucun ordre à moyenne et grande échelle (Figure I-9 **A**), ce qui différencie cet état des composés cristallisés. L'absence d'ordre donne au polymère une structure de liquide « figé », ses principales caractéristiques sont [49]:

- Température de transition vitreuse (T_g) qui caractérise le passage de l'état liquide ou caoutchoutique à l'état vitreux.
- Transparence dans le visible pour certains plastiques.

➤ L'état cristallin

A l'état cristallin, les chaînes adaptent une conformation régulière en plan, en hélice ou en zig-zag. Elles sont arrangées de façon compacte et ordonnée (Figure I-9 (B)). Par conséquent on peut définir une maille cristalline périodique dans les trois directions de l'espace. Ce type de structure diffracte les rayons X. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont [49]:

- Température de fusion fixe (T_f).
- Compacité, rigidité et l'indice de réfraction supérieurs à ceux de la phase amorphe.
- Stabilité dimensionnelle supérieure.
- Plus opaque par rapport aux plastiques amorphes.

Souvent les polymères sont décrits comme étant amorphes ou cristallins, il est cependant plus correct de décrire les plastiques par leur degré de cristallinité. Aucun polymère n'est cristallin à 100%, il ne pourrait sinon se dissoudre à cause de ses chaînes très organisées. Plusieurs polymères sont définis comme étant des matériaux semi-cristallins avec un degré de cristallinité maximum de 80% [52]. Un polymère semi-cristallin (Figure I-9 (C)) possède des zones amorphes et des zones cristallines (généralement sous forme de sphérolites). Le taux de cristallinité varie entre 20% et 80% en fonction des produits [53].

Par exemple, les substrats polymères PMMA, PS, PVC et l'acrylique sont amorphes, le PS, PE, PS, PEEK (de l'ordre de 30% cristallin et 70% amorphe [53], les pourcentages dépendent du fournisseur), sont des composants semi-cristallins.

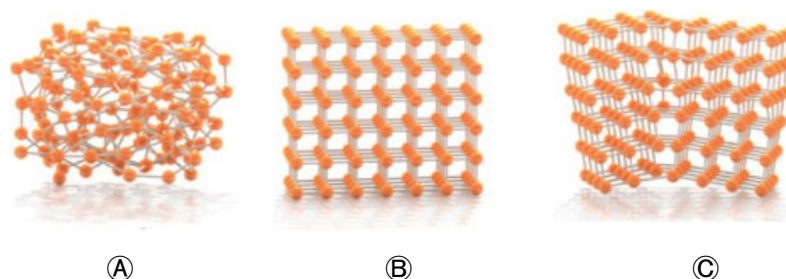


Figure I-9 : Structure (A) Amorphe; (B) Cristalline ; (C) Semi-cristalline [49].

La morphologie des polymères thermoplastiques semi-cristallins est complexe, avec la coexistence de phases cristallines et amorphes en portions variables et qui dépendent forcément des fournisseurs de ces matières. Ils possèdent une température de fusion (T_f) des zones cristallines, au-delà de cette température leur structure devenant amorphe. De tels plastiques sont caractérisés par une température de transition vitreuse (T_g) qui est toujours inférieure à T_f . Toutefois la transition vitreuse est moins marquée que celle des matériaux amorphes.

Cette température de transition vitreuse des substrats polymères thermoplastiques semi-cristallins est un facteur clé pour le choix de la technologie de recuit afin de traiter les dépôts métalliques déposés par les technologies d'écriture directe (DW) présentées précédemment.

I.3.3. Les propriétés des substrats polymères

Généralement les substrats utilisés pour l'électronique imprimée doivent répondre à un nombre de critères en termes de propriétés physiques. Ces substrats doivent présenter une bonne résistance thermique, un coefficient de dilatation thermique modéré (par exemple, pour les polyimides, il varie entre 40 et 50 ppm/°C [54]) , une grande flexibilité mécanique et une faible rugosité de surface [55]. Pour certaines applications comme les diodes électroluminescentes organiques (OLED, Organic Light-Emitting Diode et les cellules photovoltaïques organiques (OPV, Organic Photovoltaics), une transparence optique des substrats autour de 90% est demandée [56].

Les substrats polymères flexibles sont les plus utilisés, ce sont des substrats non-poreux d'une rugosité de surface plus ou moins importante. Souvent les polymères bas coût comme le Polyéthylène téréphtalate (PET), le Polyéthylène (PE), le Polycarbonate (PC) ou encore l'ABS présentent une faible température de transition vitreuse et donc une mauvaise résistance thermique. Le recuit des encres métalliques déposées sur ces substrats présente un réel challenge qui consiste à améliorer la conductivité électrique du dépôt sans endommager le substrat polymère. Le substrat papier présente ainsi l'avantage du faible coût, une bonne tenue en température, la biodégradabilité et tire profit d'une industrie très mature. Les substrats de type Polyimide, le polymère à Cristaux Liquides (LCP), le Polyétheréthercétone (PEEK) ou encore le Polyéthylène Naphtalate (PEN) sont caractérisés par leur meilleures performances en terme de tenue en température, au détriment de leur coût qui reste élevé.

Les propriétés (la densité volumique, et la conductivité thermique qui caractérisent la capacité de la diffusion de chaleur, la température de transition vitreuse, la température maximale d'utilisation et les caractéristiques diélectriques) des substrats polymères les plus utilisés dans le domaine de l'électronique imprimée sont présentés dans le Tableau I-2. Les caractéristiques du verre et de l'alumine sont ajoutées comme éléments de comparaison.

Tableau I-2 : Propriétés des substrats les plus utilisées dans l'électronique imprimée.

Matière	Nature [55][57]	Epaisseur (µm)	T _g (°C)	T _{MAX} (°C)	Conductivité thermique K (W/m.K)	Densité ρ (g/cm ³)	Permittivité	Tangente de pertes
Polyimide (PI) [55]	Thermodurcissable	12 – 125	360 – 410	300	0,52	1,35 – 1,43	3,50 à 10GHz	1,20. 10 ⁻² à 10GHz
PEEK [58][59][60]	Thermoplastique semi-cristallin	1000 ou plus	140 – 160	200	0,25 – 0,28	1,32	3,23 à 25GHz	4,24. 10 ⁻³ à 25GHz
PET [61]	Thermoplastique semi-cristallin	15 – 120	67 – 81	130	0,13 – 0,15	1,3 – 1,4	–	–
PEN [62]	Thermoplastique semi-cristallin	12– 250	120	140	0,15	1,36	–	–
ABS [63]	Thermoplastique semi-cristallin	150 – 180	101	85	0,17	1,05 – 1,15	2,4 à 50Hz	3. 10 ⁻³ à 50Hz
PC [64]	Thermoplastique semi-cristallin	30 – 300	144	130	0,2	1,15 – 1,2	–	–
Papier [65] [66]	Naturel et biodégradable	90 ou plus	–	200	0,05	1	2,75 à 10GHz	3,80. 10 ⁻² à 10GHz
Verre [67] [68]	Solide amorphe	50 – 1100	500	400	0,8 – 1,4	2,5	–	–
Alumine[69][29][70]	Céramique de composition chimique (Al ₂ O ₃)	254 ou plus	1200	2 050	36	3,97	9,74+/-0,2 à 27,6 GHz	2,68 +/- 0,18.10 ⁻⁴ à 27,6 GHz
LCP [71] [72]	Polymère à cristaux liquide	100 – 250	200 – 250	300	0,33 – 0,55	1,4 – 1,62	3 à 0,86 GHz	2.10 ⁻³ à 0,86 GHz

Les encres déposées par les technologies d'écriture directe (DW) nécessitent obligatoirement une phase de recuit afin de maximiser la conductivité électrique des dépôts métalliques imprimés. Le traitement thermique conventionnel des dépôts est généralement utilisé pour des substrats résistants avec des températures de transition vitreuse élevées (alumine, verre, PI, etc.). Ce traitement peut durer des heures et atteindre des températures de frittage élevées allant à plusieurs centaines de °C, températures compatibles uniquement avec des substrats céramiques, par exemple [73]. Ce traitement thermique à des températures élevées n'est pas compatible avec l'utilisation des substrats polymères de plus faible température de transition vitreuse. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à des recuits alternatifs ou complémentaires au recuit thermique classique afin d'optimiser la conductivité électrique des dépôts métalliques sur des substrats qui se dégradent rapidement sous l'effet de la chaleur.

I.4. Méthodes de recuits sélectifs des dépôts métalliques sur des supports polymères

I.4.1. Problématique du recuit de nanoparticules métalliques imprimées sur des supports polymères

Les familles d'encres conductrices souvent utilisées sont à base de nanotubes de carbones [74], polymères conducteurs, microparticules et nanoparticules (NPs). Dans le secteur de l'électronique imprimée, les encres inorganiques à nanoparticules métalliques comme l'argent (Ag) [75], l'or (Au) [76] et le cuivre (Cu) [77], sont cependant privilégiées en raison de leur facilité de formulation et de leurs meilleures propriétés électriques. En raison de son faible coût et de sa bonne conductivité (conductivité massive : 59 S/μm) [78], le cuivre est une bonne option, mais son taux d'oxydation élevé à l'air ambiant et sa faible maturité ont fortement réduit l'utilisation de ce type d'encre en termes d'ingénierie [79]. Ainsi, étant moins cher que l'or et plus stable thermodynamiquement que le cuivre, les encres à base d'argent, d'excellente conductivité électrique (conductivité massive : 63 S/μm) [78] sont le plus souvent choisies et ont donc atteint un très bon niveau de maturité pour l'électronique imprimée.

Les nanoparticules métalliques présentent généralement un diamètre inférieur à 100nm et elles sont encapsulées avec un ligand organique (Figure I-10 ①) tel que le « Poly Acide Acrylique (PAA) » ou le Poly Vinyl Pyrrolidone (PVP). Le ligand va permettre d'éviter l'agglomération des nanoparticules lorsqu'elles sont mises en suspension ainsi que le bouchage des buses d'impression [80]. Il y a d'autres composants organiques aussi présents dans l'encre (solvants, agent dispersant, des ajouts chimiques comme l'anti-moussant, un tensioactif, etc.). Après l'impression des encres métalliques, une étape de recuit thermique est primordiale pour l'évaporation de ces composants organiques et pour procéder à la coalescence des nanoparticules. Le cycle thermique permettant d'obtenir une faible résistivité et donc une bonne conductivité électrique dépend fortement de la taille des nanoparticules, de la nature des solvants et de celle de l'encapsulant présents dans l'encre [81] [82].

Une température minimale de recuit allant jusqu'à 200 °C a longtemps été préconisée afin d'avoir la plus faible résistivité possible. A cette température, l'encapsulant organique se détache autour des nanoparticules (Figure I-10 ②) et se décompose, ce qui permet aux nanoparticules de créer entre elles un contact physique et donc de créer des trajets

conducteurs afin d'obtenir une bonne conduction électrique, ceci améliorant macroscopiquement la conductivité électrique finale du dépôt métallique [82] [83].

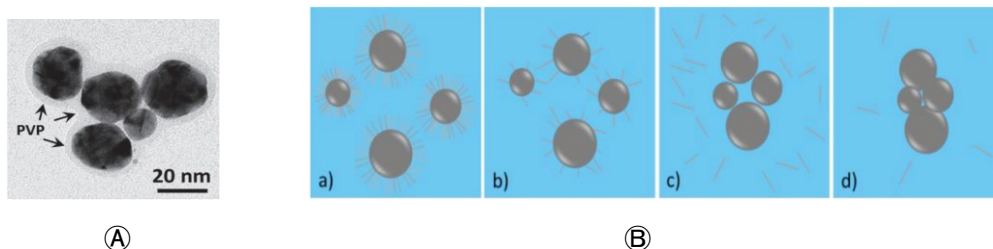


Figure I-10 : Image en microscopie électronique par transmission (MET) montrant l'encapsulant organique de protection autour des nanoparticules d'argent (A) [55], Etapes de détérioration de l'encapsulant et coalescence des nanoparticules pendant le recuit thermique (B) [84].

Pour des impressions réalisées sur des substrats polymères de faible température de transition vitreuse (T_g (PEN) = 120 °C par exemple), ce cycle thermique allant jusqu'à 200 °C va détériorer le polymère sous l'effet de la chaleur. Andrievski [85] a cependant montré que la diminution de la taille des particules permet une réduction de la température de recuit, ce qui améliore la cinétique de densification et conduit à une densité relative plus élevée en fonction de la température. Cette loi de similarité de Herring montre la dépendance de la taille des particules à la température de frittage. Une explication plus détaillée est présentée dans [86]. Par l'utilisation de particules métalliques de taille nanométrique, la température de frittage a ainsi été considérablement réduite, ce qui représente une transformation dans le domaine de l'électronique imprimée. À des températures de frittage thermique plus basses qu'auparavant (< 200 °C), la conductivité électrique du dépôt métallique peut atteindre 20 S/μm et plus, sans endommager la couche métallique ou le substrat utilisé. La réalisation de dépôts métalliques de conductivité se rapprochant de celle du matériau dense reste cependant un challenge, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

I.4.2. Méthodes de recuits sélectifs de nanoparticules métalliques imprimées sur des supports polymères

Afin de résoudre la problématique liée au traitement des encres métalliques sur des substrats polymères de faible température de transition vitreuse, une large communauté d'industriels et de chercheurs s'intéressent au développement de nouvelles technologies de recuits « sélectifs ». Le principe est de localiser l'élévation de température dans l'encre principalement, en réduisant le contact thermique avec le substrat polymère. Les méthodes de recuit les plus utilisées sont détaillées dans la suite de cette partie.

I.4.2.1. Recuit électrique rapide (RES, Rapid Electric Sintering)

Le recuit électrique consiste à l'application d'un courant électrique continu qui traverse les motifs imprimés pour diminuer leurs résistivités électriques [87]. En effet, ce recuit est ainsi localisé sur la partie métallique conductrice, ce qui limite la contrainte thermique au niveau du substrat qui est un isolant électrique. La durée du recuit électrique est de quelques secondes, d'où le nom du recuit électrique rapide (RES).

Un pré-séchage à l'air ambiant ou à l'étuve est au préalable nécessaire afin d'évaporer les solvants présents dans l'encre, d'établir les plots métalliques pour la prise de contact avec le circuit externe d'excitation, et de rendre l'encre conductrice. Après le séchage, le dépôt reste

cependant fortement résistif à cause de la présence d'encapsulant organique autour des nanoparticules métalliques. En cours de recuit électrique, la mesure du courant continu dans le motif métallique permet un suivi in-situ de la résistance électrique du dépôt. L'ajout d'une résistance en série permet de limiter le courant maximal (Figure I-11 (A)) et d'empêcher une surchauffe en fin de cycle.

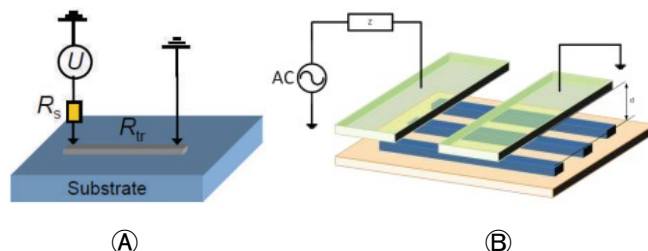


Figure I-11 : Principe du RES par application d'un courant continu (A) [88], par application d'un courant alternatif (B).

Allen et al.[89] et Hummelgard et al. [90] ont montré que le recuit électrique est composé de deux transitions. La première transition est initiée après quelques millisecondes. Elle est caractérisée par la chute rapide de la résistivité électrique, qui est due à la décomposition de l'encapsulant organique et l'activation de la coalescence des nanoparticules. Ensuite, le recuit se poursuit par une seconde transition, qui dure plusieurs secondes pendant lesquelles la résistivité continue à baisser grâce à l'amélioration du contact physique entre les particules. L'ajustement de la résistivité finale peut être réalisé en contrôlant la puissance dissipée dans la structure. Alastalo et al.[91] estiment que la température de la ligne conductrice durant le recuit varie entre 200°C et 250°C pour des nanoparticules d'argent (diamètre entre 40 et 60 nm), tandis que celle du substrat, papier par exemple, ne dépasse pas les 60°C.

Allen et al. ont montré par ailleurs que la résistivité électrique des films métalliques après le recuit électrique est comprise entre 2,7 et 6,5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, pour une durée de recuit d'une minute. En comparaison, la résistivité de la même structure métallique traitée thermiquement à 120°C pendant 20 min, est de l'ordre de 334 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Ce qui confirme les hautes températures atteintes durant le recuit électrique rapide [89].

Roberson et al. ont utilisé le recuit électrique pour traiter des encres déposées par sérigraphie, composées de microparticules métalliques, séchées à l'air ambiant pendant sept jours. Après un recuit électrique d'une minute, la résistivité électrique est deux fois plus faible que celle obtenue après un recuit conventionnel dans une étuve [92]. Toutefois, un des inconvénients majeurs de la technique de recuit électrique est son inhomogénéité. En effet, la densité de courant est appliquée aux bornes de la structure, le courant est donc constant dans toute la section du conducteur, mais sa densité n'est pas constante dans chaque section, ce qu'explique que le recuit est plus focalisé au niveau des extrémités de la structure. En outre, il a été aussi montré que cette technique n'est pas satisfaisante quand les lignes comportent des variations de largeurs, ainsi que dans le cas des lignes très longues ou très courtes. Dans certains cas, l'adhésion de l'encre sur le support est faible après le recuit RES en le comparant avec un recuit conventionnel [92].

La limite d'exploitation de cette technique de recuit réside dans le fait qu'elle nécessite un contact physique avec la structure à traiter, et donc son implantation sur des lignes de production comme Roll to Roll ou Sheet to Sheet est impossible.

Afin de palier au problème du recuit par contact (DC), Allen et al.[89] ont proposé un recuit électrique rapide par l'application d'un courant alternatif (AC). Cette technique consiste à développer un module électrique coaxial capable de générer un champ électrique à une fréquence définie (1,8 GHz). Ce module, placé à une distance au-dessus de la structure à recuire ($d = 1\text{mm}$, Figure I-11 ⑥), permet d'induire un courant électrique afin de générer dans la structure un courant et donc un échauffement sans contact par effet joule. La conductivité électrique après le recuit RES est de l'ordre de $37\text{ S}/\mu\text{m}$ [89]. Le recuit électrique sans contact permet donc un recuit plus homogène des structures par rapport au recuit par contact (DC) comme expliqué précédemment. Le recuit par l'application du courant alternatif (AC) pourrait être intégré dans une ligne de production en feuille de type S₂S (Sheet to Sheet) ou au déroulé de type R₂R (Roll to Roll). De nombreux paramètres doivent être optimisés et finement choisis pour un recuit homogène et performant, comme la tension appliquée, la durée de recuit, la résistance initiale, etc.

I.4.2.2. Recuit par plasma (Plasma Sintering)

Un plasma est un gaz ionisé qui est généré par l'application d'une énergie importante afin d'exciter les ions présents dans le gaz. Pour l'utilisation de cette technique de recuit pour l'électronique imprimée, il faut utiliser un plasma dont la température est de nouveau inférieure au seuil de tolérance des substrats [93]. L'interaction des ions excités avec l'encre et le champ électromagnétique permet le recuit de l'encre.

Les résultats de résistivités électriques obtenus en laboratoire par l'utilisation de plasmas à basse pression pour recuire l'encre à base des nanoparticules d'argent, sont souvent comprises entre 2 à 5 fois celle de l'argent massif [93] [94], ce qui est d'un bon niveau. L'une des principales limitations du recuit par plasma est qu'il doit être réalisé sous vide, pour une durée de plusieurs dizaines de minutes. Ceci impacte la mouillabilité de la surface des substrats et limite la réalisation des étapes supplémentaires d'impression en phase liquide, comme le jet d'encre par exemple. De plus, la surface des substrats peut être attaquée. La faible pénétration des ions en profondeur dans la couche imprimée provoque un effet de peau marqué par un recuit inhomogène dans l'épaisseur de dépôt métallique. Finalement, le recuit par plasma à faible pression est inadapté avec des procédés d'impression de grandes surfaces.

Afin de pallier ces effets, des récents développements ouvrent de nouvelles perspectives pour le recuit des encres métalliques à l'aide des torches de plasmas fonctionnant à pression atmosphérique. Wunscher et al. ont montré la possibilité de recuire des encres d'argent à partir de leur état liquide, par plasma d'argon à pression atmosphérique [95]. La résistivité électrique obtenue après le traitement par plasma est de 12% supérieure à celle de l'argent massif. L'utilisation de ce type de plasmas permet de réduire le temps de recuit à quelques minutes, ne nécessite pas de vide et laisse entrevoir une possibilité d'intégration sur des lignes de production. Cependant, l'effet de peau (inhomogénéité dans l'épaisseur de métallisation) ainsi que la modification des propriétés de surface du substrat restent des problèmes importants qui devront être traités dans l'avenir [95] [96].

I.4.2.3. Recuit micro-ondes (Microwave Sintering)

En fonction de leur tangente de perte et leur conductivité, les matériaux absorbent, transmettent ou réfléchissent les micro-ondes. Les métaux purs sont connus pour leurs très

grandes réflexions des micro-ondes. Il a été montré que ce n'est pas vrai dans le cas des encres constituées de particules de petite taille [97]. La plupart des substrats polymères sont eux transparents aux micro-ondes, donc il est possible d'effectuer un chauffage sélectif de l'encre conductrice.

Perelaer et al., Ma et al. ont ainsi montré que les micro-ondes peuvent être utilisées pour le recuit de nanoparticules d'argent après un recuit de deux minutes. Les performances atteintes sont identiques à celles obtenues après un recuit thermique conventionnel à 220 °C pendant une heure [98]. L'interprétation du phénomène physique derrière la génération de la chaleur et la chute de la résistivité électrique n'est pas connue à ce jour. Ma et al. ont fait l'hypothèse que c'est la génération de courants de Foucault dans le dépôt métallique, initialement très résistif, qui produit la chaleur nécessaire au recuit par effet joule [97]. Après l'obtention d'une conductivité électrique optimale de la structure métallique, on observe une réflexion importante des micro-ondes incidentes.

Les limitations de l'utilisation de recuit micro-ondes résident dans la nécessité de procéder à un pré-séchage préalable afin d'établir une résistivité initiale, ainsi qu'une grande dépendance de la résistivité électrique par rapport à la géométrie des structures conduisant à des recuits qui ne sont pas uniformes et homogènes. Il est par ailleurs nécessaire d'imprimer des dispositifs de type antennes à proximité de la structure à recuire afin d'augmenter le couplage avec les micro-ondes pour un recuit optimisé [98] [99] [108].

Perelaer et al. ont combiné deux types de traitement pour recuire une structure à base de nanoparticules d'argent. Après un recuit par lumière intense pulsée (IPL), puis un recuit micro-ondes, la résistivité électrique obtenue est de l'ordre de 4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ qui représente 40% la résistivité de l'argent massif, en moins de quinze secondes [100].

De même que pour le recuit par plasmas, le recuit micro-ondes est une technique qui a montré des très bons résultats dans le secteur de la recherche. Pourtant, son exploitation à plus grand échelle n'est pas encore prouvée. Aujourd'hui, tous les mécanismes du traitement micro-ondes ne sont pas encore bien maîtrisés, plusieurs années seront donc nécessaires avant de voir émerger ce recuit dans le secteur industriel.

1.4.2.4. Recuits photoniques (Photonic Sintering)

L'ensemble des techniques de recuit photonique consiste en l'utilisation d'un rayonnement électromagnétique allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. L'absorption optique des particules métalliques permet un chauffage sélectif de la plupart des encres métalliques utilisées dans le domaine de l'électronique imprimée, en se plaçant dans une plage de longueur d'onde soigneusement choisie et pour laquelle le substrat utilisé n'est peu ou pas affecté par l'irradiation. La différence d'absorption entre les encres et le substrat doit donc être la plus importante possible, pour un recuit sélectif.

Les nanoparticules métalliques sphériques montrent un pic d'absorption dans le visible ce qui est dû à la résonance du plasmon de surface des particules. Par exemple, pour les nanoparticules sphériques d'argent de 20 nm de diamètre, le pic de résonance du plasmon est à 420 nm. Le pic d'absorption est lié à la forme et à la taille des particules et il se décale vers l'infrarouge quand la taille des particules augmente. Au contraire, les supports polymères généralement utilisés dans l'électronique, n'absorbent que dans l'UV et peu dans le visible [101] [102] [103].

De nombreuses sources de rayonnement peuvent être utilisées pour mettre en pratique l'approche de chauffage sélectif. Les plages de longueur d'ondes d'excitation communément utilisées pour le recuit des encres métalliques, sont le proche infrarouge (NIR : Near Infrared) ou l'infrarouge moyen (MIR : Mid Infrared), ou vont du proche ultraviolet (UV) au proche infrarouge (IR : Infrared) comme c'est le cas des recuits par lumière intense pulsée (IPL : Intense Pulsed Light), qui ont un spectre large principalement dans le visible. Comme indiqué ci-dessus, le recuit UV seul est souvent exclu car les substrats souples ont une forte absorption dans ces longueurs d'onde [104]. Le recuit laser est aussi une technique prometteuse de recuit sélectif, l'irradiation étant réalisée sur une gamme de longueur d'onde très restreinte ou pour une seule longueur d'onde, permettant de recuire localement l'encre métallique. Il est donc possible de choisir soigneusement la longueur d'onde permettant une absorption maximale de l'encre, et qui n'affecte pas le substrat [105].

I.4.2.4.1. Recuit par laser (Laser Sintering)

L'utilisation du laser dans le domaine de la microélectronique a commencé aux USA dans les années 80. Plusieurs types de laser ultraviolet (UV), visible ou infrarouge (IR) sont apparus émettant un faisceau en mode continu ou pulsé. De nombreuses recherches ont été réalisées afin d'explorer les différentes possibilités offertes par les lasers ainsi que les divers domaines d'utilisation.

Contrairement au recuit thermique où la totalité du substrat est chauffée, le recuit laser est un recuit rapide, sélectif et localisé. Il consiste à irradier localement l'encre déposée sur le substrat en émettant un faisceau laser en mode impulsif ou continu à une longueur d'onde fixe. L'échauffement puis le refroidissement s'opèrent rapidement à l'endroit où le laser passe, ce qui représente la particularité de ce recuit.

Après une étape de séchage pour évaporer les matières organiques présentes dans l'encre, le recuit laser par effet de la chaleur (qui peut atteindre jusqu'à 3500 °C pour des lasers de durée de recuit courtes allant de la femtoseconde à la milliseconde) [106] entraîne la coalescence des particules. La vitesse de balayage et la puissance du laser, la distance focale, le diamètre du faisceau, le temps d'exposition au faisceau, le nombre de passes laser, et la nature des oxydes composants la matière, doivent notamment être ajustés précisément, car ils sont les facteurs clés pour éviter l'emballement thermique dans la structure à recuire. La contrainte thermomécanique générée à l'interface entre couche conductrice et substrat est en effet importante et doit être contrôlée [84]. Cet emballement thermique se caractérise notamment par l'obtention d'un dépôt rugueux et d'une mauvaise qualité d'adhésion, ce qui est dû à l'évaporation rapide des solvants [107].

Kumpulainen et al. [84] ont montré que l'utilisation d'un laser nano ou femtoseconde pulsé permet d'avoir une meilleure dissipation thermique vers le substrat. Ils ont procédé à un comparatif entre un recuit conventionnel dans l'étuve pendant une heure à 220 °C et les recuits lasers en mode pulsé ($\lambda = 515$ nm) et continu ($\lambda = 940$ nm). Des véhicules de tests ont été imprimés sur un substrat polyimide (PI) avec la technologie jet d'encre à base d'une encre à nanoparticules d'argent (diamètre de 30-50 nm, 20 %wt). Les résistivités électriques sont comparables et correspondent à environ trois fois celle de l'argent massif (1,59 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$). Cependant, les auteurs montrent que le laser continu permet d'obtenir une résistivité électrique légèrement inférieure par rapport à celle obtenue par le laser pulsé. L'utilisation d'un laser en

mode pulsé nécessite une bonne synchronisation entre la fréquence du laser et son déplacement mécanique [84].

Une technique très utilisée pour éviter le problème d'emballement thermique, consiste à produire une émission laser dans le proche infrarouge, à des longueurs d'onde supérieures par rapport au pic d'absorption plasmon des nanoparticules [108] [105] [109].

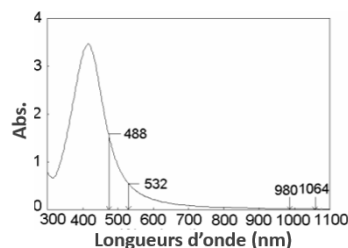
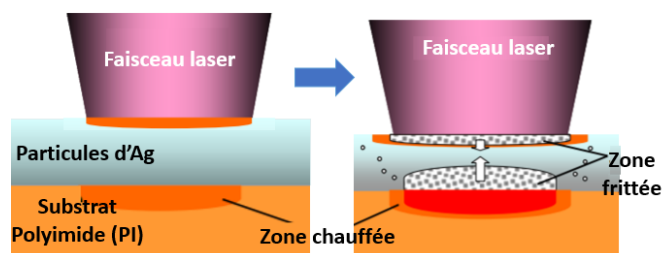
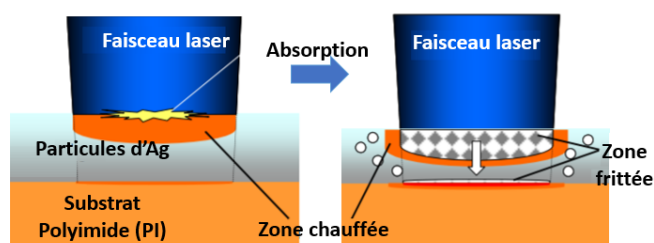


Figure I-12 : Spectre d'absorption des particules d'argent [108].

Maekawa et al. ont opéré le recuit laser d'une encre à base des nanoparticules d'argent (diamètre de 5 nm, 65 wt%) déposée à la tournette sur un substrat polyimide (PI). Le recuit a été réalisé avec deux lasers continus opérant dans le visible et dans le proche infrarouge (980 et 1064 nm). Dans le proche infrarouge, la faible absorption optique de la couche métallique (Figure I-12) et sa meilleure transmittance ont permis de localiser l'échauffement entre le substrat polyimide et l'encre métallique (Figure I-13 A). Aucun décollement n'a été observé à l'interface du film d'Ag fritté au laser, son pouvoir adhésif est ainsi presque égal à celle de l'échantillon fritté au four. La résistivité du film d'argent fritté correspond à trois fois celle de l'argent massif ($1,59 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). En contrepartie, la forte absorption de l'encre dans le visible rend l'évaporation du solvant et du dispersant difficile, ce qui entraîne un échauffement rapide local à la surface du métal provoquant la formation d'une pellicule métallique (Figure I-13 B). Les structures obtenues après le recuit laser visible présentent une faible adhésion sur le substrat, elles sont inhomogènes et rugueuses [108] [105] [109].



Laser infrarouge proche ①



Laser visible ②

Figure I-13 : Recuit laser et localisation de l'accumulation de chaleur en fonction des longueurs d'onde utilisée [108].

Au-delà du domaine de la recherche scientifique, le recuit laser est fortement intégré dans le secteur industriel [110]. Son utilisation comporte cependant des challenges importants. Les paramètres de recuit doivent être finement ajustés afin d'améliorer la conductivité métallique sans endommagement au niveau des dépôts métalliques et des substrats utilisés. Le recuit laser continu permet d'irradier une surface d'autant plus grande que le faisceau laser est large. Afin de limiter la diffusion de la chaleur dans le substrat, la puissance laser délivrée est minimisée et la vitesse de balayage est de l'ordre de quelques mm/s. Le laser pulsé utilise un faisceau de diamètre plus petit par rapport au laser continu, donc le transfert de la chaleur vers l'encre est meilleur. La puissance laser utilisée dans le cas du laser pulsé pourra être élevée, mais avec une vitesse de balayage laser plus importante afin d'éviter les endommagements, comme la carbonisation et le décollement du dépôt métallique. Cependant le diamètre inférieur du faisceau laser augmente le temps de traitement.

I.4.2.4.2. Recuit infrarouge (IR)

L'infrarouge est présent dans différents secteurs, dans l'agroalimentaire, dans l'automobile, pour le séchage des peintures des carrosseries automobiles par exemple. Il est aussi présent dans nos cadres domestiques sous forme de chauffage. Dans le secteur médical, on trouve des appareils de thermographie pour la réalisation des images thermiques qui peuvent être utilisées pour diagnostiquer des tumeurs, etc.

L'intégration de l'infrarouge dans le domaine de l'électronique se développe et elle s'impose au fur et à mesure des années. Le recuit infrarouge (IR) est utilisé principalement pour le séchage et le recuit des dépôts métalliques sur différents types des matériaux. C'est une méthode de recuit sans contact avec le dépôt métallique et est basée sur l'utilisation de lampes émettant des rayonnements électromagnétiques d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible, mais plus courtes que celle des micro-ondes. Les longueurs d'onde du recuit infrarouge sont entre l'infrarouge proche (NIR : de 750 nm à 2,5 μm) et l'infrarouge moyen (MIR : de 2,5 μm à 25 μm). Le temps de traitement infrarouge est de quelques minutes (il dépend de l'équipement utilisé) contrairement au recuit conventionnel (étuve ou plaque chauffante) qui peut durer des heures. Sur des substrats polymères sensibles aux températures élevées et au temps de traitement long, le recuit infrarouge est rapide, sélectif et constitue donc une alternative d'intérêt.

Le spectre des longueurs d'onde, la puissance de la lampe, la vitesse de balayage, le nombre de passes, la distance entre la lampe et l'échantillon comptent parmi les paramètres importants du recuit IR. Ces paramètres doivent être ajustés finement pour un recuit optimisé des encres sans endommagements, ni au niveau du substrat, ni au niveau du dépôt métallique. Un recuit infrarouge est dit sélectif quand le ratio entre la puissance lumineuse absorbée par l'encre par rapport au substrat est élevé, ce qui induit un chauffage rapide de l'encre sans dégrader le substrat.

Denneulin et al. ont procédé à un recuit IR moyen afin d'optimiser le temps de frittage, en émettant des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde entre 8 et 15 μm . Les recuits sont réalisés sur des films imprimés par la technologie jet d'encre, à base de nanoparticules d'argent (diamètre de 20 nm, 20 wt%), sur des substrats en papier (Ahlstrom-Sulpack®, 90 g.m⁻²) et en verre (Menzel Glaser, 26 mm d'épaisseur). Après un recuit IR de deux minutes, la résistance carrée obtenue sur les deux substrats est de l'ordre de 1,9 $\Omega/\square$. La résistance obtenue après le traitement IR est du même ordre de grandeur que celle obtenue

par un recuit conventionnel de cinq minutes à 200 °C. Pourtant, l'utilisation des longueurs d'onde dans l'infrarouge moyen provoque un échauffement intense et rapide des substrats. Après deux minutes de recuit IR, le substrat papier a été chauffé jusqu'à 210 °C et le substrat verre jusqu'à 190 °C. Le recuit IR peut être un recuit non sélectif si les paramètres de recuit ne sont pas finement choisis, surtout dans le cas d'utilisation des substrats polymères [111].

L'absorption de la majorité des substrats polymères et souples est très faible (Figure I-14 ①) dans le proche infrarouge (NIR, 700 - 2500 nm), donc il s'avère que l'utilisation d'une lampe à émission dans le proche infrarouge est plus prometteuse que l'utilisation d'une lampe à émission dans l'infrarouge.

Weibing Gu et al. ont démontré la compatibilité de l'utilisation du NIR (longueur d'onde maximale à 1100 nm), avec le recuit de films à base des nanoparticules d'argent (diamètre de 20-200 nm, 80 wt%) déposés sur le substrat polymère PET. La transparence optique du PET combinée avec la forte absorption du NIR par l'encre à l'état liquide (Figure I-14 ②) provoque un échauffement local du dépôt métallique qui permet un recuit des particules et donc une amélioration de la conductivité électrique. Après 8 secondes d'exposition à l'irradiation NIR, une résistivité de 2,78 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ a été obtenue, ce qui correspond à 1,7 fois celle de l'argent massif. Les résultats microscopiques ont montré que les nanoparticules métalliques étaient coalescées de manière homogène dans toute la section transversale des films et elles sont comparables à celles recuites sur plaque chauffante [112].

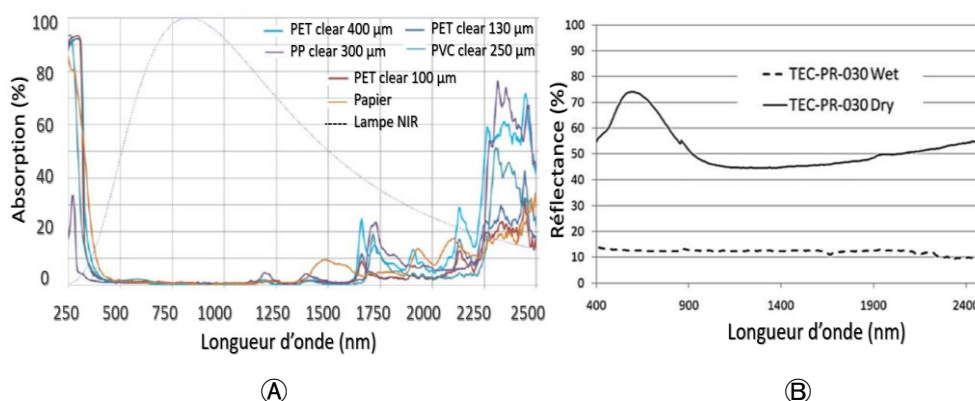


Figure I-14 : Comparaison des spectres d'absorption et de réflexion, ① Spectre d'émission de la lampe NIR en comparaison avec le spectre d'absorption de divers substrats plastiques [103], ② Exemple des propriétés de réflectance d'une encre à base de nanoparticules d'argent à l'état solide et liquide [113].

L'implémentation du recuit infrarouge dans la production industrielle est facile à mettre en œuvre. Le NIR permet d'optimiser le temps de procédé à quelques secondes contrairement au recuit conventionnel. Les résistivités électriques obtenues par ce traitement sont généralement de l'ordre de 10% de celles d'argent massif [111] - [113]. Cependant, l'envoi d'une puissance élevée et d'une façon continue conduit à l'échauffement de l'équipement ce qui présente une limite pour les substrats polymères sensibles aux températures élevées. En contrepartie, la diminution de la puissance de la lampe se fait au détriment de la résistivité électrique finale du dépôt métallique. Le recuit NIR reste une méthode de recuit parfaitement adaptée pour le recuit des dépôts métalliques déposés sur des substrats présentant une bonne résistance thermique tels que le polyimide, papier, verre, etc.

I.4.2.4.3. Recuit photonique par lumière Xénon pulsée intense (IPL)

Le recuit photonique IPL est une technique de traitement thermique transitoire de couches minces métalliques utilisant des lampes flashes. Elle a été développée par NovaCentrix® et incorporée dans la boîte à outils PulseForge® pour répondre au besoin de l'industrie de l'électronique imprimée consistant à traiter des matériaux à haute température sur des substrats à basse température tels que les polymères souples ou rigides possédant une faible température de transition vitreuse (T_g). Les applications comprennent les écrans, les photovoltaïques, l'éclairage à semi-conducteurs, les batteries à couche mince, les étiquettes RFID et les circuits imprimés. La possibilité de substituer des substrats flexibles et peu coûteux à des substrats rigides et onéreux tout en obtenant des performances similaires peut réduire considérablement le coût du produit final et permettre la création de nouveaux produits.

Le recuit IPL est de nouveau basé sur l'émission d'une intensité lumineuse qui est absorbée et convertie en énergie thermique par l'encre métallique. La lumière est émise par des lampes stroboscopiques au xénon excitées d'une manière pulsée. Le spectre d'émission s'étale de 200 à 1200 nm couvrant l'UV, le visible et le proche infrarouge. La décharge de supercondensateurs aux bornes des lampes permet d'ioniser le gaz xénon, ce qui conduit à générer un rayonnement avec une énergie lumineuse contrôlée par le biais d'un circuit électrique externe. L'énergie emmagasinée dans les condensateurs dépend de plusieurs paramètres, comme la tension d'alimentation, le nombre et la durée de pulses, l'énergie par pulse, etc. Ces paramètres impactent directement les performances électriques finales des dépôts métalliques, donc ils doivent être finement choisis afin d'avoir un recuit sélectif. Les endommagements fréquemment reportés dans la littérature sont la dégradation du substrat et les délaminations du film d'encre, dans le cas des conditions de recuits trop sévères [114] [115].

L'absorption de la lumière par les encres conductrices provoque une augmentation rapide de leur température [116][117]. La dissipation thermique de la chaleur crée un fort gradient de température entre le substrat et la surface de l'encre métallique [118]. La sélectivité du recuit IPL est élevée dans la mesure où le maximum d'émission de la lampe est principalement localisé dans le domaine du visible ce qui correspond parfaitement à la plage d'absorption plasmon de la plupart des nanoparticules métalliques [87][119][102]. La majorité des substrats souples, nous l'avons vu, n'absorbent que très peu dans le visible (Figure I-14 ①).

D'une manière générale, un film mince d'épaisseur $X_{\text{métal}}$, de temps d'équilibre thermique $\tau_{\text{métal}}$, est imprimé sur un substrat polymère d'épaisseur X_{substrat} , de temps d'équilibre thermique τ_{substrat} (Figure I-15 ①). Le temps d'équilibre thermique est calculé par l'Equation I-1. Chaque matériau a ses propres coefficients thermiques c , ρ et K , respectivement la capacité thermique massique, la densité et conductivité thermique.

$$\tau_i \text{ (s)} = \frac{C_i \cdot \rho_i \cdot X_i}{4 K} * 10^6 \quad \text{Equation I-1 [118]}$$

Le temps d'équilibre thermique est défini par le temps suffisant pour que le film métallique ayant une température plus élevée, transfère de l'énergie thermique au substrat ayant une température plus basse. Ce transfert d'énergie s'effectue jusqu'à ce que les deux corps soient à la même température. Afin de répondre au problème de la dissipation thermique vers le substrat, il faut que le profil de train de pulses soit maîtrisé afin de garantir un recuit homogène

dans l'épaisseur de film. Schroder et al. ont défini trois conditions transitoires de recuit IPL [118] :

- $X_{\text{métal}} \ll X_{\text{substrat}}$: La masse thermique du substrat refroidit le film mince par conduction. L'épaisseur du film doit nécessairement être beaucoup plus fine que l'épaisseur du substrat. Si l'épaisseur du film est de l'ordre de celle du substrat, la conduction peut être plus longue d'où l'endommagement du substrat.
- $t_p \ll \tau_{\text{substrat}}$: la durée d'une irradiation lumineuse, définie par la durée d'un pulse (t_p), (Figure I-15 ②) doit être inférieure à la constante d'équilibre thermique du substrat, définie par (τ_{substrat}). Cette seconde condition garantit également la protection du substrat.
- $\tau_{\text{métal}} \ll t_p$: la durée d'un pulse (t_p) doit être supérieure à celle de la constante d'équilibre thermique de l'encre ($\tau_{\text{métal}}$). Une durée d'impulsion plus courte dicte une puissance plus élevée, et une quantité d'énergie minimale suffisante pour traiter le film mince. Cependant, un film imprimé est composé des solvants résiduels, de porosités et des liants. Lorsqu'il est chauffé avec un rayonnement pulsé, le temps d'équilibre thermique effectif du métal ($\tau_{\text{métal eff}}$) est plus long que celui calculé par l'Equation I-1, puisque les éléments volatiles doivent être évaporés avant d'atteindre une température de traitement élevée. Lorsque $\tau_{\text{métal}}$ est très court, de l'ordre de quelques nanosecondes, les conditions de processus ne sont pas modifiées de manière significative.

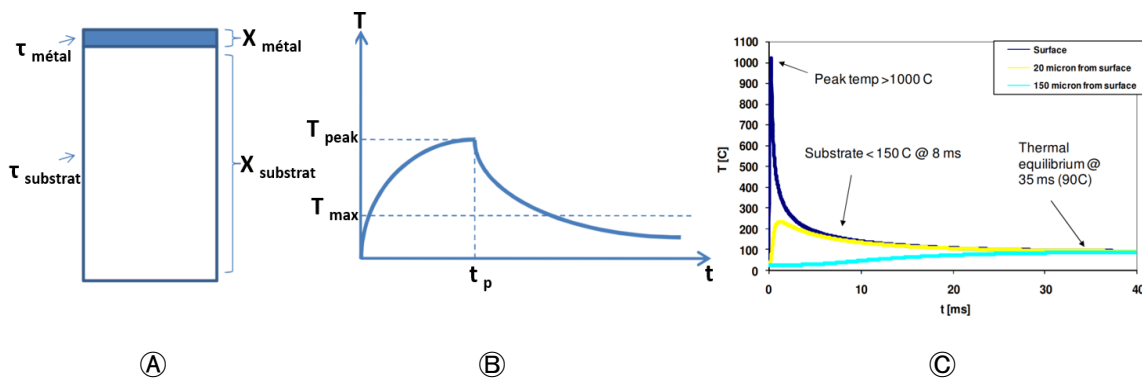


Figure I-15 : Film d'argent typique déposé sur un substrat polymère ①, Durée d'une irradiation lumineuse de recuit IPL ②, Simulation thermique du procédé de recuit IPL ③ [118].

Schroder et al. ont imprimé un film mince d'argent, d'un micromètre d'épaisseur, sur un substrat polymère PET ($T_g(\text{PET}) < 150^\circ\text{C}$), qui a été recuit par l'IPL sans endommager le substrat. La durée de l'impulsion envoyée (t_p) par la lampe est courte (de l'ordre de quelques millisecondes). Le substrat est alors significativement chauffé au niveau de la surface comme illustré avec la courbe bleue ($T_{\text{surface}} \approx 1000^\circ\text{C}$, Figure I-15 ③). En descendant de 20 μm et de 150 μm en dessous de la surface, la température baisse d'une façon significative comme illustré avec la courbe jaune et verte respectivement. A la fin d'impulsion, le substrat ($\tau_{\text{substrat}} = 24 \text{ ms}$) refroidit rapidement le film ($\tau_{\text{métal}} = 500 \text{ ps}$) par conduction thermique, ce qui empêche les dommages qui peuvent être vécus au niveau de substrat (calcination, fissures, etc.) [118].

Jusqu'à aujourd'hui, les travaux de recherches menés sur le recuit IPL sont très nombreux mais ils se limitent à un cadre très expérimental. L'impact d'une énergie de la lampe intense déposée avec un pulse unitaire sur un laps de temps court est comparée à la même énergie

lumineuse sur plusieurs pulses [120] [114]. Kang et al. ont imprimé une encre métallique à base des nanoparticules d'argent (diamètre de 20-40 nm, 50 wt%) sur un substrat polymère (PI). Les résultats de recuit IPL ont montré que la résistivité électrique obtenue après l'illumination avec un seul pulse est de l'ordre de quatre fois celle obtenue après l'envoi de la même énergie lumineuse répartie sur trois pulses [114]. Abbel et al. ont mis en évidence l'effet de la fréquence d'illumination et l'énergie appliquée sur la résistivité électrique des nanoparticules métalliques d'argent (diamètre de 20-40 nm, 20 wt%) imprimées sur le substrat polymère PEN (Polyéthylène naphtalate). Même si la température de recuit IPL a dépassé la température de transition vitreuse du substrat, la résistivité obtenue après le recuit est de l'ordre de 16 % supérieure à celle de l'argent massif. L'optimisation de l'énergie appliquée associée à la fréquence des pulses permettent de réduire la déformation du substrat polymère grâce au control du gradient thermique et à la gestion de la dissipation thermique [117].

Park et al. ont développé un procédé de recuit IPL composé de deux étapes. Une étape de séchage consiste à envoyer un train de pulses longs et peu énergétiques afin de procéder à la carbonisation de l'encapsulant organique et à l'évaporation des solvants présents dans l'encre. La seconde étape consiste au réel recuit des encres, en envoyant un pulse plus énergétique sur un laps de temps plus court pour la coalescence des particules métalliques. La résistivité électrique finale après le traitement IPL n'a pas été rapportée par les auteurs, mais d'après les images réalisées avec un microscope électronique à balayage (MEB), elles montrent que les films sont très poreux avec une forte rugosité de surface après le recuit IPL. Ces effets sont synonymes d'une mauvaise évaporation des composants organiques de l'encre pendant la première étape de recuit [121]. L'étape de séchage conventionnel (étuve ou plaque chauffante) reste donc une étape primordiale avant de passer au cycle de recuit des encres.

Yung et al., ont imprimé des pistes métalliques d'argent sur deux types de substrats (papier et polyimide) de différentes conductivités thermiques (K), afin de montrer l'effet de ce paramètre sur la résistivité électrique après le recuit IPL. Le papier photographique utilisé présente une conductivité thermique très faible ($K = 0,04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le frittage flash IPL implique le confinement de la chaleur générée par un effet photo thermique au sein de la nanostructure, ce qui empêche la dissipation de la chaleur vers le substrat et génère donc une zone localisée à haute température qui favorise le durcissement et la fusion des nanoparticules d'argent. Des images MEB ont été réalisées pour justifier cette hypothèse. La conductivité électrique du substrat polyimide est plus grande ($K = 0,52 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), donc sa vitesse de dissipation de chaleur sera plus rapide et la température locale des nanoparticules d'argent sera plus basse pendant le processus de frittage flash. Cependant, la résistivité électrique des pistes métalliques sur papier est plus grande ($10,5 \mu\Omega.\text{cm}$) par rapport à celle imprimée sur le polyimide ($7,1 \mu\Omega.\text{cm}$). Les auteurs ont expliqué la résistivité élevée sur papier par la mauvaise qualité de la surface de substrat papier, ce qui a causé des fissures et des discontinuités dans la structures [122].

Tableau I-3 : Récapitulatif de quelques travaux sur le recuit photonique (IPL).

Référence	Substrat, Epaisseur (μm)	Type d'encre, Taille des particules (nm)	Méthode d'impression, Epaisseur de dépôt (μm)	Spectre IPL (nm)	Energie (J/cm ²)	Nombre pulses*durée (ms)	Résistivité par méthode (μΩ.cm)	Résistivité par IPL (μΩ.cm)
Kang et al., [114]	PI, 100	NPs d'Ag, 20 – 40	Jet d'encre, 10	380 – 1000	50	3 x 4,6,6	⁴ à 200 °C – 30min	4,9
Park et al., [121]	PI, 225	NPs d'Ag, 8 – 15	Jet d'encre 1	380 – 1000	20	15 x 5 + 1 x 150	^{4.1} à 220 °C – 60 min	3,6
Yung el al., [122]	PET, PI et Papier photo, X	NPs d'Ag 8 – 15	Jet d'encre, 0,44	X	X	4 x 0,5	X	6,2 (PET) 7,1 (PI) 10,5 (Papier)
Abbel et al., [117]	PEN, X	NPs d'Ag, 30 – 50	Jet d'encre, X	350 – 900	X	32 x 6	²³ à 150 °C – 30min	10
Schroder et al., [118]	PET, 150	NPs d'Ag, X	Jet d'encre, 1	200 – 150	1,13	1 x 0,1	X	4,9
Galagan el al., [123]	Verre, 700	NPs d'Ag, 30 – 50	Jet d'encre, 0,22	350 – 900	X	< 5 secondes	²⁴ à 130 °C – 30min	14
Chung et al., [120]	PET, 100	NPs d'Ag, 30 – 50	Gravure-offset, 0,4	380 – 950	3	1 x 1,5	⁴⁰⁰ à 120 °C – 30min	152
Kim et al., [124]	PE, 100	NPs de Cu, 5 – 10	Jet d'encre, 10	160 – 2500	50	N x 2	X	5
Han et al., [125]	PI, 150	NPs de Cu, 27 – 35	Spin-coating, X	200 – 1000	32	8 x 1,5	X	173

Le Tableau I-3 présente un état de l'art des travaux utilisant le recuit IPL pour traiter les dépôts métalliques, avec les performances électriques atteignables des composants imprimés sur différents types des substrats. Une valeur comparative de la résistivité électrique des dépôts entre un traitement conventionnel et le recuit IPL est donnée lorsqu'elle est rapportée dans les travaux. Ces différents résultats montrent que la résistivité électrique atteinte après le traitement IPL, est comprise le plus souvent entre 2 et 10 fois celle de l'argent massif ($1,59 \mu\Omega.cm$). Ces résistivités électriques sont généralement proches à celles obtenues après un recuit conventionnel à une température moyenne de l'ordre de $200^\circ C$ pendant des durées qui varient entre 30 et 60 min, alors que le recuit IPL ne dure que quelques millisecondes.

Finalement, le recuit IPL présente plusieurs avantages pour une future application industrielle. L'optimisation des paramètres de recuit flash en fonction de la nature de substrat, de l'encre, de l'épaisseur de dépôt, etc. permet de réaliser des recuits à l'air ambiant rapides et sélectifs (de la milliseconde à la seconde). La possibilité de dupliquer les lampes IPL permet d'appliquer la technologie à des traitements industriels de grande surface. Abbel et al., Reinhold et al. 2012 ont reporté plusieurs schéma d'intégration du recuit IPL dans une ligne de prototypage de type R2R (Roll-to-Roll) ou S2S (Sheet-to-Sheet) [126] [127]. Les travaux de Galagan et al., portent sur l'intégration du procédé IPL pour le recuit d'électrodes imprimées par jet d'encre à base des nanoparticules d'argent sur le substrat (PEN), destinées à la réalisation de cellules photovoltaïques organiques (OPV) [123].

Toutefois, la grande majorité des travaux menés jusqu'à aujourd'hui a été réalisé à l'échelle du laboratoire et le transfert du recuit IPL à plus grand échelle s'avère long et fastidieux. En effet, le recuit par flash IPL nécessite plusieurs optimisations pour tirer pleinement partie de ses avantages et ainsi obtenir les meilleures performances. Le passage d'un recuit statique un recuit dynamique demande un travail itératif afin de trouver une synchronisation entre les paramètres de recuits et les caractéristiques du substrat utilisé, dans le but de garantir un recuit sélectif et homogène sur toute la surface des structures imprimées sans endommagements (dépôt ou substrat).

I.4.3. Discussion sur les méthodes de recuits des encres métalliques

Les techniques de recuit électrique rapides (RES) ont prouvé leur efficacité dans l'amélioration des performances électriques des structures métalliques. Cependant, elles restent très sensibles à la géométrie et à la différence des largeurs de lignes déposées, et elles nécessitent une étape de pré-séchage des structures. Cette méthode de recuit est complexe et elle n'est pas assez mature pour une adaptation en production.

L'emploi de torches de plasmas atmosphériques constitue une méthode de recuit dans les conditions ambiantes. Elle est sélective par rapport à l'utilisation d'un plasma à basse pression. En contrepartie, le traitement n'est efficace que dans le cas des petites surfaces. Enfin et surtout, lors du traitement plasma, les propriétés physico-chimiques de surface des substrats changent (mouillabilité) ce qui rend l'état de surface impropre à une nouvelle impression, et le recuit est inhomogène dans l'épaisseur métallique (effet de peau). Ce sont des inconvénients qui excluent cette méthode de recuit dans le secteur industriel.

Concernant le recuit aux micro-ondes, la principale limitation réside dans l'inhomogénéité de recuit qui est très difficile à contrôler dans le cas d'une structure présentant des géométries variées ou des variations d'épaisseur, ce qui peut causer des surchauffes dans certaines zones (qui affectent notamment le substrat) et au contraire la présence d'autres zones résistives. En ajustant soit la fréquence centrale des micro-ondes, soit la puissance appliquée, le problème de surchauffe localisée peut être résolue, mais cela représente une complexité supplémentaire par l'ajustement dynamique des paramètres de recuit. Finalement, et comme pour le cas de recuit RES, un pré-séchage des structures est indispensable, ce qui présente un désavantage pour une production industrielle rapide.

Les techniques de recuit photoniques semblent être les plus adaptées pour le secteur de l'électronique imprimée. Elles sont basées principalement sur l'effet photo-thermique qui consiste à générer une chaleur à partir d'une intensité lumineuse. Elles exploitent les propriétés d'absorption des encres métalliques dans les plages de longueurs d'onde allant de l'UV à l'infrarouge. Les irradiations dans ces régions permettent de chauffer les encres, ce qui correspond parfaitement au pic d'absorption plasmon des particules métalliques (entre 400 et 500 nm). Toutefois, le choix des paramètres de recuit doit être soigneusement fait (puissance, laser continu ou pulsé, nombre de passes, etc.) afin d'effectuer un recuit sélectif sur des substrats thermiquement sensibles. L'implémentation de ces techniques de recuit à des grandes surfaces est possible.

Il a été montré que le recuit dans l'infrarouge moyen (3 à 50 μm) est moins sélectif que le recuit dans le proche infrarouge (NIR), qui est compatible avec le recuit des encres métalliques sur des supports souples. En effet, une majorité des substrats plastiques ou papiers présentent une très faible absorption lumineuse dans le proche infrarouge. L'absorption des encres à base des nanoparticules est aussi diminuée par rapport à leur forte absorption dans le visible et dans le bleu. Ce recuit est réalisé avec une puissance importante, sur un laps de temps très court de l'ordre de quelques secondes. Malgré les faibles absorptions des substrats et le temps court d'exposition aux NIR, cela provoque un échauffement important aux niveaux des structures métalliques. Ceci prouve que l'utilisation du recuit NIR exige des substrats avec une bonne tenue en température et une meilleure dissipation thermique, tels le polyimide. Le recuit NIR apparaît être une technique prometteuse et la solution la moins coûteuse à intégrer dans les lignes industrielles.

Pour ce qui est du recuit laser, l'utilisation d'une fréquence pulsée dans le proche infrarouge semble la technique la plus appropriée pour le recuit des encres métalliques. En effet, dans cette gamme spectrale, l'encre à base des nanoparticules présente une absorption moins importante et l'application d'une intensité lumineuse permettra la génération d'une chaleur modérée, tout en évitant le problème de l'emballement thermique au niveau des structures métalliques.

Finalement, le recuit IPL est incontestablement la technique de recuit la plus étudiée. Elle est basée sur l'émission de la lumière pulsée sur un très large spectre couvrant l'UV, le visible et l'infrarouge, sous une excitation électrique. Le pic d'émission des lampes au Xénon est situé dans le visible ce qui correspond parfaitement au spectre d'absorption des encres métalliques. Aujourd'hui, c'est la seule technique de recuit qui a prouvé son efficacité pour recuire une large gamme d'encres métalliques sur différents substrats, y compris les plus sensibles thermiquement. Cette technique de recuit est fortement présente dans le domaine de

l'électronique imprimée, car elle offre la possibilité de réaliser un recuit sélectif sur des grandes surfaces dans un temps de procédé très court, de l'ordre de quelques millisecondes. Toutefois, son intégration dans le secteur industriel nécessite une optimisation afin de réaliser un recuit sélectif avec un minimum d'énergie et de pulses possibles, pour éviter les coûts supplémentaires liés à la maintenance des lampes.

I.5. Conclusion du Chapitre I

Après avoir détaillé un ensemble de technologies de fabrication additive, ainsi que leurs différentes caractéristiques. Nous avons mis en évidence les technologies d'impression par Jet d'encre (IJP), par Jet d'Aérosol (AJP) et par nScrypt afin de valider les choix technologiques faits lors de la mise en place de ces travaux de thèse.

Le bas coût et la résolution moyenne de la technologie IJP font d'elle une voie prometteuse pour la réalisation des composants qui n'exigent pas une forte résolution ($50 \pm 10 \mu\text{m}$). L'accès aux fréquences millimétriques ainsi qu'aux impressions sur des objets 3D sont limités avec cette technologie. Le principal atout de la technologie AJP se situe dans la résolution d'impression ($14 \pm 2 \mu\text{m}$) permettant de réaliser des dispositifs fonctionnant dans la bande de fréquences millimétriques ainsi que la possibilité d'impression sur des supports 3D simples et complexes. Cependant, l'AJP est moins adaptée à la production à grande échelle, car elle ne possède qu'une seule buse d'impression, et elle est plus coûteuse par rapport à l'IJP. Finalement, la technologie nScrypt est généralement destinée pour les dépôts métalliques épais ($> 6 \mu\text{m}$) sur des substrats rugueux, ce qui permet de compenser les défauts de l'état de surface de ce type de substrats avec des pertes en résolution si des dépôts très épais sont réalisés. Sa résolution d'impression ($20 \pm 10 \mu\text{m}$) permet de réaliser des composants micrométriques sur des substrats bi ou tri dimensionnels, fonctionnant dans les bandes de fréquences millimétriques. Cependant, la faible conductivité électrique des pâtes conductrices exige un post traitement afin d'améliorer la conductivité.

En ce qui concerne les substrats utilisés, nous avons fait le choix des substrats polymères qui sont en pleine croissance et qui sont devenus de plus en plus utilisés dans le domaine de l'électronique imprimée. Le faible coût et la faible température de transition vitreuse de la majorité des substrats polymères font de lui un matériau à double tranchant. Le défi de nos travaux de recherche consiste à améliorer la conductivité électrique des dépôts métalliques réalisés par les technologies d'impression directe (DW) sur des substrats polymères sans les endommager. Nous avons choisi deux types différents des substrats polymères, le substrat Kapton (PI), caractérisé par sa température de transition vitreuse élevée ($T_f = 360 - 410 \text{ }^\circ\text{C}$), ce qui permettra de réaliser des traitements thermiques à haute température et de longues durées. Sa flexibilité permet une simplicité d'intégration, et sa faible absorption ($< 10\%$) dans le proche infrarouge (NIR) offre une large gamme de recuits des encres métalliques (IPL, NIR, laser, etc). Le second substrat polymère est le PEEK, un matériau utilisé pour les applications exigeantes comme l'aérospatial et la défense grâce à ses bonnes caractéristiques électriques ($\text{tg}\delta = 3.8.10^{-3}$ à $f = 25 \text{ GHz}$). Les supports PEEK sont réalisés avec la technologie d'impression 3D (FDM), par les dépôts des fils fondus, par conséquent l'état de surface des supports est rugueux, ce qui peut nécessiter une étape de traitement afin de diminuer la rugosité de surface. Ces traitements seront présentés dans le chapitre IV. La température d'utilisation de PEEK ne dépasse pas $143 \text{ }^\circ\text{C}$, d'où la limitation de ce type de substrat.

En électronique imprimée, lors des procédés de fabrication de dispositifs, l'étape de recuit reste d'une importance cruciale car c'est une étape qui va déterminer les performances électriques des structures conductrices. En tenant compte de la faible tolérance thermique des substrats polymères, le recuit conventionnel à air-chaud, dans une étuve ou sur plaque chauffante, conduit à des temps de traitement incompatible avec l'implantation sur une ligne de production (R₂R ou S₂S) ou à des performances très limitées des composants. C'est pourquoi les techniques de recuit sélectives présentent une alternative afin d'obtenir des bonnes performances électriques tout en réduisant la durée de recuit.

Dans le cadre de nos travaux de recherches, nous nous sommes ainsi intéressés plus particulièrement aux trois recuits photoniques, laser, NIR, et lumière intense pulsée (IPL). Ces méthodes de recuit semblent être les plus matures et les plus prometteuses au vu de la versatilité de ces technologies à s'adapter à une large gamme d'encre métalliques et à des substrats polymères souples et rigides, associés à un fort potentiel industriel et d'excellentes performances électriques. De plus dans la littérature, les travaux scientifiques restent très limités et ouvrent le champ pour réaliser des études approfondies sur ces recuits.

Nos travaux portent sur l'utilisation de ces techniques pour recuire des encres à base de nanoparticules d'argent déposées par les technologies d'impression directe sur des substrats polymères. L'objectif général portera sur la reproduction des mêmes performances électriques des composants microondes que celles obtenues par les traitements conventionnels, mais en utilisant des traitements alternatifs (recuits photoniques). Le but est de déduire la meilleure combinaison encres/substrat/recuit permettant de fabriquer des composants passifs microondes planaires, comme des lignes de transmission (microruban, coplanaire), des filtres microondes et des antennes. Il s'agira de réussir à améliorer leurs performances électriques sans aucun endommagement, ni au niveau des dépôts métalliques (emballement thermique, décollement, fissurations, etc.), ni au niveau des substrats polymères (déformation, fusion, carbonisation, etc.).

Références bibliographiques Chapitre I

- [1] 'Printed Circuit Board – History of the Printed Circuit Board'. <https://history-computer.com/printed-circuit-board-history-of-the-printed-circuit-board/>
- [2] 'What is SMT: Surface Mount Technology Primer » Electronics Notes'. https://www.electronics-notes.com/articles/electronic_components/surface-mount-technology-smd-smt/what-is-smt-primer-tutorial.php
- [3] K. Petherbridge, P. Evans, and D. Harrison, 'The origins and evolution of the PCB: a review', *Circuit World*, vol. 31, no. 1, pp. 41–45, Jan. 2005, doi: 10.1108/03056120510553211.
- [4] 'The History of PCBs 1870 - Present | EAGLE | Blog', *Eagle Blog*, Oct. 12, 2017. <https://www.autodesk.com/products/eagle/blog/history-of-pcbs/>
- [5] K. K. B. Hon, L. Li, and I. M. Hutchings, 'Direct writing technology—Advances and developments', *CIRP Ann.*, vol. 57, no. 2, pp. 601–620, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.cirp.2008.09.006.
- [6] A. S. G. Khalil, S. Hartner, M. Ali, A. Gupta, H. Wiggers, and M. Winterer, 'Stable aqueous dispersions of ZnO nanoparticles for ink-jet printed gas sensors', in *2010 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC)*, Jan. 2010, pp. 440–441. doi: 10.1109/INEC.2010.5424503.
- [7] V. Leblanc, J. Chen, P. Mardilovich, V. Bulovic, and M. A. Schmidt, 'Evaporative Printing of Organic Materials at Ambient Pressure using a Micromachined Printhead', in *TRANSDUCERS 2007 - 2007 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, Jun. 2007, pp. 121–124. doi: 10.1109/SENSOR.2007.4300086.
- [8] M. McLeod and C. Tabor, 'Colloidal Germanium Inks for 3D Printed Semiconductors', Aug. 2018, pp. 1–2. doi: 10.1109/RAPID.2018.8508930.
- [9] null Hongki Kang, null Gu-Haeng Lee, and null Yoonkey Nam, 'Inkjet-printed gold nanorods using biocompatible polyelectrolyte layer-by-layer coating for patterned photothermal applications', *Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. Soc. IEEE Eng. Med. Biol. Soc. Annu. Int. Conf.*, vol. 2017, pp. 3545–3548, Jul. 2017, doi: 10.1109/EMBC.2017.8037622.
- [10] A. Matavž, R. C. Frunză, A. Drnovsek, V. Bobnar, and B. Malič, 'Inkjet printing of thin metal-oxide structures from sol-gel precursor inks', in *2016 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Application of Polar Dielectrics, and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (ISAF/ECAPD/PFM)*, Aug. 2016, pp. 1–4. doi: 10.1109/ISAF.2016.7578081.
- [11] E. Halonen, T. Viiru, K. Ostman, A. L. Cabezas, and M. Mantysalo, 'Oven Sintering Process Optimization for Inkjet-Printed Ag Nanoparticle Ink', *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 350–356, Feb. 2013, doi: 10.1109/TCPMT.2012.2226458.
- [12] 'Lord Rayleigh - an overview | ScienceDirect Topics'. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/lord-rayleigh>
- [13] R. G. Sweet, 'High Frequency Recording with Electrostatically Deflected Ink Jets', *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 36, no. 2, pp. 131–136, Feb. 1965, doi: 10.1063/1.1719502.
- [14] H. P. Le, 'Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology', p. 14, 1999.
- [15] 'Tiny Bubbles', *MIT Technology Review*. <https://www.technologyreview.com/2001/01/01/102123/tiny-bubbles/>
- [16] R. Beeson, 'Thermal Inkjet: Meeting the Applications Challenge', p. 4, 1999.
- [17] 'FUJIFILM Dimatix Introduces New DMP-3000 Materials Printer at the Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C) in Frankfurt', *World of Print*, Jun. 23, 2009.

- [18] 'Direct-Write Technologies for Rapid Prototyping Applications - 1st Edition'. <https://www.elsevier.com/books/direct-write-technologies-for-rapid-prototyping-applications/pique/978-0-12-174231-7>
- [19] K. Wang, Y.-H. Chang, C. Zhang, and B. Wang, *Image-Based Quality Indices of Aerosol Jet Printed Conductive Lines*. 2013.
- [20] N. J. Wilkinson, 'A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing', *Int J Adv Manuf Technol*, p. 21, 2019.
- [21] 'Articles and Press Releases – nScript'. <https://www.nscript.com/articles-press-releases/>
- [22] 'nScript Demonstrates Ability to 3D Print Embedded Sensors for Medical Devices by MichaelMH', *Engineering.com*. <https://www.engineering.com/story/nscript-demonstrates-ability-to-3d-print-embedded-sensors-for-medical-devices>
- [23] K. H. Church *et al.*, 'Multimaterial and Multilayer Direct Digital Manufacturing of 3-D Structural Microwave Electronics', *Proc. IEEE*, vol. 105, no. 4, pp. 688–701, Apr. 2017, doi: 10.1109/JPROC.2017.2653178.
- [24] Z. Fradkin, D. Bykhovsky, M. Zohar, A. Azulay, and S. Tapuchi, 'Printable grating patterns of PDMS by dip-pen nanolithography', Nov. 2016, pp. 1–3. doi: 10.1109/ICSEE.2016.7806172.
- [25] 'Dip Pen Nanolithography – A Modern Nanolithographic Technique Combining The Atomic Force Microscope With Old Fashioned Ink Pen Writing', *AZoNano.com*, Sep. 27, 2006. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1746>
- [26] T. Levesque, J. Jang, A. Smetana, and P. Stiles, 'Dip Pen Nanolithography® (DPN®) and the Deposition of Multiple Materials in Nanopatterning', in *2010 Fourth International Conference on Quantum, Nano and Micro Technologies*, Feb. 2010, pp. 48–52. doi: 10.1109/ICQNM.2010.16.
- [27] C. D. O'Connell, M. J. Higgins, R. P. Sullivan, S. E. Moulton, and G. G. Wallace, 'Ink-on-probe hydrodynamics in atomic force microscope deposition of liquid inks', *Small Wein. Bergstr. Ger.*, vol. 10, no. 18, pp. 3717–3728, Sep. 2014, doi: 10.1002/smll.201400390.
- [28] C. E. Hajjaji, N. Delhote, S. Verdeyme, M. Piechowiak, L. Boyer, and O. Durand, 'Optimization of the conductivity of microwave components printed by inkjet and aerosol jet on polymeric substrates by IPL and laser sintering', *Int. J. Microw. Wirel. Technol.*, pp. 1–11, undefined/ed, doi: 10.1017/S175907872100043X.
- [29] A. Delage *et al.*, 'Aerosol Jet Printing of Millimeter Wave Transmission Lines on 3D Ceramic Substrates Made by Additive Manufacturing', Philadelphia, United States, Jun. 2018. [Online]. Available: <https://hal-unilim.archives-ouvertes.fr/hal-01840988>
- [30] Y. He, M. T. Craton, P. Chahal, and J. Papapolymerou, 'A Bi-material Fully Aerosol Jet printed W-band Quasi-Yagi-Uda Antenna', in *2018 11th Global Symposium on Millimeter Waves (GSMM)*, May 2018, pp. 1–3. doi: 10.1109/GSMM.2018.8439233.
- [31] A. A. Gupta, M. C. M. Soer, M. Taherzadeh-Sani, S. G. Cloutier, and R. Izquierdo, 'Aerosol-Jet Printed Transmission Lines for Microwave Packaging Applications', *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 9, no. 12, pp. 2482–2489, Dec. 2019, doi: 10.1109/TCPMT.2019.2926652.
- [32] E. A. Rojas-Nastrucci *et al.*, 'Characterization and Modeling of K-Band Coplanar Waveguides Digitally Manufactured Using Pulsed Picosecond Laser Machining of Thick-Film Conductive Paste', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 65, no. 9, pp. 3180–3187, Sep. 2017, doi: 10.1109/TMTT.2017.2677447.
- [33] C. E. Hajjaji *et al.*, 'Optimizing the Conductivity of Ink-Jet Printed Microwave Components on Polymer Substrates by Laser Sintering', in *2019 49th European Microwave Conference (EuMC)*, Oct. 2019, pp. 778–781. doi: 10.23919/EuMC.2019.8910768.

- [34] C. Oakley, A. Kaur, J. A. Byford, and P. Chahal, 'Aerosol-Jet Printed Quasi-Optical Terahertz Filters', in *2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, May 2017, pp. 248–253. doi: 10.1109/ECTC.2017.233.
- [35] J. A. Qayyum, M. Abt, A. Roch, A. C. Ulusoy, and J. Papapolymerou, 'Ultra wideband 3D interconnects using aerosol jet printing up to 110 GHz', in *2017 12th European Microwave Integrated Circuits Conference (EuMIC)*, Oct. 2017, pp. 372–375. doi: 10.23919/EuMIC.2017.8230736.
- [36] A. author supportrdf, 'The History of (Plastic) Polymers', *Microdyne*, Dec. 22, 2016. <http://microdyneplastics.com/2016/12/the-history-of-plastic-polymers/>
- [37] 'Le caoutchouc doit tout à Goodyear', *Sciences et société, le blog du Pass*, Apr. 22, 2015. <https://blog.pass.be/sciences/le-caoutchouc-doit-tout-a-goodyear/>
- [38] 'Le plastique', *Gralon*. <https://www.gralon.net/articles/materiel-et-consommables/materiels-industriels/article-le-plastique-550.htm>
- [39] 'Polystyrène', *L'Élémentarium*. <https://www.lelementarium.fr/product/polystyrene/>
- [40] E. Universalis, 'POLYMÈRES', *Encyclopædia Universalis*. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/polymeres/>
- [41] E. Universalis, 'WALLACE HUME CAROTHERS', *Encyclopædia Universalis*. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/wallace-hume-carothers/>
- [42] 'Polychloroprène (Néoprène)', *MAPA Professional*. <https://www.mapa-pro.fr/centre-dinformation/glossaire/definition/polychloroprene-neoprene>
- [43] E. Universalis, 'NYLON', *Encyclopædia Universalis*. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/nylon/>
- [44] 'Le polyuréthane : présentation et applications', *Gralon*. <https://www.gralon.net/articles/materiel-et-consommables/materiels-industriels/article-le-polyurethane---presentation-et-applications-1717.htm>
- [45] 'ABS – Regea – Commerce de matières plastiques – Polyéthylène – Polypropylène – PVC – Polyamide'.
- [46] 'La différence entre les plastiques et les polymères'. <http://tpepolymeresamidons.e-monsite.com/pages/polymeres-plastiques-du-pareil-au-meme.html>
- [47] V. Bortolussi, 'Etude expérimentale et numérique de la conductivité de revêtements composites métal-polymère déposés par projection dynamique par gaz froid sur substrat composite à matrice organique', Theses, Université Paris sciences et lettres, 2016.
- [48] 'Différence entre les polymères naturels et synthétiques - Différence Entre - 2021', *strephonsays*. <https://fr.strephonsays.com/difference-between-natural-and-synthetic-polymers>
- [49] 'Classification des polymères plastiques - ConcepTEC.net'. <https://conceptec.net/fr/techniques-de-base/materiaux/polymeres-plastiques/classification-des-polymeres>
- [50] 'La classification des types de matières plastiques | Paprec Group', *Paprec*. <https://www.paprec.com/fr/comprendre-le-recyclage/tout-savoir-sur-les-matieres-recyclables/plastiques/la-classification-des-types-de-matieres-plastiques/>
- [51] 'Polymérisation: Dossier complet | Techniques de l'Ingénieur'. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastochimie-et-analyse-physico-chimique-42139210/polymerisation-am3040/>
- [52] P. Jeffmaheux, 'Propriétés des plastiques: cristallin ou amorphe', Feb. 02, 2006. <https://magazinemci.com/2006/02/01/lacetal-un-plastique-tout-usage/>

- [53] Futura, 'Polymère semi-cristallin', *Futura*. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-polymere-semi-cristallin-2892/>
- [54] S. Zemat, 'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES D'UN MATERIAU POLYIMIDE A HAUTE TEMPERATURE : APPLICATION A LA PASSIVATION DES COMPOSANTS DE PUISSANCE EN CARBURE DE SILICIUM', phdthesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00104626>
- [55] O. Baudino, 'Frittage photonique de lignes imprimées à base de nanoparticules : optimisation des propriétés électriques et mécaniques pour l'interconnexion de circuits intégrés sur substrats flexibles.', phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2015.
- [56] M. à part, 'Le film photovoltaïque transparent : une technologie futuriste'.
- [57] 'classification des matières plastiques'.
- [58] 'Usinage matières plastiques PEEK'. Usinage PEEK | Le spécialiste de la réalisation de vos pièces usinées en PEEK
- [59] 'Matière PEEK - TECAPEEK | Ensinger'. <https://www.ensingerplastics.com/fr-fr/produits-semi-finis/plastiques-hautes-performances/peek>
- [60] 'Usinage PEEK | Le spécialiste de la réalisation de vos pièces usinées en PEEK'. <https://usinage-peek.com/fiche-technique-du-peek/>
- [61] 'Polyéthylène téréphthalate - catalogue en-ligne - fournisseur de matériaux en petites quantités pour la recherche - Goodfellow'. <http://www.goodfellow.com/F/Polyethylene-terephthalate.html>
- [62] 'Polyéthylène naphthalate - catalogue en-ligne - fournisseur de matériaux en petites quantités pour la recherche - Goodfellow'.
- [63] 'Polyacrylonitrile-butadiène-styrène - catalogue en-ligne - fournisseur de matériaux en petites quantités pour la recherche - Goodfellow'.
- [64] 'Polycarbonate — Conductivité Thermique', *Netzsch Analyses & Tests*. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/matériaux-applications/polymères/polycarbonate-conductivite-thermique/>
- [65] P. A. V. A. F. T. yahoo_bookmarks T. P. G. B. D. R. T. L. Pinterest, 'Propriétés thermiques du papier  Portail Multimédia Scientifique Et Populaire. 2021', *Portail De La Science*.
- [66] A. Abdelghani, 'Capteur de gaz hyperfréquence à base de nanotubes de carbone, imprimé par technologie jet d'encre', phdthesis, Université de Limoges, 2018.
- [67] 'Qu'est-ce que la conductivité thermique du verre - Définition', *Thermal Engineering*, Oct. 14, 2019. <https://www.thermal-engineering.org/fr/quest-ce-que-la-conductivite-thermique-du-verre-definition/>
- [68] M.-K. Kim *et al.*, 'Laser sintering of inkjet-printed silver nanoparticles on glass and PET substrates', in *10th IEEE International Conference on Nanotechnology*, Aug. 2010, pp. 520–524. doi: 10.1109/NANO.2010.5697913.
- [69] A. Delage, 'Technologie aérosol appliquée à l'intégration 3D et aux composants hyperfréquences', p. 227, 2019.
- [70] 'Poudres céramiques'. <https://www.final-materials.com/fr/203-poudres-ceramiques>
- [71] J. Jabbour, 'Matériaux organiques pour la fabrication d'échangeurs pour des systèmes énergétiques éco-efficaces : élaboration et modélisation', phdthesis, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2019.
- [72] A. Bou-El-Harmel, 'Adaptation d'impédance d'antennes dipôles planaires des tags RFID UHF par l'application de la technique T-match', Apr. 2014.

- [73] G. Goglio, A. Ndayishimiye, A. Largeteau, and C. Elissalde, 'View point on hydrothermal sintering: Main features, today's recent advances and tomorrow's promises', *Scr. Mater.*, vol. 158, pp. 146–152, 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.08.038.
- [74] P. Roux-Levy, 'Nanostructures de carbone dédiées aux interconnexions hautes fréquences', phdthesis, Université de Limoges, 2018.
- [75] 'Low temperature sintering of Ag nanoparticles for flexible electronics packaging: Applied Physics Letters: Vol 97, No 15'. <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3502604>
- [76] T. Minari *et al.*, 'Printed Electronics: Room-Temperature Printing of Organic Thin-Film Transistors with π -Junction Gold Nanoparticles (Adv. Funct. Mater. 31/2014)', *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, Aug. 2014, doi: 10.1002/adfm.201470204.
- [77] S.-J. Joo, H.-J. Hwang, and H.-S. Kim, 'Highly conductive copper nano/microparticles ink via flash light sintering for printed electronics', *Nanotechnology*, vol. 25, no. 26, p. 265601, Jul. 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/26/265601.
- [78] H. Xu, X. Tang, H. Sun, H. Zhao, and M. Li, 'Conductivity of silver and copper film printed by particle-free reactive inks', in *2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, Aug. 2017, pp. 1470–1473. doi: 10.1109/ICEPT.2017.8046713.
- [79] S. K. Sarkar, H. Gupta, and D. Gupta, 'Flash light sintering of silver ink for inkjet printed organic thin film transistor on flexible substrate', in *2016 3rd International Conference on Devices, Circuits and Systems (ICDCS)*, Mar. 2016, pp. 68–72. doi: 10.1109/ICDCSyst.2016.7570627.
- [80] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, and S. Ding, 'Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles', *Mater. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 2, pp. 449–453, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.05.005.
- [81] D. Deng, Y. Jin, Y. Cheng, T. Qi, and F. Xiao, 'Copper nanoparticles: aqueous phase synthesis and conductive films fabrication at low sintering temperature', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 9, pp. 3839–3846, May 2013, doi: 10.1021/am400480k.
- [82] S. Volkman, S. Yin, T. Bakhishev, K. Puntambekar, V. Subramanian, and M. Toney, 'Mechanistic Studies on Sintering of Silver Nanoparticles', *Chem. Mater.*, vol. 23, pp. 4634–4640, Oct. 2011, doi: 10.1021/cm202561u.
- [83] B. Ingham, T. H. Lim, C. J. Dotzler, A. Henning, M. F. Toney, and R. D. Tilley, 'How Nanoparticles Coalesce: An in Situ Study of Au Nanoparticle Aggregation and Grain Growth', *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 14, pp. 3312–3317, Jul. 2011, doi: 10.1021/cm200354d.
- [84] T. Kumpulainen, J. Pekkanen, J. Valkama, J. Laakso, R. Tuokko, and M. Mäntysalo, 'Low temperature nanoparticle sintering with continuous wave and pulse lasers', *Opt. Laser Technol.*, vol. 43, no. 3, pp. 570–576, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.optlastec.2010.08.002.
- [85] A. Ndayishimiye, 'Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique', phdthesis, Université de Bordeaux, 2017.
- [86] C. Herring, 'Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena', *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 4, pp. 301–303, Apr. 1950, doi: 10.1063/1.1699658.
- [87] S. Wünscher, R. Abbel, J. Perelaer, and U. S. Schubert, 'Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices', *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 48, pp. 10232–10261, Nov. 2014, doi: 10.1039/C4TC01820F.
- [88] A. T. Alastalo *et al.*, 'Rapid Electrical Sintering of Nanoparticle Structures', *MRS Online Proc. Libr. OPL*, vol. 1113, ed 2008, doi: 10.1557/PROC-1113-F02-07.

- [89] M. L. Allen *et al.*, 'Electrical sintering of nanoparticle structures', *Nanotechnology*, vol. 19, no. 17, p. 175201, Mar. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/17/175201.
- [90] M. Hummelgård, R. Zhang, H.-E. Nilsson, and H. Olin, 'Electrical Sintering of Silver Nanoparticle Ink Studied by In-Situ TEM Probing', *PLOS ONE*, vol. 6, no. 2, p. e17209, Feb. 2011, doi: 10.1371/journal.pone.0017209.
- [91] A. T. Alastalo, H. Seppä, J. H. Leppäniemi, M. J. Aronniemi, M. L. Allen, and T. Mattila, 'Modelling of nanoparticle sintering under electrical boundary conditions', *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 48, p. 485501, Nov. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/48/485501.
- [92] A. T. Alastalo *et al.*, 'Rapid Electrical Sintering of Nanoparticle Structures', *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 1113, no. 1, p. 207, Jan. 2009, doi: 10.1557/PROC-1113-F02-07.
- [93] I. Reinhold *et al.*, 'Argon plasma sintering of inkjet printed silver tracks on polymer substrates', *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 21, pp. 3384–3388, May 2009, doi: 10.1039/B823329B.
- [94] F. M. Wolf, J. Perelaer, S. Stumpf, D. Bollen, F. Kriebel, and U. S. Schubert, 'Rapid low-pressure plasma sintering of inkjet-printed silver nanoparticles for RFID antennas', *J. Mater. Res.*, vol. 28, no. 9, pp. 1254–1261, May 2013, doi: 10.1557/jmr.2013.73.
- [95] S. Wünscher *et al.*, 'Localized atmospheric plasma sintering of inkjet printed silver nanoparticles', *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 47, pp. 24569–24576, Nov. 2012, doi: 10.1039/C2JM35586H.
- [96] K.-S. Kim, J.-O. Bang, Y.-H. Choa, and S.-B. Jung, 'The characteristics of Cu nanopaste sintered by atmospheric-pressure plasma', *Microelectron. Eng.*, vol. 107, pp. 121–124, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.mee.2012.08.019.
- [97] J. Ma *et al.*, 'Systematic study of microwave absorption, heating, and microstructure evolution of porous copper powder metal compacts', *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 7, p. 074906, Apr. 2007, doi: 10.1063/1.2713087.
- [98] J. Perelaer, B.-J. de Gans, and U. S. Schubert, 'Ink-jet Printing and Microwave Sintering of Conductive Silver Tracks', *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 2101–2104, 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200502422>.
- [99] J.-W. Lin *et al.*, 'Fabrication and research of flexible arrayed glucose biosensor combined with the magnetic beads', *2013 13th IEEE Int. Conf. Nanotechnol. IEEE-NANO 2013*, 2013, doi: 10.1109/NANO.2013.6720838.
- [100] J. Perelaer, R. Abbel, S. Wünscher, R. Jani, T. van Lammeren, and U. S. Schubert, 'Roll-to-Roll Compatible Sintering of Inkjet Printed Features by Photonic and Microwave Exposure: From Non-Conductive Ink to 40% Bulk Silver Conductivity in Less Than 15 Seconds', *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 19, pp. 2620–2625, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201104417>.
- [101] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, 'The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment', *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, Jan. 2003, doi: 10.1021/jp026731y.
- [102] A. Moores and F. Goettmann, 'The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications', *New J. Chem.*, vol. 30, no. 8, pp. 1121–1132, Jul. 2006, doi: 10.1039/B604038C.
- [103] 'AdphosNIR® Photonic High Performance Drying and Sintering - at an Affordable Cost (Printed Electronics USA 2012)'.
- [104] S. F. Jahn *et al.*, 'Inkjet Printing of Conductive Silver Patterns by Using the First Aqueous Particle-Free MOD Ink without Additional Stabilizing Ligands', *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 3067–3071, May 2010, doi: 10.1021/cm9036428.

- [105] K. Maekawa *et al.*, 'Drop-on-Demand Laser Sintering With Silver Nanoparticles for Electronics Packaging', *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 2, no. 5, pp. 868–877, May 2012, doi: 10.1109/TCPMT.2011.2178606.
- [106] R. Monflier, 'Etude des défauts induits par recuit laser excimère dans le silicium', Theses, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019.
- [107] J. Chung, N. R. Bieri, S. Ko, C. P. Grigoropoulos, and D. Poulikakos, 'In-tandem deposition and sintering of printed gold nanoparticle inks induced by continuous Gaussian laser irradiation', *Appl. Phys. A*, vol. 79, no. 4, pp. 1259–1261, Sep. 2004, doi: 10.1007/s00339-004-2731-x.
- [108] K. Maekawa *et al.*, 'Laser Sintering of Silver Nanoparticles for Electronic Use', *Mater. Sci. Forum - MATER SCI FORUM*, vol. 638–642, pp. 2085–2090, Jan. 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.2085.
- [109] Y. Son *et al.*, 'Application of the specific thermal properties of Ag nanoparticles to high-resolution metal patterning', *Thermochim. Acta*, vol. 542, pp. 52–56, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.03.004.
- [110] 'Flexible supercapacitor fabrication by room temperature rapid laser processing of roll-to-roll printed metal nanoparticle ink for wearable electronics application | Elsevier Enhanced Reader'.
- [111] A. Denneulin, A. Blayo, C. Neuman, and J. Bras, 'Infra-red assisted sintering of inkjet printed silver tracks on paper substrates', *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 9, pp. 3815–3823, Sep. 2011, doi: 10.1007/s11051-011-0306-2.
- [112] W. Gu *et al.*, 'Fast near infrared sintering of silver nanoparticle ink and applications for flexible hybrid circuits', *RSC Adv.*, vol. 8, no. 53, pp. 30215–30222, 2018, doi: 10.1039/C8RA04468F.
- [113] D. Davide, 'Ultrafast near-infrared sintering of a slot-die coated nano-silver conducting ink', *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 21, p. 7562, 2011.
- [114] J. S. Kang, J. Ryu, H. S. Kim, and H. T. Hahn, 'Sintering of Inkjet-Printed Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Intense Pulsed Light', *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 11, p. 2268, Aug. 2011, doi: 10.1007/s11664-011-1711-0.
- [115] R. Abbel *et al.*, 'Industrial scale inkjet printed electronics manufacturing – production up-scaling from concept tools to a roll-to-roll pilot line', *Transl. Mater. Res.*, vol. 1, p. 015002, Jul. 2014, doi: 10.1088/2053-1613/1/015002.
- [116] F. W.r, M. S.c, and S. K.a, 'Broadcast Photonic Curing of Metallic Nanoparticle Films', *TechConnect Briefs*, vol. 3, no. 2006, pp. 198–201, May 2006.
- [117] R. Abbel *et al.*, 'Photonic flash sintering of silver nanoparticle inks: a fast and convenient method for the preparation of highly conductive structures on foil', *MRS Commun.*, vol. 2, no. 4, pp. 145–150, Dec. 2012, doi: 10.1557/mrc.2012.28.
- [118] S. K.a, 'Mechanisms of Photonic CuringTM: Processing High Temperature Films on Low Temperature Substrates', *TechConnect Briefs*, vol. 2, no. 2011, pp. 220–223, Jun. 2011.
- [119] J. Z. Zhang and C. Noguez, 'Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures', *Plasmonics*, vol. 3, no. 4, pp. 127–150, Dec. 2008, doi: 10.1007/s11468-008-9066-y.
- [120] W.-H. Chung, H.-J. Hwang, S.-H. Lee, and H. Kim, 'In Situ monitoring of a flash light sintering process using silver nano-ink for producing flexible electronics', *Nanotechnology*, vol. 24, p. 035202, Dec. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/24/3/035202.
- [121] S.-H. Park, S. Jang, D.-J. Lee, J. Oh, and H.-S. Kim, 'Two-step flash light sintering process for crack-free inkjet-printed Ag films', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 1, p. 015013, Dec. 2012, doi: 10.1088/0960-1317/23/1/015013.

- [122] K. C. Yung, X. Gu, C. P. Lee, and H. S. Choy, 'Ink-jet printing and camera flash sintering of silver tracks on different substrates', *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 210, no. 15, pp. 2268–2272, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2010.08.014.
- [123] Y. Galagan *et al.*, 'Photonic sintering of inkjet printed current collecting grids for organic solar cell applications', *Org. Electron.*, vol. 14, no. 1, pp. 38–46, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.orgel.2012.10.012.
- [124] H. Kim, S. Dhage, D.-E. Shim, and H. Hahn, 'Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics', *Appl. Phys. A*, vol. 97, pp. 791–798, Dec. 2009, doi: 10.1007/s00339-009-5360-6.
- [125] W.-S. Han, J.-M. Hong, H. Kim, and Y.-W. Song, 'Multi-pulsed white light sintering of printed Cu nanoinks', *Nanotechnology*, vol. 22, p. 395705, Sep. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/39/395705.
- [126] R. Abbel *et al.*, 'Industrial-scale inkjet printed electronics manufacturing—production up-scaling from concept tools to a roll-to-roll pilot line', *Transl. Mater. Res.*, vol. 1, no. 1, p. 015002, Jul. 2014, doi: 10.1088/2053-1613/1/015002.
- [127] I. Reinhold, M. Mueller, M. Müller, W. Voit, and W. Zapka, 'Spectrally Enhanced Photonic Sintering', Jan. 2012.

Chapitre II. Optimisation des performances de composants à faible épaisseur de métallisation à base de nanoparticules métalliques sur des supports polymères

II.1. Introduction

La mise en place de plusieurs technologies d'écriture directe comme l'InkJet (IJP), l'Aérosol Jet Printing (AJP) et la nScript, donne la possibilité d'un large choix de matériaux métalliques imprimables sous forme d'encre. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des encres métalliques à base de nanoparticules d'argent à forte conductivité électrique, déposées sur des substrats diélectriques de faibles tangentes de pertes, dans le but de réaliser des composants hyperfréquences performantes aux fréquences millimétriques. Les encres métalliques sont définies par leur viscosité, leur composition chimique et leur densité. Les fabricants des encres proposent un très large choix mais toutes ne se valent pas. Par conséquent, le choix de notre encre est basé sur deux critères fondamentaux qui vont définir les performances de nos composants :

- La résolution atteignable et l'imprimabilité pour une encre donnée.
- La conductivité électrique effective de l'encre déposée en fonction de la fréquence d'utilisation des composants microondes.

Ce chapitre est organisé en quatre parties. La première est consacrée à la présentation des différents composants à faible épaisseur de métallisation imprimés avec les deux technologies de fabrication additive AJP et IJP, que nous souhaitons utiliser pour caractériser la conductivité électrique des dépôts métalliques. Nous avons fait le choix de deux types de dispositifs élémentaires : ils seront composés de résonateurs hyperfréquences planaires en forme d'anneau et de carrés métalliques, qui seront utilisés respectivement pour la caractérisation hyperfréquence et continu de la conductivité électrique effective du métal. En ce qui concerne la caractérisation des substrats diélectriques, nous utiliserons la technique de caractérisation par cavité volumique disponible au laboratoire XLIM, pour la caractérisation des dépôts métalliques en fonction de la fréquence d'utilisation, nous utiliserons la technique des anneaux résonnants. Ces techniques seront détaillées dans la seconde partie.

La troisième partie est dédiée à la présentation des équipements d'impression des deux technologies d'écriture directe (AJP et IJP) que nous utiliserons pour l'impression de nos dispositifs microondes et continus. La dernière partie de ce Chapitre est consacrée aux méthodes de recuits des encres métalliques pour l'optimisation de la conductivité électrique des dépôts, et donc l'amélioration des performances des composants. Le recuit par laser, par lumière intense pulsée (IPL) et par infrarouge (IR), sont analysés dans ces travaux de thèse. Ces méthodes de recuit sont en effet les plus utilisées dans le domaine de l'électronique imprimée, du fait de leur maturité pour s'adapter à une très large gamme d'encres et à des substrats polymères rigides et souples. Dans le cadre de nos travaux, les recuits laser et IPL ont systématiquement été toujours utilisés comme recuits complémentaires au recuit conventionnel (four ou plaque chauffante), afin de renforcer le niveau de la conductivité électrique du dépôt métallique. Nous avons d'autre part utilisé le recuit IR sous deux protocoles différents, alternatif ou complémentaire au recuit conventionnel.

L'intérêt d'utiliser des substrats polymères qui possèdent une bonne résistance thermique (jusqu'à 200 °C pour le Kapton et 140 °C pour le PEEK), est de pouvoir réaliser des recuits conventionnels jusqu'à de telles températures, puis de comparer les performances des

composants imprimés après ces traitements conventionnels et d'autres alternatifs (laser, IPL, IR).

II.2. Présentation des dispositifs

Dans cette partie, nous allons commencer par présenter le composant hyperfréquence utilisé pour la caractérisation de la conductivité électrique effective des dépôts métalliques. Ce composant microonde est un anneau résonant excité par une ligne micro-ruban. L'estimation aux fréquences microondes de la conductivité électrique dépendra de plusieurs paramètres fondamentaux, comme la fréquence de résonance du résonateur, l'épaisseur de métallisation et donc la profondeur de peau.

II.2.1. Généralité sur les lignes de transmission

Une ligne de transmission est composée d'un ensemble de conducteurs homogènes dans une direction dite l'axe de propagation, séparés par des matériaux isolants également homogènes dans la même direction de propagation. Ces lignes transmettent le signal d'une source jusqu'à une charge. On peut représenter une ligne de transmission par un tronçon élémentaire de longueur dx (Figure II-1).

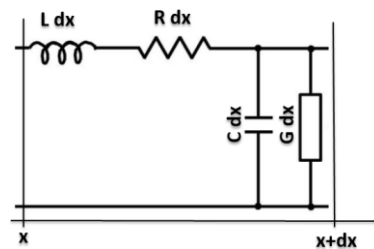


Figure II-1 : Modèle d'une ligne de transmission en éléments localisés.

Dans l'approche par éléments localisés (issue des équations de Maxwell), une ligne de transmission peut être modélisée à l'aide de composants électriques discrets et ces composants sont définis en fonction de l'unité de longueur dx . L'inductance linéique $L \cdot dx$ (H/m) représente l'effet magnétique lié au passage du courant dans les conducteurs, la résistance $R \cdot dx$ (Ω/m), correspond à la résistance linéique et elle représente les pertes par effet joule dans les conducteurs. Les éléments linéiques $C \cdot dx$ (F/m) et $G \cdot dx$ (S/m) correspondent respectivement à la capacitance et à la conductance qui représentent les effets de couplage entre les conducteurs et les pertes liées au diélectrique.

Chaque ligne est caractérisée par son impédance caractéristique (Z_c , Equation II-1), sa constante de propagation d'onde (γ , Equation II-2), et la vitesse de propagation des signaux (v_ϕ , Equation II-3) qui dépend fortement du substrat diélectrique utilisé [1].

$$Z_c = \frac{\sqrt{R + j\omega L}}{\sqrt{G + j\omega C}} \quad \text{Equation II-1}$$

$$\gamma = \alpha + j\beta ; \beta = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Equation II-2}$$

$$v_\phi = \frac{\omega}{\beta} \quad \text{Equation II-3}$$

L'impédance caractéristique Z_c est définie par les dimensions de la ligne de transmission et celles du substrat diélectrique utilisé. La constante de propagation est complexe : sa partie

réelle (α , N_p/m) représente le coefficient d'atténuation et sa partie imaginaire (β , rad/s) représente la constante de phase de la ligne de transmission.

II.2.1.1. Lignes de transmission planaires

Dans le contexte de nos travaux, on va se concentrer sur les deux standards de propagation dans le domaine de la microélectronique imprimée. Les lignes de transmissions micro-rubans (Figure II-2 (A)) et coplanaires (Figure II-2 (B)). Les lignes coplanaires avec un plan de masse (CPWG : Coplanar Waveguide Grounded, Figure II-2 (C)) dérivent de la ligne coplaire, un plan de masse couvre toute la face arrière du substrat et il sert à un troisième conducteur de retour [2].

Ces lignes de transmission planaires transportent des ondes quasi transverses électromagnétiques (TEM). Leur fonctionnement et leur réalisation sont apparus depuis les années 1960 [3]. Les performances de ces lignes sont comparables dans les bandes centimétriques (jusqu'à 30 GHz) [4].

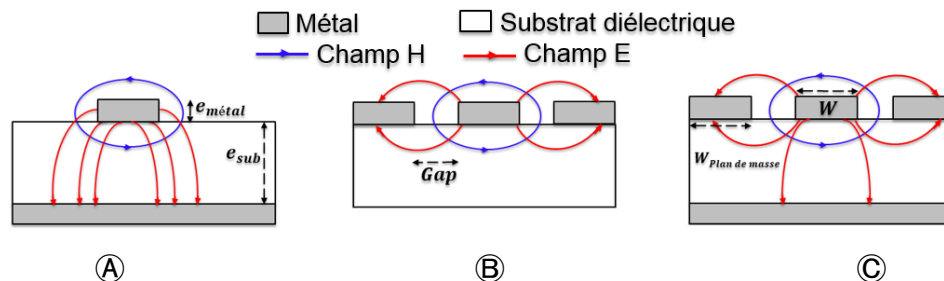


Figure II-2 : Répartition du champ EM dans une ligne micro-ruban (A), ligne CPW (B), ligne CPWG (C).

➤ Ligne micro-ruban

La ligne micro-ruban est constituée d'une ligne métallique conductrice sur la face supérieure du substrat diélectrique ainsi qu'un plan de masse métallique sur sa face arrière. Ce type de ligne est le plus fortement utilisé grâce à sa forte capacité d'intégration, sa simplicité et sa rapidité de fabrication ainsi que son faible coût.

Dans cette configuration, deux milieux différents interviennent (l'air et le substrat). Le mode de propagation du champ électromagnétique dans la ligne micro-ruban n'est alors pas purement TEM (transverse électromagnétique). Le champ propageant reste cependant quasi-TEM. Pour que ce seul mode quasi TEM se propage, il faut que l'épaisseur du substrat diélectrique (e_{sub}) et la largeur du conducteur supérieur (W) soient très inférieures à la longueur d'onde à la fréquence de travail. Le champ électrique est fortement confiné dans le diélectrique (Figure II-2 (A)), même si une partie se propage dans l'air. Une permittivité effective est définie : les paramètres de propagation de la ligne réelle et d'une ligne fictive chargée de manière homogène d'un matériau de permittivité égale à la permittivité effective sont quasi-identiques.

Lorsque les dimensions transversales de la ligne augmentent et tendent vers la demi-longueur d'onde, des modes de propagations dits supérieurs apparaissent. Les dimensions de la ligne doivent donc diminuer quand la fréquence augmente. En effet, un signal transporté par le mode quasi TEM et un mode supérieur serait fortement distordu et atténué [5]. Le premier de ces modes supérieurs lié à une épaisseur de diélectrique trop importante est de

nature transverse magnétique (TM), sa fréquence de coupure est approchée par l'Equation II-4.

$$f_{TM} = \frac{c}{2\pi e_{sub}} \sqrt{\frac{2}{\epsilon_r - 1}} \tan^{-1} \epsilon_r \quad \text{Equation II-4}$$

Avec c la célérité de la lumière (m/s), ϵ_r et e_{sub} (μm) représentant respectivement la permittivité relative et l'épaisseur du substrat.

Une largeur (W) de ligne micro-ruban se rapprochant de la demi-longueur d'onde excite également une résonance transversale de la ligne dans le diélectrique. La fréquence de résonance du premier mode transversale parasite est alors définie par l'Equation II-5.

$$f_{rT} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r} (2W + e_{sub})} \quad \text{Equation II-5}$$

Dans les conditions de fonctionnement recherchées, il faut que donc l'épaisseur du substrat diélectrique (e_{sub}) utilisée soit limitée. Ceci permet généralement de diminuer la largeur de la ligne micro-ruban, lorsqu'une impédance caractéristique (Z_c) égale à 50Ω est visée, et ainsi éloigner les résonances aux fréquences f_{TM} et f_{rT} très au-delà de la fréquence de travail.

➤ Ligne coplanaire (CPW et CPWG)

Comme la ligne micro-ruban, la ligne coplanaire a un coût faible et offre une facilité d'intégration. Le schéma d'une ligne coplanaire est représenté dans la Figure II-2 ② et ③. Pour la ligne CPW, on retrouve la ligne centrale de transmission sur le substrat diélectrique, et les deux plans de masse sont placés sur les côtés de la ligne de transmission sur le même plan, ce qui permet de faciliter l'intégration des composants actifs comme les transistors [6].

Pour la ligne de transmission CPWG, il existe un troisième plan de masse placé sur la face inférieure du diélectrique (Figure II-2 ④). Si l'épaisseur du substrat (e_{sub}) utilisé est grande par rapport aux gaps (Gap) entre les lignes, le troisième plan de masse ne perturbe pas la propagation du mode coplanaire. En présence de 3 conducteurs indépendants, deux modes de propagation se propagent dès la fréquence nulle : un mode quasi-TE nommé « mode fente » et un mode quasi-TEM appelé « mode coplanaire ». Le mode fente est très dispersif, et il est généré lorsque les plans de masse ne sont plus au même potentiel, en particulier autour de discontinuités dans la structure. Afin de réduire l'influence de ce mode dispersif, les plans de masse sont court-circuités autour de chaque discontinuité par des ponts à air, et il faut conservé des espacements (d) entre les plans de masse petits devant la longueur d'onde dans le substrat ($d < \frac{\lambda_s}{10}$; λ_s est la longueur d'onde dans le substrat diélectrique) [6].

Dans le but de limiter la dispersion liée à l'apparition de plusieurs modes parasites, nous appliquons des règles usuelles de design pour la fabrication des lignes coplanaire (CPW et CPWG). La valeur cumulée de la largeur de la ligne (W) et des gaps entre la ligne de transmission et les plans de masse (Gap) doit être inférieure à cinq fois l'épaisseur du substrat. La largeur des plans de masses ($W_{\text{plan de masse}}$, Figure II-2 ④), qui sont positionnés sur la face supérieure du substrat, elle doit être au moins dix fois supérieure à la valeur cumulée de la largeur de ligne centrale et des gaps.

Dans le cas où ces règles de design ne peuvent pas être appliquées, il est primordial de relier très régulièrement tous les plans métalliques de masse de la CPWG par des vias métalliques, ce qui peut être compliqué à réaliser avec certains substrats.

II.2.2. Résonateurs planaires

Les composants que nous allons considérer sont réalisés sur des substrats diélectriques. Ils présentent les avantages d'être facilement intégrables, réalisés à faible coût et de faible encombrement. Toutefois, le principal inconvénient des résonateurs planaires est leur faible facteur de qualité [7] comparé aux résonateurs volumiques [8], et leur capacité plus limitée à traiter de fortes puissances. Ils sont néanmoins intégrés dans de nombreux équipements. Il existe un très grand nombre de types de résonateurs planaires. On peut citer certains ci-dessous :

- Résonateur à lignes couplées [9]
- Résonateur demi-ondes et quart d'ondes [10] [11]
- Résonateur en anneau [12]
- Résonateurs à lignes repliées, appelé «hairpin» [13]
- Résonateur RLC série et parallèle [14] [15]

Dans ce chapitre, nous sommes intéressés plus particulièrement par les résonateurs en anneau. Ces composants sont en effet souvent utilisés afin de caractériser les substrats diélectriques [16]. La mesure de leur fréquence de résonance et de leur facteur de qualité permet en effet de déduire différents paramètres physiques et/ou géométriques des matériaux qui les constituent. Dans ce travail, nous avons utilisé ces anneaux résonants pour caractériser plus particulièrement la conductivité électrique des encres métalliques déposées par les technologies d'écriture directe (IJP, AJP) présentées dans le Chapitre I.

Dans cette partie du chapitre, on va détailler les résonateurs en anneau utilisés dans nos travaux, les autres types de résonateurs seront présentés en Annexe 1.

II.2.2.1. Résonateurs en anneau

Le résonateur en anneau est considéré comme une ligne micro-ruban fermée sur elle-même (en boucle fermée). Donc la structure globale de ce composant microonde est constituée d'un anneau résonant déposé sur la face supérieure du substrat diélectrique, et d'un plan de masse sur la face inférieure du substrat. Des lignes de transmissions sont positionnées à proximité de l'anneau résonant pour le coupler faiblement (Figure II-3 ② et ③).

Dans le cas des résonateurs en anneau planaires, les pertes par rayonnement sont très faibles. Les pertes pour ce type de composants sont réparties comme suit : les pertes diélectriques (R_D) liées au substrat diélectrique utilisé, les pertes métalliques (R_M) liées au dépôt métallique et les pertes de réflexion (R_R) qui sont liées à l'adaptation du circuit lors des mesures.

Un résonateur en anneau est défini selon un modèle d'éléments localisés (Figure II-3 ①), ce circuit équivalent est semblable à un circuit résonant RLC présenté dans l'Annexe 1. Les trois résistances R_D , R_M et R_R représentent les trois types de pertes dans ce modèle équivalent. Les valeurs de l'inductance et la capacité, L et C respectivement, définissent la fréquence de résonance suivant l'Equation II-6 :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad \text{Equation II-6}$$

La capacité C_g correspond au couplage entre le résonateur en anneau et les lignes micro-rubans venant l'exciter. L'impédance Z_0 représente l'impédance caractéristique des lignes d'excitation micro-rubans et X représente leur longueur électrique. Finalement la résistance R_p représente les pertes ajoutées qui correspondent aux radiations du couplage entre le résonateur en anneau et les lignes micro-rubans.

En couplant faiblement l'anneau, on maximise $Q_{excitation}$ afin d'obtenir $Q_0 \approx Q_L$ (Equation II-7), et donc une lecture directe de mesure des pertes :

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_L} + \frac{1}{Q_{excitation}} \quad \text{Equation II-7}$$

où Q_0 c'est le facteur de qualité à vide du résonateur (il est lié aux pertes intrinsèques du résonateur), Q_L son facteur de qualité en charge (il est mesurable simplement et extrait de la largeur de bande à mi-hauteur du pic de résonance) et $Q_{excitation}$ le facteur de qualité extérieur lié au couplage du résonateur (un faible couplage permet de rendre $\frac{1}{Q_{excitation}}$ négligeable par rapport à $\frac{1}{Q_L}$) :

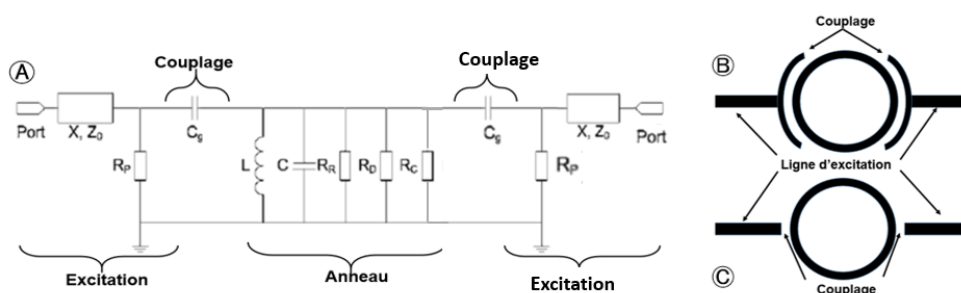


Figure II-3 : Modèle en éléments localisés d'un anneau résonant (A), Modèle d'un résonateur en anneau déposé sur un substrat à pertes (B), Modèle d'un résonateur en anneau déposé sur un substrat à très faibles pertes (C) [17].

Il existe plusieurs méthodes d'excitation, majoritairement par les lignes micro-rubans, qui ont été utilisées dans [17]. Nous avons utilisé deux modes de couplage, comme est présenté dans la Figure II-3 (B) et (C). Le couplage présenté dans la Figure II-3 (B) est plus contrôlé et plus fort, il est mieux adapté pour les substrats à fortes pertes diélectriques tel que les polymères (pour Q_0 faible, $Q_{excitation}$ doit rester fort, sans quoi le pic de résonance est noyé dans le bruit de mesure). Tandis que le couplage présenté dans la Figure II-3 (C) est plus faible, donc il est plus dédié pour des résonateurs déposés sur des substrats diélectriques à faible pertes comme l'alumine.

Avec ce type de résonateur, en travaillant sur un seul mode de résonance, nous disposons au travers de l'extraction de Q_0 de la possibilité d'extraire un seul paramètre physique caractéristique soit des pertes métalliques, soit des pertes diélectriques. Pour des diélectriques faibles pertes, la sensibilité de mesure de la partie imaginaire de la permittivité sera faible, les pertes métalliques masquant ces faibles pertes diélectriques. Il faut donc employer une autre méthode pour caractériser le substrat, et alors utiliser ce résonateur en anneau pour extraire la conductivité des conducteurs. D'autres méthodes permettent également d'extraire cette conductivité, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

II.3. Caractérisation des matériaux par cavité

Les caractéristiques électriques des substrats diélectriques que l'on souhaite utiliser sont cruciales afin de pouvoir modéliser, simuler et fabriquer avec précision nos composants hyperfréquences. La permittivité relative (ϵ_r) du matériau diélectrique conditionne fortement les dimensions des composants microondes, notamment l'impédance caractéristique (Z_c) des lignes. La tangente de pertes du substrat diélectrique ($\tan\delta$) et la conductivité électrique du métal sont caractéristiques des pertes diélectriques et métalliques respectivement du composé réalisé.

Il existe plusieurs méthodes d'extraction des caractéristiques diélectriques et conductrices des composants. Nous sommes intéressés par deux méthodes les plus adaptées à notre bande de fréquence et nos matériaux :

- Caractérisation des matériaux diélectriques par la méthode par cavité résonante fendue.
- Caractérisation des matériaux conducteurs par la méthode par cavité volumique cylindrique.
- Caractérisation des matériaux conducteurs par la méthode de l'anneau résonant.

Le point fort des méthodes de caractérisation des matériaux diélectriques et conducteurs par cavité tient dans leur capacité à générer des facteurs de qualité supérieurs à ceux des résonateurs planaires, ce qui permet d'avoir des extractions avec une grande précision pour la caractérisation des composants à faibles pertes. Toutefois, la méthode de caractérisation en cavité des conducteurs est très limitée lorsqu'on veut caractériser des dépôts réalisés avec les technologies d'écriture directe (AJP, IJP, nScript, etc...). Parmi les limitations de cette méthode, on peut citer :

- Technologies DW ne sont pas adaptées pour déposer des métallisations sur des surfaces supérieures à 15x15 mm [18], la stratégie d'impression appliquée pour des grandes surfaces est différente à celle mise en œuvre pour l'impression des lignes de largeurs faibles et précises. Or la technique présentée dans la partie II.3.2 nécessite de telles surfaces.
- Nos composants microondes sont imprimés sur des substrats supports. En fonction du substrat utilisé, il est parfois difficile d'obtenir bonne planéité du dépôt.

Donc ces différentes raisons nous ont poussés à essayer une autre méthode de caractérisation de la conductivité électrique en utilisant des résonateurs en anneaux planaires, qui est parfaitement adaptée pour la caractérisation des dépôts métalliques imprimés. Le nombre de résonances ainsi que le type de couplage (faible ou fort) considérés pour ces anneaux peuvent être facilement adaptés en fonction de leur dimension, afin d'extraire la conductivité électrique des dépôts métalliques sur une bande de fréquence ciblée.

II.3.1. Méthode de caractérisation diélectrique par cavité résonante fendue

Cette méthode de caractérisation appelée aussi Split Cylinder Resonator (SCR), a été développée pour caractériser les substrats diélectriques. Cette méthode analytique de caractérisation non destructrice exige l'utilisation d'un échantillon diélectrique avec une épaisseur, une planéité et un parallélisme très précis pour obtenir des mesures optimales. Elle

permet de remonter aux valeurs de la tangente de pertes et de la permittivité relative des substrats diélectriques à des fréquences fixes en fonction des dimensions de la cavité utilisée.

Son principe de fonctionnement consiste à utiliser une cavité cylindrique métallique vide, divisée en deux sections de guides d'ondes cylindriques court-circuitées. L'échantillon diélectrique doit être placé entre les demi-cavités et il doit couvrir toute la section cylindrique, comme est présenté dans la Figure II-4 (A). Au niveau des courts-circuits, la cavité est excitée par deux guides d'ondes qui ne sont pas alignés dans le même axe pour éviter un couplage direct parasite, ou par des sondes coaxiales.

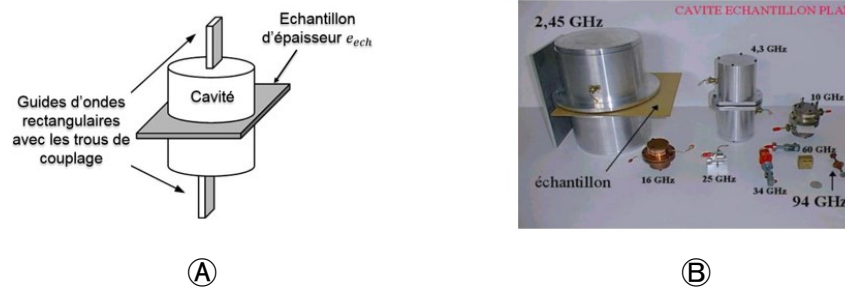


Figure II-4 : Schéma de la cavité résonante fendue [19] (A), Différentes cavités de caractérisation diélectrique disponibles à Xlim (B).

Les accès sont étudiés pour être sous couplés dans le but de faciliter la mesure du facteur de qualité à vide de la cavité, comme discuté dans la partie précédente. La cavité cylindrique excitée sur les modes $TE_{01(2n+1)}$ avec n représentant l'ordre du mode dans la direction axiale. Les trois modes transverses électriques TE_{011} , TE_{013} ou TE_{015} sont caractérisés par un champ électrique ne possédant qu'une seule composante azimutale $E(\phi)$, parallèle donc au plan de l'échantillon diélectrique. Ces modes sont privilégiés car ce champ électrique est pratiquement nul au niveau des parois et de la fente de la cavité, ce qui limite la perturbation amenée par cette fente.

Par conséquent, pour des échantillons diélectriques dont l'épaisseur est inférieure au millimètre, la déformation du champ électromagnétique au niveau de la fente peut être négligée. Dans le cas contraire, il faut en tenir compte à l'aide d'un modèle numérique adéquat.

Aux différentes fréquences de résonances des modes $TE_{01(2n+1)}$ et à partir des paramètres S de la cavité, le facteur de qualité est facilement établi. L'extraction s'appuie sur un modèle de la cavité, analytique si les effets de fente sont limités, numérique (par éléments finis) dans le cas contraire. Ensuite un processus itératif est utilisé afin de remonter aux caractéristiques électriques de l'échantillon diélectrique, aux tangentes de pertes ($tg\delta$) et à la permittivité relative (ϵ_r). Il faut prendre autant de modes (cavité vide ou chargée) en compte qu'il y a de paramètres à extraire.

Dans un premier temps, la mesure de la fréquence de résonance à vide de deux modes transverses électriques est effectuée afin d'ajuster les dimensions réelles de la cavité cylindriques à prendre en compte lors des calculs électromagnétiques. Le facteur de qualité de l'un de ces deux modes est utilisé afin de déterminer les pertes métalliques dues aux parois. Ensuite, après l'insertion de l'échantillon diélectrique dans la fente, la mesure du facteur de qualité et de la fréquence de résonance d'un des trois modes de la cavité chargée, permet de remonter aux caractéristiques électriques recherchées ($tg\delta$ et ϵ_r).

Le calcul de l'incertitude prend en compte un ensemble de paramètres expérimentaux mis en jeu. Toutefois l'incertitude sur l'épaisseur de l'échantillon présente une grande partie d'incertitude de l'extraction de la tangente de pertes et la permittivité relative. Les dimensions de la cavité fixent les fréquences de la caractérisation (Figure II-4 ②). Les dimensions (hors épaisseur) de l'échantillon doivent être d'autant plus importantes que la fréquence est basse.

II.3.2. Méthode de caractérisation de la conductivité électrique par cavité

Cette méthode de caractérisation a été développée pour la caractérisation des échantillons métalliques. Elle utilise une cavité résonante en métal pour remonter à la conductivité électrique de l'échantillon conducteur. Cette technique analytique non destructive exige un échantillon conducteur dont le parallélisme et la planéité sont très précis, dans le but d'optimiser l'extraction de la conductivité électrique. Les dimensions de l'échantillon vont définir la cavité à utiliser et les fréquences possibles (Figure II-5 ①). Toutefois, il n'y a naturellement pas de limitation au niveau de l'épaisseur de l'échantillon.



Figure II-5 : Différentes cavités de caractérisation métallique disponibles à Xlim ①, Schéma de la cavité de caractérisation métallique ②

Le fonctionnement de cette méthode de caractérisation consiste à utiliser une cavité résonante cylindrique en cuivre vide, son capot supérieur est mobile comme l'illustre la Figure II-5 ②. Le cuivre ayant une très bonne conductivité électrique, il permet d'avoir une bonne sensibilité pour l'extraction de fortes conductivités électriques des échantillons. Les modes transverses électriques $TE_{01(2n+1)}$ sont sous couplés par des boucles magnétiques ou des guides d'ondes, qui ne sont pas alignés dans le même axe afin d'éviter un couplage direct parasite.

Un problème majeur de ces cavités résonantes cylindriques est que le mode transverse magnétique TM_{013} résonne à une fréquence très proche de celle du mode TE_{011} , ces modes sont dits dégénérés (même fréquence de résonance en l'absence de perturbation à la symétrie de la cavité), ce qui implique un échange d'énergie entre les deux modes qui rend la mesure non opérante. Il est donc primordial de les découpler en décalant la fréquence du mode dégénéré TM_{013} . En visualisant la répartition des champs EM au niveau de la paroi inférieure de la cavité cylindrique, on remarque que le champ électrique du mode TE_{011} est nul sur la paroi tangentielle à proximité, contrairement au mode TM_{013} dont le champ électrique est normal et maximal. Ainsi en plaçant au niveau du bord de cette paroi, un piège quart d'onde dont les dimensions concordent parfaitement à la fréquence du mode TM_{013} , il est possible d'isoler en fréquence le couplage du seul mode TE_{011} .

Le concept de l'extraction de la conductivité électrique d'un échantillon conducteur repose de nouveau sur un processus itératif. Une première mesure des paramètres S de la cavité cylindrique des modes $TE_{01(2n+1)}$ à vide permet de mesurer le facteur de qualité de chaque fréquence. Cette première étape permet de remonter aux conductivités électriques du cuivre et aux dimensions de la cavité. La seconde étape consiste à remplacer le capot de la cavité par l'échantillon conducteur à caractériser, ce qui permet de remonter à la conductivité électrique effective par comparaison.

Par conséquent, plus le métal à caractériser a une conductivité proche à celle du cuivre et donc plus le facteur de qualité à vide Q_0 est fort et plus l'incertitude de mesure est grande. En contrepartie, en caractérisant un matériau conducteur avec une faible conductivité électrique par rapport à celle du cuivre, l'incertitude sur l'extraction de la conductivité est faible. Le calcul de l'incertitude prend en compte l'ensemble des paramètres mis en jeu dans les calculs. Cependant, l'incertitude sur le facteur de qualité (Q_0) représente en majeure partie l'incertitude de l'extraction de la conductivité effective du matériau conducteur à caractériser [20].

II.3.3. Méthode de caractérisation par un anneau résonant

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé ce composant microonde pour caractériser la conductivité électrique des dépôts métalliques réalisés par les technologies d'écriture directe (IJP, AJP) à des fréquences précises qui sont les fréquences de résonances de l'anneau. Nous avons choisi, à l'issue de différents tests, de travailler sur la topologie de résonateur présentée dans la Figure II-6. La forme de l'anneau est carrée, il est couplé par des lignes d'accès en forme de T. Le fonctionnement des anneaux carrés et circulaires repose sur le même principe. Nous avons imprimé la forme carrée parce que l'imprimante IJP (DIMATIX) disponible à XLIM présente une meilleure résolution pour l'impression des formes carrées par rapport aux formes circulaires.

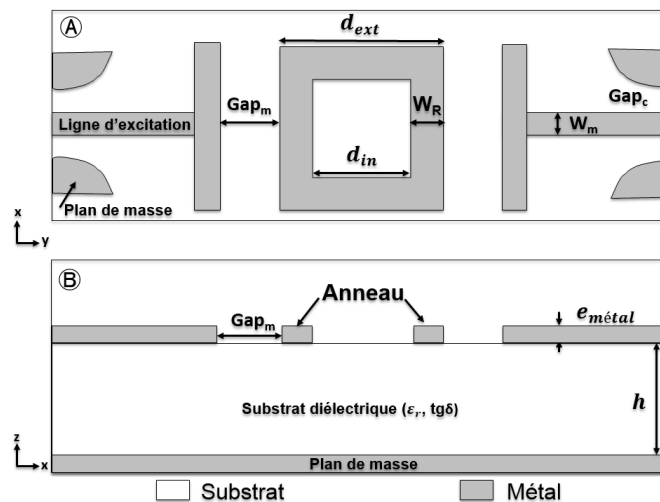


Figure II-6 : Schéma représentant les différents paramètres géométriques d'un résonateur en anneau excité par une ligne micro-ruban par les vues supérieure (A) et latérale (B).

Les dimensions géométriques (Figure II-6) du résonateur carré en anneau (d_{in} et d_{out}) peuvent être mesurées avec un microscope numérique, elles représentent respectivement le diamètre interne et externe de l'anneau. L'épaisseur du substrat (h) peut être obtenue à l'aide d'un palpeur. Enfin l'épaisseur de métallisation ($e_{métal}$) peut être mesurée à l'aide d'un profilomètre optique ou mécanique. Ces différentes données permettent de déterminer les

caractéristiques de nos résonateurs, comme la fréquence de résonance qui est donnée par l'Equation II-8 [21]:

$$f_r = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{nc}{\pi d_m \sqrt{\varepsilon_{eff}}}} \quad \text{Equation II-8}$$

Avec n , f_r , d_m , c et ε_{eff} représentent respectivement la $n^{ième}$ fréquence de résonance, la valeur moyenne du diamètre interne et externe de l'anneau, la vitesse de la lumière (299 792 458 m/s) et la permittivité électrique effective du diélectrique qui est donnée par les équations suivantes :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_r + 1}{2} + \frac{\varepsilon_r - 1}{2} \left[\left(1 + 12 \frac{h}{W_R} \right)^{-1/2} + 0.04 \left(1 - \frac{W_R}{h} \right)^2 \right], \quad \text{si } \frac{W_R}{h} < 1 \quad \text{Equation II-9}$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_r + 1}{2} + \frac{\varepsilon_r - 1}{2} \left(1 + 12 \frac{h}{W_R} \right)^{-1/2}, \quad \text{si } \frac{W_R}{h} \geq 1 \quad \text{Equation II-10}$$

Avec ε_r , h et W_R correspondant respectivement à la permittivité relative, la hauteur du substrat diélectrique et la largeur du résonateur en anneau (Figure II-6).

Pour la première fréquence de résonance (Figure II-7 ①), on distingue deux extrema du champ électrique et donc la longueur du résonateur est égale à λ_g ($n = 1$). Pour la deuxième résonance (Figure II-7 ②), nous avons quatre extrémums du champ électrique au niveau du résonateur, donc la longueur de l'anneau égale à $2 \cdot \lambda_g$ ($n = 2$). Finalement pour la troisième résonance (Figure II-7 ③), la longueur de l'anneau égale à $3 \cdot \lambda_g$ ($n = 3$) parce qu'on a six extrema du champ électrique.

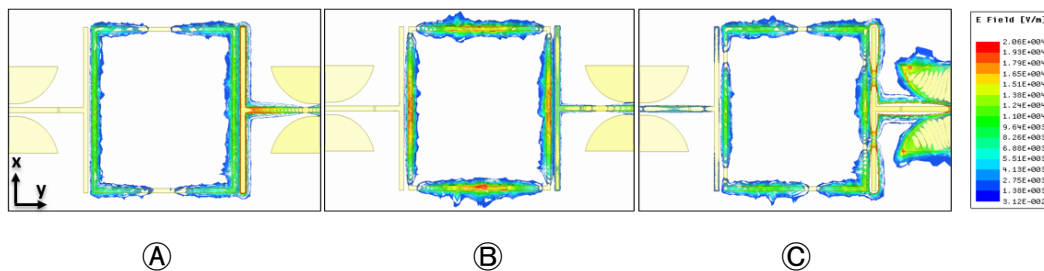


Figure II-7 : Répartition du champ électrique (E) au niveau du résonateur en anneau pour les trois fréquences de résonances, la première résonance ①, la seconde résonance ② et la troisième résonance ③.

➤ Les étapes de caractérisation de la conductivité électrique estimée d'un dépôt métallique aux fréquences de résonance :

La méthode de l'extraction de la conductivité électrique consiste à déterminer la valeur de la conductivité estimée à chaque fréquence de résonance en suivant les étapes suivantes :

- **Etape 1 :** Nous allons commencer par la conception du résonateur en anneau avec le logiciel de simulation électromagnétique « ANSYS ». Pour chaque pic de résonance identifié sur le paramètre S_{21} du résonateur, on calcule le facteur de qualité en charge puis à vide pour un intervalle de variation de la conductivité électrique du métal, allant d'une conductivité minimale estimée ($\sigma_{minimale\ estimée} = 3.5 \text{ S}/\mu\text{m}$) jusqu'à la valeur massive du métal ($\sigma_{Argent\ massif} = 62.9 \text{ S}/\mu\text{m}$) [22]. Il faut cependant noter qu'il n'y aurait pas de difficulté à élargir cette plage d'analyse. Nous avons conçu trois résonateurs carrés en anneau :

- Résonateurs (R1 et R2) résonnent à 5.5, 11 et 16.5 GHz avec un couplage faible ($\text{Gap}_m = 300 \mu\text{m}$) et fort ($\text{Gap}_m = 250 \mu\text{m}$) respectivement, afin d'identifier l'impact du couplage sur les extractions de la conductivité électrique.
- Résonateur (R3) résonne à 7,14 et 21 GHz avec un ($\text{Gap} = 183 \mu\text{m}$), afin d'extraire la conductivité électrique du dépôt métallique au niveau de plusieurs points de fréquences.

Prenons par exemple le résonateur (R3), la Figure II-8 représente la simulation de la transmission (S_{21}) et de la réflexion (S_{11}) du résonateur au niveau des trois fréquences de résonances, pour différentes valeurs de conductivité électrique de la couche métallique. On vérifie bien que plus le métal est conducteur, plus le niveau de transmission est important, plus le niveau de réflexion est faible. Le facteur de qualité augmentant inversement proportionnellement aux pertes, les pics sont moins larges quand la conductivité électrique s'améliore. Par exemple, à 21 GHz, la bande passante à -3dB est de 1.45 GHz pour une conductivité électrique de $3.5 \text{ S}/\mu\text{m}$, et pour une conductivité électrique de $62 \text{ S}/\mu\text{m}$, la bande passante est réduite à 0.60 GHz.

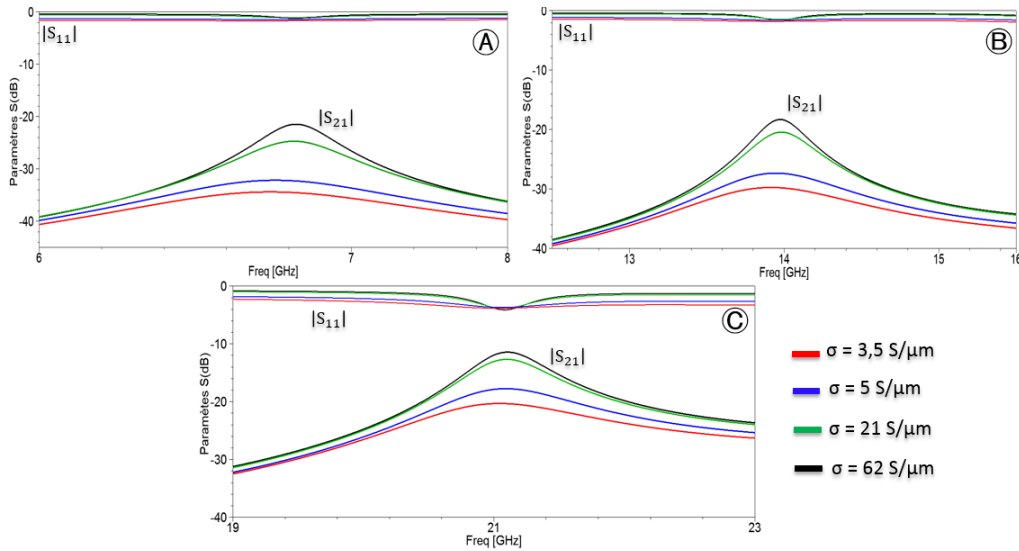


Figure II-8 : Simulation du niveau de la transmission et de la réflexion du résonateur (R3) pour différentes valeurs de conductivité électrique, au niveau de la première fréquence de résonance (A) la seconde résonance (B) et la troisième résonance (C)

Le calcul du facteur de qualité à charge (Q_L) et à vide (Q_0) ainsi que leur incertitude sont donnés par les équations suivantes :

$$Q_L = \frac{f_0}{\Delta f_{-3\text{dB}}} \quad \text{Equation II-11}$$

$$\Delta Q_L = \frac{1}{\Delta f_{-3\text{dB}}} \Delta f_0 + \frac{2f_0}{(\Delta f_{-3\text{dB}})^2} \Delta \Delta f_{-3\text{dB}} \quad \text{Equation II-12}$$

$$Q_0 = \frac{Q_L}{1 - |S_{21}|_{\text{Max}}} \quad \text{pour } |S_{21}| < 20 \text{ dB} \quad \text{Equation II-13}$$

$$Q_0 = Q_L (1 + \beta) ; \beta = \frac{1 - |S_{11}|_{\text{Max}}}{1 + |S_{11}|_{\text{Max}}} ; 0 < \beta < 1 \text{ pour } |S_{21}| > 20 \text{ dB} \quad \text{Equation II-14}$$

f_0 , Δf , $|S_{21}|$ et $|S_{11}|$ représentent respectivement la fréquence centrale de résonance, la bande passante à -3dB, le module des coefficients de transmission et de réflexion du résonateur.

En se basant sur l'Equation II-7 et en couplant faiblement le résonateur en anneau, on maximise le facteur de qualité extérieur ($Q_{\text{excitation}}$) lié au couplage afin d'avoir $Q_0 \approx Q_L$. Pour remplir cette condition, nous prendrons pour référence un niveau de transmission $|S_{21}|$ du résonateur inférieur à -20dB (Equation II-13). L'incertitude de mesure est alors donnée par l'Equation II-15 :

$$\Delta Q_0 = \frac{1}{1 - |S_{21}|_{\text{Max}}} \Delta Q_L + \frac{Q_L}{1 - |S_{21}|_{\text{Max}}} \Delta |S_{21}|_{\text{Max}} \quad \text{Equation II-15}$$

Etape 2 : Après l'étape de la simulation, nous allons tracer un graphe représentant le facteur de qualité à vide calculé du résonateur en anneau en fonction de la conductivité électrique du métal pour les trois fréquences de résonances (Figure II-9). On a réalisé trois différents lots d'impression. Le premier et le deuxième lot contiennent respectivement des résonateurs (R1 et R3) imprimés avec la technologie IJP résonant à 5.5, 11 et 16.5 GHz et à 7, 14 et 21 GHz. Le troisième lot contient des résonateurs (R2) imprimés par la technologie AJP résonant à 5.5, 11 et 16.5 GHz. Nous pouvons constater à partir des tracés présentés dans la Figure II-9, que le facteur de qualité à vide sont quasi constants pour des conductivités supérieures à 40 S/μm. Ce sera donc la valeur maximale de conductivité que nous pourrions extraire avec une précision convenable avec cette méthode, sur ce type de substrat. Au-delà, les pertes des conducteurs sont masquées par les pertes d'origine diélectriques. A 10 GHz, les pertes diélectriques du substrat « Kapton » varient entre $1.11 \pm 0.03 \cdot 10^{-2}$ et $1.20 \pm 0.15 \cdot 10^{-2}$. Cette dispersion des paramètres diélectriques est due au fait qu'on a utilisé deux références différentes de substrat Kapton.

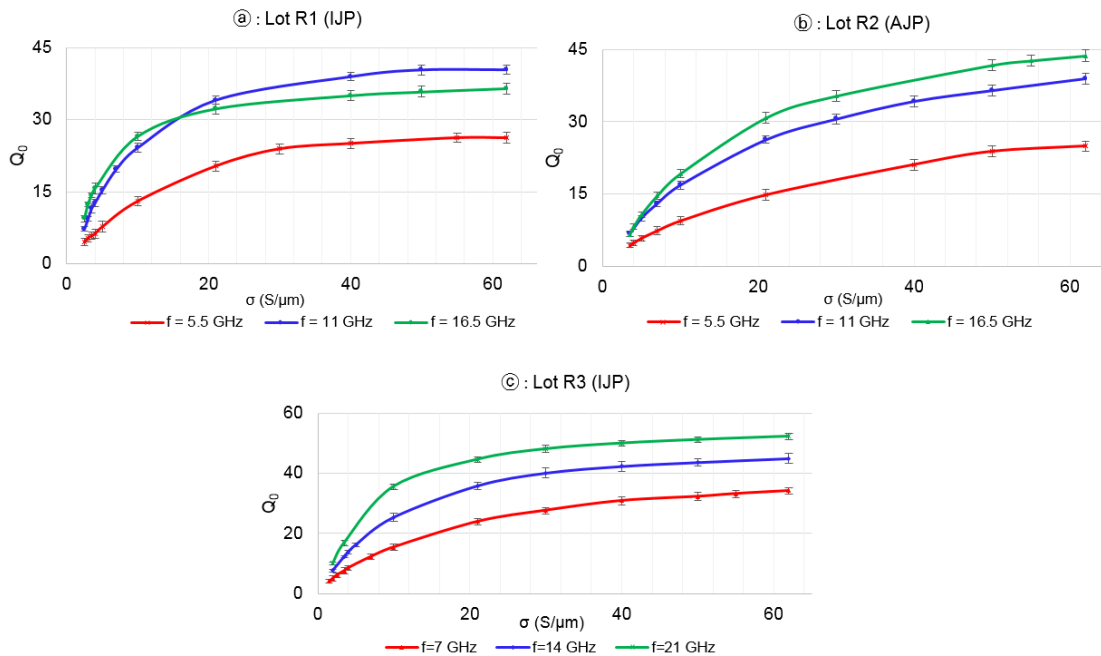


Figure II-9 : Tracés du facteur de qualité à vide de l'anneau résonant en fonction de la conductivité électrique pour les trois lots, lot R1 (IJP) A, lot R2 (AJP) B et lot R3 (IJP) C

- **Etape 3** : La dernière étape consiste à imprimer l'anneau résonant avec les technologies d'écriture directe (DW) sur le substrat diélectrique (Kapton). Après l'impression, la quantification des défauts de fabrication à l'aide d'un microscope optique est primordiale afin de définir les tolérances de fabrication liées à ces technologies d'impressions ainsi que pour faire la rétro-simulation du résonateur en anneau en tenant en compte des défauts d'impression, ce qui va permettre de définir les barres d'erreurs autour de chaque pic de résonance. Après les mesures hyperfréquences de l'anneau résonant, nous allons mesurer les facteurs de qualité à vide au niveau de chaque pic de résonance afin de remonter à la valeur de la conductivité électrique estimée du dépôt métallique. Les valeurs de conductivité à hautes fréquences pourront être comparées aux valeurs continues, en utilisant l'Equation II-16.

$$\sigma = \frac{1}{R_S e_{\text{métal}}} \quad \text{Equation II-16}$$

Avec $e_{\text{métal}}$ et R_S représentent respectivement l'épaisseur de métallisation et la résistance de contact.

Les pertes métalliques sont représentées par les équations suivantes.

- **Pertes métalliques α_c** : Aux hautes fréquences, la profondeur de peau est définie comme étant l'épaisseur à partir de laquelle l'amplitude des champs d'une onde plane en incidence normale sur le conducteur électrique diminuerait en amplitude d'un rapport e. Elle est donnée par l'Equation II-17 suivante :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \sigma \mu_0 f}} \quad \text{Equation II-17}$$

δ s'exprime en mètre, σ est la conductivité électrique du métal (S/m), μ_0 est la perméabilité du vide ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m), et f est la fréquence de l'onde (Hz). La profondeur de peau dépend donc du conducteur et de la fréquence. Plus l'épaisseur de métallisation est faible par rapport à la profondeur de peau, plus le composant microonde sera soumis à des pertes métalliques [6]. La littérature montre que l'épaisseur de métallisation doit être supérieure 2 à 3 fois supérieure à la profondeur de peau δ afin que le conducteur ne soit pas transparent pour l'onde, et pour réduire les pertes métalliques [23].

Nous avons tracé l'évolution de la profondeur de peau en fonction de la fréquence pour les différentes valeurs de conductivités électriques extraites des composants imprimés et nous l'avons comparé à une épaisseur de métal imprimée de 2 μm typiquement (Figure II-10).

Dans le cas où la conductivité électrique est de 12 S/ μm , l'épaisseur de dépôt doit être supérieure à 3.9 μm à 5.5 GHz et supérieure à 2 μm à 21 GHz. Quand la conductivité diminue à 3 S/ μm , l'épaisseur de métallisation doit être supérieure à 7.83 μm à 5.5 GHz et supérieure à 4.01 μm à 21 GHz. En se basant sur les résultats présentés dans la Figure II-10, nous pouvons constater qu'avec les technologies d'impression directe (AJP et IJP), les épaisseurs de métallisations moyennes varient entre 0.71 μm et 2.9 μm .

Dans ce mémoire de thèse, nous présentons des résultats de caractérisation de conductivités électriques aux hautes fréquences qui peuvent poser question. A ces

niveaux de fréquence, il est commun d'intégrer l'effet de rugosité de surface sur les pertes métalliques dans une conductivité équivalente. Cette conductivité équivalente n'est donc pas réellement intrinsèque au matériau conducteur. Mais elle permet au concepteur d'intégrer correctement l'impact des pertes métalliques dans ses analyses et synthèses de dispositifs.

Nous avons été confrontés à un autre problème, pour des impressions de couches métalliques fines (quelques micromètres), dans les phases d'optimisation des post-traitements visant à augmenter la conductivité. A l'issue de la phase de dépôt, la conductivité du matériau est faible. L'épaisseur de peau est alors importante, comparable à l'épaisseur de métallisation. Le conducteur est alors traversé par le champ électromagnétique, le mode de fonctionnement n'est plus celui d'une ligne de transmission classique. Les méthodes d'extraction de conductivité ne renvoient plus une mesure de conductivité, mais un paramètre qui est lié à la conductivité réelle du dépôt, à l'état de surface, à l'épaisseur du matériau, à la nature du mode propagé. Ce paramètre ne peut être utilisé en l'état par un concepteur de circuits.

Dans ce travail de thèse, notre objectif n'était pas de fournir un modèle pour des couches à conductivité faible, mais au contraire de traiter les matériaux pour augmenter leur conductivité électrique. Nous avons appelé « conductivité » le paramètre extrait des caractérisations, quelle que soit l'épaisseur de couche. Nous avons cependant indiqué systématiquement les épaisseurs de peau, il ne faut considérer les valeurs de conductivité que pour des épaisseurs de conducteurs dépassant 2 à 3 épaisseurs de peau. Cette extraction d'un paramètre équivalent traduisant les pertes métalliques nous a permis, pour des couches ne respectant pas ce critère, d'avoir des indications sur le chemin restant à parcourir pour obtenir par traitement approprié des couches utilisables.

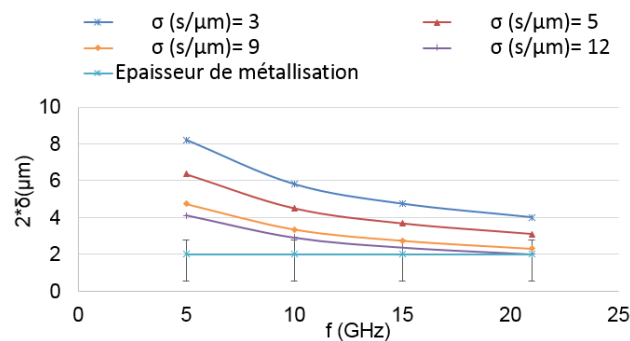


Figure II-10 : Comparaison entre la profondeur de peau et les épaisseurs typiques imprimées en argent.

II.4. Impression d'encre à nanoparticules métalliques par les technologies d'écriture directe (AJP et IJP)

II.4.1. Impression AJP

Nous avons utilisé la technologie d'impression AJP pour l'impression de différents dispositifs présentés dans ce travail de thèse. L'équipement sur lequel nous nous sommes appuyés est l'Aérosol Jet® 200 SERIES SYSTEMS utilisé au CTTC (Centre de Transfert de Technologies Céramiques) et présenté dans la Figure II-11.



Figure II-11 : Aérosol Jet® 200 SERIES SYSTEMS [24].

Cet équipement est fabriqué par Optomec et est constitué d'une automatisation ultrasonique. La viscosité des encres utilisées doit être inférieure à 10 cP. Parmi ses caractéristiques, il peut être relevé :

- Disponibilité d'une seule tête d'impression.
- Plateau d'impression aspirant et chauffant (60 °C maximum), qui se déplace selon les axes X et Y (200 mm x 200 mm).
- Hauteur d'impression fixe (jusqu'à 5 mm).
- Caméra de vision lors de l'impression et une caméra de positionnement.

Pour les différentes impressions réalisées avec l'AJP, nous avons choisi d'utiliser la buse de 100 μm de diamètre car elle présente un bon compromis entre la vitesse d'impression (temps) et la résolution d'impression (la largeur des lignes). La résolution fine de l'AJP (14 μm) permet de réaliser des composants en bandes de fréquence millimétriques, ce qui représente la particularité de cette technologie vis-à-vis des autres technologies d'écriture directe (IJP et nScript).

Les structures élémentaires à base des nanoparticules d'argent que nous avons réalisées avec l'AJP ont pour objectif de caractériser la conductivité électrique effective des dépôts métalliques. Les motifs retenus sont les suivants :

- Anneaux résonnants pour la caractérisation en hyperfréquence de la conductivité électrique effective du métal, dans la bande de fréquence [4 – 21 GHz]. L'extraction de la conductivité estimée est réalisée au niveau de chaque fréquence de résonance de l'anneau.
- Carrés de 5 x 5 mm pour la caractérisation de la conductivité électrique effective en continu (DC).

II.4.2. Impression IJP

II.4.2.1. Equipement pour l'impression IJP

L'imprimante Dimatix DMP 2800 de chez FUJIFILM utilisée pour nos impressions est présentée dans le Figure II-12. C'est une imprimante DOD (Drop On Demand) à excitation piézoélectrique [25]. Cette machine est constituée de trois grands systèmes :

- Système d'impression
- Système mécanique pour le déplacement de la tête d'impression
- Système de pilotage informatique

On va décrire chaque système brièvement dans la partie suivante.

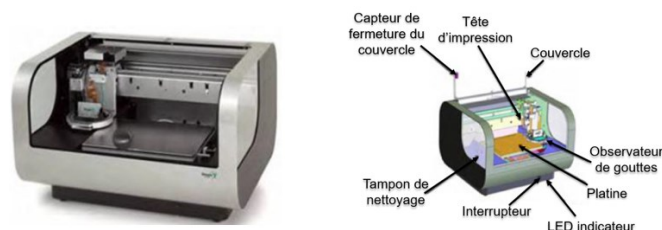


Figure II-12 : Imprimante Dimatix DMP 2800 Fujifilm [26].

II.4.2.1.1. Système d'impression

Le système d'impression regroupe les buses d'éjection d'encre, ainsi que les éléments permettant une adaptation des conditions opératoires (application de l'impulsion sur les buses piézoélectriques, régulation de la pression d'éjection, etc.). L'imprimante Dimatix utilise une tête d'impression constituée de 16 buses d'éjection piézoélectriques fixées sur une cartouche (Figure II-13 (A)). Les buses sont espacées de 254 μm , le volume des gouttes éjectées est de 10 pL.

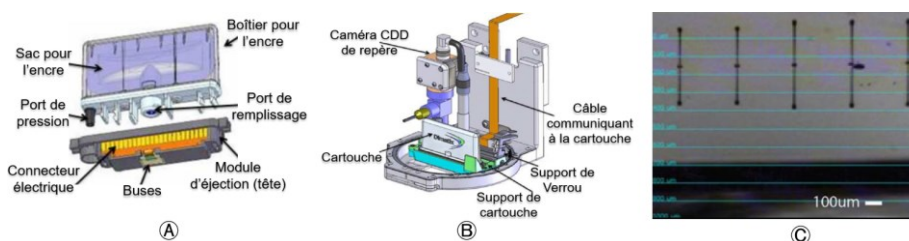


Figure II-13 : Cartouche de l'impression IJP (A) Chariot d'impression (B) Visualisation des gouttes éjectées par les buses d'impression (C)

La tête d'impression est située sur un chariot (Figure II-13 (B)), et l'ensemble est piloté par logiciel pour réaliser les différentes actions comme l'éjection de l'encre, le nettoyage de buses et le contrôle des autres paramètres du système.

L'imprimante est composée d'un dispositif de visualisation des gouttes appelé « drop watcher » qui fait appel à une caméra stroboscopique (Figure II-13 (B)). L'objectif est de contrôler en temps réel l'éjection correcte des gouttes car elles sont éjectées à des fréquences de plusieurs KHz. En utilisant ce logiciel de contrôle, nous pouvons régler la température de l'encre (en partant de la température ambiante jusqu'à 70 °C), et activer le nombre de buses souhaitées pour l'éjection, ainsi que régler la tension d'éjection pour chaque buse indépendamment.

Le « drop watcher » permet d'évaluer la vitesse d'éjection ainsi que le volume des gouttes éjectées (Figure II-13 (C)). Pour une bonne éjection d'encre, il faut une bonne compatibilité de l'encre utilisée au système d'impression, ainsi qu'une bonne configuration des paramètres de pulsation électrique appliquée aux buses.

II.4.2.1.2. Système mécanique pour le déplacement de la tête d'impression

L'imprimante dispose de trois moteurs de micro-positionnement suivant les axes X, Y et Z pour le déplacement du système d'impression. La performance de ces trois moteurs définit la précision, la résolution (la largeur des lignes), la répétabilité et la vitesse d'impression. La tête

d'impression se déplace suivant les axes X et Z et le plateau de l'imprimante, muni d'une aspiration, se déplace donc suivant l'axe Y. Le dépôt métallique sur le substrat se fait à l'endroit choisi par l'utilisateur grâce à la caméra de positionnement. Concernant le déplacement vertical de la tête d'impression, un réglage de la distance entre la tête d'impression et le substrat est effectué, et la visualisation de l'impression est permise à l'aide de la caméra intégrée dans le système d'impression.

II.4.2.1.3. Système de pilotage informatique

Lors de l'impression des dispositifs, un pilotage informatique est mis en place afin de permettre la synchronisation entre l'éjection de l'encre et le positionnement des buses d'éjection. En plus, ce système permet de contrôler certains paramètres d'impression comme la pression au niveau de la tête d'impression et la pression au sein du réservoir de l'encre durant l'impression.

II.5. Optimisation des performances électriques des composants imprimés par les technologies additives IJP et AJP sur des substrats polymères souples et rigides

En électronique imprimée, lors de la fabrication des dispositifs, l'étape de recuit est d'une importance cruciale parce qu'elle est déterminante pour contrôler les performances électriques des composants microondes. Étant donné la faible tolérance thermique des substrats polymères, le recuit conventionnel thermique conduit à des limitations au niveau de la température et du temps de traitement. C'est pourquoi les méthodes de recuit alternatives au recuit thermique conventionnel représentent un vrai intérêt dans le domaine de l'électronique et elles permettent d'obtenir de meilleures performances électriques, tout en réduisant la durée du traitement.

II.5.1. Frittage des particules métalliques

A l'issue de l'étape d'impression, les encres métalliques nécessitent un post-traitement, permettant d'une part, de dégrader et d'évaporer les composés organiques (encapsulants et solvants) d'autre part, d'obtenir la meilleure conductivité électrique possible.

Selon la nature du procédé de recuit, le profil thermique (durée, température maximale) et la taille des particules présentes dans l'encre, un accroissement de la taille des grains et une coalescence des particules se produit. Ce phénomène est appelé « frittage », il correspond à la structuration et à la consolidation d'un matériau, au travers des mécanismes de transports de matière et diffusion atomique à différentes échelles.

Quelle que soit la méthode de recuit utilisée, une augmentation de la température provoque une agitation thermique ce qui va faciliter le déplacement des atomes ainsi qu'un réarrangement cristallin vers une configuration plus stable. Les atomes de surface, plus libre, diffusent le long de chemin privilégiés [27].

Généralement le frittage des particules métalliques se déroule en trois phases distinctes [27] [28] :

- **La phase initiale** : elle correspond à une température du procédé de $\frac{1}{4}$ de la température de fusion du métal, et elle consiste principalement à une mise en contact des particules et la formation de joints de grains ou collets (Figure II-14). C'est ce qu'on

appelle la coalescence. L'énergie de surface tend à être réduite par une diminution de surface libre.

- **La phase intermédiaire** : pour cette phase, la température de frittage est comprise entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de la température de fusion. Pendant cette étape, on observe une densification de la structure par l'élimination de la porosité ouverte entre les particules. La diffusion de matière se fait au niveau du collet (joint de grain) et la taille des particules augmente.
- **La phase finale** : lors de cette étape qui représente la fin de processus de frittage, la densification est maximale et les pores restants sont isolés, et disparaissent progressivement.

Lors de l'étape de frittage, deux types différents de mécanismes de transport de matière sont mis en jeu et ils s'opèrent généralement en parallèle [29].

- **Les mécanismes non-densifiants** : Lors de la phase initiale, ces mécanismes sont activés, ils se produisent en basse température. La détermination de l'angle du collet et sa dimension permettent de suivre l'avancement de ces mécanismes. La distance entre les centres de chaque nanoparticule reste constante.
- **Les mécanismes densifiants** : Ils s'opèrent à plus haute température, pendant les phases intermédiaire et finale, et s'accompagnent d'une croissance de la taille des grains.

La Figure II-14 représente les différents mécanismes liés à la phase initiale, ainsi que les six trajectoires de diffusion atomiques privilégiées, permettant la formation de joint de grain entre les nanoparticules [27] [30] [31].

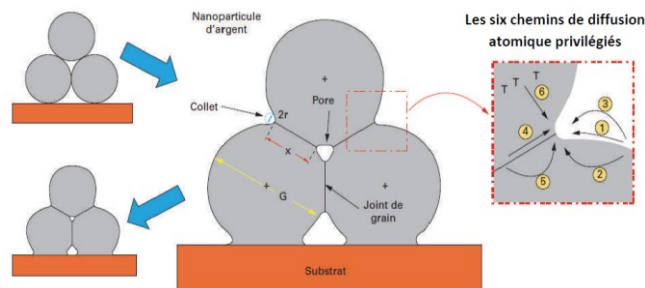


Figure II-14 : Evolution du contact et la formation du collet entre les particules métalliques lors de la coalescence [32]

Les chemins de diffusion ont été établis pour les particules à l'échelle micrométrique, mais aujourd'hui, il est reconnu que ces mécanismes de diffusion peuvent être extrapolés à l'échelle nanométrique [32]. Au domaine nano, la cinétique de coalescence est activée à plus basse température, ce qui est expliqué par la grande proportion d'atomes de surface et la présence d'un fort gradient de potentiel chimique à l'interface. Ainsi, les mécanismes de diffusion de surface sont prépondérants durant le recuit des nanoparticules [33].

Les phénomènes de coalescence et de grossissement de particules est décrit dans la littérature pour différentes méthodes de recuit [34] [35] [36] [37] [38].

Le Tableau II-1 permet de nommer les six différents chemins de diffusion décrits dans la littérature, ainsi que de préciser pour chaque chemin le type de mécanisme et la provenance de la matière. Ces chemins de diffusion permettent une consolidation du dépôt métallique.

Tableau II-1 : Différentes trajectoires de diffusion responsable de la formation de joint de grain de coalescence entre les particules

Mécanisme	Chemin de diffusion	Origine de la matière	Type de mécanisme
1	Diffusion en surface	Surface	Non-densifiant
2	Diffusion de volume dans le réseau cristallin	Surface	Non-densifiant
3	Evaporation-condensation	Surface	Non-densifiant
4	Diffusion en volume	Joint de grain	Densifiant
5	Diffusion au joint de grain	Joint de grain	Densifiant
6	Ecoulement visqueux	Défauts dans le réseau cristallin	Densifiant

II.5.2. Présentation des différentes techniques de recuit complémentaires au recuit thermique

II.5.2.1. Recuit IPL

Le recuit IPL est incontestablement la technique de recuit alternative aux approches classiques (plaque chauffante, étuve) la plus étudiée. Elle est basée sur l'émission pulsée de lumière sur des grandes surfaces et sa durée caractéristique est de quelques millisecondes, ce qui permet une grande maîtrise de la dissipation de la chaleur vers le substrat polymère. Cette technique est bien adaptée au recuit des nanoparticules, avec un spectre d'émission qui s'étale de 190 nm jusqu'à 1100 nm (incluant l'UV jusqu'à IR et majoritairement dans le visible), ce qui correspond parfaitement au pic d'absorption du plasmon des particules métalliques (entre 400 et 500 nm).

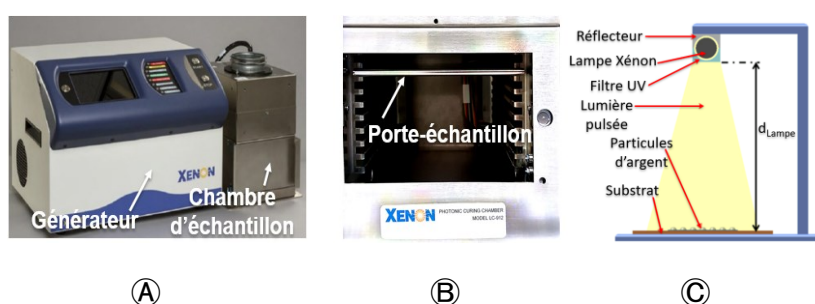


Figure II-15 : Système de lumière intense pulsée (IPL) X-1100 utilisé dans nos travaux (A) La chambre d'échantillon (B) Schéma schématisé du système IPL (C)

Cette nouvelle technique a été développée par NovaCentrix en 2006. Notre système utilisé pour le recuit IPL est présenté dans la Figure II-15 (A). Le système de frittage IPL (Figure II-15 (C)) se compose des éléments suivants : une lampe flash au xénon, un réflecteur, un filtre ultraviolet (UV), une alimentation électrique, deux condensateurs et un contrôleur d'impulsions de déclenchement.

La lumière UV dégrade les substrats polymères d'où l'utilité du filtre UV qui est utilisé pour éliminer les longueurs d'onde inférieures à 380 nm. La Figure II-16 (A) représente la forme réelle des impulsions envoyées par la lampe au xénon. Pour cet exemple, la lumière pulsée

intense est produite par un arc plasma entre les électrodes après que le gaz ait été ionisé par une tension de 3 000 V. La lampe envoie 3 impulsions ($T_{ON} = T_{OFF} = 875 \mu s$) d'amplitudes décroissantes. Nous pouvons vérifier que l'énergie des impulsions et la tension aux bornes du condensateur suivent la même tendance décroissante, ce qui s'explique par la décharge des condensateurs.

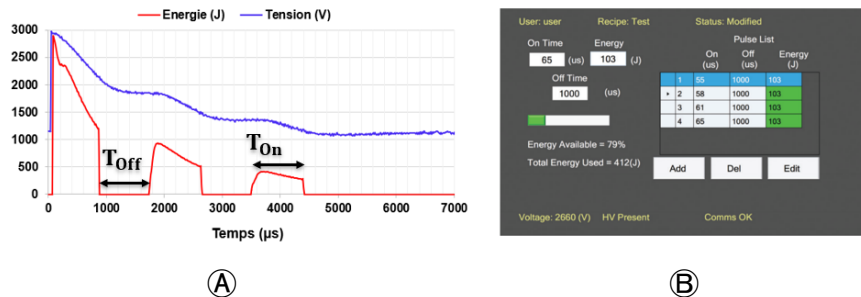


Figure II-16 : Profil typique des impulsions lumineuses envoyées par la lampe (A), Ecran de réglage du profil d'impulsions montrant une séquence d'impulsions (B)

Les paramètres définis par l'utilisateur (Figure II-16 (B)) sont les suivants :

- Tension d'alimentation des condensateurs : elle varie entre 1000 et 3000 V.
- Durée des impulsions (T_{On}) et la durée entre les impulsions (T_{Off}) : ces durées varient entre 50 et 7000 μs (Figure II-16 (A)).
- Nombre d'impulsions.
- Distance entre la lampe et l'échantillon définie par « d_{Lampe} », la chambre d'échantillon est équipée d'un porte échantillon d'attitude réglable (Figure II-15 (B)) entre de 1 et 10cm loin de la lampe.

II.5.2.2. Recuit laser

En fin d'année 2011, le centre de recherche XLIM s'est équipé d'une machine laser fournie par l'entreprise Cerinnov grâce à l'appui de la région Limousin et de la communauté Européenne. La machine laser illustrée sur la Figure II-17 (A) est composée d' :

- Un laser qui envoie des pulsations à la longueur d'onde fixe $\lambda = 1064 \text{ nm}$, de fréquences qui varient de 20 à 100 KHz, et qui se déplace suivant l'axe z. Le faisceau envoyé par le laser est de diamètre $\varnothing = 50 \mu m$ dans le cas de faisceau focalisé et dans le cas défocalisé il est de l'ordre de $\varnothing = 100 \mu m$. La vitesse de déplacement du laser varie entre 1 mm/s et 100 mm/s. Le courant de pompe qui alimente le laser varie entre 0 et 50 A, et en modifiant cet ampérage la puissance va être automatiquement modifiée entre 0 et 20 W.
- Un poste de contrôle (PC) qui pilote le laser.
- Un support aspirant pour maintenir la pièce à graver contre le support.
- Un système d'aspiration dans cas de projection de matière lors du passage du laser (Figure II-17 (B)).
- Une plateforme de travail (porte échantillons) qui se déplace dans le plan XY.

- Une première caméra pour gérer le positionnement (Figure II-17 ©) et l'observation pendant le lasage, la deuxième pour des observations post lasage, et la troisième à réglage manuel qui est utilisée pour le positionnement de pointes de mesure coplanaires afin de mesurer les paramètres S des composants microondes.

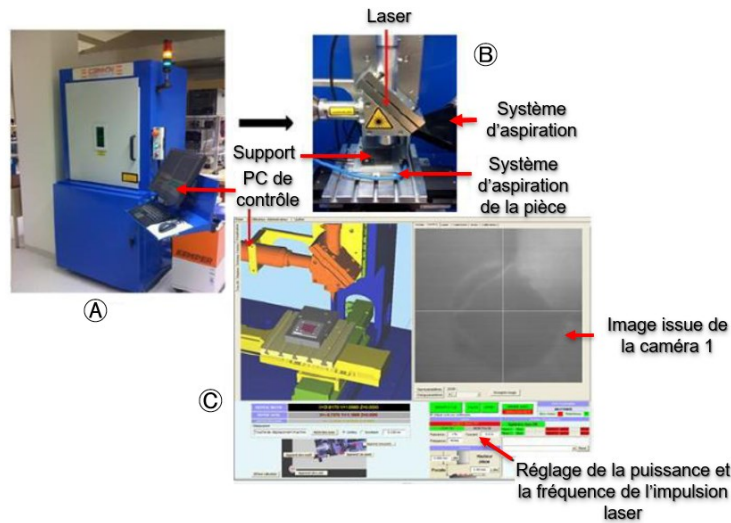


Figure II-17 : Machine laser Cerinnov (A) vue extérieure, (B) vue intérieure, (C) Interface du logiciel du contrôle de la machine.

Nous avons fixé un fonctionnement en mode pulsé où chaque pulsation dure 40 ns à la fréquence comprise entre 20 et 100 KHz. Les paramètres que l'on pourra régler pour un recuit laser à travers l'interface du logiciel sont les suivants :

- Vitesse de passage du laser.
- Nombre de passes laser.
- Courant appliqué à la source laser (défini la puissance laser).
- Distance entre le laser et l'échantillon (laser focalisé ou défocalisé).

II.5.2.3. Recuit infrarouge

Le CTTC dispose d'un four infrarouge (NIR) comme montré sur la Figure II-18 et qui a été utilisé dans nos travaux afin d'améliorer la conductivité électrique du dépôt métallique. La puissance maximale de la lampe IR est de 5.4 KW, son spectre s'étale de 0.8 à 1.5 μm et sa vitesse de balayage est réglable et varie entre 10 et 100 mm/s.



Figure II-18 : L'équipement de recuit infrarouge [39].

Le recuit dans le proche infrarouge (NIR) est plus sélectif que le recuit dans l'infrarouge moyen (3 à 50 μm). En effet, la majorité des substrats polymères n'absorbent que très peu dans le NIR et la durée de ce recuit est de l'ordre de la seconde, ce qui permet de recuire

l'encre métallique en évitant la surchauffe de substrat polymère. Le recuit NIR reste la technique de recuit la plus prometteuse et la moins coûteuse à déployer à grande échelle.

II.6. Conclusion du Chapitre II

L'étude bibliographique présentée dans le Chapitre I nous a aidé à choisir les technologies d'écriture directe (AJP, IJP) qui répondent parfaitement à la précision ainsi qu'à la résolution d'impression demandées pour la réalisation des composants hyperfréquences (anneaux résonnants) fonctionnant dans une bande de fréquence [4 – 21 GHz]. Pour la technologie d'impression nScripT, elle sera utilisée pour l'impression d'objets métalliques épais (allant de 6 à 137 μm). Cette technologie d'écriture directe permettant, par rapport à l'AJP et l'IJP, d'obtenir des dépôts épais avec une bonne résolution. Les impressions réalisées par la technologie nScripT seront présentées dans le Chapitre IV.

Dans la littérature, la caractérisation de la conductivité électrique du dépôt métallique est généralement extraite en continu (DC), en imprimant des formes basiques (carrés ou des rectangles métalliques). Nous réaliserons des extractions de la conductivité électrique en continu afin de se positionner par rapport à l'état de l'art. Pourtant, ce qui représente la particularité de nos travaux de recherches, c'est l'utilisation des composants microondes (résonateurs carrés en anneaux), pour l'extraction de la conductivité électrique à chaque fréquence de résonance des anneaux mentionnés.

La méthode de caractérisation du dépôt métallique à l'aide de l'anneau résonnant permet de remonter à la valeur de la conductivité électrique effective estimée du dépôt métallique à partir du facteur de qualité à vide à chaque fréquence de résonance. Nous avons montré que quand on caractérise la conductivité électrique en fonction de la fréquence d'utilisation, il faut impérativement tenir compte des pertes métalliques. La profondeur de peau est un paramètre clé pour les extractions hyperfréquences. Il faut que l'épaisseur de métallisation soit au moins deux fois plus importante que la profondeur de peau à une fréquence donnée pour diminuer les pertes métalliques qui peuvent impacter la conductivité électrique finale extraite de nos dispositifs.

Les paramètres de recuit des différentes techniques (IPL, laser, IR) présentés dans le Chapitre II sont nombreux : puissance de la lampe IPL et IR, le nombre et la durée des impulsions, la puissance laser, nombre de passes, etc. Le choix de ces paramètres devra être soigneusement sélectionné pour qu'il n'y ait pas de détériorations au niveau du dépôt métallique ou au niveau du substrat polymère après le recuit tout en optimisant la conductivité du dépôt. Dans le Chapitre III, on présentera les jeux de paramètres sélectionnés pour les recuits IPL et laser accompagnés par les images microscopiques des résonateurs en anneaux après chaque traitement. Les paramètres de recuit IR seront eux présentés dans le Chapitre IV.

Chapitre III. Techniques de recuit alternatives et complémentaires au recuit thermique

III.1. Introduction

Les substrats polymères sont devenus de plus en plus présents dans le domaine de l'électronique imprimée en raison de leur faible coût, leur flexibilité et leurs bonnes performances électriques (permittivité et tangente de pertes). Généralement, le point faible des substrats polymères est leur mauvaise tenue en température, donc les traitements classiques appliqués aux impressions d'encre métalliques à leur surface qui durent des heures à l'étuve à des températures élevées ne sont pas adéquats avec les substrats sensibles qui possèdent une faible température de transition vitreuse (T_g (PET)=78 °C par exemple). Ce chapitre est dédié aux techniques de recuit (d'encre imprimées) adaptées à ce type de support et est séparé en deux grandes parties.

La première est dédiée à la caractérisation hyperfréquence des substrats polymères utilisés dans nos travaux (Kapton) à l'aide de la méthode de caractérisation par cavité résonante. Nous présentons également les méthodes de recuit thermique développées avec le CTTC afin d'améliorer la conductivité électrique effective du métal déposé par des technologies d'écriture directe (AJP, IJP). Nous avons caractérisé chaque dépôt métallique effectué par écriture directe en déterminant la dispersion de fabrication, les épaisseurs des dépôts ainsi que la résolution d'impression (largeur des traits imprimés).

La caractérisation des encres métalliques est le travail central de cette thèse. La conductivité effective a été extraite sur la base de la caractérisation de deux composants : l'un basique (carrés métalliques) pour la caractérisation en courant continu, puis des anneaux résonants pour la caractérisation hyperfréquence. La caractérisation DC de la conductivité va nous permettre de se positionner par rapport à l'état de l'art, étant donné que la majorité des travaux dans la littérature ne présentent que les conductivités caractérisées en continu (DC).

La seconde partie concerne les méthodes de recuit des encres métalliques pour l'optimisation de la conductivité électrique des dépôts et donc l'amélioration des performances des composants, tout en évitant un endommagement du dépôt métallique ou du substrat polymère. Les recuits par laser, par lumière intense pulsée (IPL) et par infrarouge (IR) sont utilisés pour ces travaux de thèse. Ces méthodes de recuit sont les plus utilisées dans le domaine de l'électronique imprimée grâce à leur maturité leur permettant de s'adapter à une très large gamme d'encres et à des substrats polymères rigides ou souples. Dans le cadre de nos travaux, les recuits laser et IPL ont été utilisés comme étant des recuits complémentaires au recuit conventionnel (four ou plaque chauffante) afin d'améliorer la conductivité électrique du dépôt métallique. L'intérêt d'utiliser des substrats polymères qui possèdent une bonne résistance thermique (jusqu'à 200 °C pour le Kapton) est en effet de pouvoir réaliser des recuits conventionnels afin de comparer les performances des composants électriques après des traitements conventionnels et alternatifs (laser, IPL). Pour terminer cette étude, nous définirons un graphe récapitulatif qui présentera la conductivité électrique finale du dépôt métallique atteignable après un recuit conventionnel (four) et/ou les recuits alternatifs en fonction du temps de recuit.

III.2. Caractérisation et optimisation des performances des composants imprimés avec la technologie additive « AJP » sur le substrat polymère « Kapton »

Afin de caractériser aux hyperfréquences et en courant continu la conductivité électrique des dépôts métalliques réalisés par la technologie d'écriture directe (AJP) sur le substrat flexible (Kapton), nous nous sommes intéressés à deux types de composants. La caractérisation hyperfréquence consiste à caractériser la conductivité électrique à plusieurs points de fréquences grâce à un anneau résonnant. La conductivité effective dépendra de plusieurs paramètres comme l'épaisseur de métallisation, la fréquence de résonance, la profondeur de peau, l'interface avec le diélectrique (Kapton), etc. est présenté en détails dans la partie II.3.3. La caractérisation DC consiste à utiliser des composants basiques comme des carrés, rectangles, etc.

III.2.1. Traitement thermique

Après l'étape d'impression et en utilisant une encre métallique à base des nanoparticules d'argent, les composants doivent être séchés et frittés pour dégrader et évaporer les composés organiques (encapsulants et solvants) présents dans l'encre. Cette étape de traitement permet aussi d'atteindre une meilleure conductivité électrique du métal grâce à la formation de joints de grains entre les particules d'argent. On a choisi d'utiliser le substrat Kapton car il possède une bonne résistance à la température ($T_g = 300\text{ °C}$). On peut donc l'utiliser pour des traitements thermiques à hautes températures sur de longues durées sans qu'il soit dégradé par l'effet de la chaleur.

Une analyse thermogravimétrique (ATG) d'encre a été réalisée au CTTC afin de mesurer la variation de masse de l'encre argent en fonction de la température. Cette analyse permet de déterminer la température d'évaporation de l'eau et des organiques présents dans l'encre. La température d'évaporation de tous les organiques a ainsi été mesurée est de l'ordre de 200 °C .

Après plusieurs séries de tests de traitements thermiques au CTTC, on a sélectionné trois traitements conventionnels, permettant d'atteindre les conductivités électriques élevées. Ces trois protocoles de traitement thermique sont les suivants :

- **Traitement 1** : frittage jusqu'à 160 °C par palier, de durée 5h30.
- **Traitement 2** : frittage jusqu'à 180 °C avec une rampe de 10 °C par heure, de durée de 16h.
- **Traitement 3** : traitement développé par le CTTC et inspiré de la technique employée dans [40]. C'est un frittage jusqu'à 200 °C par palier, la durée totale de ce traitement étant de 17h.

III.2.1.1. Epaisseur de dépôt métallique

Nous avons commencé par l'impression des composants servant à la mesure de la conductivité en courant continu sous forme de carrés de dimensions $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ (Figure III-3 @) en une et deux couches sur le substrat Kapton. Ces objets permettent de caractériser la conductivité électrique en DC en identifiant l'impact de l'épaisseur de métallisation sur la conductivité électrique effective. Les carrés métalliques ont été imprimés avec un trait de $100\text{ }\mu\text{m}$ afin de diminuer le plus possible le temps d'impression. Durant les impressions AJP, les

pressions des gaz permettant de focaliser le flux aérosol peuvent changer, ce qui peut engendrer une variation dans la quantité de la matière déposée et donc des défauts d'impression. Un autre problème pouvant survenir est que la buse d'éjection s'obstrue de particules, ce qui provoque un changement de forme du flux d'aérosol et donc un changement des conditions de dépôt des encres, d'où un problème de variation d'épaisseur de métallisation d'une impression à une autre.

Après l'impression des carrés, les dépôts métalliques ont été recuits thermiquement en appliquant les trois traitements décrits dans la partie III.2.1. Après chaque traitement conventionnel, nous avons caractérisé la qualité des dépôts AJP, en déterminant une moyenne de l'épaisseur de métallisation, et la rugosité de dépôt. La Figure III-1 présente le relevé de profil et de la rugosité d'une et deux couches d'impression AJP, réalisé à l'aide d'un profilomètre DEKTAK disponible au laboratoire XLIM.

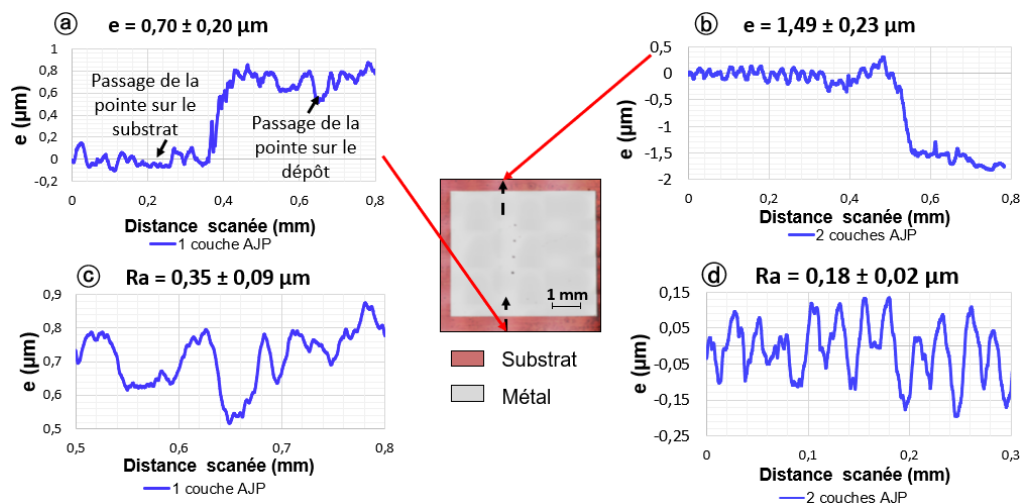


Figure III-1 : Mesure du profil d'un carré imprimé (AJP) en une couche (a) et deux couches (b) et mesure de la rugosité du dépôt en une couche (c) et en deux couches (d).

Dans la Figure III-1, les mesures de l'épaisseur de métallisation et de la rugosité ont été effectuées après l'étape de traitement thermique, parce que la pointe de mesure du profilomètre ne peut rien détecter sur un dépôt non séché. Pour la mesure de l'épaisseur de métallisation, nous pouvons la réaliser soit en scannant le substrat puis le dépôt (Figure III-1 (a)) ou sinon, en scannant le dépôt puis le substrat (Figure III-1 (b)), le passage par le substrat est obligatoire pour déterminer la référence de la mesure.

L'épaisseur de métallisation moyenne d'une couche et de deux couches déposées par l'AJP sont égales respectivement à $0,70 \pm 0,20 \mu\text{m}$ et à $1,49 \pm 0,23 \mu\text{m}$ avec une rugosité de surface de $0,35 \pm 0,09 \mu\text{m}$ (Figure III-1 (c)), pour une couche et $0,18 \pm 0,02 \mu\text{m}$ (Figure III-1 (d)) pour un dépôt de deux couches. Nous remarquons que le dépôt de deux couches métalliques est moins rugueux que le dépôt en une seule couche. Par conséquent, pour avoir des dépôts moins rugueux et donc plus lisse, il faut que le dépôt soit plus épais [18].

Le dépôt d'une seule couche métallique par la technologie AJP fournit des épaisseurs moyennes relativement répétables et stables sur l'ensemble des carrés imprimés comme présenté sur la Figure III-2. La dispersion sur l'épaisseur est en effet inférieure à $0,4 \mu\text{m}$. Pour le dépôt de deux couches métalliques, nous constatons au contraire qu'il y a une grande dispersion et un écart très important des épaisseurs moyennes de métallisation, de l'ordre de

1.40 μm . Cette encre à base de nanoparticules d'argent s'avère ainsi mal adaptée pour les impressions multicouches.

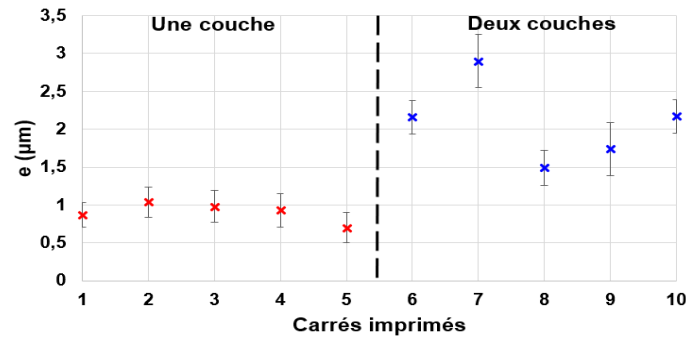


Figure III-2 : Mesure des épaisseurs de métallisations en 1 et 2 couches des carrés imprimés à base des particules d'argent par la technologie d'impression AJP.

III.2.1.2. Caractérisation de la conductivité électrique en DC

Après chaque traitement thermique, nous avons mesuré la résistance de contact des carrés métalliques avec la mesure 4 pointes (Figure III-3 ⑥). Cette mesure consiste à placer les 4 pointes de mesures loin des bords du dépôt, les aligner et les mettre en contact avec le matériau à analyser. Grâce à un générateur, un courant continu est imposé dans la paire de pointes extérieures et la différence de potentiel est mesurée entre les pointes de la paire intérieure. La résistance de contact de notre échantillon est définie par le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui le traverse [41].

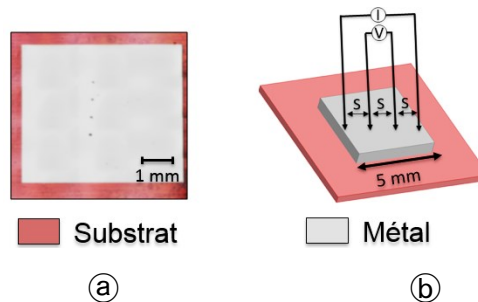


Figure III-3 : Impression d'un carré métallique 5 mm x 5 mm sur le substrat Kapton ⑤, Représentation schématique de la sonde 4 pointes ⑥.

Après avoir mesuré la résistance de contact des carrés métalliques, on peut remonter à la valeur de la résistance carrée ($R_{\square}$) en utilisant l'Equation III-1, dans laquelle R et K sont respectivement la résistance de contact et le coefficient sans dimension qui caractérise la géométrie 2D de l'échantillon (position des contacts, forme des contours). Pour avoir la valeur de la résistivité (ρ_m) et la conductivité électrique moyenne (σ_m) du dépôt métallique, on utilise respectivement l'Equation III-2 et l'Equation III-3 [41].

$$R_{\square} = \frac{R}{K} \quad \text{Equation III-1}$$

$$\rho_m = R_{\square} \cdot e, \text{ avec } e \text{ c'est l'épaisseur de métallisation} \quad \text{Equation III-2}$$

$$\sigma_m = \frac{1}{\rho_m} \quad \text{Equation III-3}$$

Le Tableau III-1 présente les différentes épaisseurs de métallisation déposées par l'AJP en une et deux couches sur le substrat Kapton, ainsi que les résistances carrées mesurées des

échantillons ($R_{\square}$) après chaque traitement thermique. Les différentes extractions de la conductivité électrique de l'encre à base d'argent sont déduites par la méthode d'extraction directe (Equation III-2 et Equation III-3). Sur la dernière colonne de Tableau III-1 (% Argent massif), nous avons calculé le pourcentage de la conductivité électrique par rapport à la valeur massive de l'encre argent, qui est de l'ordre de 62.9 S/μm. L'erreur montrée est liée aux mesures des épaisseurs de métallisation mesurées avec le profilomètre DEKTAK.

Après le « Traitement 1 » qui s'arrête à une température de 160 °C, et en imprimant deux couches métalliques, on relève une conductivité électrique qui ne dépasse pas 7.33±0.83 S/μm. Nous expliquons cette faible conductivité électrique par la durée réduite du frittage qui est de 5h30, qui est inférieure aux traitements 2 et 3. D'après les analyses ATG (analyse thermogravimétrique) et thermo-différentielle de l'encre argent, il a été montré qu'à cette température, il y a toujours des organiques présents dans l'encre, ce qui explique que les nanoparticules ne sont pas parfaitement connectées entre elles à travers des joints de grains. D'où la faible valeur de la conductivité électrique du dépôt métallique.

Après le « Traitement 2 », la conductivité électrique d'une seule couche métallique est comprise entre 10.94±1.69 S/μm et 14.37±2.54 S/μm, la température de 180°C permet d'évaporer mieux les organiques restants dans l'encre par rapport au « Traitement 1 », mais il reste toujours probablement une part d'organiques dans l'encre.

Après le « Traitement 3 » développé avec le CTTC, la conductivité électrique pour un dépôt d'une couche est comprise entre 23.04±4.47 S/μm et 23.37±4.46 S/μm, et en déposant deux couches de métal, la conductivité est comprise entre 24.85±3.32 et 31.15±2.91 S/μm. Nous constatons que ce traitement nous permet d'atteindre l'état de l'art présenté dans [40]. La particularité de ce traitement thermique consiste à évaporer progressivement les organiques en augmentant la température de frittage par palier.

Tableau III-1 : Mesures DC des carrés métalliques après trois différents protocoles thermiques.

Traitements	Echantillons (Carrés)	Nombre de couches	Epaisseur de métallisation (μm)	R.carré (Ω/carré)	σ (S/μm)	% Argent massif
Traitement 1 : Palier jusqu'à 160°C	Carré 1	2 Couches	2.16 ± 0.22	0.066	7.01 ± 0.65	11.14 %
	Carré 2		2.90 ± 0.35	0.047	7.33 ± 0.83	11.65 %
Traitement 2 : Rampe jusqu'à 180°C	Carré 3	1 Couche	0.87 ± 0,16	0.105	10.94 ± 1.69	17.39 %
	Carré 4		1.04 ± 0,20	0.082	11.72 ± 1.89	18.63 %
	Carré 5		0.98 ± 0,21	0.071	14.37 ± 2.54	22.84 %
Traitement 3 : Palier jusqu'à 200°C	Carré 6	1 Couche	0.93 ± 0,22	0.062	23.04 ± 4.47	36.63 %
	Carré 7		0.70 ± 0,20	0.046	23.37 ± 4.46	37.16 %
	Carré 8	2 Couches	1.49 ± 0.23	0.027	24.85 ± 3.32	39.50 %
	Carré 9		1.74 ± 0.25	0.021	27.36 ± 4.58	43,49 %
	Carré 10		2.17 ± 0.22	0.015	31.15 ± 2.91	49.52 %

III.2.2. Conclusion sur les traitements thermiques classiques

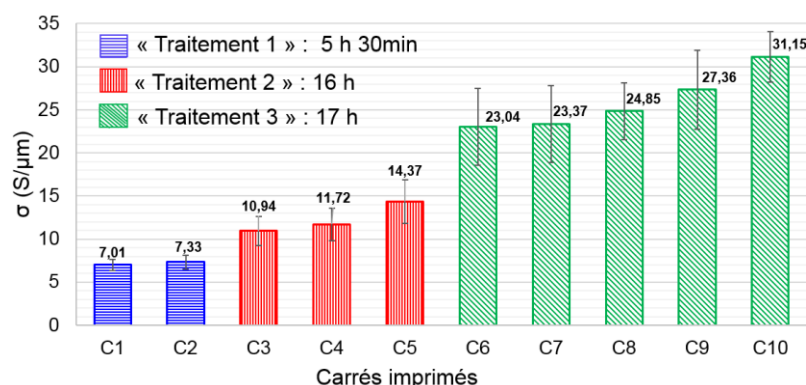


Figure III-4 : Tracé des conductivités électriques en continu (DC), après l'étape de frittage en appliquant les différents protocoles thermiques.

La Figure III-4 présente un récapitulatif des extractions de la conductivité électrique en continu des dépôts métalliques en une et deux couches. L'ensemble des valeurs obtenues se situe entre [7.01 ; 7.33] S/μm et [24.85 ; 31.15] S/μm pour un dépôt de deux couches métalliques en appliquant respectivement les « Traitement 1 » et « Traitement 3 ». Nous pouvons constater qu'il y a un facteur moyen de 4 entre les conductivités électriques obtenues après ces deux traitements.

Le « Traitement 1 » dure 5h30 jusqu'à 160°C, alors que le « Traitement 3 » dure 17h jusqu'à 200°C. L'écart important des conductivités électriques est donc dû à la température et la durée de frittage. A 160°C, les organiques sont toujours présents dans le métal. A 200°C, la quasi-totalité des organiques s'évaporent, d'où la différence des conductivités finales obtenues.

La différence de la durée de traitement entre les « Traitement 2 » et « Traitement 3 » est d'une heure. Le « Traitement 2 », d'une durée de 16h par rampe, permet un recuit par montée en température (10°C/h) jusqu'à 180°C. La conductivité finale pour une couche métallique se situe entre [10.94 ; 14.37] S/μm. Pour le « Traitement 3 » de 17h jusqu'à 200°C, le dépôt est séché et fritté par palier et par montée en température, les organiques (encapsulant et solvants) disparaissent de l'encre progressivement, ce qui permet une meilleure consolidation entre les nanoparticules métalliques et donc une excellente conductivité thermique qui se situe entre [23.04 - 23.37] S/μm pour un dépôt d'une couche. Entre le « Traitement 2 » et « Traitement 3 », nous relevons en moyenne un facteur de 2.3 entre les conductivités électriques effectives pour une différence d'une heure de traitement thermique.

Nous pouvons conclure qu'il y a deux paramètres clés pour un frittage complet et une meilleure conductivité électrique effective finale du dépôt métallique :

- **Température de frittage** : Il faut que la température soit supérieure à la température d'évaporation de la totalité des organiques.
- **Technique de frittage** : Il faut choisir un protocole qui permet un frittage progressif pour une évaporation complète des organiques.

III.2.3. Caractérisation hyperfréquence des substrats et du plan de masse

III.2.3.1. Caractérisation des substrats diélectriques « Kapton »

En utilisant la méthode de caractérisation des substrats diélectriques décrite dans la partie II.3.1, nous avons caractérisé les deux références du substrat « Kapton » utilisées dans nos travaux. Il s'agit de substrats de dimension A4 de chez Dupont [42]. Avec ces dimensions, nous avons pu caractériser nos substrats à 4.7, 10.3 et 15.5 GHz à température ambiante (25 °C), ce qui correspond à notre plage de travail. Les valeurs de la caractérisation hyperfréquence, permittivité (ϵ_r) et tangente de pertes ($\text{tg}\delta$), sont illustrées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Caractéristiques électriques du « Kapton 1 » et « Kapton 2 » [43].

Substrats	« Kapton 1 »		« Kapton 2 » [43]	
Epaisseur (μm)	134 +/- 2		125 +/- 5.5	
Fréquence (GHz)	ϵ_r	$\text{tg}\delta$	ϵ_r	$\text{tg}\delta$
4.7	3.38 +/- 0.04	0.90 +/- 0.04.10 ⁻²	3.48 +/- 0.03	1.10 +/- 0.17.10 ⁻²
10.3	3.33 +/- 0.05	1.11 +/- 0.03.10 ⁻²	3.50 +/- 0.03	1.20 +/- 0.15.10 ⁻²
15.5	3.32 +/- 0.03	1.14 +/- 0.05.10 ⁻²	3.52 +/- 0.03	1.70 +/- 0.20.10 ⁻²

Sur l'ensemble de la bande de fréquence entre 4 et 16 GHz, la permittivité des substrats « Kapton 1 » et « Kapton 2 » se situe respectivement entre [3.32 ; 3.38] et [3.48 ; 3.52] [43]. Pour la tangente de pertes, elle est comprise entre [0.09 ; 0.011] pour le « Kapton 1 » et entre [0.011; 0.017] pour le « Kapton 2 » [43]. Les erreurs au niveau de la permittivité et la tangente de pertes sont dues aux différentes incertitudes (épaisseur du substrat, précision des relevés fréquentiels, etc.)

III.2.3.2. Effet des traitements conventionnels et par IPL sur les caractéristiques du substrat Kapton

Nous avons vérifié si les caractéristiques électriques du substrat Kapton (permittivité et tangente de pertes) changeaient après un traitement conventionnel ou un traitement par lumière intense pulsée (IPL).

Nous avons d'abord caractérisé le substrat « Kapton1 » dans son état brut (aucun post traitement, Tableau III-2). Sa permittivité électrique varie entre 3.32 +/- 0.03 (à 15.5 GHz) et 3.38 +/- 0.04 (à 4.7 GHz), la tangente de pertes varie entre 0.90 +/- 0.04.10⁻² (à 4.7 GHz) et 1.14 +/- 0.05.10⁻² (à 15.5 GHz). Le Tableau III-3 présente les caractéristiques électriques du « Kapton 1 » traité à l'étuve jusqu'à 200°C et traité par IPL. On remarque qu'en tenant en compte des erreurs de mesures, le substrat ne change pas ses caractéristiques électriques après un traitement thermique ou IPL.

Tableau III-3 : Caractéristiques électriques du substrat « Kapton 1 » après un traitement à l'étuve et après un traitement par l'IPL

Substrats	Traité à l'étuve jusqu'à 200°C		Traité par lumière intense pulsée (IPL)	
Fréquence (GHz)	ε_r	$\text{tg}\delta$	ε_r	$\text{tg}\delta$
4.7	3.36 +/- 0.02	0.97 +/- 0.04.10 ⁻²	3.34 +/- 0.04	0.94 +/- 0.04.10 ⁻²
10.3	3.38 +/- 0.03	1.12 +/- 0.03.10 ⁻²	3.36 +/- 0.03	1.11 +/- 0.04.10 ⁻²
15.5	3.34 +/- 0.02	1.15 +/- 0.02.10 ⁻²	3.32 +/- 0.02	1.13 +/- 0.03.10 ⁻²

III.2.3.3. Caractérisation du plan de masse

En utilisant la méthode de caractérisation décrite dans la partie II.3.2, on a caractérisé la conductivité du plan de masse inférieur des anneaux résonnants. Ce plan de masse est apporté par une feuille de cuivre auto-adhésive appliquée au verso du substrat Kapton (Tableau III-4). La conductivité électrique dans la bande de fréquence [10 ; 15.5 GHz] se situe entre [0.92 ; 1.35] S/μm.

Tableau III-4 : Caractérisation de la conductivité électrique du plan de masse (scotch cuivre).

Matériau	« Scotch cuivre »	
Epaisseur (μm)	50 +/- 2	
Fréquence (GHz)	10 GHz	15.5 GHz
σ (S/μm)	0.92 +/- 0.06	1.35 +/- 0.07

III.2.4. Caractérisation hyperfréquence de la conductivité électrique des impressions métalliques à l'aide des anneaux résonnants

Nous avons modélisé un composant microonde, le résonateur (R2) décrit dans la partie II.3.3, pour qu'il résonne à trois fréquences (5.5, 11 et 16.5 GHz). L'anneau résonnant (Figure III-5(a)) est imprimé avec la technologie d'impression additive AJP sur le substrat flexible « Kapton 1 ». Nous avons choisi de caractériser la conductivité du dépôt métallique avec un composant microonde afin d'identifier la conductivité électrique à chaque fréquence de résonance. Les dimensions géométriques de l'anneau résonnant (Figure III-5 (b)) sont présentées en Annexe 2 (Partie I). Les dimensions des anneaux ont été mesurées avec un microscope numérique Keyence.

Après de nombreux tests de recuit thermique qui ont été développés conjointement avec le CTTC, on a choisi d'appliquer les traitements ayant conduit aux meilleures valeurs de la conductivité électrique effective. Les « Traitement 2 » et « Traitement 3 » décrits dans la partie III.2.1 ont été ainsi testés sur les composants hyperfréquences.

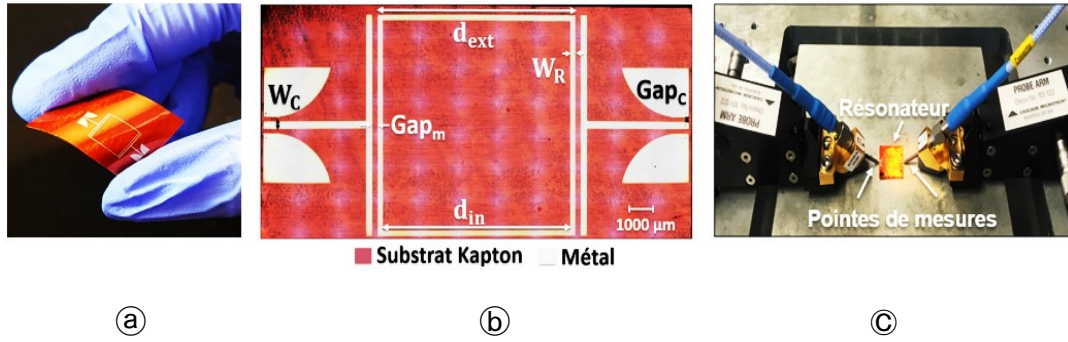


Figure III-5 : Anneau résonnant imprimé sur le substrat flexible « Kapton1 » (a), Paramètres géométriques du résonateur (b), Mesure hyperfréquence sous pointes du résonateur.

Après l'impression et le frittage de l'anneau résonnant, il est nécessaire d'utiliser les pointes de mesures GSG (Ground Signal Ground) de type INFINITY de 500 μm (Figure III-5 (c).), connectées avec un analyseur de réseau PNA-X Keysight permettant des mesures de 10 MHz à 40 GHz.

Nous avons relevé les épaisseurs de métallisation de chaque anneau résonnant ainsi que la rugosité du dépôt métallique à l'aide d'un profilomètre DEKTA. Comme présenté dans la partie III.2.1.1, on a montré qu'avec la technologie d'impression directe AJP il est préférable d'imprimer une seule couche métallique afin d'assurer la répétabilité des épaisseurs des couches imprimées. L'épaisseur moyenne de métallisation varie entre $0.55 \pm 0.21 \mu\text{m}$ et $0.94 \pm 0.22 \mu\text{m}$, et la rugosité moyenne du dépôt est égale à $0.35 \pm 0.15 \mu\text{m}$. La valeur moyenne de l'épaisseur de métallisation est prise en compte dans la simulation électromagnétique sous « ANSYS ». Après l'étape de mesure sous pointes et afin d'extraire la conductivité électrique estimée du dépôt métallique en fonction de la fréquence de résonance, on suit les étapes de caractérisation décrites dans la partie II.3.3.

III.2.4.1. Le traitement thermique des anneaux résonnants

La Figure III-6 présente le coefficient de transmission mesuré des anneaux résonnants imprimés en une seule couche avec l'AJP à base des nanoparticules métalliques en argent. Les anneaux 1,2 et 3 ont été frittés en appliquant le « Traitement 2 » d'une durée de 16h, les anneaux 4,5 et 6 ont été frittés pendant 17h en appliquant le « Traitement 3 ».

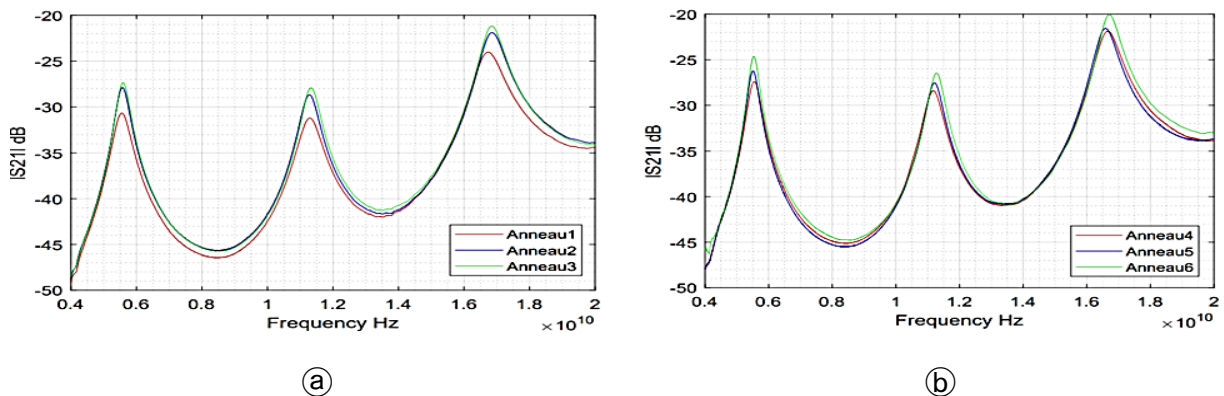


Figure III-6 : Coefficients de transmission (S_{21}) mesurée des anneaux ayant subi le «Traitement 2» (a) et des anneaux ayant subi le «Traitement 3» (b).

Nous relevons sur ces figures que le niveau de transmission mesuré des anneaux 1, 2 et 3 (Figure III-6 ③) diffère de celui des anneaux 4,5 et 6 (Figure III-6 ④). Cette différence est due à trois paramètres :

- La dispersion de l'épaisseur de métallisation d'un dépôt d'une couche métallique est de l'ordre de 0.40 μm .
- Les dimensions de la largeur du résonateur (W_R) et le gap de l'excitation micro-ruban (Gap_m) théorique sont respectivement 222.50 μm et 250 μm . Sur l'ensemble des résonateurs imprimés, les différentes largeurs du résonateur (W_R) mesurées sont comprises entre 220 μm et 225.20 μm . Pour les gaps micro-rubans (Gap_m) des résonateurs, les valeurs mesurées varient entre 245 μm et 253 μm . Sur un ensemble d'impressions AJP à partir de l'encre à base d'argent, notre dispersion de fabrication est typiquement de l'ordre de 5 μm .
- Le niveau des pertes métalliques.

Ces trois paramètres influent légèrement sur le coefficient de couplage produit entre les lignes micro-rubans et le résonateur en anneau.

Le Tableau III-5 présente les épaisseurs de métallisation mesurées avec le profilomètre, les facteurs de qualité à vide mesurés, les conductivités électriques effectives estimées au niveau des trois fréquences de résonance des anneaux frittés avec les « Traitement 2 » et « Traitement 3 » développés avec le CTTC.

Tableau III-5 : Extractions de la conductivité électrique hyperfréquence des anneaux résonants traités thermiquement.

Traitement Thermique	Echantillons	Epaisseur (μm)	Fréquence	5.5 GHz	11 GHz	16.5 GHz
Traitement2 (16h)	Anneau 1	0.66 $\pm$ 0,23	Q_0	9.90	14.30	18.30
			σ (S/ μm)	11.10 $\pm$ 0.45	8.37 $\pm$ 0.42	8.96 $\pm$ 0.43
	Anneau 2	0,77 $\pm$ 0.21	Q_0	12.44	18.72	23.02
			σ (S/ μm)	15.90 $\pm$ 0.50	12.30 $\pm$ 0.45	12.50 $\pm$ 0.49
	Anneau 3	0,94 $\pm$ 0.22	Q_0	13	19.50	24.75
			σ (S/ μm)	17.10 $\pm$ 0.51	13.10 $\pm$ 0.44	14.10 $\pm$ 0.50
Traitement 3 (17h)	Anneau 4	0,55 $\pm$ 0.21	Q_0	13.10	18.73	22.67
			σ (S/ μm)	17.30 $\pm$ 0.51	12.30 $\pm$ 0.45	12.20 $\pm$ 0.49
	Anneau 5	0,58 $\pm$ 0.20	Q_0	16.11	21.67	24.84
			σ (S/ μm)	24.70 $\pm$ 0.40	15.40 $\pm$ 0.51	14.10 $\pm$ 0.50
	Anneau 6	0,77 $\pm$ 0.20	Q_0	17.13	23.24	28.12
			σ (S/ μm)	27.60 $\pm$ 0.50	17.20 $\pm$ 0.52	17.50 $\pm$ 0.53

La Figure III-7 présente les différentes extractions de la conductivité de l'encre imprimée par la technologie AJP à base de nanoparticules d'argent à l'aide de la méthode de caractérisation par l'anneau résonant décrite dans la partie II.3.3. L'ensemble des valeurs estimées de la conductivité électrique effective ont été relevées aux fréquences de résonances des anneaux (5.5, 11, 16.5 GHz). A 11 GHz, l'ensemble des conductivités électriques estimées se situent entre [8.37 ; 13.10] S/ μm en appliquant le « Traitement 2 », et se situent entre [12.30 ; 17.20] S/ μm en appliquant le « Traitement 3 ».

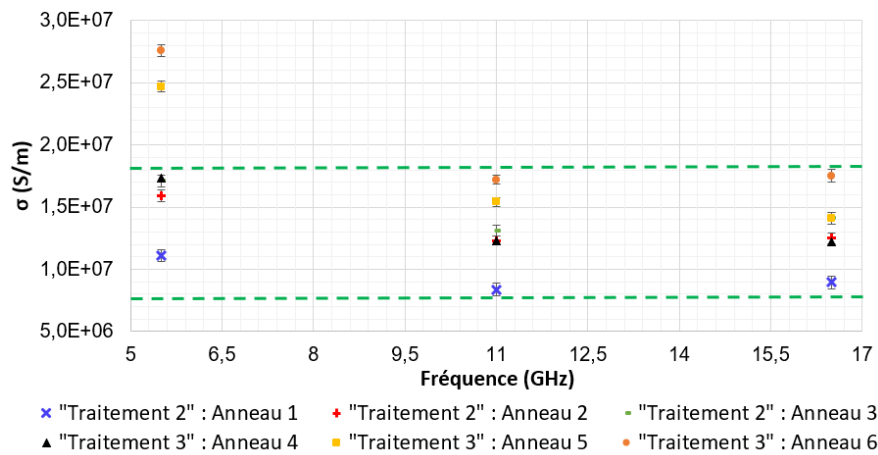


Figure III-7 : Conductivité électrique effective de l'encre à base des particules d'argent des échantillons imprimés par la méthode des anneaux résonants.

Le respect de la profondeur de peau (δ) est un paramètre très important quand nos composants sont conducteurs dans la bande des fréquences centimétriques et millimétriques. Elle représente la distance de pénétration dans le métal à partir de laquelle l'amplitude de l'onde à l'interface air-métal est divisée par e (l'épaisseur de métallisation). Autrement dit si l'épaisseur de métallisation n'est pas suffisante, l'onde la traverse ce qui conduit à des pertes électriques supplémentaires. Les incertitudes sur la Figure III-7 ne se recoupent pas sur les points vers 5.5 GHz. Par conséquent, nous ne retiendrons que les résultats obtenus entre 11 et 16.5 GHz. En deçà de 5.5 GHz, l'épaisseur moyenne des anneaux ($0.72 \pm 0.23 \mu\text{m}$) est inférieure à la profondeur de peau estimée à $1.29 \mu\text{m}$ à cette fréquence pour une conductivité électrique de $27.60 \text{ S}/\mu\text{m}$. On est donc à la limite de validité de notre modèle d'extraction de la conductivité effective à cette fréquence. Entre 11 GHz et 16.5 GHz, la profondeur de peau égale respectivement à $0.91 \mu\text{m}$ et $0.74 \mu\text{m}$ pour une conductivité électrique de $27.60 \text{ S}/\mu\text{m}$, au niveau de ces deux fréquences, la profondeur de peau est de même ordre de grandeur de l'épaisseur de métallisation ($0.72 \pm 0.23 \mu\text{m}$).

Afin de pouvoir observer la distribution microstructurale des impressions réalisées par l'AJP en fonction des différents traitements utilisés, nous avons utilisé un MEB Quanta LEG 450 ESEM au laboratoire IRCER à Limoges.

La Figure III-8 représente les différentes vues à l'échelle nanométrique des dépôts métalliques après impression (Figure III-8 (a)), après le « Traitement 2 » (Figure III-8 (b)) et après le « Traitement 3 » (Figure III-8 (c)). Le dépôt présenté dans la Figure III-8 (a) représente un dépôt sans aucun post-traitement, il est résistif (n'est pas conducteur) sa valeur de la résistance est très grande (de l'ordre de $\text{K}\Omega$ et $\text{M}\Omega$), autrement il y a aucune conduction de courant entre les particules parce qu'elles sont encore entourées par l'encapsulant organique (Figure I-10) ce qui empêche la conduction de courant. A ce stade, la taille des nanoparticules d'argent (NPs) est petite et comprise entre 40 et 60 nm et immergées dans le solvant. Après le « Traitement 2 », on remarque un grossissement des NPs (80 - 100 nm) par rapport au test précédent, ce qui est caractéristique d'une augmentation de la conductivité, mais on ne voit pas assez de joints de grains entre les particules. Après le « Traitement 3 », les joints de grains

ont été créés entre les NPs et leur taille est plus grande (170-750 nm), ce qui conduit à une conductivité électrique élevée ($\sigma = 17.20 \text{ S}/\mu\text{m}$) après le traitement thermique par paliers.

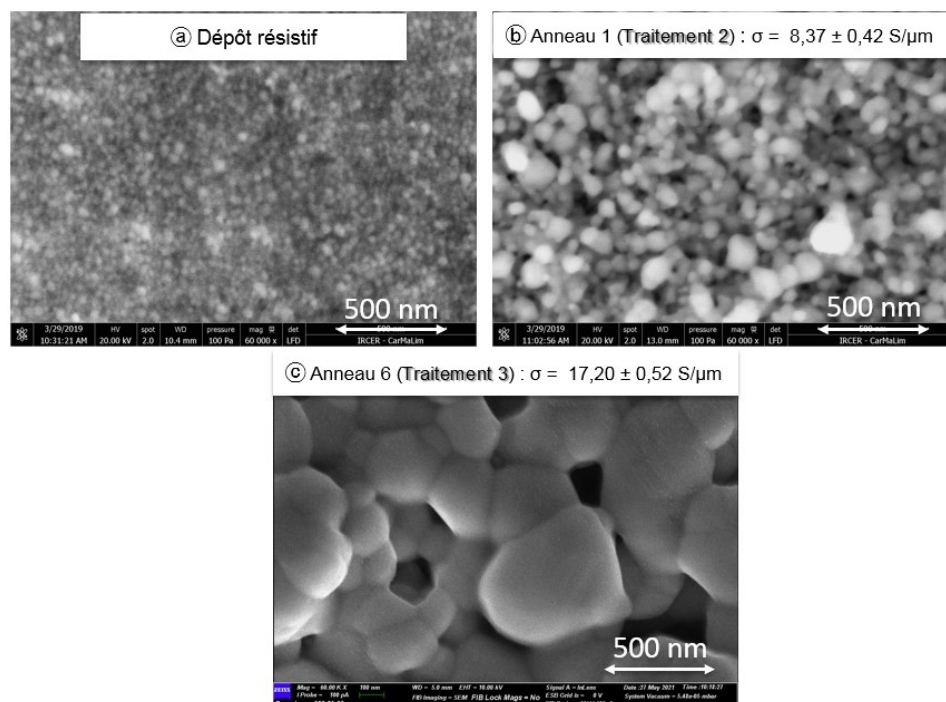


Figure III-8 : Images MEB de la microstructure des dépôts imprimés en argent du dépôt résistif (a), « Anneau 1 » après le « Traitement 2 » (b), « Anneau 6 » après le « Traitement 3 » (c)

III.2.4.2. Comparaison de la conductivité électrique du dépôt métallique traité thermiquement avec l'état de l'art

La majorité des conductivités électriques présentées dans l'état de l'art relève de mesures en continu et il y a rarement des mesures en RF, ce qui fait la particularité de nos travaux de recherche. On a réalisé des mesures en continu afin de se positionner par rapport à l'état de l'art ainsi que des caractérisations RF à l'aide d'un résonateur en anneau pour caractériser la conductivité électrique en fonction de la fréquence de travail.

Les mesures issues de la littérature et regroupées dans le Tableau III-6 sont obtenues après un traitement thermique classique, soit à l'étuve, soit sur plaque chauffante. D'une manière générale, nous pouvons constater que nos carrés métalliques imprimés sur le substrat flexible (Kapton) ont des conductivités électriques qui dépassent parfois l'état de l'art [44] ou qui en sont très proches [40].

Tableau III-6 : Comparaison de la conductivité électrique effective après un traitement thermique avec l'état de l'art.

Référence	Composant	Technique d'impression Encre / Epaisseur du métal /substrat	Recuit Thermique	Conductivité électrique DC/RF
Ce travail	Carrés (5*5mm)	AJP Encre Ag / e = 2.17 +/- 0.22 μm / Substrat Kapton (PI)	Etuve : Traitement 3 (Jusqu'à 200°C ; 17h)	DC : $\sigma = 31.15 \pm 2.91$ S/ μm
	Résonateur en anneau (R2)	AJP Encre Ag / e = 0.77 +/- 0.20 μm / Substrat Kapton (PI)		RF : $\sigma = 17.20 \pm 0.52$ S/ μm à 11 GHz
[40]	Ligne de transmission, 1mm de longueur	AJP Encre Ag / Substrat Kapton (PI)	Plaque chauffante jusqu'à 140°C	RF : $\sigma = 37.74$ S/ μm $\alpha = 0.546$ dB/mm à 110 GHz
[44]	Un film métallique	IJP Encre Ag / e = 0.5 μm / Substrat Kapton (PI)	Etuve (210 °C pendant 1h)	DC : $\sigma = 21.73$ S/ μm
[45]	Un film métallique	IJP Encre Ag / e = 10 μm /Substrat PCB (GFRPC)	Etuve (200 °C pendant 30min)	DC : $\sigma = 25$ S/ μm

III.2.4.3. Les deux configurations de l'utilisation de recuit IPL sur des dépôts AJP

Le recuit par lumière intense pulsée (IPL) est une technique de frittage qui est devenue de plus en plus employée dans le domaine de l'électronique imprimée. Etant donné que les paramètres de ce recuit sont nombreux (tension d'alimentation, le nombre des impulsions, la durée des impulsions (T_{ON}), la durée entre les impulsions (T_{OFF}), la distance entre le porte échantillon et la lampe), on peut définir un très grand nombre de combinaisons entre ces paramètres.

Pour faire des choix judicieux des paramètres du recuit IPL, nous avons commencé par faire une étude paramétrique, afin d'identifier l'impact de quelques paramètres sur la conductivité électrique effective. Tous les échantillons qui ont été traités dans cette étude paramétrique ont été séchés dans l'étuve pendant 5h30 jusqu'à 200 °C afin d'évaporer tous les solvants et les organiques présents dans l'encre. On a défini trois zones en fonction de la tension d'alimentation de la lampe Xénon et de la distance entre le porte échantillon et la lampe. On a fixé le nombre d'impulsions à un pulse, ainsi que la durée de cette impulsion qui est égale à « 7 ms ». Ces zones sont présentées dans la Figure III-9 et elles sont définies comme suit :

- **Zone 1** : Cette zone regroupe les paramètres à partir desquels le recuit IPL n'améliore pas significativement la conductivité électrique. La Figure III-10 ① représente l'image microscopique de l'anneau résonant après un séchage à l'étuve et le traitement IPL en appliquant les paramètres de la « Zone 1 ». On remarque que l'échantillon n'est pas endommagé ni au niveau du dépôt métallique, ni au niveau du substrat polymère

(Kapton). Dans cette zone, l'amélioration de la conductivité électrique effective ne dépasse pas 5%.

- **Zone 2** : En appliquant les paramètres de recuit IPL encadrés en orange (Figure III-9), la conductivité électrique s'améliore mais cette amélioration est toujours accompagnée par des endommagements plus ou moins importants au niveau de la couche métallique. La Figure III-10 (b) présente un exemple d'un résonateur irradié à une distance de 6 cm en alimentant la lampe à 3 000 V. On remarque que le dépôt métallique est décollé avec un gain d'amélioration de la conductivité électrique de 53%.
- **Zone 3** : Les paramètres de cette zone produisent des dommages sur le substrat et/ou le dépôt métallique sont endommagés. La Figure III-10 (c) et (d) présente les images microscopiques des résonateurs séchés et frittés avec l'IPL. Sur la Figure III-10 (c), la lampe est alimentée par une tension de 2900 V et l'échantillon a été placé à une distance de 3 cm de la lampe. Nous avons constaté que le dépôt a été complètement endommagé (voir le rectangle rouge), et qu'il y a des zones où le dépôt était décollé (flèche rouge). Sur la Figure III-10 (d), on a baissé la tension à 2300 V en éloignant l'échantillon de 2 cm de la lampe. L'image microscopique montre qu'avec ces paramètres de recuit IPL, on commence à remarquer des détériorations au niveau du substrat Kapton ressemblant à des brûlures locales (rectangle rouge), suite à une surchauffe de la couche métallique. Le dépôt a complètement changé de couleur (dépôt brûlé).

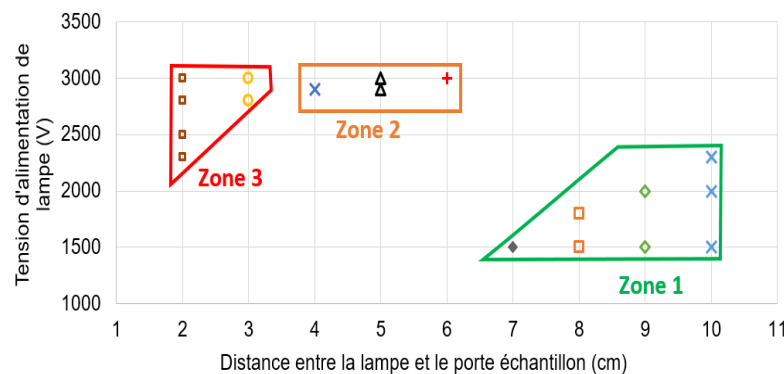


Figure III-9 : Etude paramétrique du recuit par lumière intense pulsée.

On conclut qu'afin d'éviter les détériorations majeures au niveau du métal (zones brûlées, changement de couleur, etc.) et au niveau de la couche métallique (décollements), il faut que les paramètres du couple {tension d'alimentation de la lampe, distance entre la lampe et l'échantillon} varient inversement [46]. Si on approche l'échantillon de la lampe plus que 2cm, il faut que la tension d'alimentation de lampe ne dépasse pas 1800 V. Si l'échantillon est à 4cm loin de la lampe, la tension d'alimentation ne devra pas dépasser 2300 V.

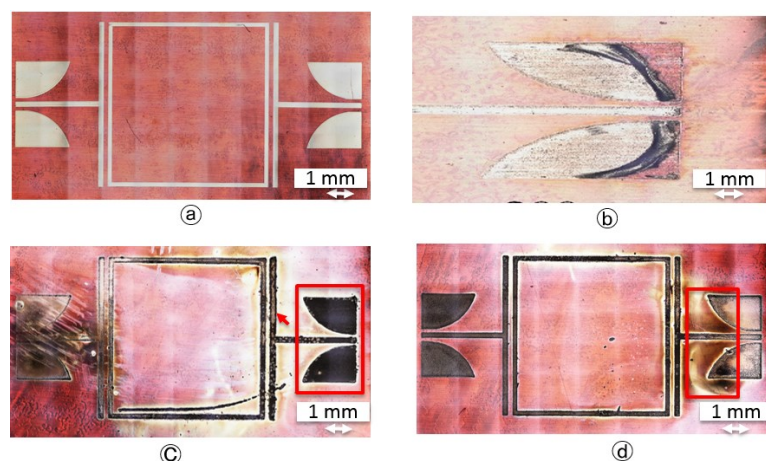


Figure III-10 : Images microscopiques des résonateurs après les paramètres de recuit IPL de la « zone 1 » ①, la « zone 2 » ②, et la « zone 3 » ③ ④.

Pour nos campagnes de test, nous avons alors essayé de s'éloigner des zones 1 et 2 pour lesquelles on a montré que le recuit IPL est peu efficace (il n'est pas assez puissant pour améliorer la conductivité électrique du dépôt métallique), soit qu'il engendre des détériorations au niveau du dépôt et de substrat. L'objectif de nos travaux consiste ici à améliorer la conductivité électrique avec un minimum de détériorations au niveau des dépôts métalliques et des substrats polymères.

Forts de ces considérations, nous avons été amenés à utiliser le recuit IPL dans deux configurations différentes, en tant que recuit alternatif ou complémentaire au recuit thermique.

III.2.4.3.1. Recuit IPL alternatif au recuit thermique

Le recuit IPL a été utilisé dans un premier temps comme étant un recuit alternatif et rapide au recuit thermique, afin d'éviter l'étape de séchage thermique d'encre qui dure des heures. Nous avons constaté que l'étape de séchage est une étape primordiale et inévitable pour pouvoir amorcer la densification de l'encre métallique.

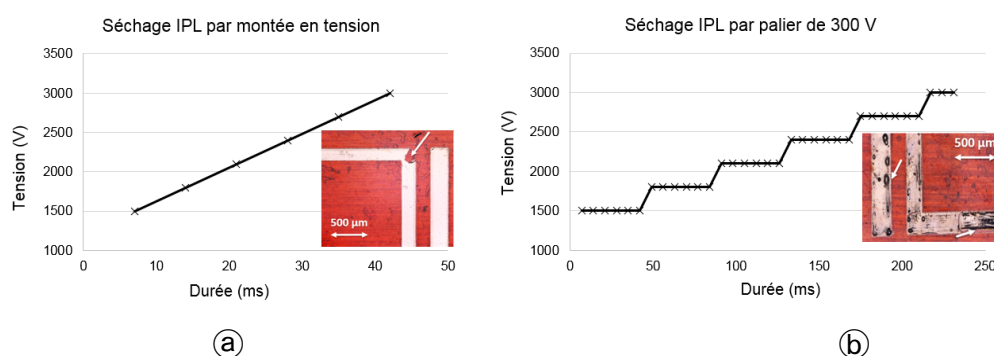


Figure III-11 : Séchage thermique par la montée en tension de 300 V ①, et par palier de tension de 300 V ②.

Pour les deux techniques de séchage présentées dans la Figure III-11, on a commencé par des tensions basses de la lampe Xénon pour éliminer le solvant et les organiques présents dans l'encre. L'échantillon (Résonateur en anneau) a été placé à une distance de 7 cm de la lampe Xénon (X-1100).

La Figure III-11 ① présente une technique de séchage IPL par montée en tension par pas de 300 V. Les mesures de la conductivité électrique des résonateurs ont été réalisées après chaque montée de tension. Le dépôt est resté résistif. A partir de 3 000 V, nous avons commencé à remarquer des décollements de dépôt (flèche blanche, Figure III-11 ①)

La Figure III-11 ② présente une technique de séchage par palier et par montée en tension par pas de 300V puis plateaux. A chaque tension d'alimentation de la lampe Xénon (X-1100), nous avons envoyé des impulsions en faisant six répétitions afin d'éliminer progressivement le solvant, les organiques, etc. présents dans l'encre. Après chaque palier de tension, on a réalisé des mesures de la conductivité électrique du résonateur en anneau. Le dépôt est de nouveau resté résistif. Les détériorations au niveau du dépôt métallique ont commencé à apparaître à partir de l'envoi de l'impulsion à 3 000V, ce qui a engendré des zones brûlées et des décollements du dépôt métallique. Elles sont présentées par des flèches blanches sur l'image microscopique de la Figure III-11 ②.

Par conséquent, le recuit par lumière intense pulsée (IPL) avec l'équipement utilisé dans ce travail ne peut pas être utilisé efficacement comme étant un recuit alternatif au séchage thermique. Les solvants et les organiques ne peuvent pas s'évaporer suffisamment bien après l'envoi des impulsions lumineuses, d'où la nécessité du séchage thermique dans la suite de ces travaux.

III.2.4.3.2. Recuit IPL complémentaire au recuit thermique

Nous sommes intéressés dans cette partie à l'utilisation du recuit par lumière intense pulsée en tant que recuit complémentaire au recuit thermique afin d'améliorer la conductivité électrique du dépôt métallique. Nous souhaitons quantifier l'efficacité du recuit IPL après des traitements thermiques lents qui durent entre 16h et 17h.

Le Tableau III-7 présente les paramètres de recuit IPL utilisés afin d'optimiser la conductivité électrique effective du dépôt AJP. Pour éviter l'envoi d'impulsions trop puissantes, on a alimenté la lampe avec une tension de 2500 V, en éloignant l'échantillon à une distance de 5 cm de la lampe. On a fait le choix de modifier le nombre d'impulsions pour chaque résonateur, afin d'identifier l'impact de ce paramètre sur ses performances électriques finales. Le Tableau III-7 présente la durée des impulsions (T_{on}), la durée entre les impulsions (T_{off}) et la densité d'énergie de chaque pulse.

Tableau III-7 : Paramètres de recuit IPL après un recuit thermique.

Anneaux Résonants	Traitement thermique Prédécesseur	Tension (V)	Nombre des impulsions	T _{on} (μs)	T _{off} (μs)	Densité d'énergie (J/pulse)
Anneau 1	Traitement 2 (T2): 16h	2 500	1	7 000	-	1690
Anneau 2		2 500	4	700	700	851
						448
						236
						124
Anneau 3		2 500	6	438	438	600
						399
						266
						177
						118
						79
Anneau 6	Traitement 3 (T3): 17h	2 500	1	7 000	-	1690

Les anneaux 1, 2, 3 et 6 ont été au préalable traités thermiquement respectivement par la montée en température (Traitement 2, 16h) et par paliers (Traitement 3, 17h) décrits dans la partie III.2.1. Le recuit IPL a été utilisé après le traitement thermique en appliquant les paramètres de recuit décrits dans le Tableau III-7.

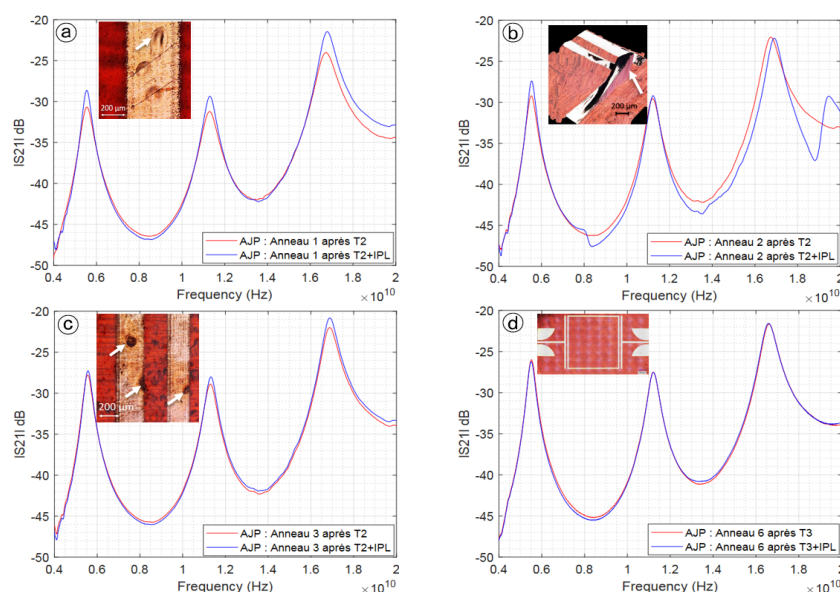


Figure III-12 : Coefficients de transmission (S_{21}) des anneaux résonnants avant et après le traitement IPL accompagnés par les images microscopiques après le passage IPL de « Anneau 1 » (a), « Anneau 2 » (b), « Anneau 3 » (c) et « Anneau 6 » (d).

La Figure III-12 présente le coefficient de transmission mesuré des anneaux résonnants imprimés par l'AJP avant et après le recuit IPL, accompagné par les images microscopiques après le traitement IPL. Les tracés rouge et bleu représentent respectivement la transmission des résonateurs après le traitement thermique et après le traitement IPL. Le niveau de transmission après le recuit IPL est amélioré et les pics de résonance sont devenus plus fins pour « Anneau 1 » (Figure III-12 (a)) et « Anneau 3 » (Figure III-12 (c)), ce qui traduit une augmentation de conductivité électrique.

Pour « Anneau 2 » (Figure III-12 (b)) et suite à un décollement du dépôt métallique après le recuit IPL (flèche blanche), la transmission du résonateur est décalée par rapport à la réponse initiale (après le traitement thermique). Les Anneaux 2 et 3 ont été partiellement endommagés après le traitement IPL (décollement du dépôt, zones brûlées). Pour une même tension d'alimentation donnée, l'intensité lumineuse envoyée par la lampe IPL est plus importante quand l'énergie est répartie sur plusieurs pulses de durées inférieures [45], ce phénomène est détaillé dans l'Annexe 2 (Partie II).

La Figure III-12 (d) met en évidence l'inefficacité du recuit IPL après un traitement thermique par palier, ce que montre la superposition des deux courbes avant et après le recuit IPL.

Après le recuit IPL, on remarque qu'au niveau de la couche métallique, il y a des gonflements qui apparaissent (flèche blanche, Figure III-12 (a)), leurs diamètres sont compris entre 47 et 70 μm . L'explication du phénomène de gonflement pendant le processus de frittage IPL est présentée de manière schématique dans la Figure III-13. Par l'irradiation IPL pulsée, l'augmentation de la température entraîne la fusion et la consolidation des nanoparticules d'argent, ainsi que la décomposition des additifs organiques. Lorsque les impulsions lumineuses irradiant le film de nano-argent imprimé par l'AJP, l'énergie lumineuse de la

première impulsion est principalement absorbée par les nanoparticules situées près de la surface supérieure. Une fine couche métallique consolidée est donc produite à la surface du film. Donc le reste des nanoparticules non frittées situées sous la couche superficielle ainsi produite commencent à être frittées par transfert thermique depuis la surface du film. Simultanément, une vaporisation est induite par la décomposition thermique des additifs organiques à l'intérieur du film de nano-argent. Cependant, une fois que la couche métallique est formée sur la surface du film, le gaz interne n'est pas facilement évacué, ce qui pourrait expliquer ce gonflement du film métallique [44].

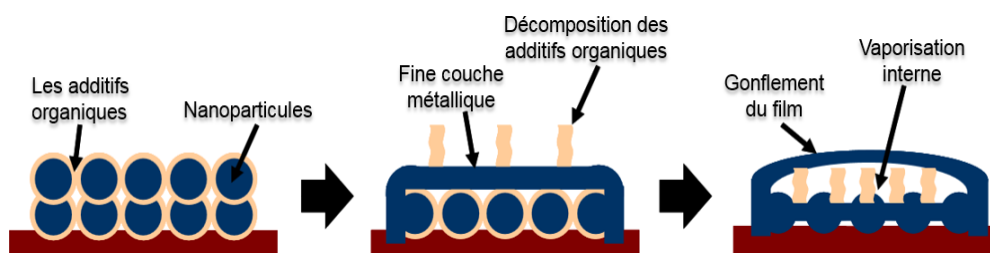


Figure III-13 : Schéma du phénomène de gonflement du film métallique induit par impulsions lumineuses du recuit IPL [44]

Le Tableau III-8 présente les facteurs de qualité mesurés, les conductivités électriques effectives estimées du dépôt métallique avant et après le traitement IPL, ainsi que le gain d'amélioration de la conductivité électrique à chaque fréquence de résonance. La conductivité électrique est déduite grâce à la méthode d'extraction décrite dans la partie II.3.3.

Tableau III-8 : Extractions de la conductivité électrique effective avant et après le recuit IPL à chaque fréquence de résonance

Anneaux (AJP)	e (μm)	Traitement	Fréqs	5,5 GHz	11 GHz	16.5 GHz	Observations microscopiques
Anneau 1	0,66 ± 0,23	Après Traitement 2 (T2)	Q ₀	9.90	14.30	18.30	Aucun endommagement
			σ (S/μm)	11.10 ± 0.45	8.37 ± 0.42	8.96 ± 0.43	
		Après IPL	Q ₀	14	19.80	24.40	Gonflements
			σ (S/μm)	19.40 ± 0.50	13.40 ± 0.44	13.70 ± 0.46	
			Gain (σ)	75 %	60 %	53 %	
Anneau 2	0,77 ± 0.07	Après Traitement 2 (T2)	Q ₀	12.44	18.72	23.02	Aucun endommagement
			σ (S/μm)	15.90 ± 0.50	12.30 ± 0.45	12.50 ± 0.49	
		Après IPL	Q ₀	15.95	21.95	28.20	Détachement métallique
			σ (S/μm)	24.30 ± 0.45	15.70 ± 0.48	17.50 ± 0.46	
			Gain (σ)	53 %	28 %	40 %	
Anneau 3	0,94 ± 0.13	Après Traitement 2 (T2)	Q ₀	13	19.50	24.75	Aucun endommagement
			σ (S/μm)	17.10 ± 0.51	13.10 ± 0.44	14.10 ± 0.50	
		Après IPL	Q ₀	14.50	22.20	27.30	Zones brûlées
			σ (S/μm)	20.60 ± 0.50	16 ± 0.50	16.60 ± 0.51	
			Gain (σ)	21 %	22 %	18 %	

Après le recuit IPL, nous avons remarqué une amélioration au niveau de la conductivité électrique effective pour chaque anneau (1,2 et 3) mais avec des gains différents (Tableau III-8), ce qui est forcément lié aux paramètres de frittage IPL. Après l'irradiation par une seule impulsion lumineuse, la conductivité électrique de « Anneau 1 » à 11 GHz, s'améliore de 8.37±/0.42 S/μm à 13.40±/0.44 S/μm, soit un pourcentage d'amélioration de 60%. Mais cette amélioration a été accompagnée par des gonflements au niveau de la couche métallique.

« Anneau 2 » a été endommagé (décollement métallique) après le traitement IPL ce qui explique le décalage de la transmission (S_{21}) après le recuit IPL par rapport à celle avant le recuit (Figure III-12 ⑥). Le gain de la conductivité électrique est ici de 27% à 11 GHz. En ce qui concerne « Anneau 3 », à 11 GHz la conductivité électrique passe de $13.10 \pm 0.44 \text{ S}/\mu\text{m}$ à $16 \pm 0.50 \text{ S}/\mu\text{m}$, ce qui correspond à gain de 22%.

La Figure III-14 représente les images MEB de la couche métallique de « L'Anneau 1 » après le traitement thermique de 16h dit « Traitement 2 » (Figure III-14 ①). On remarque qu'il n'y a pas assez des joints de grains entre les NPs et donc le trajet conducteur des électrons sera trop long, ce qui se traduit par la faible conductivité électrique du dépôt métallique ($8.37 \pm 0.42 \text{ S}/\mu\text{m}$). Après le recuit IPL, on a constaté qu'il y a beaucoup plus de joints de grains entre les particules métalliques. La consolidation des nanoparticules d'argent après le traitement IPL met en évidence l'impact de ce recuit sur l'amélioration de la conductivité électrique finale ($13.40 \pm 0.44 \text{ S}/\mu\text{m}$).

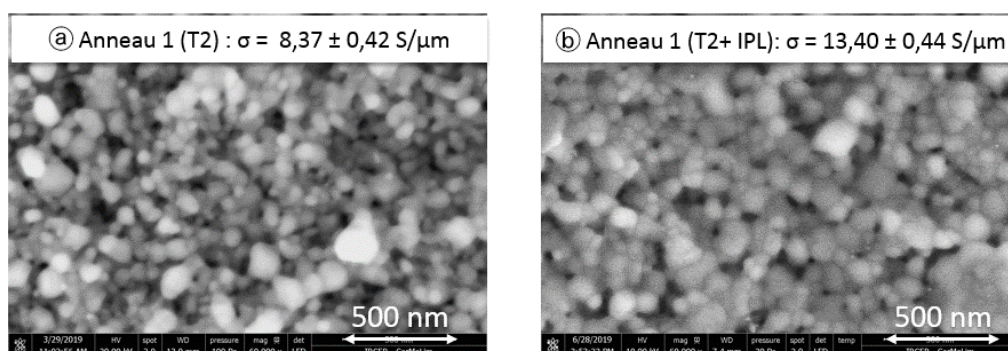


Figure III-14 : Images MEB de la couche métallique de « L'Anneau 1 » après « Traitement 2 » ①, et après le recuit IPL ②

III.2.4.3.3. Recuit IPL complémentaire au séchage sur la plaque chauffante

Les résonateurs en anneaux (R3) traités dans cette partie ont été imprimés par la technologie d'écriture directe (IJP) sur le substrat « Kapton 1 ». Nous avons déposé une et deux couches métalliques, l'épaisseur de chaque résonateur ainsi que la rugosité de dépôt sont relevées à l'aide d'un profilomètre DEKTAK, en passant la pointe de mesure sur le substrat afin de définir la référence de la mesure et puis en la passant après sur le métal (flèche blanche, Figure III-15). Pour les anneaux imprimés en une seule couche (Figure III-15 ①), l'épaisseur est comprise entre $0.39 \pm 0.12 \mu\text{m}$ et $0.67 \pm 0.23 \mu\text{m}$, la rugosité (R_a) du dépôt (Figure III-15 ③) est comprise entre $0.24 \pm 0.11 \mu\text{m}$ et $0.35 \pm 0.15 \mu\text{m}$. Pour le dépôt de deux couches métalliques (Figure III-15 ②), l'épaisseur de métallisation est comprise entre $1.45 \pm 0.25 \mu\text{m}$ et $1.53 \pm 0.27 \mu\text{m}$, et la rugosité du dépôt (Figure III-15 ④) est comprise entre $0.16 \pm 0.10 \mu\text{m}$ et $0.20 \pm 0.15 \mu\text{m}$. Sur l'ensemble des impressions, la dispersion d'impression IJP sur l'épaisseur de l'encre argent est inférieure à $0.3 \mu\text{m}$ et $0.2 \mu\text{m}$ respectivement pour une et deux couches.

Les dimensions de la largeur du résonateur (W_R) et le gap de l'excitation micro-ruban (Gap_m) théoriques sont respectivement $226 \mu\text{m}$ et $183 \mu\text{m}$. Sur l'ensemble des résonateurs imprimés, les différentes largeurs du résonateur (W_R) mesurées sont comprises entre $219 \mu\text{m}$ et $228 \mu\text{m}$. Pour les gaps micro-rubans (Gap_m) des résonateurs, les valeurs mesurées varient

entre 180 μm et 187.30 μm . Sur un ensemble d'impressions AJP à partir de l'encre à base d'argent, notre dispersion de fabrication est typiquement de l'ordre de 7 μm .

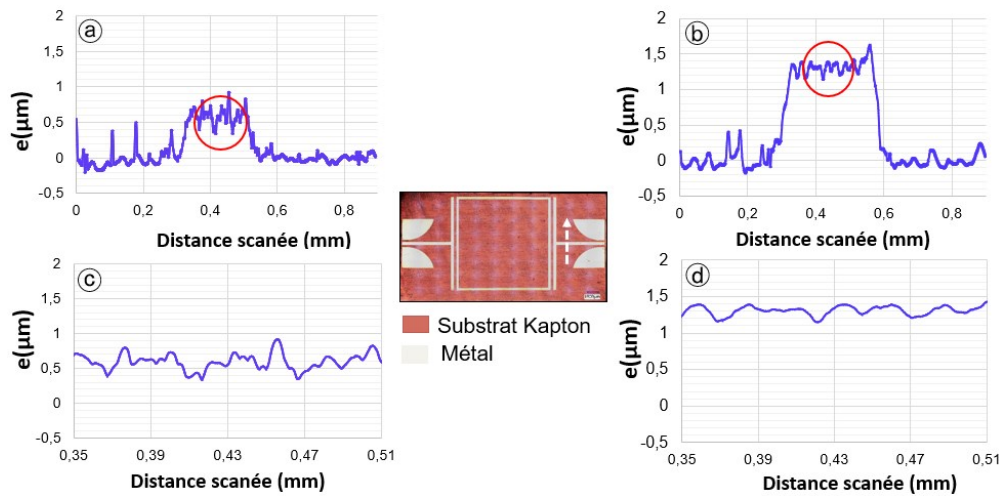


Figure III-15 : Mesure de l'épaisseur métallique déposée (IJP) en une couche (a) et deux couches (b) et mesure de la rugosité du dépôt en une couche (c) et deux couches (d)

Afin de limiter le maximum possible les pertes métalliques liées à la profondeur de peau aux fréquences de nos analyses, nous privilégions un dépôt métallique plus épais en deux couches dont la reproductibilité par IJP est bonne. Les résonateurs réalisés dans cette partie sont des anneaux résonants à 7, 14 et 21 GHz. Les dimensions de ces résonateurs sont présentées en Annexe 2 (Partie I).

Nous sommes intéressés ici par la réduction du temps de séchage conventionnel par plaque chauffante par ajout d'un recuit IPL complémentaire afin d'identifier son impact sur les performances finales de composants hyperfréquences. Après l'impression des résonateurs sur le substrat Kapton (PI), ils ont été séchés sur la plaque chauffante pendant 1h30 à 200°C (S1), comme est montré sur la Figure III-16 (a).

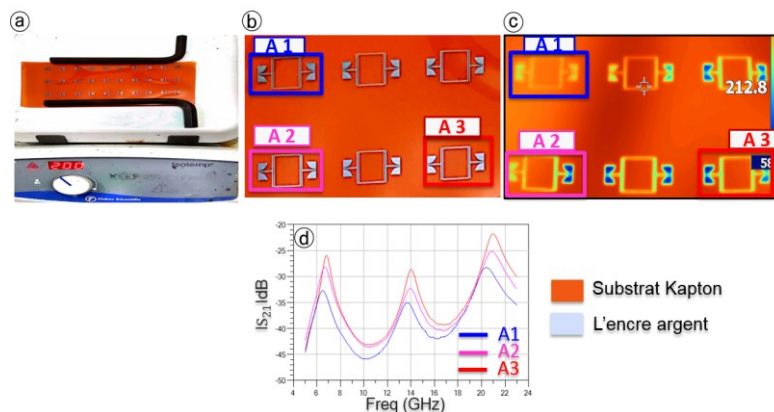


Figure III-16 : Séchage des anneaux résonants sur la plaque chauffante (a), Différence de couleur du dépôt après le séchage (b), Image thermique des échantillons pendant leur recuit (c), Coefficient de transmission mesuré des résonateurs en fonction de la fréquence (d).

La Figure III-16 (b) met en évidence la problématique de l'inhomogénéité du séchage sur la plaque chauffante, la couleur des anneaux A1, A2 et A3 n'étant pas similaire, l'A1 garde toujours la couleur grise, l'A2 a commencé à changer de couleur, vers une couleur brillante,

et l'A3 a complètement changé de couleur (brillante). La Figure III-16 ③ représente l'image thermique des anneaux après 1h30 de séchage à 200 °C, l'anneau 3 (A3) est plus séché que l'anneau 2 (A2) et que l'anneau 1 (A1). La Figure III-16 ④ représente le coefficient de transmission des anneaux mesurés après le séchage. Le niveau de transmission des résonateurs en anneaux est différent, il varie respectivement entre [-35,- 29 dB] à 14 GHz pour l'anneau 1 et l'anneau 3, conséquence de l'inhomogénéité de séchage sur la plaque chauffante.

III.2.4.3.3.1. Impact de la tension d'alimentation et de la distance entre la lampe et le porte échantillon

Le Tableau III-9 représente les paramètres de recuit IPL utilisés après l'étape de séchage sur la plaque chauffante pendant 1h30 à 200°C. Le nombre d'impulsions envoyées par la lampe est fixé à une seule impulsion. Nous avons modifié la distance entre la lampe et le porte échantillon de 5 à 10 cm, ainsi que la tension d'alimentation qui varie entre 2500 et 3000V.

Tableau III-9 : Paramètres de recuit IPL des anneaux résonants séchés pendant 1h30 à 200°C sur la plaque chauffante (S1)

Anneaux résonants	Traitement thermique prédécesseur	Tension (V)	Nombre des impulsions	d _{Lampe} (cm)	T _{on} (μs)	Densité d'énergie (J/pulse)
Anneau 1	Séchage (S1) : 1h30 à 200 °C	3 000	1	10	7 000	2433
Anneau 2		2 500	1	5	7 000	1690
Anneau 3		2 500	1	7	7 000	1690

La Figure III-17 représente le coefficient de transmission mesuré des anneaux résonants après le séchage sur la plaque chauffante (courbe rouge) et après le recuit par lumière intense pulsée (courbe bleue). Comme il est représenté sur les Figure III-17 ①, ② et ③, on peut conclure qu'après le recuit IPL, le niveau de transmission s'améliore et les pics de résonance s'affinent, ce qui implique une amélioration du facteur de qualité à vide, et donc une optimisation de la conductivité électrique du dépôt métallique.

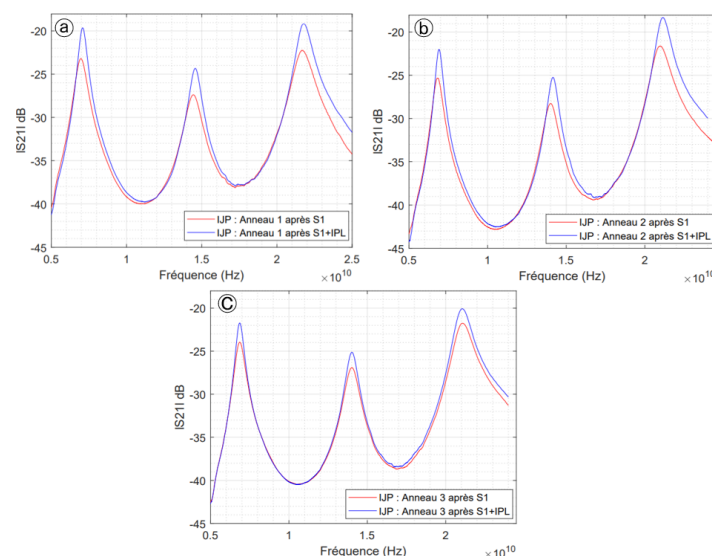


Figure III-17 : Coefficients de transmission des anneaux résonants, « Anneau 1 » ①, « Anneau 2 » ②, « Anneau 3 » ③ après l'étape de séchage sur la plaque chauffante (courbe rouge), et après le recuit IPL (courbe bleue).

Le Tableau III-10 présente les facteurs de qualité à vide mesurés, les conductivités électriques effectives estimées du dépôt métallique avant et après le recuit IPL, ainsi que le gain d'amélioration de la conductivité électrique à chaque fréquence de résonance. La conductivité électrique est déduite grâce à la méthode d'extraction décrite dans la partie II.3.3.

Au niveau de la première fréquence de résonance, à 7GHz, l'épaisseur moyenne des anneaux en déposant deux couches métalliques est égale à $1.49 \pm 0.27 \mu\text{m}$, et cette épaisseur est très proche de la profondeur de peau estimée à $1.74 \mu\text{m}$ pour une conductivité électrique de $11.90 \text{ S}/\mu\text{m}$. On est donc à la limite de validité de notre modèle d'extraction de la conductivité effective à cette fréquence. C'est la raison pour laquelle on ne prend en considération par la suite que les conductivités électriques effectives à 14GHz et à 21GHz. Les valeurs à 7 GHz sont tout de même fournies à titre indicatif.

Tableau III-10 : Extractions de la conductivité électrique effective du dépôt métallique après le séchage sur la plaque chauffante et après le recuit IPL

Anneaux résonants (IJP)	Traitement	Fréq	7 GHz	14 GHz	21 GHz	Observations microscopiques
Anneau 1	Après séchage (S1)	Q_0	9.20	13.70	17.20	Aucun endommagement
		$\sigma \text{ (S}/\mu\text{m})$	4.49 ± 0.40	3.75 ± 0.38	3.76 ± 0.38	
	Après IPL	Q_0	13	19.20	22.20	Gonflements
		$\sigma \text{ (S}/\mu\text{m})$	7.62 ± 0.50	6.27 ± 0.42	5.72 ± 0.40	
		Gain (σ)	70 %	67 %	52 %	
Anneau 2	Après séchage (S1)	Q_0	11.90	16.20	18.90	Aucun endommagement
		$\sigma \text{ (S}/\mu\text{m})$	6.63 ± 0.45	4.75 ± 0.39	4.25 ± 0.38	
	Après IPL	Q_0	16.70	22.70	25.60	Gonflements + Fissurations
		$\sigma \text{ (S}/\mu\text{m})$	11.40 ± 0.51	8.48 ± 0.43	8.34 ± 0.50	
		Gain (σ)	72 %	78 %	96 %	
Anneau 3	Après séchage (S1)	Q_0	10.90	15.30	17	Aucun endommagement
		$\sigma \text{ (S}/\mu\text{m})$	5.79 ± 0.43	4.37 ± 0.38	3.71 ± 0.38	
	Après IPL	Q_0	14.60	19	19.50	Gonflements
		$\sigma \text{ (S}/\mu\text{m})$	9.17 ± 0.50	6.16 ± 0.42	4.46 ± 0.38	
		Gain (σ)	58 %	41 %	20 %	

Après le recuit IPL, nous avons relevé une amélioration au niveau de la conductivité électrique effective pour chaque anneau (1,2 et 3) mais avec des gains différents (Tableau III-10), ce qui est forcément lié aux paramètres de frittage IPL ainsi qu'à l'inhomogénéité de séchage sur la plaque chauffante comme est expliqué dans la partie III.2.4.3.3. Après l'irradiation par une seule impulsion lumineuse, la conductivité électrique de « L'Anneau 1 » à 14GHz, s'améliore de $3.75 \pm 0.38 \text{ S}/\mu\text{m}$ à $6.27 \pm 0.42 \text{ S}/\mu\text{m}$ (pourcentage d'amélioration de 67%), cette amélioration étant accompagnée par des gonflements au niveau de la couche métallique. Le gain de l'amélioration de la conductivité électrique à 14 GHz est de 78% pour « Anneau 2 ». En ce qui concerne « Anneau 3 », à 14 GHz la conductivité électrique passe de $4.37 \pm 0.38 \text{ S}/\mu\text{m}$ à $6.16 \pm 0.42 \text{ S}/\mu\text{m}$, ce qui correspond à gain de 41%.

Les images microscopiques des dépôts métalliques après le recuit IPL des Anneaux 1, 2 et 3 sont présentées dans la Figure III-18. La Figure III-18 @ présente les gonflements (flèche blanche) qui apparaissent au niveau de la couche métallique après le recuit IPL de « Anneau 1 », leur diamètre varie entre $[400 - 433] \mu\text{m}$. En s'approchant de la lampe et diminuant la tension d'alimentation à 2500 V, on visualise des petits gonflements au niveau de la couche

métallique de diamètre qui varie entre [62 - 93] μm , ainsi que des fissures métalliques, elles sont présentées par des flèches rouges sur la Figure III-18 (b). En éloignant « Anneau 3 » de la lampe d'une distance de 7cm, on remarque l'apparition que des gonflements (Figure III-18 (c), flèches blanches) au niveau de la couche métallique d'un diamètre qui varie entre [45 - 130] μm .

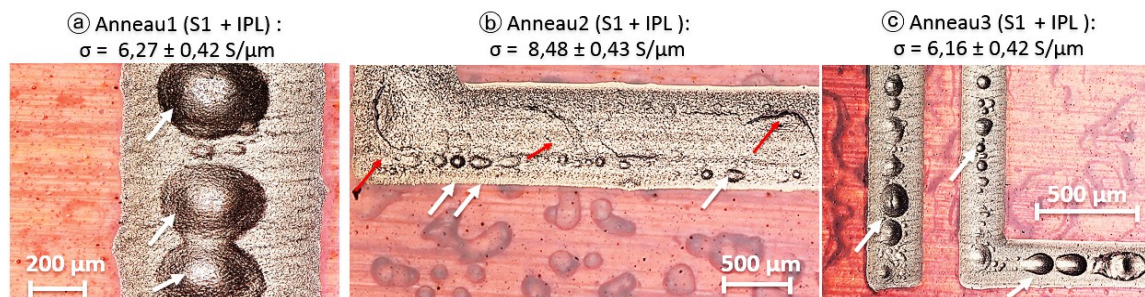


Figure III-18 : Images microscopiques des anneaux résonants après le recuit IPL, « Anneau 1 » (a), « Anneau 2 » (b), « Anneau 3 » (c).

Les fissures qui apparaissent au niveau de la couche métallique de « Anneau 2 » sont expliquées par l'exposition intense aux impulsions lumineuses, l'anneau étant exposé à 5 cm de la lampe. Les anneaux 1 et 3 ont eux été placés respectivement à 10cm et à 7cm de la lampe IPL. Ce phénomène de fissuration du métal au cours du recuit IPL est détaillé dans [47].

Les paramètres de recuit IPL de « Anneau 3 » ($U = 2500 \text{ V}$, $T_{\text{on}} = 7000 \mu\text{s}$, $d_{\text{Lampe}} = 7\text{cm}$) représentent le compromis entre le gain d'amélioration de la conductivité électrique et la taille des gonflements qui apparaissent au niveau de la couche métallique. La taille des gonflements de « Anneau 3 » est moins importante (45 – 130 μm) que pour « Anneau 1 » (400 - 433 μm) parce que la puissance de la lampe est alors moins importante (2500 V) que pour « Anneau 1 » (3000 V). On conclut que la taille des gonflements qui apparaissent après le recuit IPL est forcément liée à la tension d'alimentation de la lampe IPL, ces deux paramètres varient proportionnellement. Alors que les fissurations métalliques apparaissent quand il y a une exposition trop intense aux impulsions lumineuses [47], autrement dit quand l'échantillon est proche de la lampe (pour notre cas, à partir de 5cm).

La Figure III-19 présente les images MEB de la couche métallique déposée par la technologie d'impression d'écriture directe (IJP), après l'étape de séchage sur la plaque chauffante pendant 1h30 à 200 °C (Figure III-19 (a)). La taille des nanoparticules varie entre 50 et 150 nm. Nous avons constaté que les particules métalliques ne sont pas consolidées après l'étape de séchage, il n'y a pas de joints de grains créés entre elles. A 14 GHz, la conductivité électrique effective après le séchage varie entre [3.75– 5.42] $\pm 0.41 \text{ S}/\mu\text{m}$. Après le recuit IPL, les NPs de « Anneau 1 » ont commencé à créer des joints de grains entre eux (flèches blanches) comme montré sur la Figure III-19 (b). Sur la Figure III-19 (c), les particules métalliques de « Anneau 2 » sont collées les unes sur les autres (flèches blanche), ce qui permet de créer des trajets conducteurs pour le parcours des électrons, ce qui est justifié par la valeur plus élevée de la conductivité (8.48 $\pm 0.43 \text{ S}/\mu\text{m}$). Nous n'avons pas visualisé la distribution microstructurale de « Anneau 3 », car sa conductivité est proche à celle de « Anneau 1 ».

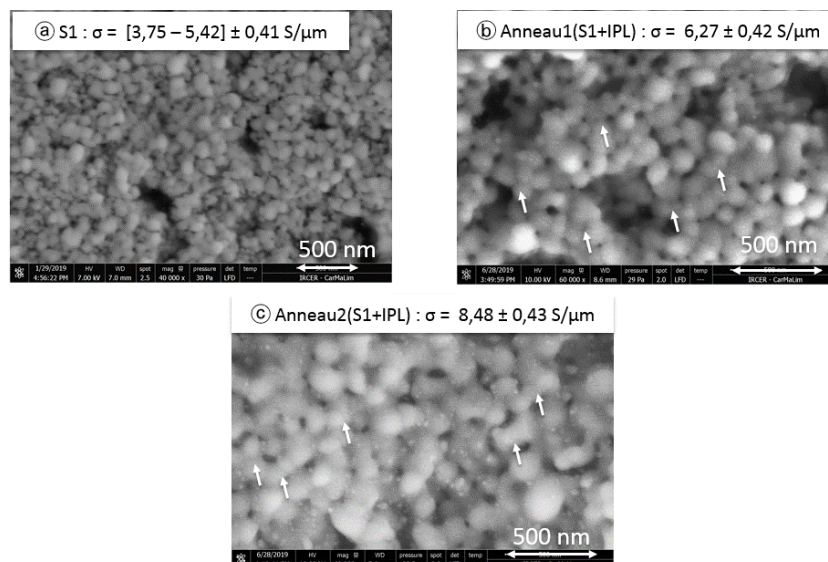


Figure III-19 : Images MEB de la couche métallique des anneaux résonants après le séchage 1h30 à 200 °C (S1) (a), et après le recuit IPL de « Anneau 1 » (b) et « Anneau 2 » (c).

III.2.4.3.3.2. Impact du nombre des impulsions envoyées par la lampe Xénon

Le Tableau III-11 présente des paramètres issus d'une autre campagne de recuit IPL. Nous avons modifié le nombre des impulsions, la tension d'alimentation de lampe ainsi que la distance entre la lampe et le porte échantillon. Afin d'éviter les endommagements observés dans la partie III.2.4.2, de nombreuses combinaisons ont été explorées. Nous ne présentons dans cette partie que les résultats obtenus avec des jeux de paramètres qui représentent le meilleur compromis entre une amélioration de la conductivité électrique effective et une limitation de l'endommagement de la couche métallique.

Tableau III-11 : Paramètres de recuit IPL des anneaux résonants séchés préalablement sur la plaque chauffante après 1h30 (S1).

Anneaux résonants	Traitement thermique prédécesseur	Tension (V)	Nombre des impulsions	d _{Lampe} (cm)	T _{on} (μs)	T _{off} (μs)	La densité d'énergie (J/pulse)
Anneau 4	Séchage (S1) : 1h30 à 200 °C	3 000	2	10	1 400	1 400	1835
							534
Anneau 5		2 500	2	5	1 400	1 400	1274
							371
Anneau 6		3 000	3	10	875	875	1420
							641
							289
Anneau 7		3 000	4	10	233	700	506
							407
							328
	246						

« Anneau 4 » et « Anneau 5 » ont été irradiés en envoyant 2 impulsions de durée de 1400 μs, et lorsque la tension d'alimentation baisse, nous avons fait le choix d'approcher l'échantillon de la lampe. « Anneau 6 » est irradié par 3 impulsions lumineuses à une distance de 10 cm, afin d'éviter les endommagements majeurs (décollements) au niveau de la couche métallique. En ce qui concerne « Anneau 7 », il a été recuit en envoyant 4 impulsions à une distance de 10 cm de la lampe avec une tension d'alimentation de 3000 V. La durée entre chaque impulsion est un paramètre très important, il représente la durée de refroidissement

de l'échantillon avant le prochain pulse. Cette durée entre les impulsions (T_{off}) est pour cet échantillon prise égale à trois fois la durée des impulsions (T_{on}). Plus ce paramètre est important, plus on évitera le problème de l'accumulation de chaleur au niveau de l'échantillon et ainsi espérer limiter les défauts au niveau des couches métalliques.

Comme montré auparavant, pour une même durée totale d'irradiation quand le nombre d'impulsion augmente, la durée des impulsions diminue et l'intensité lumineuse de la lampe augmente (Annexe 2, Figure A2- 2 et Figure A2- 3).

Les intensités lumineuses de « Anneau 6 » pour les trois impulsions lumineuses sont respectivement (1000 A, 500 A et 300 A ; Figure A2- 2 ③) et pour « Anneau 7 » les intensités lumineuses des quatre impulsions lumineuses sont respectivement (1150 A, 850 A, 725 A et 600 A ; Figure A2- 2 ④). Donc on remarque que l'intensité lumineuse dans le cas de 4 impulsions est plus importante que 3 impulsions, c'est la raison pour laquelle les anneaux 6 et 7 ont été placés à une distance de 10 cm de la lampe IPL.

La Figure III-20 ③, ④, ⑤ et ⑥ représente le coefficient de transmission mesuré (S_{21}) respectivement des anneaux résonants 4, 5, 6 et 7, après l'étape de séchage sur la plaque chauffante pendant 1h30 à 200°C (courbe rouge) et après le recuit par lumière intense pulsée (courbe bleue). Au niveau des trois résonances des anneaux après recuit IPL, le niveau de transmission et le facteur de qualité à vide s'améliorent, ce qui conduit à une optimisation de la conductivité électrique estimée du dépôt métallique.

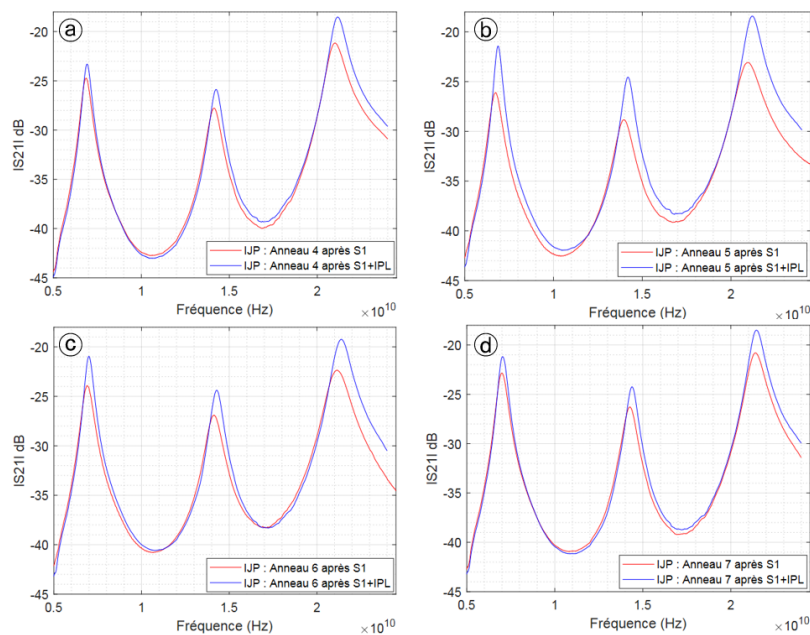


Figure III-20 : Coefficients de transmission des résonateurs mesurés après le séchage (courbe rouge) et après le recuit par lumière intense pulsée (courbe bleue) de « l'Anneau 4 » ③, « l'Anneau 5 » ④, « l'Anneau 6 » ⑤ et « l'Anneau 7 » ⑥.

Le Tableau III-12 présente le facteur de qualité à vide mesuré, la conductivité électrique effective estimée et le gain d'amélioration de la conductivité à chaque fréquence de résonance pour les anneaux 4, 5, 6 et 7. A 14 GHz, pour l'ensemble des anneaux résonants, la conductivité électrique effective après le séchage du dépôt métallique varie entre 4.05 et 5.42 S/μm, cette différence est due à l'inhomogénéité de séchage sur la plaque chauffante décrite dans la partie précédente III.2.4.2.3. Après le recuit IPL, la conductivité effective est améliorée

et elle est comprise entre 7.41 et 8.83 S/μm, ce qui représente des gains d'amélioration allant de 49 % jusqu'à 106% à 14 GHz en fonction des points de départ.

Comme le décrit le Tableau III-12 et la Figure III-20, les améliorations des performances des anneaux résonnants après le recuit IPL ne sont pas tous identiques, et donc bien liés aux paramètres de recuits IPL. Nous avons remarqué qu'en envoyant 2 pulses, en alimentant la lampe de 2 500 V ainsi qu'en éloignant l'anneau de 5 cm de la lampe, la conductivité électrique de « Anneau 5 » s'améliore de 106% à 14 GHz, ce qui représente la plus forte optimisation de la conductivité électrique qu'on a pu avoir avec le recuit IPL.

Tableau III-12 : Extractions de la conductivité électrique effective du dépôt métallique après le séchage par plaque et après recuit IPL.

Anneaux résonnants (IJP)	Traitement	Fréquence	7 GHz	14 GHz	21 GHz	Observations microscopiques
Anneau 4	Après séchage (S1)	Q_0	12.30	17.30	19.80	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	$6.98 \pm 0,45$	5.27 ± 0.41	4.57 ± 0.40	
	Après IPL	Q_0	15	21.80	25	Gonflements
		σ (S/μm)	$9.58 \pm 0,50$	7.86 ± 0.40	7.78 ± 0.42	
		Gain (σ)	37 %	49 %	70 %	
Anneau 5	Après séchage (S1)	Q_0	10.60	14.50	16.30	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	5.55 ± 0.42	4.05 ± 0.38	3.54 ± 0.35	
	Après IPL	Q_0	17	22.50	24.8	Gonflements + Fissurations
		σ (S/μm)	11.80 ± 0.50	8.34 ± 0.42	7.60 ± 0.42	
		Gain (σ)	113 %	106 %	114 %	
Anneau 6	Après séchage (S1)	Q_0	10.30	14.80	16.40	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	5.31 ± 0.42	4.16 ± 0.38	3.57 ± 0.35	
	Après IPL	Q_0	15	21.10	22	Gonflements
		σ (S/μm)	9.58 ± 0.50	7.41 ± 0.40	5.60 ± 0.39	
		Gain (σ)	80 %	78 %	57 %	
Anneau 7	Après séchage (S1)	Q_0	11.58	17.60	19	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	6.36 ± 0.45	5.42 ± 0.41	4.28 ± 0.38	
	Après IPL	Q_0	14.30	23.20	25	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	8.87 ± 0.48	8.83 ± 0.43	7.78 ± 0.43	
		Gain (σ)	40 %	63 %	82 %	

Quand on a appliqué les mêmes paramètres de recuit pour « Anneau 4 » en ne modifiant que la tension d'alimentation (3000 V) et en éloignant l'échantillon de 10 cm de la lampe, l'amélioration de la conductivité électrique à 14 GHz, ne dépasse pas 49 %. En irradiant « Anneau 6 » par trois pulses, en alimentant la lampe de 3000 V et en éloignant l'échantillon de 10 cm, le gain de l'amélioration de la conductivité est plus important que pour « Anneau 4 », il est de 78%. On conclut que la répartition de l'énergie de la lampe sur plusieurs pulses apporte une amélioration plus importante. En ce qui concerne « Anneau 7 » et afin d'éviter l'accumulation de la chaleur, on a modifié la durée entre les impulsions (T_{off}), en le fixant à trois fois la durée de chaque impulsion (T_{on}). Nous validons l'importance de ce paramètre, par le meilleur niveau de conductivité obtenu, et une couche métallique qui n'est pas endommagée comme nous allons le vérifier dans la suite de ce paragraphe.

Les images MEB de la couche métallique des anneaux 4, 5, 6 et 7 sont présentées respectivement dans la Figure III-21 (a), (b), (c) et (d). Après le recuit IPL, au regard de ce que nous visualisons pour « Anneau 4 » à 14 GHz, la conductivité électrique s'améliore de 5.27 à

7.86 S/μm. En comparant l'image MEB après l'étape de séchage sur la plaque chauffante (Figure III-19 (a)) et celle après l'IPL (Figure III-21 (a)), nous vérifions que les joints de grains entre NPs sont créés (pointé par les flèches blanches), et leurs tailles s'est améliorée, passant de [50-150 nm] après le séchage à [138 - 278 nm] après le recuit IPL. Pour « Anneau 5 » (Figure III-21 (b)) après le recuit IPL, les NPs sont plus consolidées, ce qui a permis une création des joints de grains (flèches blanches) et donc des trajets conducteurs pour le passage des électrons. Les NPs de la couche métallique de « Anneau 6 » (Figure III-21 (c)) sont moins liées par des joints de grains (flèches blanches) avec la présence de plus de pores, ce qui conduit à une faible valeur de la conductivité finale après le recuit IPL par rapport aux anneaux 4,5 et 7. Ces pores sont dus à une absence d'éjection métallique durant l'impression. Pour « Anneau 7 », on remarque qu'après le recuit IPL, les NPs ont créé des joints de grains entre eux (flèche blanche).

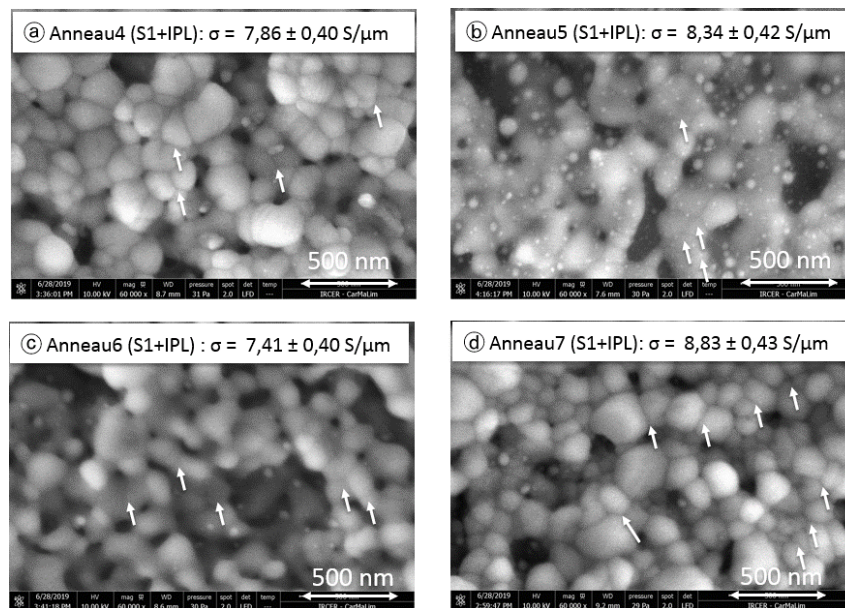


Figure III-21 : Images MEB de la couche métallique après le recuit IPL des anneaux 4 (a), 5 (b), 6 (c) et 7 (d).

Les images microscopiques des anneaux 4, 5, 6 et 7 après le recuit IPL, sont présentées dans la Figure III-22. Les gonflements apparaissent au niveau de la couche métallique après le recuit IPL des anneaux 4, 5 et 6. Le diamètre des gonflements au niveau de la couche métallique varie entre 13 et 66 μm (Figure III-22 (a)) pour « Anneau 4 ». Quand la tension d'alimentation de la lampe baisse à 2500 V, la taille des gonflements diminue, leurs diamètres varient entre 5 et 25 μm pour « Anneau 5 » (Figure III-22 (b)). Nous remarquons également l'apparition des fissurations métalliques (flèches rouges). Comme montré précédemment pour « Anneau 2 » présenté dans la partie III.2.4.3.3.1, les fissures apparaissent au niveau du métal quand l'échantillon est proche de la lampe, elles sont créées par un recuit IPL trop puissant [47] [48].

Nous visualisons également des gonflements métalliques importants pour « Anneau 6 » (Figure III-22 (c)), ces derniers varient entre 80 et 360 μm. Les gonflements et les fissurations qui apparaissent après le recuit IPL n'impactent pas la réponse hyperfréquence des résonateurs (Figure III-20), mais ils sont rédhibitoires pour l'utilisation de cette technique de dépôt pour la réalisation de circuits.

En ce qui concerne « Anneau 7 », après le recuit IPL, il n'y avait aucun endommagement au niveau de la couche métallique et au niveau du substrat (Figure III-22 ④), d'où l'intérêt d'augmenter la durée de refroidissement, ce qui permet d'éviter les problèmes de l'accumulation de chaleur et donc d'endommagements des couches métalliques. Le protocole appliqué sur cet anneau présente un bon compromis entre l'amélioration de la conductivité jusqu'à 8.83 S/μm à 14 GHz sans endommagements constatés.

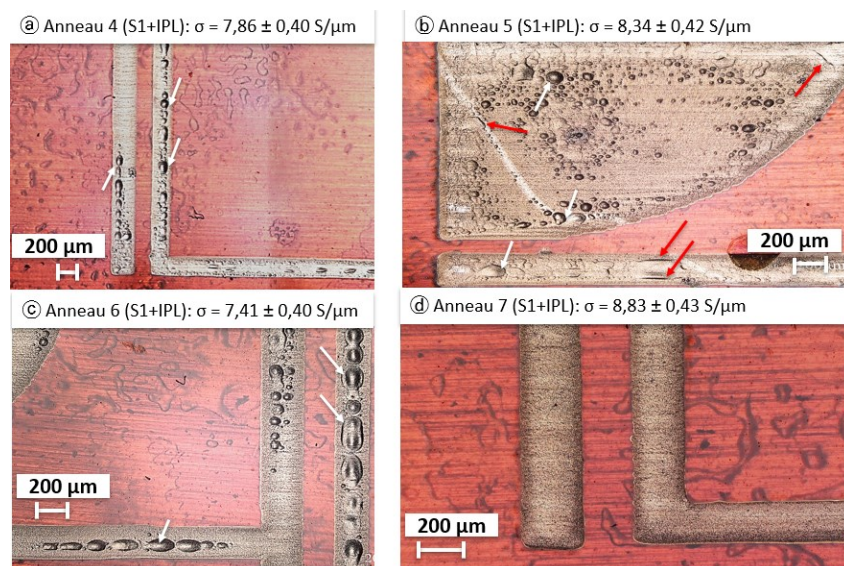


Figure III-22 : Images microscopiques des anneaux résonants après le recuit IPL, « Anneau 4 » ①, « Anneau 5 » ②, « Anneau 6 » ③ et « Anneau 7 » ④.

III.2.4.4. Conclusion sur le recuit IPL

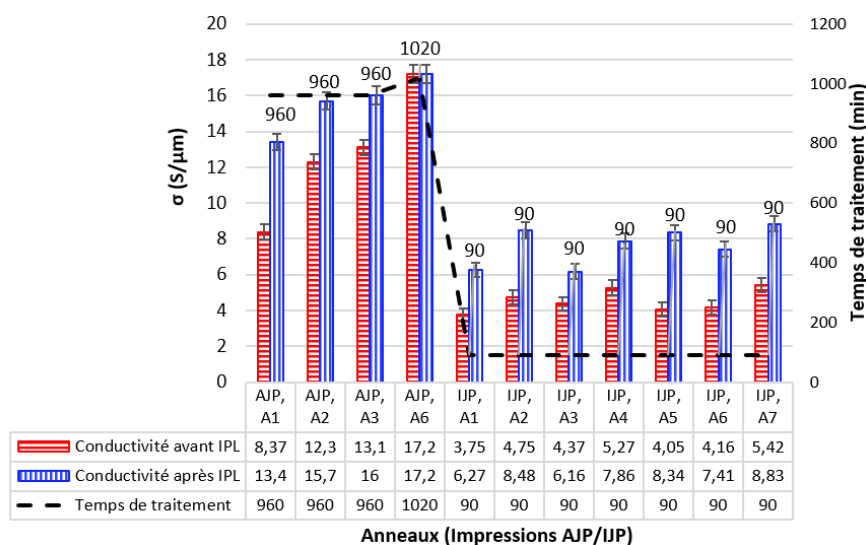


Figure III-23 : Tracé récapitulatif des extractions de la conductivité électrique estimée pour les anneaux imprimés en AJP et IJP, en fonction du temps total de traitement en minutes.

Nous avons utilisé le traitement par lumière intense pulsée (IPL) afin d'optimiser les performances électriques des anneaux hyperfréquences et donc pour améliorer la conductivité électrique effective des dépôts métalliques. Dans le cas où on a utilisé le recuit IPL directement après l'impression, nous n'avons pas obtenu de jeux de paramètres pour lesquels le dépôt ne

s'endommage pas (d décollement, décoloration du dépôt, etc.), comme décrit dans la partie III.2.4.2.1. On a conclu qu'après l'impression, l'étape de séchage reste primordiale et inévitable pour sécher le dépôt métallique et évaporer les solvants et les organiques qui empêchent la consolidation des nanoparticules. Le recuit IPL a été utilisé après trois traitements différents :

- Après un traitement thermique long de 16h (960 min), « Traitement 2 », décrit dans la partie III.2.1. Le recuit IPL a amélioré la conductivité électrique d'un pourcentage qui varie entre 22% et 60% à 11 GHz, ce qui a permis d'atteindre des conductivités électriques effectives entre 13.40 et 16 S/μm. Ces améliorations de la conductivité ont été accompagnées par des gonflements métalliques, des zones de dépôt brûlées et des décollements du métal.
- Après un traitement thermique long de 17h (1020 min) « Traitement 3 » décrit dans la partie III.2.1. Après le recuit IPL, les courbes de la transmission (S_{21}) du résonateur sont superposées (avant et après le recuit IPL), ce qui implique que la conductivité électrique après le traitement par palier développé avec le CTTC a déjà atteint un maximum et ne peut être améliorée. Donc les valeurs de la conductivité électrique après ce traitement conventionnel sont définies comme étant des valeurs de référence (le maximum qu'on peut atteindre).
- Dans le but de réduire le temps du traitement thermique après l'impression, on a séché l'encre sur une plaque chauffante pendant 90min à 200 °C. La conductivité électrique effective après le séchage varie entre 3.75 et 5.42 S/μm à 14 GHz, après le recuit IPL la conductivité électrique varie entre 6.16 et 8.83 S/μm. Le gain d'amélioration de la conductivité électrique varie entre 41% et 106 %. Ces améliorations sont accompagnées par des endommagements (gonflements, fissures), mais on n'a pas noté de décollement métallique dans le cas de recuit IPL après un séchage court. Nous avons noté l'intérêt du traitement effectué sur « Anneau 7 », présenté dans la partie III.2.4.2.3.2. En augmentant la durée entre les impulsions lumineuses, nous avons limité l'accumulation de chaleur au niveau du métal. Par conséquent il n'y a pas eu aucun endommagement au niveau de l'échantillon après le recuit IPL pour un gain en conductivité important.

La Figure III-23 présente un récapitulatif des conductivités électriques estimées avant et après le recuit IPL. Pour les impressions des anneaux AJP (A1, A2, A3 et A6) et IJP (A1 jusqu'au A7), les extractions de la conductivité électrique sont effectuées respectivement à 11 GHz et à 14 GHz. Le graphe présente également la durée du traitement avant le recuit IPL. On conclut que la tendance d'amélioration de la conductivité électrique après le traitement IPL est presque identique pour tous les anneaux quel que soit la durée du post-traitement, traitement conventionnel ou séchage sur la plaque chauffante, le facteur clé restant la conductivité électrique avant le recuit IPL. Pour avoir des conductivités finales élevées, il faut que l'étape de traitement conventionnel dure longtemps. Une alternative pour réduire le temps de séchage pour une valeur de conductivité cible est donc d'utiliser cette technique de recuit IPL mais cela ne permettra pas d'atteindre les conductivités les plus importantes relevées après de longues heures de traitement thermique par étuve.

III.2.4.5. Comparaison de la conductivité électrique du dépôt métallique traité par lumière intense pulsée avec l'état de l'art

Le Tableau III-13 représente l'état de l'art des conductivités électriques obtenues après le traitement par lumière intense pulsée. Pour la majorité des travaux, nous n'avons pas de détails concernant la configuration de l'utilisation de recuit IPL (est-ce un recuit complémentaire ou alternatif au recuit thermique). Dans notre cas, nous utilisons le recuit IPL comme recuit complémentaire au recuit thermique.

On remarque d'après le Tableau III-13 que la majorité des résultats de l'état de l'art sont des extractions de la conductivité électrique effective en courant continu (DC). Elle varie entre 6.90 [49] et 27.50 S/μm [48]. Nos extractions ont été déterminées en se basant sur une méthode d'extraction décrite dans la partie II.3.3. La conductivité électrique après un recuit de 16h suivi par un traitement IPL est égale à 16+/-0.38 S/μm à 11 GHz. Quand la durée de séchage sur la plaque chauffante se réduit à 1h30 et est suivie par traitement IPL, la conductivité électrique est égale à 8.83+/-0.40 S/μm à 14GHz.

Tableau III-13 : Comparaison de la conductivité électrique effective après le recuit par lumière intense pulsée avec l'état de l'art.

Référence	Composant	Technique d'impression Encre / Epaisseur du métal /substrat	Traitement utilisé	Conductivité électrique DC/RF
Ce travail	Résonateur en anneau (R2)	AJP Encre Ag / e = 0.22+/- 0.22 μm / Substrat Kapton (PI)	Etuve : Traitement 2 (16h) + IPL (6 pulses, T _{on} =T _{off} = 438 μs)	RF : σ = 16 ± 0.38 S/μm, à 11 GHz
	Résonateur en anneau (R3)	IJP Encre Ag / e = 1.49+/- 0.27 μm / Substrat Kapton (PI)	Plaque chauffante (1h30) + IPL (1 pulse, T _{on} =7000 μs)	RF : σ = 7.11 +/- 0.40 S/μm, à 14 GHz
[45]	Film métallique	IJP Encre Ag / e = 10 μm /Substrat PCB (GFRPC)	IPL (3pulses, Ton = 4ms, 6ms, 6ms)	DC : σ = 20.40 S/μm
[48]	Film métallique	IJP Encre Ag / e = 1 μm /Substrat Kapton (PI)	IPL (15 pulses de 5ms + 1 pulse de 150 ms)	DC : σ = 27.50 S/μm
[49]	Cellule solaire organique (OPV)	IJP Encre Ag / e = 100 nm /Substrat verre	IPL (Temps de traitement est inférieur à 5 s)	DC : σ = 6.90 S/μm
[50]	Film métallique	IJP Encre Ag / e = 1 μm /Substrat PET	IPL (1 pulse, T _{on} =0.1 ms)	DC : σ = 20.40 S/μm

III.2.5. Recuit laser

Les composants microondes utilisés pour la caractérisation de la conductivité électrique après un recuit laser sont des résonateurs carrés en anneaux (R1) et (R3) qui résonnent respectivement à 5.5, 11, 16.5 GHz et à 7, 14, 21 GHz comme présenté en détails dans la partie II.3. Les résonateurs R1 et R3 sont imprimés respectivement sur les substrats « Kapton 2 » et « Kapton 1 » (partie III.2.3.1). Ces anneaux sont imprimés par la technologie d'impression directe (IJP) en déposant deux couches métalliques. L'épaisseur de métallisation a été identifiée à l'aide du profilomètre DEKTAK et est en moyenne de $1.55 \pm 0.23 \mu\text{m}$. La rugosité de dépôt est en moyenne de $0.21 \pm 0.16 \mu\text{m}$. On a privilégié des couches épaisses par rapport aux dépôts AJP présentés dans la partie III.2.4 afin de minimiser les pertes métalliques liées à la profondeur de peau aux fréquences de ce travail.

Les anneaux imprimés ont été séchés sur plaque chauffante à 200°C . Les résonateurs (R1) et (R3) ont été séchés respectivement pendant 6h (S2) et pendant 1h30 (S1). Les dimensions des résonateurs (R1) et (R3) sont présentées dans l'Annexe 2 (Partie I). Nous avons choisi d'allonger le temps de séchage sur la plaque chauffante pour les résonateurs R1 afin d'identifier l'impact de la durée de séchage sur les performances des résonateurs.

Le laser utilisé dans ces travaux est généralement utilisé pour la gravure, l'ablation, la découpe des pièces métalliques et céramiques, etc. Dans le cadre de ces travaux de thèse, on a souhaité tester l'utilisation du recuit laser pour fritter le métal et consolider les particules métalliques afin d'améliorer la conductivité électrique effective des résonateurs. Après l'étape de séchage, les résonateurs vont donc être frittés avec ce laser. Ce traitement est localisé et la zone illuminée dépend forcément du diamètre de faisceau laser. Nous avons utilisé un laser infrarouge d'une longueur d'onde de 1064 nm, en mode pulsé où chaque impulsion dure 40ns. La fréquence des pulses est comprise entre 20 et 100 KHz, elle a été fixée pour nos recuits à 40 KHz. Les paramètres de recuit laser que nous pouvons régler sont : le courant appliqué à la source laser, la vitesse de passage du laser, le nombre de passes laser et la distance entre le laser et l'échantillon (laser focalisé ou défocalisé). Nous avons utilisé le laser dans deux configurations :

- **Laser focalisé** : La distance entre le laser et le substrat est de 1 mm dans ce cas et le diamètre de faisceau est d'environ $50 \mu\text{m}$. Nous avons remarqué que l'utilisation du laser dans ce cas de figure endommage entièrement la couche métallique (décollement) ainsi que le substrat Kapton (décoloration).
- **Laser défocalisé** : Dans cette configuration, on a utilisé plusieurs combinaisons entre le nombre de passes laser, la puissance du laser, la vitesse de balayage laser. Nous avons réalisé plusieurs tests préliminaires et un grand nombre de jeux de paramètres afin de déterminer les paramètres optimaux de recuit laser à partir desquels on n'endommage plus l'échantillon. La distance entre le laser et le substrat est de 3 mm dans ce cas et le diamètre de faisceau est d'environ $100 \mu\text{m}$.

Nous nous sommes inspirés des travaux de [51] et [52]. Eduardo A. Rojas-Nastrucci et al. [51] ont déposé une couche métallique épaisse de $25 \mu\text{m}$ avec la technologie d'écriture directe nScript sur le substrat PCB (Rogers RT5870). Ils ont utilisé un laser infrarouge à la longueur d'onde 1064 nm pour rectifier les bords des lignes déposées. La Figure III-24 ① montre les lignes métalliques déposées sans aucun post traitement, et la Figure III-24 ② montre la ligne métallique après le passage laser afin de corriger à la fois les défauts de fabrication additive

pour la rectification des lignes et pour améliorer la conductivité électrique effective qui est de l'ordre de 32.30 S/μm. Ils ont commencé par mesurer le facteur de qualité à vide de leur résonateur planaire, et puis ils ont déduit la valeur de la conductivité électrique effective.

La Figure III-24 © montre la distribution du courant surfacique au niveau de notre résonateur carré en anneau à une des fréquences de résonance. Le courant est maximum au niveau des bords de l'anneau, ce qui est classique pour ces lignes de transmission. C'est au niveau des bords de ligne que les pertes sont importantes. Pour cette raison, on a concentré nos efforts pour définir des techniques de recuit favorisant le passage du laser par les bords du résonateur, pour limiter les temps de traitement.

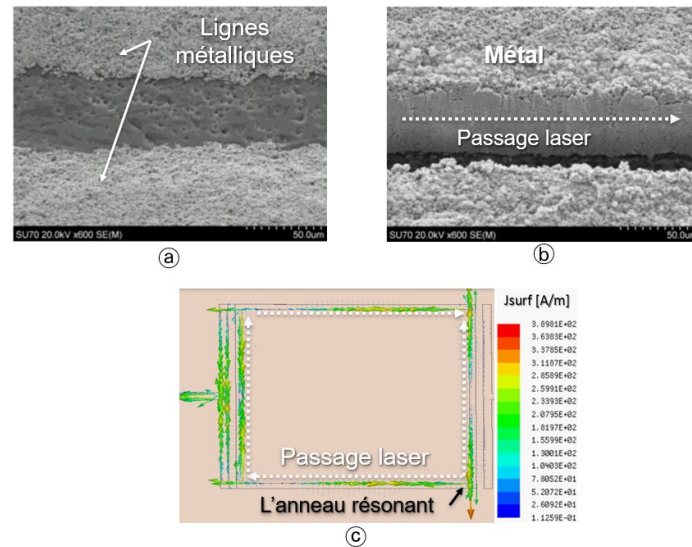


Figure III-24 : Images MEB d'un dépôt métallique avec aucun post traitement (a), et d'un dépôt métallique rectifié par un laser infrarouge (b) issues de [51]. Répartition du courant surfacique au niveau de l'anneau résonnant utilisé pour ces essais (HFSS) (c).

III.2.5.1. Description des techniques de frittage laser

Nous avons défini trois techniques différentes de recuit laser pour fritter le dépôt métallique et améliorer la conductivité électrique effective du métal.

Pour ces trois techniques, la distance entre le laser et l'échantillon a été fixée à 3mm. Les techniques de frittage sont les suivantes :

- **Technique des carrés (T1)** : On a défini deux carrés virtuels de la même taille que le résonateur en anneau. Le laser dans cette technique a été programmé pour qu'il parcoure les bords des carrés comme montré par les traits rouges sur la Figure III-25 (a). Le laser a balayé les carrés à une vitesse de 10 mm/s, en utilisant 8% de sa puissance maximale et en faisant 40 passes. Le temps du traitement laser est alors de l'ordre de 6 min.
- **Technique des rectangles (T2)** : Cette technique consiste à définir 8 rectangles qui sont tracés par les traits rouges sur la Figure III-25 (b). Le laser va parcourir les rectangles en passant à chaque fois par les bords de l'anneau. Le laser va balayer les rectangles avec une vitesse de 10 mm/s, en utilisant 8% de sa puissance maximale et en faisant 15 passes. Le temps du recuit laser est de l'ordre de 5 min.

- **Technique par hachurage (T3) :** Elle consiste à définir 4 rectangles comme représenté par des traits rouges dans le Figure III-25 ©. Pour chaque rectangle, le laser parcourt toute la couche métallique en faisant des passages horizontaux et verticaux avec un espacement de 20 μm . Cette troisième technique est la plus longue car elle couvre tout le dépôt métallique. On a fixé la vitesse de balayage à 8 mm/s, en utilisant 6% de la puissance maximale du laser et en faisant 24 passes. Le temps du frittage laser est alors de l'ordre de 25 min.

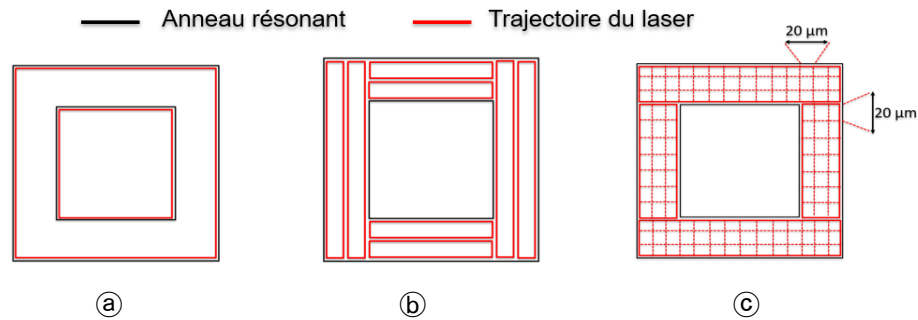


Figure III-25 : Techniques de frittage laser, technique des carrés (a), techniques des rectangles (b) et la technique d'hachure (c).

Nous avons réalisé une mesure spectroscopique du substrat polymère afin de vérifier s'il absorbe ou non dans l'infrarouge. La Figure III-26 montre que le substrat Kapton absorbe très peu dans l'infrarouge. Son absorption est comprise entre 1% et 8%, ce qui explique le fait que le substrat polymère Kapton ne s'endommage pas quand le laser parcourt le substrat. Donc les techniques de recuit laser (T1, T2 et T3) ne vont pas endommager le substrat Kapton.

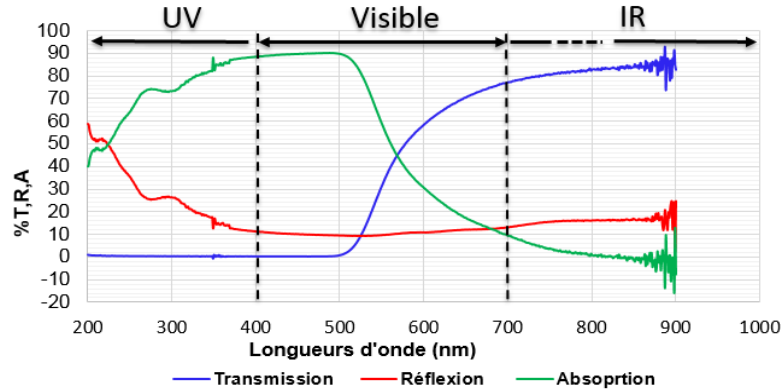


Figure III-26 : Mesure de la spectroscopie du substrat Kapton (PI).

III.2.5.2. Description de la méthode de recuit laser

Avant d'effectuer le recuit laser, on suit plusieurs étapes :

- **Etape 1 :** Le résonateur en anneau est simulé électromagnétiquement avec le logiciel de simulation électromagnétique « Ansys », sur la base de mesures effectuées après l'étape d'impression IJP (mesure les dimensions des lignes, de l'anneau, etc. à l'aide d'un microscope numérique).
- **Etape 2 :** Après avoir pris en compte les défauts de fabrication, on définit les modèles des parcours du laser décrits dans la Figure III-25 (les carrés et les rectangles), adaptés donc aux dimensions réelles des lignes.

- **Etape 3** : Avant d'entamer le recuit laser, on réalise les mesures hyperfréquences sous pointes après l'étape de séchage, afin d'identifier par la suite l'impact éventuel du recuit laser sur les performances hyperfréquences des résonateurs : nous déterminons à ce stade la conductivité effective avant recuit laser.
- **Etape 4** : On importe les modèles CAO définis dans la machine laser sous le format « iges » afin de garantir la lecture correcte des fichiers. On règle les paramètres de recuit laser (vitesse de balayage laser, nombre de passes, puissance et un recuit laser avec ou sans remplissage, c'est-à-dire avec le laser hachurant ou pas le dépôt métallique)
- **Etape 5** : Après chaque couverture d'une surface par le laser, on fait des mesures hyperfréquences pour extraire la conductivité effective. Lorsque la conductivité n'évolue plus avec le nombre de passage du faisceau laser sur une même surface, le processus s'arrête.

La mesure des anneaux résonnants avant et après le frittage laser en fonction du nombre de passes laser pour les trois techniques sont présentées dans la Figure III-27.

Nous avons utilisé un l'analyseur de réseau PNA-X Keysight ainsi que les pointes de mesure GSG (Ground Signal Ground) de pitch 500 μm . Les lignes d'excitation ont été dimensionnées de tel sorte qu'elles soient adaptés à 50 Ω .

On note que pour les tracés présentés dans la Figure III-27 (a), (b) et (c), représentent respectivement les techniques de recuit laser T1, T2 et T3. Au fur et à mesure des passes laser, le niveau de transmission des résonateurs s'améliore ainsi que le facteur de qualité.

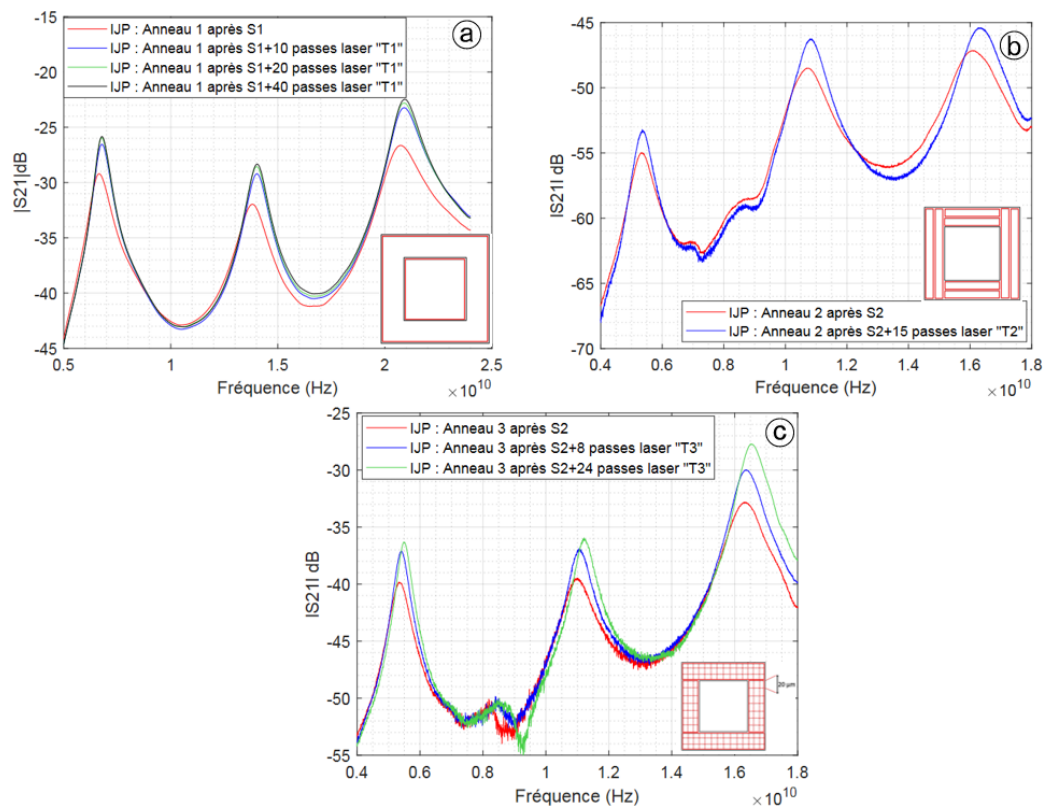


Figure III-27 : Coefficients de transmission des résonateurs mesurés au cours du frittage laser par la technique 1 (T1) (a), la technique 2 (T2) (b) et la technique 3 (T3) (c).

Le Tableau III-14 présente les mesures du facteur de qualité à vide ainsi que les extractions de la conductivité électrique effective à chaque fréquence de résonance pour les trois techniques de recuit laser (T1, T2 et T3).

Tableau III-14 : Mesures des facteurs de qualité et extractions de la conductivité électrique des anneaux résonnants pour les trois techniques de frittage laser.

Anneaux (IJP)	Traitement	Fréquence	7 GHz	14 GHz	21 GHz	Observations microscopiques
Anneau 1	Après séchage (S1)	Q ₀	7.30	10.9	12.10	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	3.23 ± 0.35	2.92 ± 0.27	2.63 ± 0.28	
	Après 40 passes laser (T1)	Q ₀	11	16.39	18	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	5.87 ± 0.42	4.84 ± 0.38	3.97 ± 0.35	
		Gain (σ)	82 %	66 %	51%	
		Fréquence	5.5 GHz	11 GHz	16.5 GHz	
Anneau 2	Après séchage (S2)	Q ₀	7.80	10.3	11.5	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	4.64 ± 0.35	3.11 ± 0.32	2.75 ± 0.30	
	Après 15 passes laser (T2)	Q ₀	12.30	15.20	15.30	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	8.55 ± 0.48	4.79 ± 0.37	3.98± 0.38	
		Gain (σ)	84 %	54 %	44 %	
Anneau 3	Après séchage (S2)	Q ₀	8.70	11.60	15	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	5.37 ± 0.37	3.48 ± 0.32	3.83 ± 0.32	
	Après 24 passes laser (T3)	Q ₀	13	18.4	20.50	Aucun endommagement
		σ (S/μm)	9.23 ± 0.35	6.30 ± 0.37	6.48 ± 0.39	
		Gain (σ)	72 %	81 %	69 %	

La conductivité électrique effective de « Anneau 1 », mesurée à 14 GHz, passe de 2.92 ± 0.27 S/ μm à 4.84 ± 0.38 S/ μm après le recuit laser, soit un gain de 66%. Après un traitement laser de 6 min en passant par les seuls bords de l'anneau, on arrive donc à doubler la conductivité électrique initiale. En utilisant la technique de recuit (T2), la technique des rectangles, la conductivité électrique à 11 GHz est de l'ordre de 4.79 ± 0.37 S/ μm avec un gain d'amélioration de 54%. Avec la technique de recuit par hachurage (T3), la durée de recuit laser a été estimée à 25 min. C'est la durée la plus longue parmi les trois techniques de recuit laser. La conductivité électrique après le séchage sur la plaque chauffante est de 3.48 ± 0.32 S/ μm , et après le traitement laser la conductivité électrique s'améliore à 6.30 ± 0.37 S/ μm .

La Figure III-28 présente les images MEB de la couche métallique avant et après le recuit laser localisé. La Figure III-28 (a) montre la distribution des nanoparticules métalliques après 1h30 de séchage sur la plaque chauffante à 200 °C (S1). On remarque que la taille des particules est presque homogène, leur taille moyenne est de 100 nm. La conductivité électrique moyenne à 14 GHz après le séchage (S1) est de 2.92 ± 0.27 S/ μm . Après le séchage sur la plaque chauffante pendant 6 h à 200 °C, la Figure III-28 (b) montre que la taille des particules n'est plus homogène, elle varie entre 50 et 440 nm. Des joints de grains vont commencer à être créés entre quelques particules (flèches blanches). La conductivité électrique à 11 GHz varie entre $[3.11 - 3.48] \pm 0.32$ S/ μm . La différence de temps de séchage sur la plaque chauffante, en passant de 1h30 à 6h à 200°C, n'impacte pas donc beaucoup la conductivité électrique atteignable initialement.

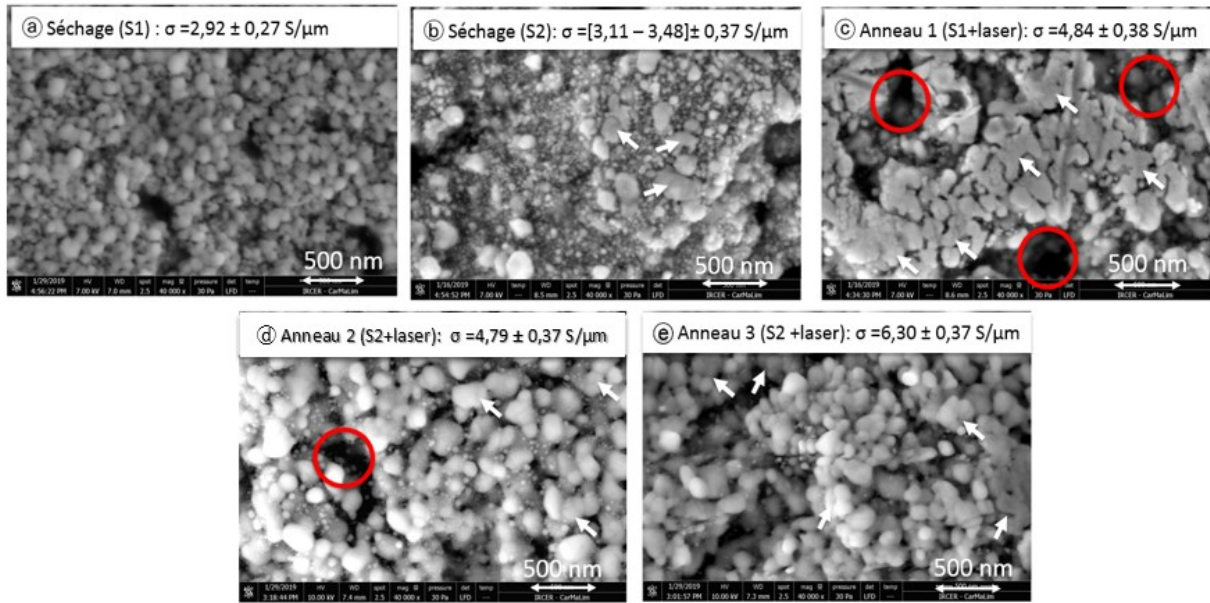


Figure III-28 : Images MEB de la couche métallique après le séchage sur la plaque chauffante à 200 °C pendant 6h (S2) (a), et pendant 1h30 (S2) (b). Et après les trois techniques de recuit laser : Technique 1 (T1) de « Anneau 1 » (c), Technique 2 de « Anneau 2 » (d) et Technique 3 (T3) de « Anneau 3 » (e).

Après le traitement laser avec la technique (T1), les NPs ont été consolidées en créant des joints de grains entre eux (voir les flèches blanches sur la Figure III-28 (c)). La conductivité électrique après le recuit laser a été améliorée à 4.84 +/- 0.38 S/μm et la taille des particules est en moyenne de 293 nm. Il y a cependant plusieurs porosités qui sont montrées par des cercles rouges sur la Figure III-28 (c). Après le recuit laser avec la technique (T2), on relève une distribution microstructurale homogène, une taille moyenne des particules de 250nm (Figure III-28 (d)) et une conductivité électrique effective finale de 4.79+/- 0.37 S/μm. Les porosités (cercles rouges, Figure III-28 (c)) sont moins présentes par rapport à la Figure III-28 (b).

La technique de recuit laser par hachurage (T3) est un traitement qui consiste à faire un balayage laser sur la totalité de la structure métallique, en faisant des passes horizontales et verticales au niveau du métal. La distribution microstructurale à l'issue de ce traitement est homogène (Figure III-28 (e)) et la conductivité électrique effective finale est la plus élevée, elle est de l'ordre de 6.30 +/- 0.37 S/μm. Ainsi qu'il n'y a pas de porosités marquées dans la structure métallique, contrairement aux deux précédentes techniques (T1 et T2).

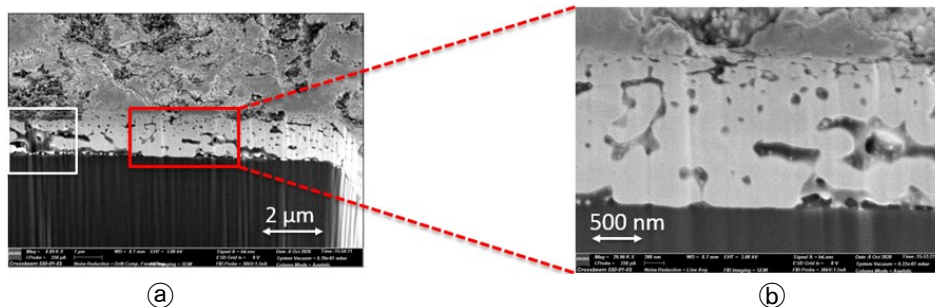


Figure III-29 : Vues en coupe par MEB du dépôt métallique de « l'Anneau 1 » après le recuit laser avec la technique (T1) (a), et un zoom sur une partie métallique (b).

Les porosités observées précédemment dans la Figure III-28 © et ④ représentent des défauts pour le passage des électrons, raison pour laquelle la conductivité électrique effective finale n'est pas élevée ($4.84 \pm 0.38 \text{ S}/\mu\text{m}$). La Figure III-29 représente une image MEB sur une section plus large que les images de la Figure III-28. On remarque que les deux sections des rectangles blanc et rouge présentées sur la Figure III-29 ① sont différentes. Sur le rectangle blanc, il y a un grand vide métallique qui peut être dû à une absence d'éjection métallique pendant l'impression par écriture directe, ce vide gênant la propagation des électrons et donc une conductivité électrique finale moyennement élevée. Pour le rectangle rouge (Figure III-29 ②), on remarque qu'il y a une bonne consolidation entre les NPs comme présenté sur la Figure III-29 ③. Le recuit laser utilisé ici par la technique des carrés est un traitement localisé produisant une distribution microstructurale pas parfaitement homogène sur la totalité du dépôt métallique, ce qui se vérifie sur les différentes images MEB présentées dans la Figure III-28.

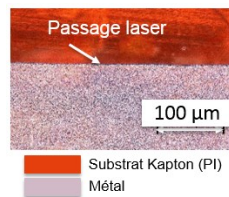


Figure III-30 : Image microscopique du résonateur après le recuit laser.

La Figure III-30 présente une image microscopique d'un échantillon après le recuit laser avec la technique (T1). On remarque qu'il n'y a aucun endommagement après le passage laser, ni au niveau de la couche métallique (ablation ou brulures), ni au niveau du substrat métallique (décoloration). Pour les techniques (T2 et T3) une même observation a été faite au microscope. On peut déduire que le recuit laser permet une amélioration significative de la conductivité électrique sans endommager l'échantillon.

III.2.5.3. Conclusion sur le recuit laser

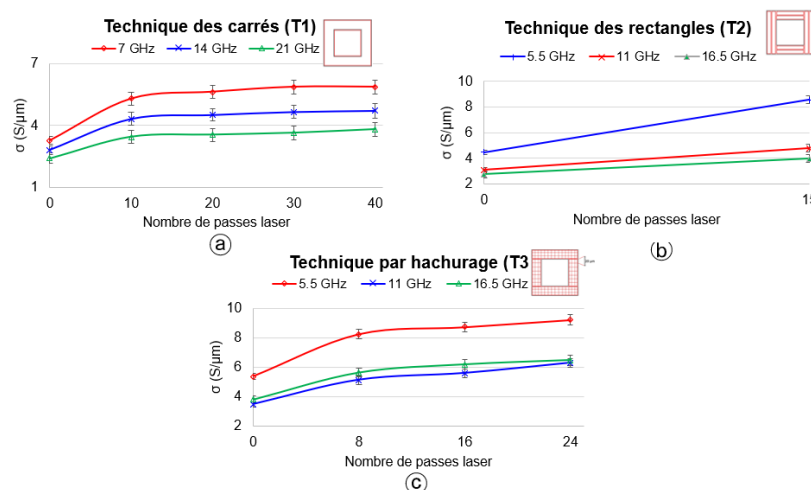


Figure III-31 : Tracés des conductivités électriques finales effectives estimées pour les trois techniques de frittage laser, (T1) ①, (T2) ② et (T3) ③ en fonction du nombre de passes laser.

La Figure III-31 présente les tracés de la conductivité électrique finale effective en fonction du nombre de passes laser pour les trois techniques de frittage laser (carrés, rectangles et hachurage). On ne prendra pas en compte les conductivités électriques estimées à 5.5 GHz et à 7 GHz, étant donné que l'on est à la limite de validité de notre modèle d'extraction de la conductivité électrique effective, à cause de la profondeur de peau qui est supérieure à l'épaisseur de métallisation.

On remarque qu'après les 10 premières passes laser (Figure III-31 (a)) avec la technique des carrés (T1) et après les 8 premières passes laser (Figure III-31 (c)) avec la technique par hachurage (T3), la conductivité électrique effective atteint un plateau. En ce qui concerne la technique (T2), nous avons choisi de s'arrêter à 15 passes laser (Figure III-31 (b)) parce qu'on faisant plus de passes, on endommage le dépôt métallique.

Globalement quand on regarde les deux techniques T2 et T3, en particulier à 11 GHz et 16.5 GHz, on remarque que les deux courbes sont proches et les barres d'erreurs se recoupent.

La conductivité électrique effective finale de « Anneau 1 » à 14 GHz, après 90 min de séchage sur la plaque chauffante et 6 min de recuit laser (technique des carrés), est estimée à 4.84 ± 0.38 S/ μm . Après un séchage sur la plaque chauffante de 360 min et un recuit laser de 5 min (technique des rectangles), la conductivité électrique finale effective à 11.5 GHz, est de 4.79 ± 0.37 S/ μm . Finalement après un séchage de 360 min et un traitement par hachurage, la conductivité électrique finale est estimée à 6.30 ± 0.37 S/ μm à 11.5 GHz.

On remarque d'après la Figure III-32 que la conductivité électrique après 90min (à 14 GHz, $\sigma = 2.92 \pm 0.27$ S/ μm) ou après 360 min (à 11 GHz, $\sigma = [3.11 - 3.48] \pm 0.32$ S/ μm), ne représentent pas une grande différence au niveau de la conductivité électrique de départ. La technique de recuit laser permet un gain supplémentaire la conductivité électrique finale. Pour conclure, afin d'avoir un compromis entre un temps total de traitement court et un dépôt bon conducteur, le séchage pendant 90min et un recuit laser avec la technique des carrés représentent un bon compromis.

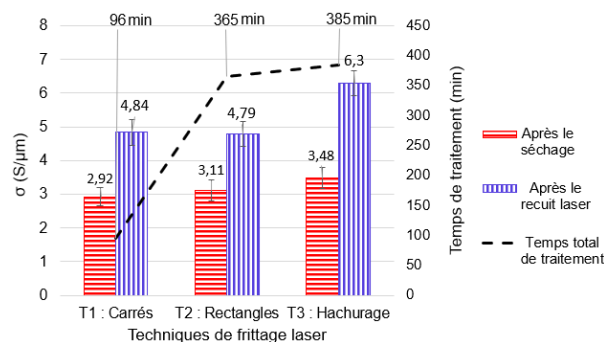


Figure III-32 : Conductivité électrique effective en fonction du temps de traitement laser des trois techniques.

III.2.5.4. Comparaison de la conductivité électrique du dépôt métallique traité par le recuit laser avec l'état de l'art

Pour nous positionner par rapport à l'état de l'art, nous avons comparé la conductivité électrique effective des dépôts traités par le recuit laser par rapport à celles présentés dans la littérature (Tableau III-15). La conductivité électrique DC est comprise entre 4.70 S/ μm [52] et

10.40 S/μm [53], après un recuit avec un laser vert ($\lambda = 532$ nm). Les résultats présentés par [51], montrent qu'il ont utilisé une technologie d'impression permettant d'avoir un dépôt métallique épais (25 μm) et après un séchage thermique et un recuit laser infrarouge ($\lambda = 1064$ nm), ils ont réussi à atteindre une conductivité électrique élevée ($\sigma = 32.3$ S/μm). La différence entre nos travaux et les travaux de [51] est principalement l'épaisseur de dépôt métallique. L'épaisseur déposée par la technologie IJP ou AJP est 16 fois plus faible que l'épaisseur de dépôt par la technologie nScript (25 μm). Donc les pertes métalliques dans la structure de [51] sont plus faibles que celles de nos structures, et nous intégrons dans notre cas dans la conductivité effective l'effet d'une épaisseur de métallisation insuffisamment importante par rapport à l'épaisseur de peau. Ce qui justifie la différence de la conductivité électrique finale.

Pour le cas de nos travaux, on a développé des techniques de frittage laser qui ont permis d'atteindre des conductivités électriques comprises entre 4.79 et 6.30 S/μm. Afin de palier à ce problème des pertes métalliques qui sont liées à l'épaisseur de métallisation, on a réalisé des dépôts avec la technologie nScript qui seront présentés dans le Chapitre IV.

Tableau III-15 : Comparaison de la conductivité électrique effective après un traitement thermique avec l'état de l'art.

Référence	Composant	Technique d'impression Encre / Epaisseur du métal /substrat	Traitement utilisé	Conductivité électrique DC/RF
Ce travail	Résonateur en anneau (R3)	IJP Encre Ag / e = 1.49+/- 0.22 μm / Substrat Kapton (PI)	Plaque chauffante (1h30) + Laser (Technique des carrés ; 6min)	RF : $\sigma = 4.84 \pm 0.38$ S/μm, à 14 GHz
	Résonateur en anneau (R1)	IJP Encre Ag / e = 1.55+/- 0.27 μm / Substrat Kapton (PI)	Plaque chauffante (6h) + Laser ($\lambda = 1064$ nm Technique d'hachure ; 25min)	RF : $\sigma = 6.30 \pm 0.37$ S/μm, à 11 GHz
[51]	Résonateur CPW	nScript Encre Ag / e = 25 μm / Substrat PCB (Rogers RT5870)	Etuve (1h à 90°C) Laser ($\lambda = 1064$ nm, P = 4 MW, 6 passes laser)	RF : $\sigma = 32.3$ S/μm at 18.35 GHz
[52]	Fabrication de structures électroniques en 3D basique	Stéréolithographie Encre Ag / e = 37μm / Substrat PET	Laser ($\lambda = 532$ nm, P = 5W)	DC : $\sigma = 4.70$ S/μm
[53]	Ligne métallique	IJP Encre Ag/ Substrat PET	Laser ($\lambda = 532$ nm, Densité de puissance = 126 W/cm ²)	DC : $\sigma = 10.40$ S/μm

III.3. Conclusion du chapitre III

Nous avons proposé deux techniques de recuit complémentaires au recuit thermique et au séchage sur plaque chauffante : les recuits par lumière intense pulsée (IPL) et par laser. Ces recuits ont été utilisés dans le but d'améliorer la conductivité électrique effective du dépôt métallique tout en réduisant le temps total de recuit. Le recuit IPL et laser dure respectivement quelques millisecondes et quelques minutes.

Dans ce chapitre de thèse, on a fait le choix d'utiliser le substrat Kapton (PI) en raison de sa meilleure tenue en température (200°C) afin de comparer les performances des résonateurs après le recuit conventionnel qui peut durer des heures (16h et 17h) à des températures élevées (200°C) avec des recuits complémentaires courts (IPL et laser). On a montré que la conductivité électrique après un traitement conventionnel de 17h jusqu'à 200°C permet d'atteindre une conductivité électrique de $17.20 \pm 0.52 \text{ S}/\mu\text{m}$ à 11 GHz. Après un séchage d'1h30 à 200°C sur la plaque chauffante et un recuit IPL de 7 ms, la conductivité électrique est de $8.48 \pm 0.34 \text{ S}/\mu\text{m}$ à 14 GHz. Après un séchage de 6h sur la plaque chauffante à 200°C et un recuit laser (technique d'hachure) de 25min, la conductivité électrique finale obtenue est égale à $6.30 \pm 0.37 \text{ S}/\mu\text{m}$ à 11 GHz. On conclut que les recuits IPL et laser représentent des compromis intéressants entre des temps de traitement courts et une conductivité électrique finale moyennement élevée mais améliorée par rapport à ce que produit le séchage sur plaque chauffante seul.

En appliquant le recuit IPL, on a remarqué que l'amélioration de la conductivité électrique a été accompagnée par des gonflements au niveau de la couche métallique, et qui sont dus à l'évaporation des additifs organiques présents dans l'encre. Nous avons cependant montré qu'en envoyant des impulsions lumineuses avec des temps de refroidissement (T_{off}) égaux à au moins trois fois la durée des impulsions (T_{on}), nous réduisons l'accumulation de chaleur au niveau du métal et que nous améliorons la conductivité électrique, sans aucun endommagement au niveau de la couche métallique (gonflements, fissuration, etc.). Après un séchage sur la plaque chauffante d'1h30 à 200°C et un recuit IPL de 7 ms, le gain de la conductivité électrique varie entre 41 % et 106 % à 14 GHz.

On a développé trois différentes techniques de recuit laser (trajectoires sous formes de carrés, de rectangles et par hachurage) permettant un recuit sélectif de la couche métallique. Le point en commun entre ces trois techniques est le passage du laser par les bords du résonateur en anneau, là où il y a un maximum du courant surfacique et donc un maximum du champ magnétique. Après le traitement laser, le gain de la conductivité électrique varie entre 66% (à 14 GHz) et 81% (à 11 GHz) pour des temps de traitement respectivement de 6 min et de 25 min. Les images microscopiques des résonateurs après le traitement laser montre qu'il n'y a pas eu aucun endommagement ni au niveau du métal ni au niveau du substrat. Le recuit laser est un traitement localisé, c'est la raison pour laquelle la distribution microstructurale des particules métalliques après le recuit laser n'est pas parfaitement homogène sur l'ensemble de la couche métallique.

Nous avons fait une caractérisation continue du dépôt métallique déposé par la technologie directe AJP, afin de nous positionner par rapport à l'état de l'art, car la majorité des travaux présentés dans la littérature sont des extractions de la conductivité électrique en courant continu. La conductivité électrique après un traitement conventionnel de 17 h jusqu'à 200°C atteint l'état de l'art, et elle égale à $31.15 \pm 2.91 \text{ S}/\mu\text{m}$ ce qui représente 49.52% de l'argent massif.

Nous avons vérifié à travers les dépôts métalliques fins avec les technologies AJP et IJP, que les pertes métalliques s'accroissent quand l'épaisseur de métallisation n'est pas au moins deux fois plus importante que la profondeur de peau. Avec ces deux technologies d'impression peut difficilement superposer plusieurs couches métalliques pour avoir des dépôts épais sans devoir effectuer un séchage entre chaque couche. Afin de palier à ce problème majeur, nous avons fait le choix de changer la technologie d'impression afin d'avoir des dépôts épais, mais pas au détriment de la résolution d'impression. C'est alors la technologie d'écriture directe « nScript » qui est la plus adaptée pour avoir des dépôts épais et à la fois une bonne résolution (au moins 100 μm souhaité). Le Chapitre IV présentera en détail les impressions et les extractions de la conductivité électrique des dépôts réalisés par cette technologie nScript.

Références bibliographiques Chapitre II et III

- [1] E. Elrifai, 'Conception de lignes, transition, composants en technologies verre-silicium dans la bande (57-66)GHz', phdthesis, Université Paris-Est, 2016. Accessed: Jun. 09, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01534833>
- [2] S. Gevorgian, L. J. P. Linner, and E. L. Kollberg, 'CAD models for shielded multilayered CPW', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 43, no. 4, pp. 772–779, Apr. 1995, doi: 10.1109/22.375223.
- [3] C. P. Wen, 'Coplanar Waveguide: A Surface Strip Transmission Line Suitable for Nonreciprocal Gyromagnetic Device Applications', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 17, no. 12, pp. 1087–1090, Dec. 1969, doi: 10.1109/TMTT.1969.1127105.
- [4] L. K. Yee, C. B. Kuan, P. Y. Nan, L. E. Hock, and C. E. Meng, 'Comparison of microstrip line and grounded coplanar waveguide as microwave sensor for dielectric measurements', in *2017 IEEE Asia Pacific Microwave Conference (APMC)*, Nov. 2017, pp. 1123–1126. doi: 10.1109/APMC.2017.8251653.
- [5] D. M. Pozar, *Microwave Engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [6] F. David, 'Etude de composants micro-coaxiaux à fort facteur de qualité pour applications en bande Q/V', phdthesis, Université de Limoges, 2017.
- [7] A. Rashidian, M. T. Aligodarz, and D. M. Klymyshyn, 'Dielectric characterization of materials using a modified microstrip ring resonator technique', *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, no. 4, pp. 1392–1399, Aug. 2012, doi: 10.1109/TDEI.2012.6260016.
- [8] E. Laplanche et al., 'Additive manufacturing of low cost and efficient proof of concepts for microwave passive components', doi: 10.1049/iet-map.2017.0157.
- [9] K. Tanii and K. Wada, 'Wideband Bandpass Filter Composed of Dual-Path Resonators Using Coupled-Line and Transmission Line With Inductive Elements', *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.*, vol. 24, no. 1, pp. 14–16, Jan. 2014, doi: 10.1109/LMWC.2013.2286612.
- [10] J. M. Vargas, P. Brown, T. Khan, Y. Hijazi, Y. A. Vlasov, and G. L. Larkins, 'Superconducting half-wave microwave resonator on YSZ buffered Si [100]', *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 11, no. 1, pp. 392–394, Mar. 2001, doi: 10.1109/77.919365.
- [11] T. Yang, P.-L. Chi, and T. Itoh, 'Compact Quarter-Wave Resonator and Its Applications to Miniaturized Diplexer and Triplexer', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 59, no. 2, pp. 260–269, Feb. 2011, doi: 10.1109/TMTT.2010.2095029.
- [12] M. K. Mohd Salleh, M. T. Ali, M. K. Hamzah, and G. Prigent, 'Series coupled microwave ring resonators', in *2011 IEEE International Conference on System Engineering and Technology*, Jun. 2011, pp. 125–127. doi: 10.1109/ICSEngT.2011.5993434.
- [13] J. Zhu and Z. Feng, 'Microstrip Interdigital Hairpin Resonator With an Optimal Physical Length', *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.*, vol. 16, no. 12, pp. 672–674, Dec. 2006, doi: 10.1109/LMWC.2006.885622.
- [14] A. Jabbar, O. Siddiqui, F. A. Tahir, M. Amin, and R. Ramzan, 'A Lumped Element Analog of Dual-Stub Microwave Electromagnetically Induced Transparency Resonator', in *2018 18th Mediterranean Microwave Symposium (MMS)*, Oct. 2018, pp. 168–170. doi: 10.1109/MMS.2018.8611891.
- [15] W.-C. Lai, S.-L. Jang, H. C. Lee, and S.-J. Jian, 'Wide-Locking Range Divide-by-4 Injection-Locked Frequency Divider Using Dual-Resonance RLC Resonator for Biomedical Sensor Applications', in *2016 IEEE 16th International Conference on Bioinformatics and Bioengineering (BIBE)*, Oct. 2016, pp. 150–153. doi: 10.1109/BIBE.2016.12.

- [16] J.-M. Heinola, K.-P. Latti, and P. Silventoinen, 'Dielectric characterization of printed wiring board materials: a comparison of ring and T-resonator based measurement methods', in *CEIDP '05. 2005 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2005.*, Oct. 2005, pp. 629–632. doi: 10.1109/CEIDP.2005.1560761.
- [17] D. Rajeswart, A. S. Ranjini, and S. Thenkuzhali, 'Design and optimization of various coupling micro strip ring resonators', in *2017 Third International Conference on Science Technology Engineering Management (ICONSTEM)*, Mar. 2017, pp. 895–899. doi: 10.1109/ICONSTEM.2017.8261331.
- [18] A. Delage, 'Technologie aérosol appliquée à l'intégration 3D et aux composants hyperfréquences', These de doctorat, Limoges, 2019.
- [19] H. Alaaeddine, 'Contribution à la caractérisation de matériaux diélectriques par résonateurs submillimétriques en technologies planaire et LTCC', These de doctorat, Limoges, 2011.
- [20] W. Feuray, O. Tantot, E. Sorolla, and N. Delhote, 'Détermination Non Destructive de la Conductivité Electrique de Dépôts Conducteurs', presented at the Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, Mar. 2016.
- [21] W. T. Khan, C. A. Donado Morcillo, A. C. Ulusoy, and J. Papapolymerou, 'Characterization of liquid crystal polymer from 110 GHz to 170 GHz', in *2014 IEEE Radio and Wireless Symposium (RWS)*, Jan. 2014, pp. 157–159. doi: 10.1109/RWS.2014.6830138.
- [22] K. Kiryukhina, 'Pâtes à braser à base d'oxalate d'argent pour applications électroniques fortement dissipatives : de l'intérêt des particules nanométriques issues de la décomposition de l'oxalate d'argent', *Thèse Dr.*, 2014.
- [23] E. J. Denlinger, 'Losses of microstrip lines', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 28, pp. 513–522, Jun. 1980, doi: 10.1109/TMTT.1980.1130112.
- [24] 'AJ_200_WEB_0216.pdf'. Accessed: Jul. 11, 2021. [Online]. Available: https://optomec.com/wp-content/uploads/2014/08/AJ_200_WEB_0216.pdf
- [25] 'FUJIFILM Dimatix | Fujifilm [United States]'. <https://www.fujifilm.com/us/en/about/region/affiliates/dimatix> (accessed Jul. 14, 2021).
- [26] null Poncharal, null Wang, null Ugarte, and null de Heer WA, 'Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes', *Science*, vol. 283, no. 5407, pp. 1513–1516, Mar. 1999, doi: 10.1126/science.283.5407.1513.
- [27] M. F. Ashby, 'A first report on sintering diagrams', *Acta Metall.*, vol. 22, no. 3, pp. 275–289, Mar. 1974, doi: 10.1016/0001-6160(74)90167-9.
- [28] F. Xu, X. Hu, Y. Niu, J. Zhao, and Q. Yuan, 'In situ observation of grain evolution in ceramic sintering by SR-CT technique', *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, pp. s684–s688, Dec. 2009, doi: 10.1016/S1003-6326(10)60132-X.
- [29] 'Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide : Observations expérimentales du frittage | Techniques de l'Ingénieur'.
- [30] C. Herring, 'Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena', *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 4, pp. 301–303, Apr. 1950, doi: 10.1063/1.1699658.
- [31] F. B. Swinkels and M. F. Ashby, 'A second report on sintering diagrams', *Acta Metall.*, vol. 29, no. 2, pp. 259–281, Feb. 1981, doi: 10.1016/0001-6160(81)90154-1.
- [32] 'Impression et recuit de nanoparticules métalliques pour l'électronique imprimée : Conclusions et perspectives en électronique imprimée | Techniques de l'Ingénieur'.
- [33] L. Ding, R. L. Davidchack, and J. Pan, 'A molecular dynamics study of sintering between nanoparticles', *Comput. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 2, pp. 247–256, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.commatsci.2008.09.021.

- [34] A. Kamyshny, J. Steinke, and S. Magdassi, 'Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics', *Open Appl. Phys. J.*, vol. 4, no. 1, Mar. 2011, Accessed: Jul. 10, 2021. [Online]. Available: <https://benthamopen.com/ABSTRACT/TOAPJ-4-19>
- [35] 'Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics | SpringerLink'. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-009-5360-6> (accessed Jul. 10, 2021).
- [36] M. L. Allen *et al.*, 'Electrical sintering of nanoparticle structures', *Nanotechnology*, vol. 19, no. 17, p. 175201, Mar. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/17/175201.
- [37] A. Khan, N. Rasmussen, V. Marinov, and O. F. Swenson, 'Laser sintering of direct write silver nano-ink conductors for microelectronic applications', *Photon Process. Microelectron. Photonics VII*, vol. 6879, p. 687910, Feb. 2008, doi: 10.1117/12.759164.
- [38] C. Kim, M. Nogi, and K. Suganuma, 'Electrical conductivity enhancement in inkjet-printed narrow lines through gradual heating', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 22, no. 3, p. 035016, Feb. 2012, doi: 10.1088/0960-1317/22/3/035016.
- [39] K.-H. Sung, J. Park, and H. Kang, 'Multi-Layer Inkjet Printing of Ag Nanoparticle Inks and Its Sintering with a Near-Infrared System', *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 19, no. 2, pp. 303–307, Feb. 2018, doi: 10.1007/s12541-018-0037-8.
- [40] M. Abt *et al.*, 'Aerosol-Printed Highly Conductive Ag Transmission Lines for Flexible Electronic Devices', *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 8, no. 10, pp. 1838–1844, Oct. 2018, doi: 10.1109/TCPMT.2018.2869977.
- [41] L. Arbenz, 'Caractérisation non destructive de la conductivité électrique locale d'une pièce en acier forgé de géométrie non triviale', presented at the Journées JCGE'2014 - SEEDS, Jun. 2014.
- [42] 'Kapton Film - Film polyimide Dupont KAPTON® - Commande en ligne'. <https://www.professionalplastics.com/fr/KAPTONFILMPOLYIMIDE.html> (accessed Oct. 09, 2021).
- [43] A. Abdelghani, 'Capteur de gaz hyperfréquence à base de nanotubes de carbone, imprimé par technologie jet d'encre', Thèse de doctorat, Limoges, 2018. Accessed: Oct. 05, 2021. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2018LIMO0089>
- [44] D. J. Lee, S. H. Park, S. Jang, H. S. Kim, J. H. Oh, and Y. W. Song, 'Pulsed light sintering characteristics of inkjet-printed nanosilver films on a polymer substrate', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 21, no. 12, p. 125023, Nov. 2011, doi: 10.1088/0960-1317/21/12/125023.
- [45] J. S. Kang, J. Ryu, H. S. Kim, and H. T. Hahn, 'Sintering of Inkjet-Printed Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Intense Pulsed Light', *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 11, p. 2268, Aug. 2011, doi: 10.1007/s11664-011-1711-0.
- [46] 'X-1100_Brochure_Rev1_ScreenOnly.pdf'. Accessed: Sep. 10, 2021. [Online]. Available: https://xenoncorp.com/wp-content/uploads/2019/09/X-1100_Brochure_Rev1_ScreenOnly.pdf
- [47] P. Gokhale *et al.*, 'Controlling the crack formation in inkjet-printed silver nanoparticle thin-films for high resolution patterning using intense pulsed light treatment', *Nanotechnology*, vol. 28, no. 49, p. 495301, Nov. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa9238.
- [48] S.-H. Park, S. Jang, D.-J. Lee, J. Oh, and H.-S. Kim, 'Two-step flash light sintering process for crack-free inkjet-printed Ag films', *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 1, p. 015013, Dec. 2012, doi: 10.1088/0960-1317/23/1/015013.
- [49] Y. Galagan *et al.*, 'Photonic sintering of inkjet printed current collecting grids for organic solar cell applications', *Org. Electron.*, vol. 14, no. 1, pp. 38–46, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.orgel.2012.10.012.
- [50] K. A. Schroder, 'Mechanisms of photonic curing™: Processing high temperature films on low temperature substrates', *Tech. Proc. 2011 NSTI Nanotechnol. Conf. Expo NSTI-Nanotech 2011*, vol. 2, pp. 220–223, Jan. 2011.

- [51] E. A. Rojas-Nastrucci *et al.*, 'Characterization and Modeling of K-Band Coplanar Waveguides Digitally Manufactured Using Pulsed Picosecond Laser Machining of Thick-Film Conductive Paste', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 65, no. 9, pp. 3180–3187, Sep. 2017, doi: 10.1109/TMTT.2017.2677447.
- [52] A. J. Lopes, I. H. Lee, E. MacDonald, R. Quintana, and R. Wicker, 'Laser curing of silver-based conductive inks for in situ 3D structural electronics fabrication in stereolithography', *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, no. 9, pp. 1935–1945, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.04.009.
- [53] M. Kim *et al.*, 'Laser Sintering of Inkjet-Printed Silver Lines on Glass and PET Substrates', *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, vol. 34, pp. 520–524, Nov. 2010, doi: 10.1109/NANO.2010.5697913.

Chapitre IV. Traitements de surface des substrats polymères rugueux et le recuit des dépôts épais imprimés par la technologie nScrypt

IV.1. Introduction

Les substrats polymères sont devenus de plus en plus présents dans le domaine de l'électronique imprimée, en raison de leur faible coût et leur flexibilité, comme nous l'avons déjà indiqué dans les chapitres précédents. Le substrat PEEK (PolyEtherKetoneKetone) a particulièrement attiré notre attention. Il commence en effet à être de plus en plus utilisé dans des applications exigeantes, par exemple pour les composants à vocations spatiale ou aéroportée, du fait de ses propriétés : $T_g=160\text{ }^{\circ}\text{C}$, taux d'absorption d'humidité ISO 62 : 0.16%, module d'élasticité : 2.9GPa, etc. Ces propriétés et son coût ont intéressé les agences spatiales (CNES, NASA, ESA) et de grands groupes industriels comme Boeing : plusieurs pièces de son futur transporteur de personnes STARLINER sont réalisées avec cette matière [1].

Nous souhaitons ainsi intégrer ce matériau dans la mise en œuvre des dernières avancées en termes de fabrication additive et de matières associées. Nous visons en particulier l'association d'une impression multi-matériaux (diélectrique, métal) et multicouches directe (FDM, AJP, IJP, nScrypt) afin de fabriquer des composants hyperfréquences en 3 dimensions (3D). Avant de passer à la réalisation de composants complexes, il faut cependant maîtriser ces méthodes sur des composants classiques.

Ce chapitre est composé de deux grandes parties. La première partie est consacrée à la présentation du substrat polymère PEEK, ses caractéristiques hyperfréquences ainsi que les traitements utilisés pour lisser sa surface. Le substrat PEEK est réalisé avec la technologie d'impression par fil fondu (FDM) où les fils de polymères se superposent suite à une stratégie d'impression jusqu'à l'obtention de l'épaisseur de substrat voulu. Par ce procédé, l'état de surface de ces substrats polymères est relativement rugueux comparé au substrat Kapton utilisés dans le chapitre précédent. Or quand la rugosité de surface dépasse un certain seuil, la qualité de la métallisation et la précision de réalisation sont impactées. Pour éviter ces défauts d'impressions qu'on peut rencontrer lors de l'impression par les technologies comme l'AJP ou l'IJP sur de tels substrats rugueux, il faut impérativement passer par une étape de traitement de surface afin de lisser la surface. Les techniques utilisées et dont les performances sont comparées dans ce chapitre pour améliorer l'état de surface sont le polissage mécanique, le traitement par lumière intense pulsée (IPL), le traitement laser infrarouge et enfin le traitement laser ultraviolet.

La seconde partie est dédiée aux technologies d'impression utilisées pour les dépôts métalliques à base de nanoparticules d'argent sur des substrats rugueux et l'amélioration de leur conductivité électrique. Nous avons utilisé deux technologies d'impression par écriture directe, l'AJP et la micro-extrusion (nScrypt). Les épaisseurs des couches déposées par l'AJP s'avèrent fines (5 μm) et ne sont pas capables de couvrir totalement les filaments de polymères PEEK imprimés. Le traitement de la surface est alors primordial avant d'appliquer ce procédé de dépôt. La technologie d'impression par écriture directe la plus compatible avec ce type de substrat rugueux est la micro-extrusion (nScrypt). Elle permet en effet de déposer des épaisseurs de métallisation allant de 6 μm jusqu'à 137 μm , ce qui permet de couvrir les filaments de polymères PEEK imprimés.

Les recuits qui ont été testés dans ce chapitre pour améliorer la conductivité électrique du métal sont les combinaisons de recuit thermique et de recuit infrarouge. Le but est de définir une combinaison efficace permettant d'atteindre rapidement une conductivité électrique élevée sans détériorer les matériaux métalliques ou diélectriques (substrat polymère). Les composants hyperfréquences qui ont été imprimés par la technologie d'impression micro-extrusion (nScript) sur les substrats PEEK 3D plans sont des lignes micro-rubans de transmission fonctionnant jusqu'à 18 GHz.

IV.2. La caractérisation des substrats PEEK rugueux

Le substrat polymère 3D PEEK (Poly-Ether-Ether-Cétone) a été réalisé à l'aide de la technique d'impression DFF (dépôt de fil fondu) qui est également nommée FDM (Fused Deposition Modeling). Cette technologie est un procédé d'impression 3D qui utilise un filament continu d'un matériau thermoplastique. Le filament est extrait d'une grande bobine et introduit dans la tête d'extrusion chauffée de l'imprimante pour être déposé sur la pièce en croissance [2] comme il est montré dans la Figure IV-1 (a). La tête d'impression est déplacée sous le contrôle de l'ordinateur pour définir la forme imprimée. Habituellement, la tête se déplace en deux dimensions pour déposer un plan horizontal, la pièce ou la tête d'impression est ensuite déplacée verticalement pour commencer une nouvelle couche. La superposition des couches est ensuite enchainée jusqu'à l'obtention de l'épaisseur souhaitée (Figure IV-1 (b)). La vitesse de la tête de l'extrudeuse peut également être contrôlée.

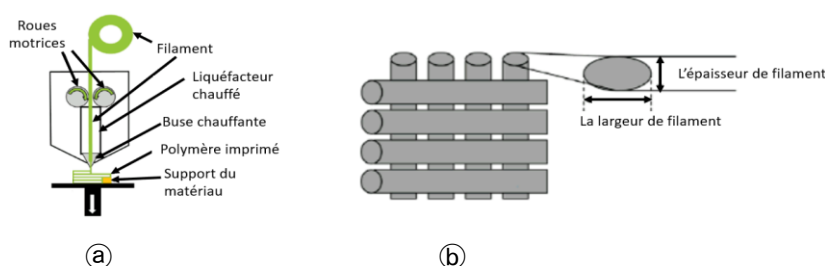


Figure IV-1 : Dessin schématique du processus de fabrication par filament fondu (a), Illustration schématique des filaments superposés déposés par la FDM (b) [3].

Nous avons fait le choix de sélectionner deux références de substrats PEEK, provenant de deux fournisseurs différents. Les substrats « PEEK 1 » et « PEEK 2 » sont de dimensions 30*30*1.5 mm. Afin de déterminer les performances hyperfréquences des substrats PEEK, et en tenant en compte des dimensions des cavités volumiques disponibles à XLIM, la caractérisation a été effectuée à deux fréquences : 30 GHz et à 40 GHz. La méthode de caractérisation utilisée a été détaillée dans le Chapitre II (partie II.3.1). Le Tableau IV-1 présente les caractéristiques hyperfréquences des deux substrats PEEK.

Tableau IV-1 : Caractéristiques hyperfréquences des substrats PEEK

Substrats polymères	« PEEK 1 »		« PEEK 2 »	
Température de transition vitreuse (T_g)	150 °C		143 °C	
Fréquence (GHz)	ϵ_r	$\text{tg}\delta$	ϵ_r	$\text{tg}\delta$
25	3.02+/-0.03	4.92 +/-1.16. 10 ⁻³	3.23+/-0.05	4.24 +/-0.20. 10 ⁻³
34	2.93+/-0.02	5.08+/-1.17. 10 ⁻³	3.22+/-0.06	4.40+/-0.35. 10 ⁻³

D'après le Tableau IV-1, on relève que les pertes diélectriques du PEEK (à 30 GHz, $\text{tg}\delta = 4.20.10^{-3}$) sont moins importantes que celles du substrat Kapton (à 15 GHz, $\text{tg}\delta = 1.14. 10^{-2}$), présenté dans le Chapitre III. C'est une des raisons pour lesquelles ce substrat est de plus en plus utilisé dans des applications exigeantes comme les composants à vocation spatiale ou aéroportée. De plus, sa température de transition vitreuse est comprise entre 140 °C et 160 °C, elle est donc élevée par rapport à celle d'autres substrats polymères, par exemple le substrat polymère PET ($T_g = 70$ °C). Le substrat PEEK peut subir des températures allant jusqu'à 140°C sans détériorations (déformations).

IV.3. Traitement de surface des substrats polymères rugueux

Après l'impression de substrat PEEK (Figure IV-2 (a)), nous avons caractérisé nos deux références de substrats « PEEK 1 » et « PEEK 2 », en déterminant leur rugosité. Nous avons mesuré à l'aide d'un profilomètre DEKTAK la rugosité moyenne arithmétique du profil (R_a) ainsi que la rugosité maximale de profil (R_z) de chaque réalisation. La Figure IV-2 (b) et (c) représente le relevé mesuré pour respectivement le matériau « PEEK 1 » puis le matériau « PEEK 2 ».

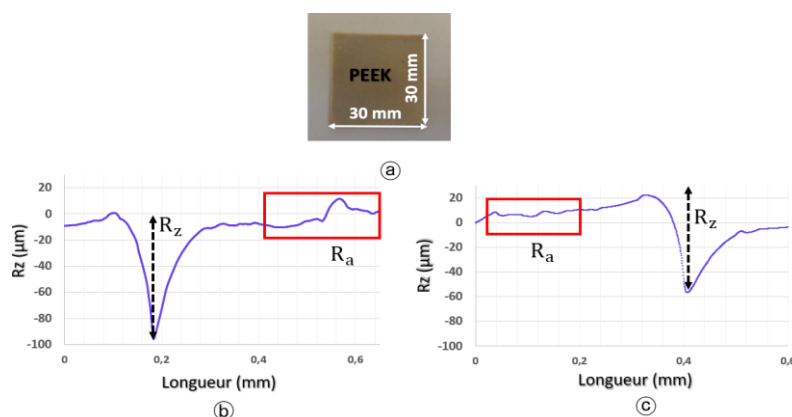


Figure IV-2 : Image de substrat PEEK (a) Relevé de la profondeur des creux (R_z) et de la rugosité de surface (R_a) du « PEEK 1 » (b) et du « PEEK 2 » (c)

Le Tableau IV-2 présente les mesures des rugosités R_z et R_a des substrats polymères « PEEK 1 » et « PEEK 2 ». Les mesures de la rugosité ont été effectuées sur toute la surface de substrat PEEK, les valeurs affichées dans le Tableau IV-2 sont des valeurs moyennes. On remarque que les creux du « PEEK 1 » sont plus profonds et moins réguliers ($R_z = 55.45 \pm 44.74$ µm) par rapport à ceux de « PEEK 2 » ($R_z = 39.18 \pm 14.16$ µm). Ces creux sont caractéristiques de la méthode d'impression utilisée (voir Figure IV-1 (b)) et se répètent périodiquement à la surface du substrat. Pourtant la rugosité de surface moyenne de « PEEK 1 » ($R_a = 7.54 \pm 2.26$ µm) est moins importante que celle du « PEEK 2 » ($R_a = 10.61 \pm 4.43$ µm).

Tableau IV-2 : Rugosités mesurées des substrats « PEEK1 » et « PEEK2 ».

Substrats polymères	« PEEK 1 »	« PEEK 2 »
Profondeur des creux (R_z)	55.45 +/- 44.71	39.18 +/- 14.16
Rugosité de surface (R_a)	7.54 +/- 2.26	10.61 +/- 4.43

La qualité d'impression des technologies d'écriture directe (AJP, IJP, nScript) dépend fortement de la qualité de surface de substrat utilisé. Pour le substrat PEEK, la profondeur des creux est d'une moyenne de 47 μm . Pour un dépôt d'une couche de métal avec la technologie d'impression AJP ou IJP, l'épaisseur de métallisation ne dépasse pas 5 μm , pour ne pas perdre la résolution d'impression [4]. Par conséquent, le métal ne peut pas couvrir les creux de substrat PEEK (47 μm), et donc il y aura des défauts d'impression et notamment des discontinuités métalliques. D'où la nécessité de passer par une étape intermédiaire de traitement de surface en amont de l'impression, ce qui est présenté sur la Figure IV-3 (a). La technologie d'écriture directe nScript permet quant à elle d'avoir des dépôts nettement plus épais, entre 6 μm et 137 μm , tout en gardant une bonne résolution [5]. Ces dépôts épais peuvent combler les creux dus à la fabrication FDM (R_z), et donc le traitement de surface avant l'impression n'est à priori pas obligatoire dans ce cas de figure.

Après l'étape de traitement de la surface du substrat PEEK polymère, on va venir déposer le métal sur le substrat avec les technologies d'écriture directe AJP et nScript. Afin d'améliorer la conductivité électrique des dépôts, celui-ci peut être recuit thermiquement, par lumière intense pulsée (IPL) ou par le recuit infrarouge (IR) comme la Figure IV-3 le présente.

Le schéma des procédés est décrit dans le Figure IV-3 (b).

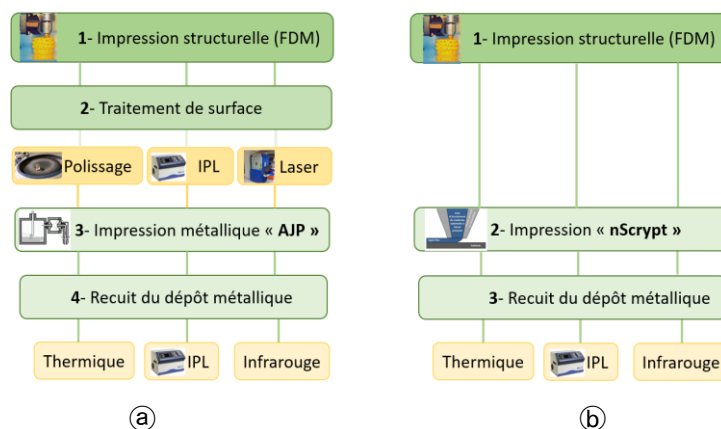


Figure IV-3 : Différentes approches pour les traitements des impressions métalliques AJP (a) et nScript (b) déposés sur des substrats polymères imprimés en 3D.

Avec les technologies d'impression AJP et IJP, il faut donc impérativement traiter la surface du substrat afin de diminuer la rugosité de surface ainsi que les profondeurs des creux. Dans la littérature, les techniques de traitement utilisées afin d'améliorer l'état de surface des substrats polymères sont en particulier les suivantes :

- Le traitement mécanique (polissage)
- Le traitement par lumière intense pulsée (IPL)
- Le traitement par laser

Nous allons développer par la suite ces trois approches

IV.3.1. Traitement mécanique par polissage

Afin de réduire la rugosité et d'améliorer l'état de surface des substrats polymères, nous avons commencé par utiliser un traitement mécanique. La Figure IV-4 (a) présente la machine de polissage utilisée. A l'aide d'un papier abrasif et en réglant la vitesse de rotation à 30

tour/min, nous avons réussi à améliorer l'état de surface de substrat polymère « PEEK 1 » en obtenant une rugosité de surface de $R_a = 34.80 \pm 10$ nm (Figure IV-4 (b)), et en éliminant complètement les creux (R_z).

Cette technique de traitement mécanique par polissage a permis de réduire définitivement les creux et a fortement diminué la rugosité de surface à $R_a = 34.80 \pm 10$ nm. Le désavantage de polissage mécanique est la longue durée du traitement, qui peut s'étendre entre 20 à 30 min par échantillon. La répétabilité des résultats n'est pas garantie dans le procédé appliqué au laboratoire, le traitement étant manuel.

Enfin, dans une perspective d'intégrer les solutions de polissage traitées ici dans une machine multi-technologie de fabrication additive, cette approche n'est pas pertinente. Nous la conservons cependant dans cette étude car elle permet de définir des substrats de référence de PEEK avec un état de surface très lisse et homogène. Les autres techniques testées pourront être comparées à cette référence.

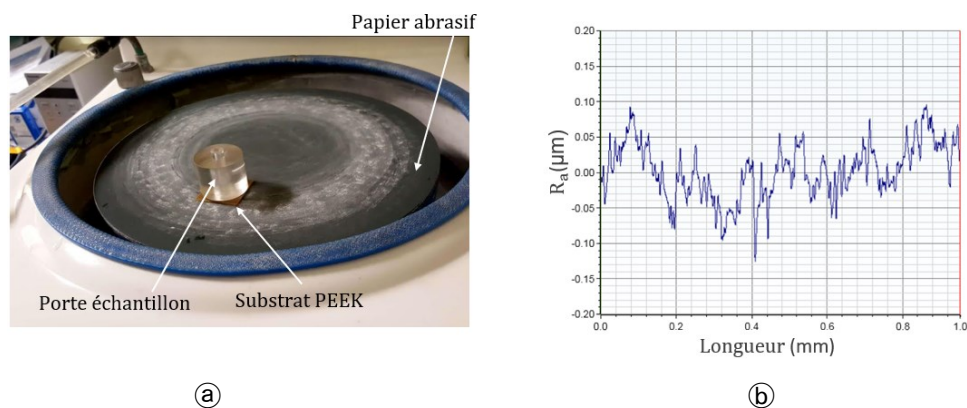


Figure IV-4 : Machine de polissage mécanique (a), Mesure de la rugosité après le polissage (b).

IV.3.2. Traitement par lumière intense pulsée (IPL)

Des premières études dans la littérature ont montré que le traitement de la surface des substrats polymères par impulsions de lumière très intenses permet de diminuer fortement la rugosité des pièces 3D en PLA. Dans ce dernier cas, la rugosité de surface (R_a) passe de 3.8 μm (Figure IV-5 (a)) à 0.35 μm (Figure IV-5 (b)). En ce qui concerne la profondeur des creux (R_z), elle passe de 44.4 μm à 2.6 μm [3]. L'état de surface avant et après le traitement par lumière intense pulsée est présentée respectivement dans la Figure IV-5 (a) et (b).

Daniel Gräf et al. ont présenté les images microscopiques de l'encre métallique déposée par la technologie d'impression AJP sur le substrat 3D PLA brut (sans traitement) et traité par lumière intense pulsée (IPL), respectivement sur la Figure IV-5 (c) et (d). On conclut que pour avoir des dépôts métalliques imprimés par l'AJP sans discontinuités, il faut impérativement traiter la surface de ces substrats polymères imprimés en 3D.

Nous nous sommes inspirés de ces résultats encourageants présentés dans ce papier [3], et nous avons testé le recuit IPL (Xénon X-1100) présenté en détail dans le Chapitre II (partie II.5.2.1), pour lisser la surface de substrat PEEK. On a testé plusieurs combinaisons de recuit IPL qui sont présentées dans le Tableau IV-3. Pour chaque substrat PEEK, on a répété la combinaison de recuit IPL correspondante 500 fois afin d'accumuler la chaleur au niveau du substrat et pour fondre les filaments du PEEK.

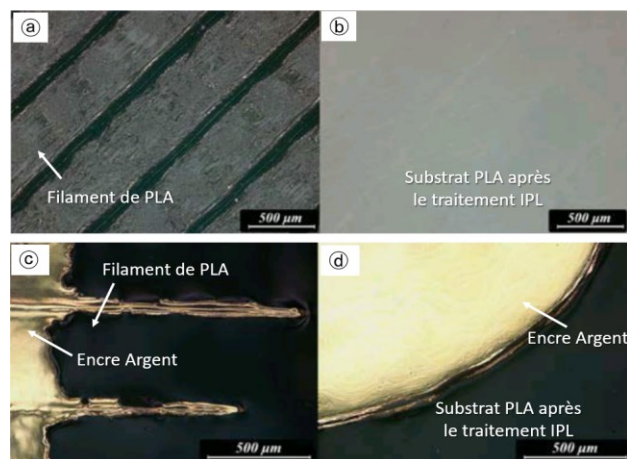


Figure IV-5 : Image microscopique d'une surface PLA brut (a) et après un recuit IPL (b). Image microscopique d'une encre de nanoparticules d'argent déposée sur une surface de substrat PLA brut (c) et traité par l'IPL (d) [3].

Le Tableau IV-3 présente les mesures de la rugosité avant et après 500 passes de traitement IPL. La rugosité ne baisse pas significativement, les améliorations sont comprises entre 0.5% (P3) et 7% (P1) pour R_a . Et pour R_z , les améliorations varient entre 3% (P6) 10% (P2). De plus à l'issue des 500 passes de recuit IPL, le substrat PEEK se déforme suite à l'accumulation de chaleur, comme est montré sur la Figure IV-6 (a).

Tableau IV-3 : Les paramètres de recuit IPL utilisés pour lisser la surface du substrat PEEK.

Numéro de substrat	Tension (V)	d_{Lampe} (cm)	Ton (μs)	Toff (μs)	PEEK brut		PEEK traité par IPL (500 passes)	
					R_a (μm)	R_z (μm)	R_a (μm)	R_z (μm)
P1	2500	5	7000	-	7.37 ± 0.32	29.45 ± 1.86	6.84 ± 0.38	28.65 ± 1.41
P2	2500	6	1600	100	7.24 ± 1.5	27.55 ± 4.40	6.28 ± 0.74	24.99 ± 3.66
P3	2500	7	1000	100	8.77 ± 0.45	34.28 ± 1.40	8.73 ± 0.78	33.35 ± 1.73
P4	2500	8	720	100	8.39 ± 0.54	32.38 ± 1.21	8.22 ± 0.50	30.61 ± 1.89
P5	2500	9	550	100	7.55 ± 0.40	30.35 ± 1.85	7.13 ± 0.63	28.99 ± 1.63
P6	2500	10	445	100	8.31 ± 0.55	31.90 ± 1.74	8.06 ± 0.21	31.11 ± 0.14

La Figure IV-6 (b) présente la spectroscopie mesurée du substrat PEEK à l'aide d'un spectroscope disponible au laboratoire XLIM. Le substrat PEEK absorbe d'une moyenne de 85% dans l'ultraviolet, 80% dans le visible et entre 80% et 60% dans l'infrarouge. Le spectre de la lampe de recuit IPL Xénon X-1100 disponible à XLIM, s'étale de 190-1100 nm, donc il couvre tout le spectre UV, visible et IR.

On conclut que le recuit IPL s'avère non pertinent pour le lissage du substrat PEEK, parce que quand on arrive à accumuler la chaleur nécessaire pour faire fondre les filaments du PEEK déposés par l'impression FDM, le substrat s'endommage (déformations, zones brûlées). Les améliorations de la rugosité sont très faibles (entre 0.5% et 10%) et loin de nos attentes.

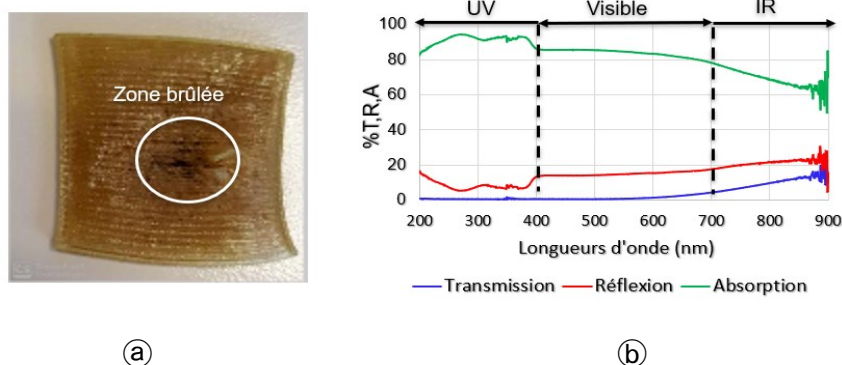


Figure IV-6 : Image du substrat PEEK après le recuit IPL (a), la mesure de la spectroscopie du substrat polymères PEEK (b).

IV.3.3. Traitement par laser

Nous proposons dans cette partie de tester des tirs laser à très faible puissance pour venir localement diminuer la rugosité de la surface. Les lasers qui ont été testés dans cette partie sont :

- Laser impulsionnel infrarouge disponible à XLIM ($\lambda = 1064 \text{ nm}$)
- Laser continu infrarouge disponible à ALPhANOV ($\lambda = 1064 \text{ nm}$)
- Laser impulsionnel nanosconde UV disponible à ALPhANOV ($\lambda = 343 \text{ nm}$)

Le centre de ressource ALPHANOV a été en appui de cette activité avec le soutien financier du GIS Albatros.

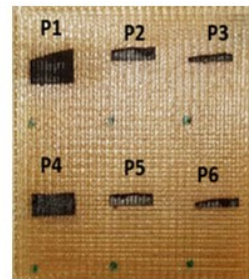
IV.3.3.1. Laser impulsionnel infrarouge disponible à XLIM

Nous avons utilisé le laser infrarouge ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) impulsionnel, décrit en détail dans le Chapitre II (partie II.5.2.2) afin de diminuer la rugosité de surface de substrat « PEEK 1 » (présenté dans la partie IV.3). La Figure IV-7 (a) présente les paramètres de recuit laser qui ont été utilisés pour le lissage et la Figure IV-7 (b) présente les échantillons après chaque traitement laser.

Nous avons commencé par utiliser des puissances faibles, entre 5 % (1 W) et 10 % (2 W) de la puissance maximale du laser (20 W), pour ne pas endommager le substrat. Nous avons également testé des vitesses de balayage laser différentes (8 mm/s et 10 mm/s). La distance entre le laser et le substrat PEEK a été fixée à 3 mm (le diamètre de faisceau laser est de 100 μm). Pour les six essais testés le laser endommage le substrat PEEK, les zones brûlées apparaissent comme il est montré dans la Figure IV-7 (b).

Le laser infrarouge impulsionnel ne s'avère pas pertinent pour lisser la surface du substrat PEEK, parce qu'il y a une frontière très étroite entre des puissances n'ayant aucun effet sur le substrat (aucun changement au niveau de la rugosité de surface de PEEK), et des valeurs conduisant à la carbonisation du substrat.

Substrat PEEK	Puissance laser	Vitesse de passage
P1	10 %	10 mm/s
P2	9%	10 mm/s
P3	8%	10 mm/s
P4	7%	8 mm/s
P5	6%	8 mm/s
P6	5%	8 mm/s



(a)

(b)

Figure IV-7 : Paramètres de recuit laser utilisés pour lisser le substrat PEEK (a), Image microscopique d'un substrat PEEK après le traitement laser impulsionnel infrarouge (b)

IV.3.3.2. Laser continu infrarouge disponible à Alphanov

Le centre de ressources technologiques ALPhANOV dispose d'un laser infrarouge continu ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) qui a été utilisé dans le but de lisser la surface du substrat « PEEK2 » (présenté dans la partie IV.3). Le Tableau IV-4 présente les paramètres de recuit laser qui ont été testés. La distance entre le substrat et le laser est fixée à 10 mm, et le temps de refroidissement (le temps entre deux passes) est fixe à 3000 ms.

En fixant la vitesse de passage laser à 2 m/s, en envoyant 50% (9.5 W) de la puissance maximale du laser (19 W), après 70 passes laser, on remarque des brulures au niveau du PEEK, comme montré sur la Figure IV-8 pour l'échantillon P1. Même en diminuant le nombre de passes laser à 20 puis à 10, on remarque toujours des marques de brulures suite au passage laser, mais qui sont moins intenses. La Figure IV-8 représente les images microscopiques du PEEK respectivement après 20 et 10 passes sur les échantillons P2 et P3.

Pour une puissance envoyée par le laser abaissée à 40% (7.5 W), en gardant la même vitesse de passage à 2 m/s, on ne remarque pas de réaction avec le substrat PEEK (P4, Figure IV-8) après 10 passes. Lorsque le nombre de passes laser passe à 30, le dépôt est brulé comme montré pour le matériau P5 sur la Figure IV-8.

Sur l'échantillon P6 représenté sur la Figure IV-8, il est montré qu'en envoyant 10% (1.8 W) de la puissance laser, en faisant une passe laser d'une vitesse de balayage de 0.1 m/s, on peut faire fondre la couche superficielle du substrat PEEK. Les flèches blanches (P6, Figure IV-8) montrent le bord de la zone fondue du polymère. On observe cependant quelques zones brulées. Il apparaît que lorsque le faisceau laser interagit avec le polymère, celui-ci absorbe l'énergie et chauffe son environnement immédiat, ce qui se traduit par la carbonisation (zones brulées) au niveau du substrat.

Il y a de nouveau une frontière extrêmement étroite entre les paramètres de recuit conduisant à des brulures du substrat polymère, et des paramètres qui ne conduisent à aucune interaction avec le polymère. Avec le laser infrarouge continu, on trouve cependant des résultats encourageants permettant une fusion superficielle des filaments de polymère PEEK, mais accompagnée par des zones brulées. On doit donc affiner encore plus les paramètres de lissage laser obtenus avec l'échantillon P6 afin d'arriver au résultat recherché.

Tableau IV-4 : Paramètres de lissage laser testés avec le laser continu ($\lambda = 1064 \text{ nm}$).

Substrat PEEK	Puissance laser (P)	Vitesse de passage	Distance focale (mm)	Nombre de passes	Temps de refroidissement (ms)
P1	50% (9.5 W)	2 m/s	10	70	3000
P2	50% (9.5 W)	2 m/s	10	20	3000
P3	50% (9.5 W)	2 m/s	10	10	3000
P4	40% (7.5 W)	2 m/s	10	20	3000
P5	40% (7.5 W)	2 m/s	10	30	3000
P6	10% (1.8 W)	0,1 m/s	10	1	-

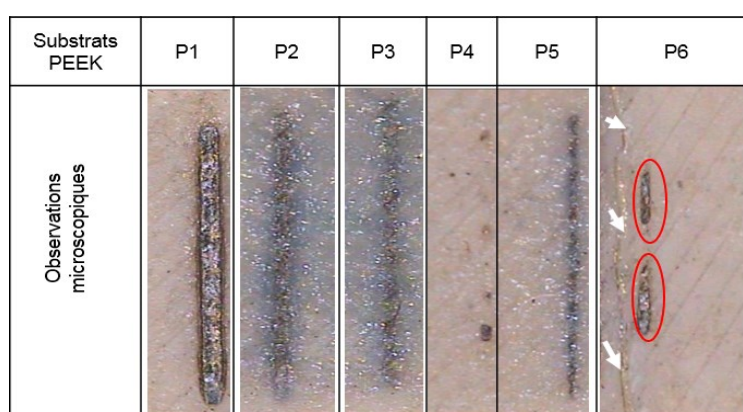


Figure IV-8 : Images microscopiques des substrats PEEK après le traitement laser continu infrarouge.

IV.3.3.3. Laser nanoseconde UV ($\lambda = 343 \text{ nm}$)

ALPhANOV a utilisé pour le lissage du substrat « PEEK2 » (présenté dans la partie IV.3), un laser nanoseconde UV émettant à 343 nm (Figure IV-9), ayant une durée d'impulsion de 2 à 20 ns à une cadence de tir de 50 KHz à 300 KHz, et une puissance moyenne de 20 W à 200 KHz. Ce type de source fait appel à un processus photochimique qui permet de limiter les effets thermiques sur les matériaux polymères absorbant à l'ultraviolet comme cela est le cas pour le PEEK.

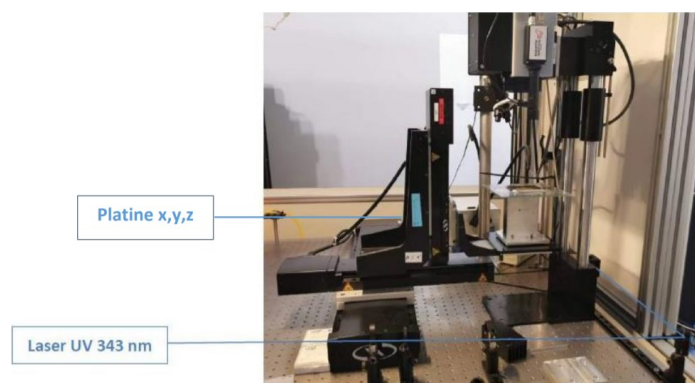


Figure IV-9 : Laser UV nanoseconde utilisé pour le lissage du substrat polymère PEEK.

Dans un premier temps, des essais en spot défocalisé ont été réalisés. L'utilisation d'un spot défocalisé permet un étalement de la densité d'énergie sur le substrat. Les essais ont été réalisés avec une défocalisation de 3mm, le diamètre de spot est alors de 80 μm .

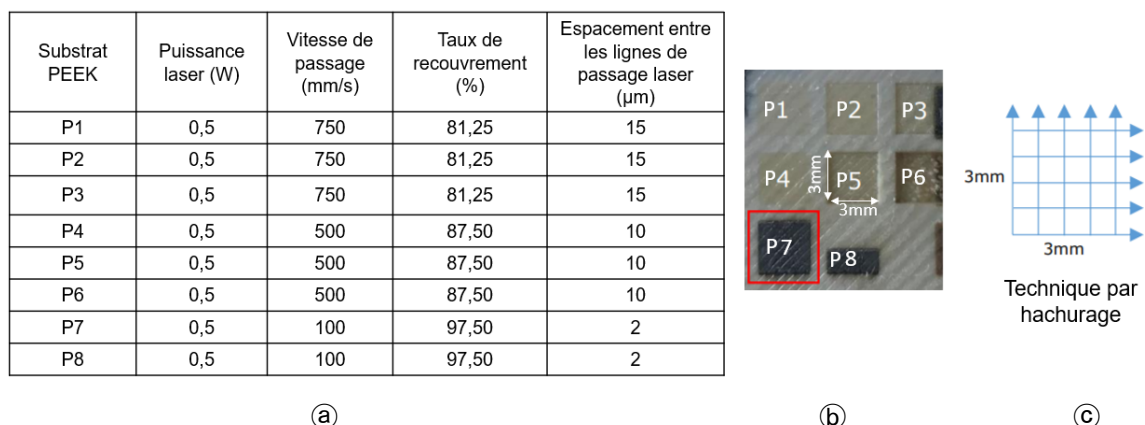


Figure IV-10 : Paramètres de traitement laser (a), Images microscopiques de l'Echantillon 1 du PEEK après le traitement laser (b), Technique de traitement laser (par hachurage ou Cross Hatch) (c).

Cette étude préliminaire a pour but de définir les paramètres de traitement laser à partir desquels on commence à visualiser des brûlures au niveau du polymère. La Figure IV-10 (a) présente les paramètres laser utilisés pour lisser le substrat PEEK, en modifiant la puissance, la vitesse de passage (mm/s), le nombre de passes, le taux de recouvrement entre les passes laser. Ces combinaisons de traitement laser ont été appliquées sur des carrés de 3*3mm. La Figure IV-10 (b) présente les images microscopiques du substrat PEEK après le passage laser, en utilisant la technique dite de « Cross Hatch » présentée sur la Figure IV-10 (c). Cette technique consiste à faire des passes horizontales et verticales avec le laser nanoseconde. L'espacement entre chaque passe laser est présenté dans la dernière colonne de la Figure IV-10 (a).

Nous avons relevé un changement de couleur après le passage du laser sur les substrats PEEK (P1 jusqu'au P6), quand le taux de recouvrement passe de 87.5% (P5 et P6) à 97.5% (P7 et P8). Les effets thermiques deviennent alors trop importants et un noircissement de l'échantillon est visible sur le P7 et P8. Par conséquent, le taux de recouvrement entre les spots laser ne doit donc pas dépasser 90% afin de limiter au maximum la carbonisation. Afin de déterminer les paramètres laser optimaux, une étude de l'effet de chacun d'eux a été effectuée.

IV.3.3.3.1. Impact du nombre de passe et de taux de recouvrement

La rugosité de surface initiale de l'Echantillon 2 varie entre $R_a = 30,92 \mu\text{m}$ (milieu de l'Echantillon 2) et $R_a = 6,07 \mu\text{m}$ (côté gauche de l'Echantillon 2). Cette importante différence de la rugosité de surface au sein du même échantillon rend difficile l'extraction de résultats fiables.

Les essais sur l'Echantillon 2 sont effectués en utilisant le laser à faible puissance (0.4 W).

La Figure IV-11 présente les micrographies du substrat PEEK après plusieurs passes laser en modifiant le nombre de passes ainsi que le taux de recouvrement. Aux vues des états de surface, lorsque nous réalisons plus d'une vingtaine de passes à $P = 0.4 \text{ W}$, des défauts de surface sont présents (Voir micrographies de la Figure IV-11). Lorsque nous augmentons le

taux de recouvrement, l'énergie focalisée sur la surface devient plus importante. La fusion du PEEK est donc plus importante mais la création de défauts apparaît (50 et 100 passes à 87.5% de recouvrement). Etant donné que nous avons aussi ces défauts avec un taux de recouvrement de 77,5%, il est difficile de déterminer un taux de recouvrement optimal et son réel impact sur l'état de surface. Aux vues des premiers résultats, un grand nombre de passes n'améliore pas l'état de surface et génère la création de défauts.

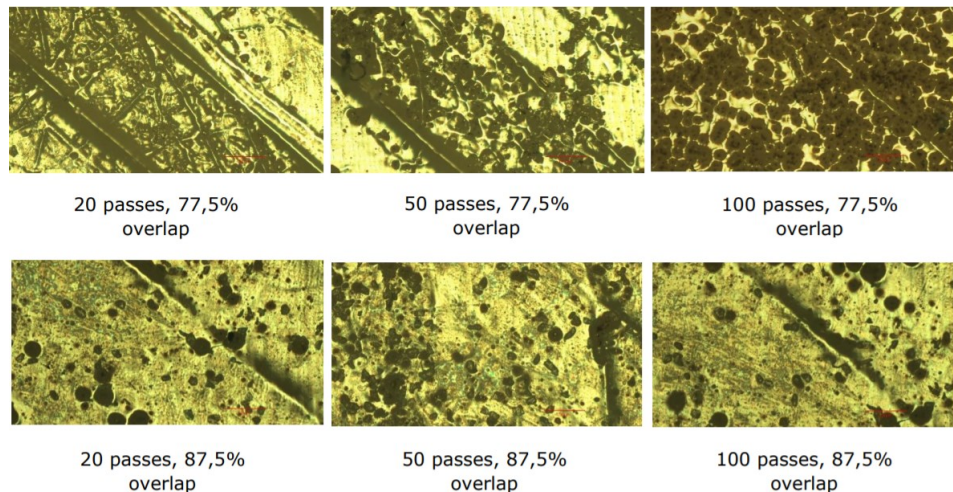


Figure IV-11 : Micrographies de l'Echantillon 2 en modifiant le nombre de passes ainsi que le taux de recouvrement

Afin d'identifier l'origine des défauts de surface qui apparaissent sur l'Echantillon 2, nous avons tenté d'expérimenter sur l'Echantillon 3 plusieurs niveaux de puissance en seulement 2 passes, avec un taux de recouvrement de 87.5%. Les micrographies de surface de l'Echantillon 3 après 2 passes pour différentes puissances laser sont présentées en Annexe 3 (Tableau A3- 1). La rugosité initiale de l'Echantillon 3 est de $R_a = 6.64 \mu m$ (Figure A3- 1). Nous pouvons observer un début de fusion du PEEK à 0,5 W en 2 passes. Nous avons vu précédemment (Echantillon 2) que nous pouvions fusionner le PEEK à 0,4 W en multi passes (à partir de 20 passes) mais la création de défauts apparaît. La puissance de traitement laser permettant une fusion de la surface la plus homogène est de 1.5 W. La rugosité de surface finale reste cependant importante, elle est de l'ordre de $R_a = 4.72 \mu m$. Le gain est de 40% sur la rugosité.

IV.3.3.3.2. Impact de la puissance de laser et le taux de recouvrement

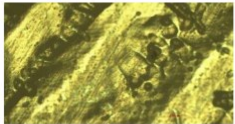
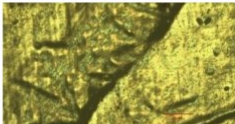
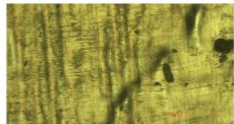
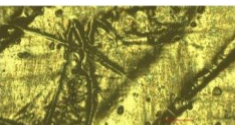
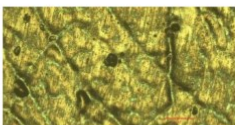
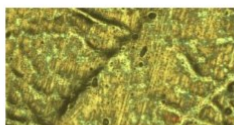
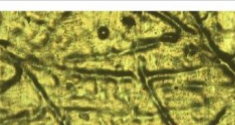
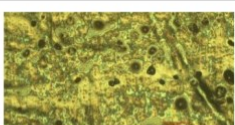
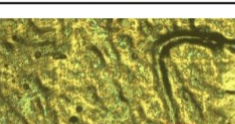
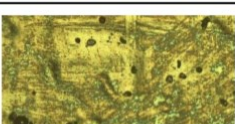
Les rugosités R_a et R_z initiales de l'Echantillon 4 sont respectivement de l'ordre de $4.96 \mu m$ et $76.25 \mu m$. La Figure A3- 2 en Annexe 3 présente la mesure profilométrique de la surface initiale de l'Echantillon 4.

Les rugosités R_a et R_z de l'Echantillon 4 ont été mesurées en fonction de la puissance et du nombre de passes laser. Les tracés sont présentés sur la Figure A3- 3 en Annexe 3. Aux vues des résultats obtenus (Figure A3- 3) la rugosité traduite par les paramètres R_a et R_z semble être la plus réduite après 10 passes.

Nous avons ainsi fixé le nombre de passes à 10. Nous avons modifié le taux de recouvrement et la puissance laser. Le Tableau IV-5 présente un récapitulatif des micrographies de la surface de l'Echantillon 4 en fonction de cette puissance (0.7 W, 0.85 W, 1 W et 1.25 W), et du taux de recouvrement laser (77.50 %, 81.25 % et 87.50 %). Sur la Figure

IV-12, nous avons présenté des tracés de l'amélioration de la rugosité de la surface (R_a) en fonction de la puissance laser après 10 passes laser. La rugosité baisse quand la puissance laser augmente quel que soit le taux de recouvrement.

Tableau IV-5 : Micrographies de la surface de l'Echantillon 4 en fonction de la puissance laser.

Puissance	77.5%	81.25%	87.5%
0.7W			
0.85W			
1W			
1.25W			

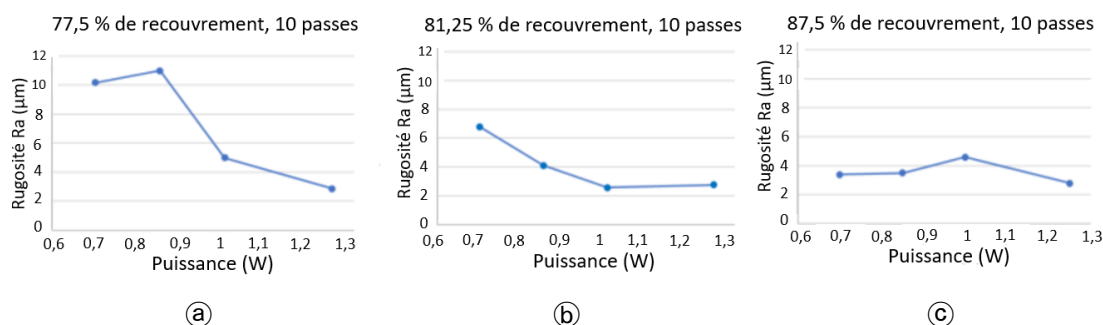


Figure IV-12 : Tracés de la rugosité (R_a) en fonction de la puissance du laser pour différents recouvrements 77.5 % (a), 81.25% (b) et 87.5% (c)

Le Tableau A3- 2 présenté en Annexe 3 présente un récapitulatif des images profilométriques sans création de défauts surfaciques ainsi que les mesures des rugosités R_a et R_z du substrat PEEK après le lissage laser. A partir d'une puissance de 0.7 W, nous sommes en régime ablatif et dans un processus de fusion de la surface du PEEK. Malgré cette ablation et fusion de la surface, les filaments présents sur la surface ne disparaissent pas après le passage laser (Tableau A3- 2).

La Figure IV-13 présente la mesure profilométrique par interférométrie laser de la surface de l'Echantillon 4 après le lissage laser avec un taux de recouvrement de 87.5%, pour 10 passes. Lors de l'ablation et de la fusion, dans le cas d'une fusion inter couches, des filaments « ouverts » apparaissent (flèches blanche) et laissent visible la couche inférieure dans les deux cas : 1 W, 87.5 % recouvrement (Figure IV-13 (a)) et 1.25 W, 87.5 % recouvrement (Figure IV-13 (b)). Puis lorsque le taux de recouvrement augmente jusqu'à atteindre 87,5%, nous venons créer des défauts à la surface du matériau.

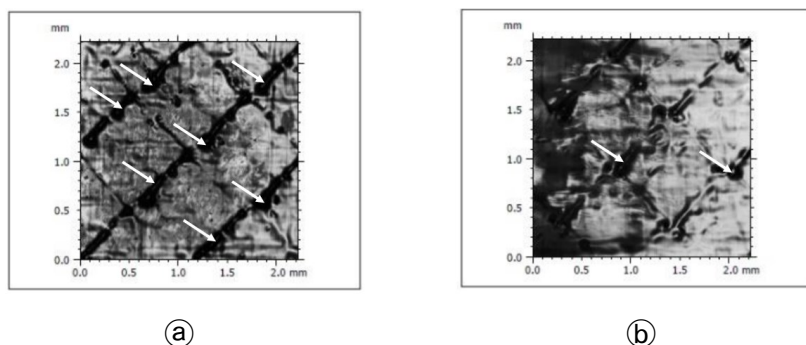


Figure IV-13 : Mesure profilométrique de la surface de l'Echantillon 4 après : 1 W-87.5 %-10 passes (a), et après : 1.25 W-87.5 %-10 passes (b)

Cette étude nous a permis de définir les paramètres de traitement laser {puissance laser, taux de recouvrement} à partir desquels on commence à ablater la surface du polymère et on crée des défauts au niveau de la surface, limites qu'il ne faut pas dépasser pour satisfaire notre objectif.

IV.3.3.3.3. Combinaison de traitement laser optimale pour réduire la rugosité de surface

Afin de réduire au maximum la rugosité de surface, un procédé multi passes est recommandé. Pour minimiser les effets thermiques et les brûlures liées, nous allons abaisser le taux de recouvrement à 75%. Les états de surfaces ainsi que les rugosités mesurées nous montrent que les jeux de paramètres les plus adaptés sont 1,5 W et 30 passes. Au-delà de 30 passes, on commence à visualiser des défauts surfaciques.

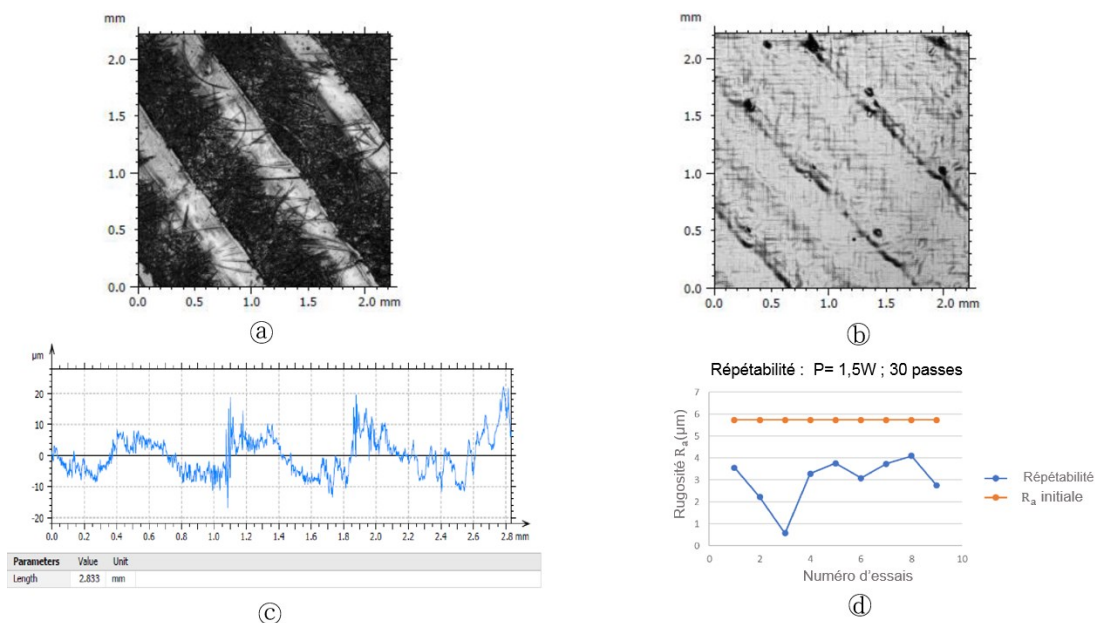


Figure IV-14 : Mesure profilométrique de l'état de surface de l'Echantillon 5 avant (a) et après le traitement laser (b), Mesure de la rugosité après le traitement laser (c), Tracé des essais de la répétabilité de la rugosité après le traitement laser (d).

La Figure IV-14 présente l'état de surface de l'Echantillon 5 mesurée à l'aide d'un profilomètre, avant (Figure IV-14 (a)) et après le traitement laser (Figure IV-14 (b)). La Figure IV-14 (c) représente la mesure de la rugosité de l'état de surface de l'Echantillon 5 après le traitement laser, les valeurs R_a et R_z passent respectivement de $6.05 \mu\text{m}$ et $92.88 \mu\text{m}$ à $3.09 \mu\text{m}$ et $24.21 \mu\text{m}$. On note une nette diminution de R_z avec ce jeu de paramètres. Un essai de répétabilité des résultats a été réalisé. Le graphique présenté dans la Figure IV-14 (d) nous montre que malgré un paramétrage laser identique, la rugosité de surface varie entre $0,58 \mu\text{m}$ et $4,1 \mu\text{m}$ pour une valeur moyenne de $3 \mu\text{m}$. En supposant que la rugosité initiale est constante ($5,74 \mu\text{m}$), nous parvenons à un abaissement de la rugosité de 47,7%. Une étude supplémentaire de la répétabilité des résultats est présentée dans l'Annexe 3 (Partie III).

IV.3.3.4. Combinaison de traitement laser optimale afin d'avoir un état de surface homogène

Nous souhaitons dans cette partie appliquer les paramètres de traitement laser choisis précédemment afin de limiter au mieux les irrégularités de surface liées à la juxtaposition des filaments de PEEK (Figure IV-15 (a)). L'état de surface du substrat PEEK avant le traitement laser, ainsi que le relevé des rugosités, sont présentés dans la Figure IV-15 (a). L'Echantillon 6 s'avère très rugueux (cercles rouges, Figure IV-15 (a)) par rapport à ceux traités dans les parties précédentes. Les valeurs de R_a et R_z initiales sont respectivement de l'ordre de $16.06 \pm 6.76 \mu\text{m}$ et $239.30 \pm 122.5 \mu\text{m}$. Après le traitement laser ($P = 1 \text{ W}$; taux de recouvrement : 81.25% ; 10 passes), nous relevons une baisse importante de R_a et R_z , qui sont respectivement de l'ordre de $5.64 \pm 1.37 \mu\text{m}$ et $80.89 \pm 4.64 \mu\text{m}$. Nous obtenons donc après le traitement laser un état de surface plus homogène (Figure IV-15 (b)), les filaments de polymère PEEK étant alors moins identifiables par rapport à l'état initial.

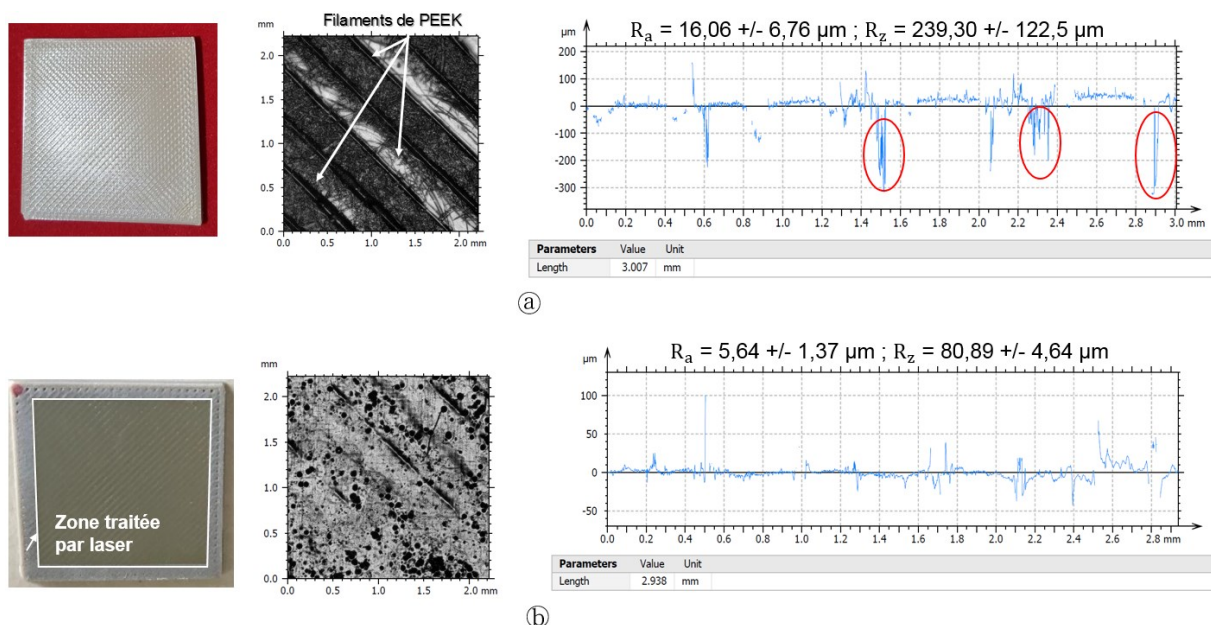


Figure IV-15 : (de gauche à droite) Images microscopiques, Mesure et le relevé profilométrique de surface de l'Echantillon 6 avant (a) et après le traitement laser (b).

Même si les valeurs finales de R_a et R_z ne sont pas aussi abouties qu'avec un polissage mécanique, le lissage laser apporte, sans endommagements et de manière localisée, un gain appréciable (-65% sur R_a et -66% sur R_z).

IV.4. Amélioration de la conductivité électrique des impressions AJP sur le substrat polymère PEEK

IV.4.1. Recuits utilisés pour l'amélioration de la conductivité électrique sur des substrats polis fortement

Nous avons réalisé quelques impressions de carrés métalliques de dimensions 5*5 mm (Figure IV-16 (a)) sur le substrat « PEEK1 » poli mécaniquement avec une rugosité de surface de $R_a = 34.80 \pm 10$ nm, en déposant deux couches métalliques par AJP. L'épaisseur moyenne du dépôt métallique final est de 2.50 ± 0.37 μm (il peut alors être évalué avec précision). Le relevé de l'état de surface est présenté sur la Figure IV-16 (b).

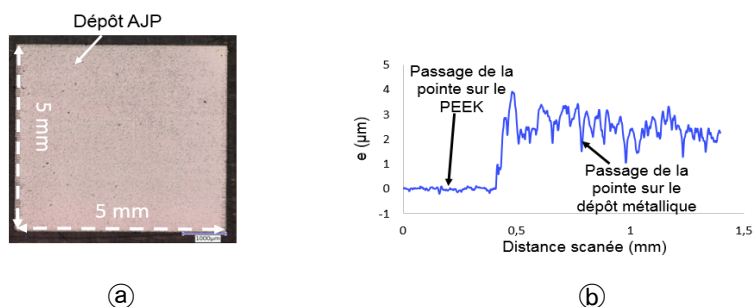


Figure IV-16 : Carré en argent imprimé par AJP (a), Etat de surface de l'impression AJP sur le substrat PEEK poli (b).

Le recuit thermique et infrarouge (IR) ont été testés dans cette partie. L'équipement IR utilisé avec le CTTC permet de sécher et de recuire l'encre. Il intègre une lampe émettant un spectre qui s'étale dans le proche infrarouge (NIR) allant de 800 à 1500 nm, et sa puissance maximale (P_{MAX}) est de 5.4 KW. Le Tableau IV-6 présente les différents paramètres de recuit utilisés afin d'améliorer la conductivité électrique du dépôt métallique.

Tableau IV-6 : Paramètres de recuit utilisés pour les dépôts AJP sur substrat PEEK.

Carrés imprimés AJP	Traitement suivi	Paramètres de recuit	Conductivité électrique finale (DC)
Carré 1	Traitement thermique	30min à 120°C	Dépôt résistif ($R \rightarrow \infty$)
Carré 2	Infrarouge (IR) ($P_{MAX} = 5.4$ KW)	10% de P_{MAX} : 10 passes 20% de P_{MAX} : 20 passes	0.35 ± 0.10 S/ μm
Carré 3	Traitement thermique + IR	30min à 120°C + 10% de P_{MAX} : 10 passes 20% de P_{MAX} : 20 passes	2.34 ± 0.56 S/ μm

Dans le but de réduire le temps du procédé de recuit nous avons testé deux traitements thermiques qui sont présentés dans le Tableau IV-6:

- Un séchage thermique : à l'étuve pendant 30 min à 120 °C.
- Un séchage par la lampe infrarouge (IR), en commençant par des faibles puissances (10% de P_{MAX}) afin de ne pas endommager le dépôt métallique.

Pour les carrés 1 et 2, après un traitement thermique pendant 30 min à 120 °C ou après un séchage infrarouge (IR), le dépôt métallique final reste résistif. Quand on combine les recuits thermique et infrarouge, la conductivité électrique atteint $2.34 \pm 0.56 \text{ S}/\mu\text{m}$. On conclut que le séchage thermique seul (30 min à 120 °C) ou le séchage infrarouge seul (jusqu'à 20% de la puissance de la lampe) ne permettent pas d'évaporer les solvants présents dans l'encre et donc le dépôt demeure résistif.

La Figure IV-17 (a) montre l'image microscopique du carré métallique après le recuit IR. Des gonflements apparaissent au niveau de la couche métallique, la hauteur de ces dernières varie entre 40 et 60 μm (Figure IV-17 (b)) et leur diamètre varie entre 220 et 1300 μm . La taille de ces gonflements traduit la quantité importante des solvants encore présents dans l'encre. Donc il faut impérativement sécher l'encre thermiquement et avant de passer à l'étape de recuit IR.

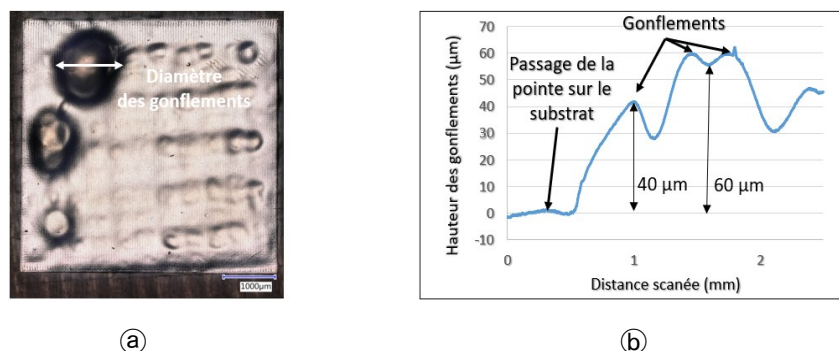


Figure IV-17 : Image microscopique du « Carré 2 » traité par le recuit infrarouge (IR) (a), Relevé du profil des gonflements qui apparaissent sur le dépôt métallique (b)

IV.4.2. Recuits utilisés pour l'amélioration de la conductivité électrique sur des substrats moyennement rugueux

Les substrats polymères utilisés dans cette partie « PEEK2 » sont des substrats polis grossièrement (polissage mécanique). La rugosité moyenne de leur état de surface est de l'ordre de $R_a = 2 \pm 1.30 \mu\text{m}$, et la profondeur des creux est d'une moyenne $R_z = 6.70 \pm 1.50 \mu\text{m}$. Nous avons déposé deux couches métalliques en argent par l'impression AJP. Le substrat n'étant pas parfaitement lisse, on n'a pas pu identifier exactement l'épaisseur de dépôt métallique déposée. Nous avons considéré que cette épaisseur de dépôt de deux couches métalliques varie entre 2 et 2.50 μm .

Le Tableau IV-7 présente les différents paramètres de recuit pour les carrés en argent 4,5 et 6 imprimés ici. Nous avons testé 3 combinaisons de séchage thermique et de recuit IR. Le « Carré 4 » a été séché thermiquement puis un recuit IR a suivi, en envoyant 50 % (2.7 KW) de la puissance de la lampe IR pendant 10 passes avec une vitesse de passage de la lampe de 10 mm/s. Pour le « Carré 5 » et le « Carré 6 », on a choisi un recuit IR progressif en partant

de 10% jusqu'à 50% de puissance (par incréments de 10%), avec une vitesse de passage de la lampe de 10 mm/s. Pour le « Carré 5 », on a fait 5 passes à chaque puissance de la lampe, nous sommes passé à 10 passes à chaque puissance de la lampe pour le « Carré 6 ».

Tableau IV-7 : Paramètres de recuit thermique et infrarouge des dépôts AJP sur le substrat PEEK.

Carrés imprimés AJP	Traitement 1	Traitement 2	Conductivité électrique finale (DC)
Carré 4	Traitement thermique : 30 min à 120°C	IR : - 10 passes ; P = 50%	[1.80 - 2] S/μm *
Carré 5	Traitement thermique : 30 min à 120°C	IR : - 5 passes ; (P = 10%→40%) - 10 passes ; (P = 50%)	[11 – 18.30] S/μm *
Carré 6	Traitement thermique : 30 min à 120°C	IR : - 10 passes ; (P = 10%→50%)	[27.50- 46] S/μm *

* : Intervalle de valeurs à cause de l'incertitude sur l'épaisseur de métal

La conductivité électrique du « Carré 4 » est très faible, ce qui traduit que le dépôt n'est pas fritté complètement. Ceci montre l'importance du recuit infrarouge progressif : en commençant par des puissances faibles, on évapore progressivement le solvant de l'encre. Il y a une différence importante entre le « Carré 5 » et le « Carré 6 », le nombre de passes de recuit infrarouge est donc très impactant.

La Figure IV-18 présente les microscopies des carrés métalliques après le traitement thermique et IR. Les dépôts fins déposés par les technologies d'impression directe comme l'AJP sur les substrats polymères rugueux ne peuvent pas couvrir parfaitement les filaments de polymères déposés par l'impression FDM, comme montré sur la Figure IV-18.

Pour le « Carré 4 » et le « Carré 6 » présentés respectivement dans la Figure IV-18 ④ et ⑥, on ne remarque aucun endommagement après le traitement infrarouge. Pour le « Carré 5 », on remarque l'apparition d'un gonflement de la couche métallique présenté par le cercle rouge sur la Figure IV-18 ⑤. Ces gonflements sont dus à la décomposition des additifs organiques à l'intérieur du film de nano-argent, ce phénomène est expliqué en détail dans le Chapitre III (partie III.2.4.3.2). Ceci traduit l'importance du nombre de passes lors du recuit infrarouge : en faisant au moins 10 passes à des faibles puissances, en commençant par 10% de la puissance maximale de la lampe IR, on évapore progressivement les organiques, et le dépôt n'est alors pas endommagé après le recuit IR (Figure IV-18 ⑥).



Figure IV-18 : Images microscopiques des carrés imprimés en AJP sur le substrat PEEK, carré 4 (a), carré 5 (b) et carré 6 (c).

Nous avons remarqué qu'après l'envoi de 30% de la puissance maximale de la lampe infrarouge (IR), la couleur du substrat change et elle tend vers le vert. Ce changement de couleur est dû à l'absorption du substrat polymère de la lumière infrarouge. Ce phénomène s'explique au regard de la Figure IV-6 (b). Le substrat PEEK absorbe entre 60% et 80% de la lumière infrarouge, ce qui engendre le changement de la couleur du substrat après le recuit infrarouge et probablement de la cristallisation.

Dans le cas des composants hyperfréquences (lignes de transmission, résonateur, filtre, etc.), il faut impérativement vérifier si le substrat ne change pas ses caractéristiques hyperfréquences (permittivité et tangente de pertes) après le recuit infrarouge, et prendre en compte d'éventuelles modifications de ces paramètres dans les simulations électromagnétiques.

IV.5. Amélioration de la conductivité électrique des dépôts nScript épais sur le substrat PEEK

IV.5.1. Traitements utilisés pour fritter les dépôts épais

Les substrats polymères PEEK utilisés dans cette partie sont les substrats « PEEK2 » présentés dans la partie IV.3. Ils présentent des profondeurs de creux d'une moyenne $R_z = 39.18 \pm 14.16 \mu\text{m}$ et une rugosité de surface d'une moyenne $R_a = 10.61 \pm 4.43 \mu\text{m}$. Le fournisseur de ces substrats polymères a réalisé un polissage mécanique grossier de la face supérieure (celle où on va déposer le polymère) dans le but d'améliorer leur état de surface. Après cette étape, la profondeur des creux passe à $R_z = 6.70 \pm 1.50 \mu\text{m}$ et la rugosité de surface passe à $R_a = 2 \pm 1.30 \mu\text{m}$.

Pour ce type de substrat polymère rugueux, nous avons choisi d'utiliser la technologie d'impression nScript bien adaptée au dépôt de couches métalliques épaisses, afin de couvrir les creux dus à l'impression des substrats polymères par l'impression FDM [5], comme visible sur la Figure IV-18. Les surfaces des substrats PEEK imprimés sont irrégulières, et il est difficile de mesurer correctement les épaisseurs des dépôts métalliques avec la technique classique utilisant le profilomètre DEKTAK. Nous avons ainsi plutôt réalisé des images MEB transversales pour extraire l'épaisseur moyenne de ces dépôts.

Nous avons imprimé avec la technologie nScript en une et deux couches des carrés métalliques de dimensions 5*5mm sur les substrats PEEK afin de caractériser la conductivité électrique en courant continu dans un premier temps. Les images MEB transversales de la Figure IV-19 présentent les épaisseurs des dépôts nScript de 6 carrés métalliques, numérotés

de 1 à 6. L'épaisseur d'une seule couche métallique déposée varie entre 6.95 μm et 91.14 μm . Pour deux couches métalliques, l'épaisseur varie entre 25 μm et 137.40 μm . L'origine de ces écarts important a été identifié, ce procédé d'impression nécessite de régler finement la distance entre l'extrémité de la buse d'extrusion et le substrat. Si des irrégularités sont présentes au niveau de l'épaisseur du substrat, ce qui est le cas ici, le filament d'argent extrudé est plus ou moins écrasé. Le résultat produit alors une épaisseur de métal qui peut présenter d'importantes variations.

Pour toutes les impressions présentées dans cette partie, des traits d'impression de largeur 100 μm ont été utilisés et une même pression de la pompe, qui permet de réguler la quantité de matière éjectée a été fixée pour les 6 dépôts. L'épaisseur de métallisation n'est donc que peu reproductible si l'épaisseur de substrat n'est pas bien maîtrisée et homogène.

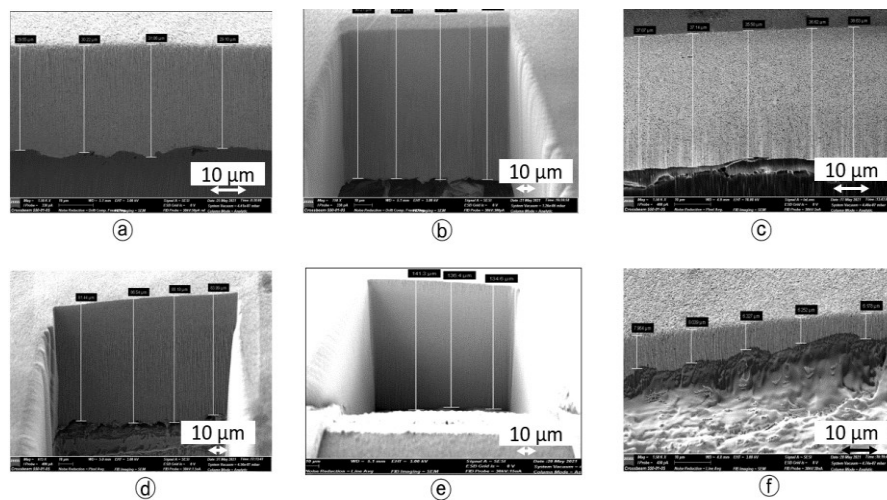


Figure IV-19 : MEB transversales des carrés métalliques 5*5 mm, carré 1 (a), carré 2 (b), carré 3 (c), carré 4 (d), carré 5 (e) et carré 6 (f) déposés sur le substrat PEEK.

Après l'impression des carrés métalliques, on passe à l'étape de recuit afin de sécher l'encre et évaporer les solvants et les organiques présents dans l'encre. Le Tableau IV-8 présente les épaisseurs métalliques de chaque carré métallique et la conductivité électrique après chaque traitement. Les recuits utilisés pour l'amélioration la conductivité électrique sont les suivants :

- **Traitement 1 : Recuit infrarouge (IR).** Nous commençons par de faibles puissances (10% de la puissance maximale de la lampe) afin de ne pas endommager le substrat et le dépôt métallique. La puissance maximale qui a été testée est égale à 50% de la puissance maximale. Nous avons effectué 10 passes à chaque puissance de la lampe et procédé par incréments de 10%. Le temps de chaque passe de la lampe est 1 minute, donc le temps total d'éclairement est de 50 min. Il faut ajouter cependant le temps de refroidissement du plateau du système utilisé, qui commence à chauffer quand la puissance de la lampe atteint 30% de la puissance maximale (5.4 KW).
- **Traitement 2 : Séchage thermique à 150 °C suivi par un recuit infrarouge (IR).** La durée de séchage a été fixée à 2h, durée plus longue par rapport à celle des dépôts AJP présentés dans la partie IV.4 (30 min à 120°C). Nous avons choisi de rallonger cette durée de séchage parce que les dépôts nScript sont plus épais que ceux déposés en AJP, donc ils nécessitent une durée de traitement plus longue et une température

plus élevée (150°C). Après le séchage thermique, nous avons enchainé avec le recuit IR comme décrit auparavant.

- **Traitement 3 : Séchage thermique à 180 °C suivi par un recuit infrarouge (IR).** Pour cette combinaison de recuit, nous avons choisi d'augmenter la température de séchage pour voir son impact sur la conductivité électrique continue finale. Après le séchage thermique, nous avons enchainé avec le recuit IR comme décrit auparavant.
- **Traitement 4 : Recuit thermique par palier jusqu'à 200 °C pendant 17h.** Nous avons effectué un recuit thermique par palier et une montée en température jusqu'à 200 °C, la durée de ce traitement est de 17h. Ce jeu de paramètre inspiré des travaux précédents, a pour but de tester la conductivité maximale atteignable, ici au prix d'un traitement très long.

Tableau IV-8 : Paramètres de recuit thermique et infrarouge des dépôts nScript sur le substrat PEEK.

Carrés imprimés nScript	Nombre de couches déposées	e (μm)	Traitement 1	Traitement 2	σ (S/ μm) en (DC)
Carré 1	1 couche	30.18+/-1.08 μm	Aucun traitement thermique	IR : - 10 passes ; (P = 10%→50%)	5.64+/-0.15 S/μm
Carré 2		91.14+/-1.45 μm			4.68+/-0.19 S/μm
Carré 3	2 couches	37.54+/-1.04 μm	Traitement thermique : 2h à 150°C	IR : - 10 passes ; (P = 10%→50%)	22.60+/-0.12 S/μm
Carré 4		85.04+/- 3.59μm			5+/-0.37 S/μm
Carré 5	2 couches	137.40+/-3.90 μm	Traitement thermique : 2h à 180°C	IR : - 10 passes ; (P = 10%→50%)	6.18+/-0.33 S/μm
Carré 6	1 couche	6.95+/-1.08 μm			30.50+/-0.15 S/μm
Carré 7	2 couches	25 μm	Traitement thermique par palier (17h) ; Jusqu'à 200°C	Aucun traitement IR	34 S/μm

On remarque d'après le Tableau IV-8 que l'efficacité du traitement sur la conductivité électrique dépend fortement de l'épaisseur de métallisation déposée. Pour une combinaison de recuit donnée, quand l'épaisseur de métallisation est faible, le dépôt métallique est plus conducteur. Pour les « Carré 1 » et « Carré 2 » qui ont été traités par le recuit IR jusqu'à 50% de la puissance maximale, la conductivité électrique varie entre 4.68 +/-0.19 S/μm et 5.64 +/-0.15 S/μm pour des épaisseurs de dépôts respectivement de 91.14+/-1.45 μm et 30.18+/-1.08 μm. Les « Carré 3 » et « Carré 4 » ont été séchés thermiquement jusqu'à 150°C pendant 2h, et après ils ont été traités par le recuit IR. La conductivité électrique des dépôts, dont les épaisseurs varient entre 37.54 +/- 1.04 μm et 85.04 +/- 3.59 μm, égale respectivement 22.60 +/- 0.12 S/μm et 5 +/- 0.37 S/μm.

Les épaisseurs de métallisation des « Carré 5 » et « Carré 6 » sont respectivement 137.40 +/- 3.90 μm 6.95 +/- 1.08 μm. Après un séchage thermique à 180°C pendant 2h et un recuit IR, la conductivité électrique DC est respectivement de l'ordre de 6.18+/-0.33 S/μm et 30.50+/-

0.15 S/ μm . Cette variation très importante de la conductivité électrique est due à la différence d'épaisseur de métallisation. La durée de séchage devra logiquement être plus longue pour des dépôts plus épais afin d'évaporer la totalité des solvants présents dans l'encre. En ce qui concerne le « Carré 7 », il a été traité pendant 17h à l'étuve jusqu'à 200°C, son épaisseur a été estimée à 25 μm , sa conductivité électrique est de l'ordre de 34 S/ μm .

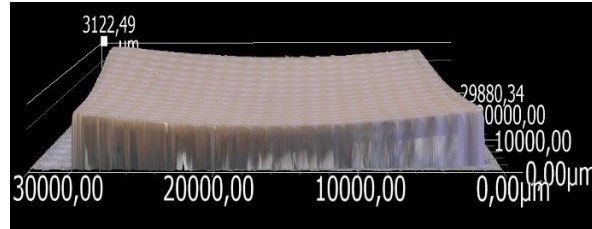


Figure IV-20 : Image microscopique 3D du substrat PEEK après un séchage thermique de 2h à 180°C et un recuit infrarouge (IR).

La Figure IV-20 représente l'image microscopique en 3D d'un substrat PEEK qui a été recuit par le « Traitement 3 ». Il a donc été séché thermiquement pendant 2h à 180°C, puis a subi un traitement infrarouge. Nous avons visualisé qu'au cours du traitement infrarouge, le substrat commence à se déformer quand la puissance de la lampe infrarouge dépasse 40% de la puissance maximale. Le flambage mesuré est de l'ordre de 781 μm . La même déformation s'opère sur les substrats après le « Traitement 1 », le « Traitement 2 » et le « Traitement 3 ». Le flambage commence de même à être identifiable à partir de 40% de la puissance maximale. L'absorption de substrat PEEK dans le NIR varie entre 60% et 80% comme il est présenté dans la Figure IV-6 ⑥, ce qui explique cette déformation du substrat.

La déformation du substrat peut être liée à sa forme, en particulier à la rétraction des angles de substrat, pour des formes comme les triangles, les carrés ou les rectangles. Pour des formes cylindriques, il est permis de penser que nous limiterons ce problème de rétraction des angles. Cette hypothèse est en cours de validation.

La Figure IV-21 présente les images MEB de la couche métallique déposée par la technologie d'impression nScript. La taille des nanoparticules du « Carré 1 », présenté dans la Figure IV-21 ①, varie entre 37.50 et 300 nm, il n'y a pas de formation de joints de grains, ce qui conduit à la conductivité électrique faible du dépôt après le recuit infrarouge seul. La Figure IV-21 ② présente la distribution microstructurale du « Carré 3 » après le séchage thermique à 150°C, suivi par le recuit IR jusqu'à 50% de la puissance maximale de la lampe. On remarque nettement un grossissement granulaire, avec des tailles de particules qui varient entre 40 nm et 450 nm. On remarque également la formation des joints de grains entre les particules comme le pointe la flèche blanche (Figure IV-21 ③).

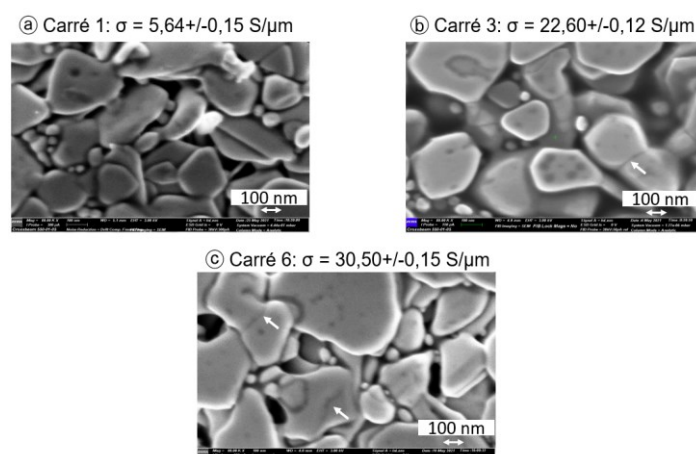


Figure IV-21 : Images MEB de la couche métallique des carrés déposés par la technologie nScript sur les substrats polymères PEEK, Carré 1 (a), Carré 2 (b), Carré 3 (c).

L'image MEB du « Carré 6 » est présentée sur la Figure IV-21 (c). Les joints de grains sont créés entre les particules (flèches blanches). On relève également un grossissement des nanoparticules d'argents, leur taille varie entre 50 nm et 625 nm. La combinaison de traitement « séchage à 180°C + recuit IR » permet d'atteindre la valeur de la conductivité électrique la plus élevée (30.15 +/- 0.15 S/μm) quand l'épaisseur de métallisation vaut 6.95 +/- 1.08 μm et qu'une seule couche est déposée. Le même traitement lorsque 2 couches sont présentes pour une épaisseur totale de 137 μm, ne génère qu'une conductivité de 6.18 S/μm.

IV.5.2. Conclusion sur les différentes combinaisons de recuit des dépôts nScript sur le substrat polymère PEEK

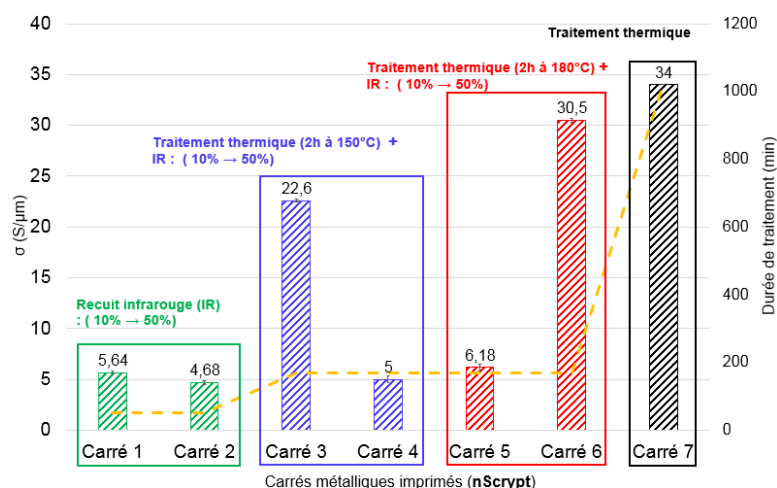


Figure IV-22 : Récapitulatif des essais de séchage thermique et infrarouge ainsi que le temps de traitement total (trait jaune en pointillé).

La Figure IV-22 présente un récapitulatif des conductivités électriques en courant continu des carrés métalliques imprimés par la technologie d'écriture directe (nScript) sur le substrat polymère PEEK, en fonction des quatre combinaisons de traitement testées, ainsi que la durée totale de traitement.

Les combinaisons de traitement {Etuve + Infrarouge} doivent être soigneusement choisies et elles doivent être adaptées à l'épaisseur de dépôt de métallisation. Pour les dépôts fins

(Inférieure à 7 μm), la durée de 2h de séchage thermique à 180 °C suivi par un traitement infrarouge jusqu'à 50% de la puissance de la lampe semble être suffisant pour évaporer les solvants de l'encre et consolider les nanoparticules métalliques entre elles pour créer des joints de grains (Figure IV-21 ©). La conductivité électrique mesurée pour le « Carré 6 » atteint l'état de l'art présenté dans [6]. Pour les dépôts épais, il faut que la durée de séchage thermique soit plus longue (plus que deux heures), et que le nombre de passes de la lampe infrarouge soit plus grand (plus que 10 passes à chaque puissance). Les dépôts épais nécessitent en effet naturellement un temps plus long pour évaporer et sécher l'encre progressivement afin d'avoir des dépôts plus conducteurs.

Les durées de traitement des « Carré 6 » et « Carré 7 » sont respectivement estimées à 170 min et 1020 min, pour des conductivités électriques finales respectivement égales à 30 S/ μm et à 34 S/ μm . Ces premiers résultats indiquent qu'il est possible d'identifier un traitement alternatif au traitement thermique long et à des températures élevées, par un traitement court à des températures moins élevées.

IV.6. Impact des traitements sur les caractéristiques des substrats PEEK

Afin de vérifier si le substrat PEEK ne change pas de caractéristiques hyperfréquences après le traitement thermique et après le lissage laser, nous avons caractérisé le substrat « PEEK 2 » présenté dans le Tableau IV-1 après deux traitements différents :

- 1- Après un recuit thermique conventionnel jusqu'à 200 °C.
- 2- Après un lissage laser de surface réalisée par Alphanov. Les paramètres de lissage sont présentés en détail dans la partie IV.3.3.4.

Tableau IV-9 : Caractéristiques hyperfréquences des substrats « PEEK 2 » brut, traité thermiquement et par laser.

Traitement suivi	« PEEK 2 » Brut		« PEEK 2 » recuit thermiquement		« PEEK 2 » traité par le laser	
Fréquence	ϵ_r	Tg δ	ϵ_r	Tg δ	ϵ_r	Tg δ
25	3.23+/-0.05	4.24 +/- 0.20.10 ⁻³	2.91+/-0.05	4.01+/- 0.20.10 ⁻³	3.16+/-0.05	4.53 +/- 0.30.10 ⁻³
34	3.22+/-0.06	4.40+/- 0.35.10 ⁻³	2.80 +/-0.05	4.37+/- 0.02.10 ⁻³	3.15+/-0.06	4.96+/- 0.35.10 ⁻³

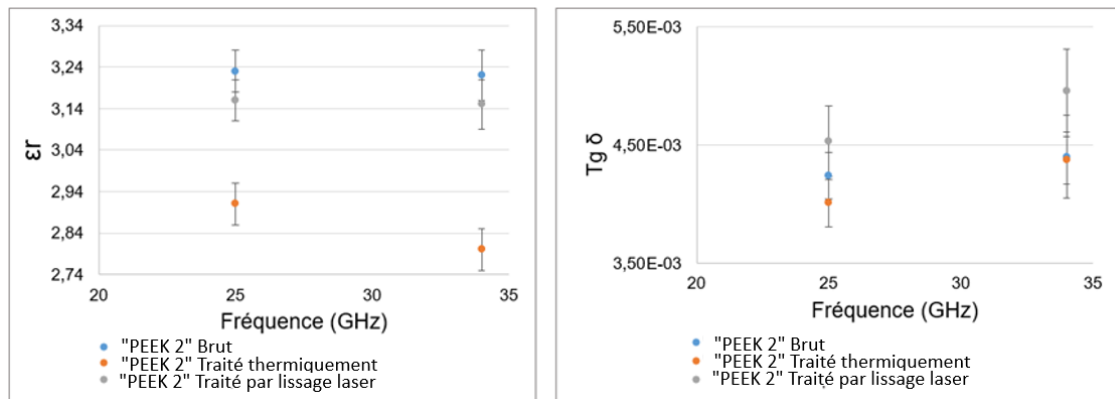


Figure IV-23 : Tracé des caractéristiques hyperfréquences du substrat « PEEK2 » brut, traité thermiquement et lissé par laser.

Le Tableau IV-9 présente les caractéristiques hyperfréquences [7] du substrat PEEK brut, traité thermiquement jusqu'à 200 °C et après le recuit thermique et après le traitement par le laser. La Figure IV-23 représente l'évolution de ces caractéristiques avec la fréquence, entre 25 et 34 GHz. Nous pouvons évaluer la valeur de la permittivité ϵ_r entre 2.80+/-0.05 et 3.23+/-0.05. Pour la tangente de pertes $tg\delta$, elle est comprise entre 4.01+/-0.20.10⁻³ et 4.96+/-0.35.10⁻³. Nous observons un écart de valeurs sur la courbe de la permittivité du « PEEK 2 » traité thermiquement (Figure IV-23). Nous n'écartons pas qu'il puisse être lié à d'un manque de précision dans la mesure, d'autres expérimentations seraient nécessaires. Si ces modifications se confirment, elles seront à prendre en compte pour la conception de composants et circuits et indiquent que le matériau PEEK continue de se cristalliser lors de ce recuit. Le lissage par laser n'induit que des changements mineurs mais il conviendra de les anticiper.

IV.7. Comparaison des conductivités électriques des dépôts métalliques avec l'état de l'art

Sur l'ensemble de nos impressions des carrés métalliques avec l'AJP, nous avons relevé au mieux une conductivité électrique entre 27.50 et 46 S/μm après un séchage thermique de 30 min à 120 °C et suivi par un recuit IR en commençant par 10% jusqu'au 50%. En imprimant les mêmes carrés métalliques avec la technologie d'écriture directe nScript (micro-extrusion), nous avons relevé une conductivité électrique de 30.50 +/- 0.15 S/μm après un séchage thermique de 2h et un recuit infrarouge allant de 10% jusqu'au 50% de la puissance de la lampe.

Afin de se positionner par rapport à l'état de l'art, nous avons comparé nos conductivités électriques par rapport à celles trouvées dans la littérature (Tableau IV-10). Nous pouvons constater que nous sommes au niveau des conductivités électriques trouvées dans l'état de l'art [6]. Pour les travaux présentés dans [8] et [9], la conductivité électriques est faible, elle est respectivement de l'ordre de 5.64 S/μm et 9.43 S/μm.

Tableau IV-10 : Comparaison de la conductivité électrique effective après le recuit infrarouge avec l'état de l'art.

Référence	Composant	Technique d'impression Encre / Epaisseur du métal / substrat	Traitement utilisé	Conductivité électrique
Ce travail	Carré métallique	AJP/ Encre argent/ $2 < e(\mu\text{m}) < 2.5$ / PEEK	Traitement thermique : 30 min à 120°C + IR (NIR) : - 10 passes; (P = 10%→50%), V= 10mm/s	DC : $\sigma = [27.50 - 46]$ S/ μm
Ce travail	Carré métallique	Micro-extrusion (nScript) / Encre argent / e = 6.95+/-1.08 μm / PEEK	Traitement thermique : 2h à 180°C + IR (NIR) : - 10 passes; (P = 10%→50%), V= 10mm/s	DC : $\sigma = 30.50\pm 0.15$ S/ μm
[6]	Film métallique	Sérigraphie Encre argent/ $1.7 < e(\mu\text{m}) < 7.8$ / PET	IR (NIR) : P = 360 kW/m ² pendant 10 seconds	DC : $\sigma = 33.44$ S/ μm
[8]	Carte de circuit imprimé	IJP/ Encre argent e = 121 nm / PET	IR (NIR) : Densité d'énergie = 33 J/cm ²	DC : $\sigma = 5.64$ S/ μm
[9]	Film métallique	IJP/ Encre argent / e = 760 nm / PEN	IR : V = 1m/s, Durée = 1s	DC : $\sigma = 9.43$ S/ μm

IV.8. Modélisation des lignes de transmission sur le substrat polymère 3D PEEK

IV.8.1. Sur des substrats PEEK 3D plans

Les caractéristiques électriques du substrat polymère PEEK sont nécessaires afin de pouvoir simuler et fabriquer avec précision les composants hyperfréquences. La tangente de pertes du diélectrique (PEEK) nous permet d'évaluer le niveau de pertes du composant réalisé, et la partie réelle de la permittivité (appelée simplement permittivité à la suite) permet d'optimiser les dimensions des composants, par exemple l'impédance caractéristique Z_c d'une ligne de transmission. C'est la raison pour laquelle nous avons déterminé les caractéristiques électriques de substrat diélectrique « PEEK 2 » présenté dans la partie IV.2. A 25 GHz. Sa permittivité et sa tangente de pertes sont égales respectivement à 3.23 +/- 0.05 et 4.24 +/- 0.20. 10⁻³.

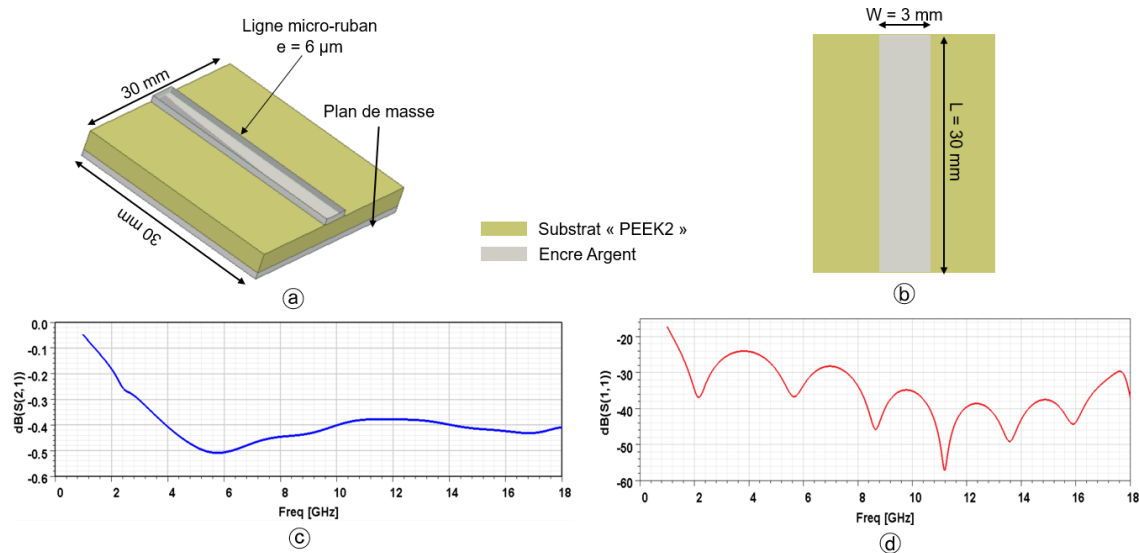


Figure IV-24 : Modélisation d'une ligne micro-ruban sur le substrat « PEEK 2 » 3D (a), Dimensions de la ligne micro-ruban (b), Paramètres S de la ligne micro-ruban simulés sur un substrat polymère « PEEK 2 » imprimé 3D (les pertes d'insertion (c), adaptation (d)).

Nous avons modélisé des lignes de transmission micro-rubans d'une épaisseur de $6 \mu\text{m}$, sur le substrat « PEEK 2 » 3D plan de dimensions $30 \times 30 \times 1.5 \text{ mm}$ (Figure IV-24 (a)) jusqu'à 18 GHz. La Figure IV-24 (b) présente les dimensions de la ligne micro-ruban. Sa largeur et sa longueur sont respectivement de 3 mm et 30 mm. La Figure IV-24 (c) présente la réponse simulée de la ligne micro-ruban. Les pertes d'insertion de la ligne sont de l'ordre de $0.43 \pm 0.02 \text{ dB}$ (pertes métalliques = 0.10 dB, pertes diélectriques = 0.34 dB), ce qui conduit à l'extraction d'une atténuation linéique de 0.014 dB/mm à 16 GHz. L'adaptation de la ligne est d'un bon niveau, elle est comprise entre -40 dB et -25 dB sur toute la bande de fréquence étudiée.

La ligne micro-ruban a été imprimée par la technologie d'écriture directe micro-extrusion (nScript) sur le substrat « PEEK 2 » sur deux états de surfaces différents, par polissage mécanique grossier et brut. Le trait d'impression est de $100 \mu\text{m}$ dans les deux cas de figures. Les rugosités de surface moyenne du « PEEK 2 » poncé et brut sont égales respectivement à $R_a = 0.50 \pm 0.58 \mu\text{m}$ et $R_a = 10.61 \pm 4.43 \mu\text{m}$. La Figure IV-25 (a) présente un exemple d'une ligne de transmission imprimée sans aucun défaut d'impression. La Figure IV-25 (b) présente quant à elle la ligne de transmission imprimée avec des défauts de fabrication (rectangle rouge) qui peuvent apparaître. Au niveau de ces défauts d'impression récurrents, il y a une absence d'éjection métallique et donc des discontinuités.

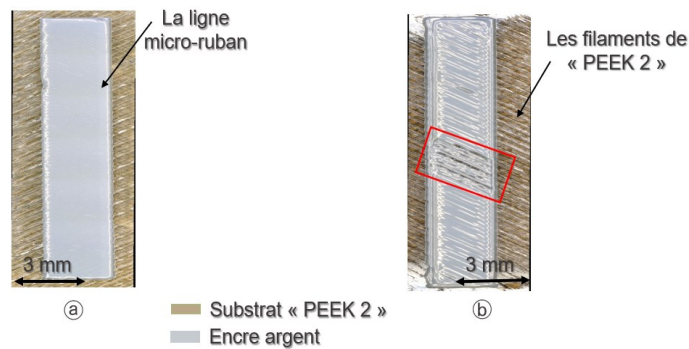


Figure IV-25 : Microscopies d'une ligne micro-ruban imprimée sur « PEEK 2 » poncé (a), brut (b).

Les défauts d'impression montrés sur la Figure IV-25 (b) sont dus à l'inhomogénéité de l'état de surface de substrat polymère « PEEK 2 » brut. La hauteur de la buse d'impression nScript est réglée avant chaque impression et cette hauteur n'est alors plus adaptée en cours de dépôt quand le substrat présente des variations importantes de rugosité de l'état de surface. Nous estimons que ces défauts peuvent générer une absence d'éjection d'encre et donc des discontinuités au milieu de la ligne de transmission. En ce qui concerne le plan de masse de la ligne micro-ruban (Figure IV-24 (a)), il est déposé par la technologie jet métal (Figure IV-26).

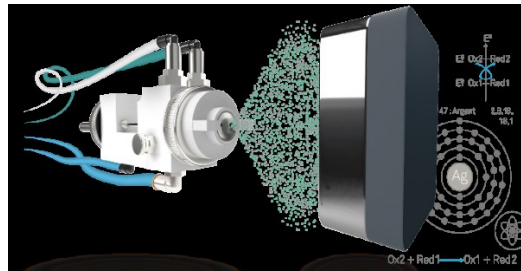


Figure IV-26 : Le procédé Jet Métal [10].

Le procédé Jet Métal repose sur la pulvérisation de 2 aérosols en solution aqueuse, qui au contact de la pièce forme un film liquide au sein duquel s'opère une réaction d'oxydoréduction. A l'issue de ce procédé est formée une couche d'argent (submicronique ou micronique) à forte conductivité sans besoin de post- traitement (recuit). Le principe de ce procédé est schématisé sur la Figure IV-26. Ce procédé est composé des étapes suivantes :

- Préparation de la surface du substrat (ex flammage, plasma, etc.).
- Activation de la surface du substrat.
- Rinçage à l'eau déionisée.
- Réaction JetMetal (redox).
- Rinçage à l'eau déionisée et évacuation de l'eau par soufflage.

Nous avons engagé des mesures de paramètres S de quelques lignes micro-rubans imprimées sur PEEK. Mais nous avons rencontré des problèmes lors de la mesure, en particulier le décollement de la soudure au niveau des connecteurs SMA. Nous cherchons actuellement des méthodes alternatives (colles conductrices ne nécessitent pas des températures de recuit élevées) pour réaliser la mesure de ces lignes de transmission.

IV.8.2. Sur des substrats PEEK 3D inclinés

IV.8.2.1. Etat de l'art des interconnexions 3D

Pour les applications de packaging hyperfréquences, il existe deux principales techniques d'interconnexion : la technique de bonding par fil métallique et la technique par Flip-chip [11].

Le problème de la technique de bonding par fils métalliques provient de la désadaptation à hautes fréquences pour des applications large bande à cause de l'effet d'inductance des fils [12]. Afin de limiter cet effet, les concepteurs intègrent des composants pour contrebalancer l'inductance amenée par les fils (le circuit conçu n'est plus adapté), les technologues tendent à réduire au mieux la longueur des fils, ou en intègrent plusieurs en parallèle.

Pour la technique Flip-chip, les principaux problèmes sont la résolution limitée, la tolérance de fabrication des lignes de transmissions sur le PCB d'accueil, ainsi que la difficulté à caractériser les matériaux utilisés dans les applications de packaging aux fréquences millimétriques [13]. De plus, d'un point de vue budgétaire, la fabrication d'interposeurs nécessite de techniques de haute précision ainsi qu'une photolithographie de haute résolution, qui rendent le procédé de fabrication du prototype très coûteux [14] [15].

Une troisième technique d'interconnexion a vu le jour par l'arrivée des technologies d'impression additive. Cette technique consiste à imprimer un plan diélectrique incliné puis une piste métallique afin de connecter une puce à un substrat. Parmi les exemples présents dans la littérature, les travaux de [16] et [17] montrent l'impression de lignes de transmission sur des plans inclinés pour connecter le sommet d'une puce à son substrat. Ces lignes coplanaires sont présentées dans la Figure IV-27.

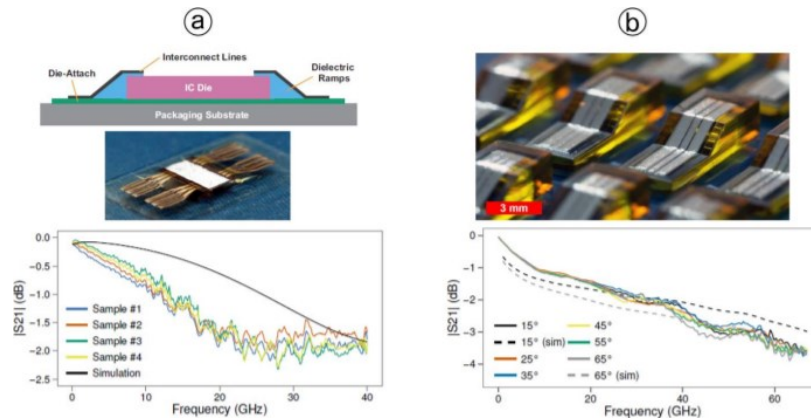


Figure IV-27 : Ligne de transmission sur des plans inclinés : Interconnexion CPW imprimé par Jet d'encre [16] (a) ; Rampes imprimées stéréolithographie 3D avec une interconnexion imprimée par Jet d'encre (b) [17].

Dans la Figure IV-27 (a) une puce d'épaisseur de 50 μm est posée sur un matériau adhésif. Une dizaine de couches d'encre (SU-8) ont été imprimées pour réaliser la rampe connectant le substrat au sommet de la puce. A 40 GHz, l'atténuation linéique de ces lignes 3D de transmission est au mieux de 0.5 dB/mm. Dans la Figure IV-27 (b), une rampe d'1mm d'épaisseur est réalisée par stéréolithographie 3D puis une couche fine d'encre SU-8 est déposée sur la surface par la technologie d'impression jet d'encre pour réduire la rugosité. A 40 GHz, l'atténuation linéique de ces lignes 3D de transmissions est au mieux de 0.26 dB/mm.

Ces deux travaux présentent l'état de l'art des atténuations linéiques atteintes en utilisant la technologie d'impression jet d'encre.

Dans les travaux utilisant l'AJP, nous pouvons citer un exemple d'interconnexion imprimée en AJP présentée dans [18]. Une ligne de transmission micro-ruban a été imprimée afin de connecter le substrat à la surface d'une puce jusqu'à 18 GHz. La Figure IV-28 présente un exemple d'une ligne de transmission imprimée en AJP ainsi que ses mesures en paramètres S.

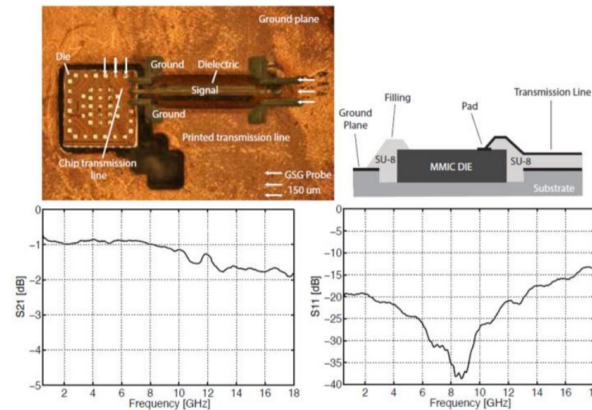


Figure IV-28 : Interconnexion micro-ruban entièrement imprimée par AJP [18].

La Figure IV-28 présente une puce d'une épaisseur de 500 µm placée dans un trou gravé d'une profondeur de 300 µm. Le diélectrique est sous forme d'une encre SU-8 imprimée en 10 couches afin d'obtenir une épaisseur de 75 µm, la ligne de transmission est à base d'encre argent, sa longueur est de 2 mm et son épaisseur de métallisation est de 2 µm. A 18 GHz, l'atténuation linéique des interconnexions imprimées sont au mieux de 0.9 dB/mm [18].

Les interconnexions coplanaires 3D présentées dans les travaux [19] ont été entièrement imprimées en AJP et les résultats sont présentés jusqu'à 110 GHz. Les lignes imprimées ainsi que leurs paramètres S mesurés sont montrées dans la Figure IV-29.

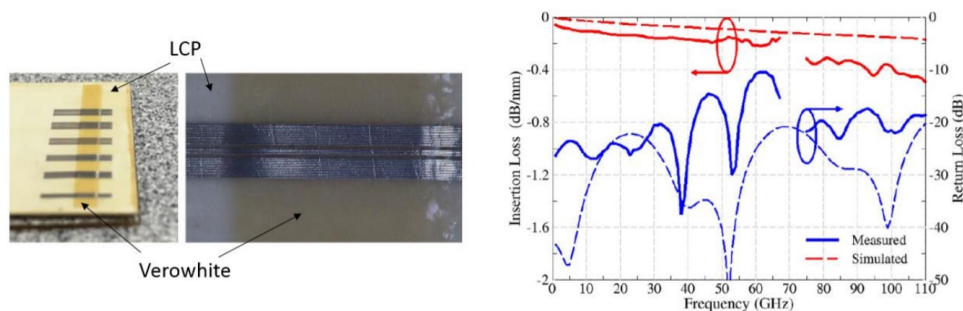


Figure IV-29 : Interconnexion imprimée jusqu'à 110 GHz [19].

Dans la Figure IV-29, les lignes sont imprimées à base d'encre argent, leur épaisseur de métallisation est de 1.37 µm et elles font 7mm de longueur. L'épaisseur du substrat LCP est de 177.8 µm et l'épaisseur des plans inclinés en verowhite est de 200 µm d'épaisseur. A 40 GHz et à 110 GHz, l'atténuation linéique des lignes de transmission est respectivement au mieux à 0.17 dB/mm et 0.48 dB/mm.

IV.8.2.2. Lignes micro-rubans simulées sur des plans inclinés

Nous avons simulé des lignes micro-rubans sur différents plans inclinés (Figure IV-30). Les dimensions du substrat « PEEK 2 » sont présentées sur la Figure IV-30 (a). L'épaisseur du substrat PEEK part de 1000 μm jusqu'à 1500 μm , avec des pentes variantes de 10° à 45° comme la Figure IV-30 (b) le présente.

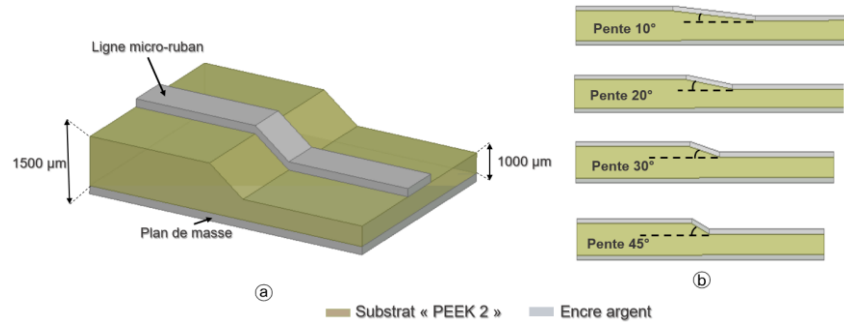


Figure IV-30 : Ligne micro-ruban déposée sur un plan incliné (a), sur 4 plans inclinés 10°, 20°, 30° et 45° (b)

Les interconnexions micro-ruban avec les différentes pentes allant de 10° jusqu'à 45° ont été simulées sur le logiciel de simulation électromagnétique « Ansys » jusqu'à 18 GHz. Les paramètres S obtenus sont présentés sur la Figure IV-31. Pour une ligne de longueur de 30 mm, l'adaptation de la ligne micro-ruban varie entre -40 dB et -20 dB respectivement pour les pentes 10° et 45°. A 10 GHz, l'atténuation linéique de la ligne micro-ruban est de 0.014 dB/mm pour presque pour toutes les pentes.

Les substrats « PEEK 2 » 3D avec les quatre différentes pentes (10°, 20°, 30° et 45°) ont été réalisés, en tenant en compte l'état de surface rugueux des substrats PEEK ($R_a = 10.61 \pm 4.43 \mu\text{m}$). Nous avons fait le choix de l'impression nScript afin de couvrir les filaments d'impression de ces substrats 3D en déposant une couche de métallisation épaisse. Actuellement, nous sommes en train de faire des essais d'impression par micro-extrusion (nScript) sur le « PEEK 2 » 3D.

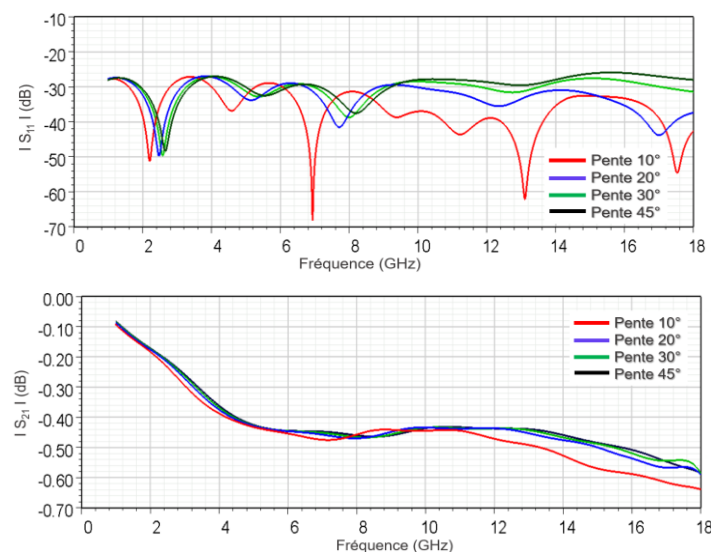


Figure IV-31 : Réponse simulée des paramètres S de la ligne micro-ruban sur différents plans inclinés.

IV.8.2.3. Lissage par le traitement laser les substrats PEEK inclinés

La rugosité de surface des substrats polymères engendre des défauts d'impressions comme la partie IV.8.1 le décrit. Afin de palier à ces problèmes de rugosité forte et de l'inhomogénéité de surface des substrats polymères, nous avons procédé au lissage localisé du substrat PEEK des supports 3D à plans inclinés.

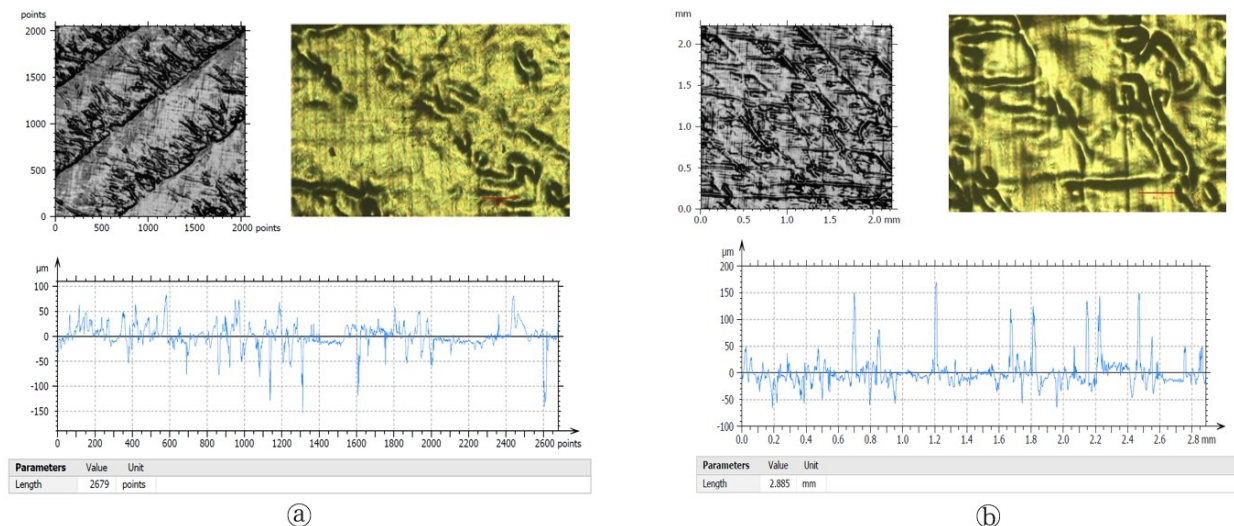


Figure IV-32 : Etats de surfaces, micrographies et relevé de profil de la rugosité de substrat PEEK d'un plan incliné de 10° (a) et de 45° (b).

Un traitement laser de la surface d'un substrat 3D à plan incliné d'une pente de 10° a été effectué. La puissance du laser nanoseconde UV (343 nm) utilisé a été fixée à 0.85 W, avec un recouvrement de 77.5 %. Après 20 passes laser, nous avons réussi à atteindre des rugosités R_a et R_z respectivement de l'ordre de 2.40 μm et 9.52 μm (Figure IV-32 (a)). En ce qui concerne un autre substrat de pente de 45°, nous avons augmenté la puissance à 1 W ainsi que le taux de recouvrement à 81.25%, en faisant que 10 passes pour ne pas endommager le substrat polymère. Les rugosités R_a et R_z après le traitement laser sont respectivement de l'ordre de 15.24 μm et 207.4 μm (Figure IV-32 (b)).

IV.9. Conclusion du Chapitre IV et perspectives

L'état de surface est un paramètre clé pour un dépôt métallique sans défauts d'impression. Nous avons établi que quand l'état de surface est rugueux et inhomogène, on peut visualiser des défauts d'impression sur le dépôt métallique réalisé à sa surface comme des discontinuités. Les techniques de traitement de surface utilisées pour améliorer l'état de surface des substrats polymères PEEK rugueux ont montré des gains d'amélioration différents. Le polissage mécanique a permis une amélioration très significative de la rugosité de surface et une élimination définitive de filaments de PEEK imprimés (R_z), la rugosité de surface est passée de $R_a = 7.45 \pm 2.26 \mu\text{m}$ à $R_a = 34.80 \pm 10 \text{ nm}$. La durée de traitement est cependant longue (20 à 30 min par échantillon) et non applicable dans une optique d'intégrer une étape de lissage dans un environnement technologique de modules de fabrication additive. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas utilisé ce traitement pour le reste de nos tests. Après les traitements de la surface par le laser infrarouge et par lumière intense pulsée (IPL), nous avons remarqué des brulures et des déformations du substrat PEEK. Donc ces deux traitements ne s'avèrent pas adéquats pour le lissage de la surface.

Avec le traitement de la surface par le laser nanoseconde UV, nous avons pu définir deux combinaisons de paramètres laser permettant de réduire les rugosités R_a et R_z en passant respectivement de 6.05 μm et 92.88 μm à 3.09 μm et 24.21 μm . La seconde combinaison qui repose sur le traitement à faible puissance (0.85 W) qui permet d'éliminer au mieux les filaments de l'impression et d'avoir un état de surface le plus homogène possible. Nous avons montré qu'après ce traitement laser UV, le substrat PEEK ne change pas significativement ses caractéristiques hyperfréquences (permittivité et tangente de pertes). L'avantage apporté par le laser est que ce traitement est applicable sur des objets 3D comme ces substrats à plans inclinés et uniquement là où sera la future impression des pistes métalliques.

Plusieurs combinaisons de traitement ont été utilisées afin d'améliorer la conductivité électrique en courant continu des carrés métalliques (5*5 mm) déposés sur des substrats PEEK en utilisant les technologies d'impression d'écriture directe AJP et nScrypt. Les combinaisons de traitement utilisées ont été choisies en fonction de l'épaisseur de métallisation. Quand les dépôts sont fins (< 3 μm) imprimés par l'AJP, le séchage métallique dure 30 min à 120 °C et quand les dépôts sont plus épais comme lorsqu'ils sont imprimés par micro-extrusion (nScrypt), le séchage dure 2h à 180 °C. Avec des dépôts AJP d'une épaisseur de métallisation comprise entre 2 et 2.5 μm , la conductivité électrique après un séchage thermique et un recuit infrarouge en envoyant jusqu'à 50 % de la puissance de la lampe IR utilisé dans ce travail, varie entre 27.50 et 46 S/ μm . Avec ces valeurs de conductivités, nous avons atteint l'état de l'art. Pour des dépôts plus épais allant de 6.95 μm jusqu'au 137.40 μm , et après le séchage thermique et un recuit infrarouge en envoyant jusqu'à 50 % de la puissance de la lampe, la conductivité électrique du métal varie entre 6.18 et 30.50 S/ μm . L'épaisseur de métallisation est un paramètre très important afin d'extraire la vraie valeur de la conductivité électrique du dépôt métallique. Pour des substrats qui ont un état de surface rugueux, l'extraction de l'épaisseur de métallisation en utilisant un profilomètre mécanique n'est pas une technique suffisamment précise. Nous avons utilisé des images MEB transversales qui nous a permis une extraction plus exacte de l'épaisseur de métallisation.

Les composants hyperfréquences qui ont été modélisés et imprimés avec la technologie micro-extrusion (nScrypt) sur des substrats PEEK 3D plans (30*30*1.5mm) sont des lignes de transmissions micro-rubans. Les pertes d'insertion simulées de la ligne d'une longueur de 30 mm sont de l'ordre de 0.43 +/- 0.02 dB, ce qui correspond à atténuation linéique de 0.014 mm/dB à 16 GHz. Afin d'atteindre ces performances, il faut que la conductivité électrique du métal soit au moins égale à 30 S/ μm . Après l'impression de la ligne, elle a été séchée jusqu'à 180 °C pendant 2h suivi par un traitement IR jusqu'à 50 % de la puissance maximale de la lampe. En perspective de ces résultats et afin de confirmer les performances simulées de la ligne micro-ruban, on doit réaliser prochainement les mesures hyperfréquence de la ligne.

Des interconnexions micro-rubans ont été simulées sur des plans inclinés avec des pentes différentes (10°, 20°, 30° et 45°) afin de connecter par exemple le substrat PEEK à la surface d'une puce jusqu'à 18 GHz. A 10 GHz, l'atténuation linéique de la ligne micro-ruban est de 0.014 dB/mm pour presque toutes les pentes et pour une conductivité électrique minimale de 30 S/ μm . Les impressions ne sont pas encore réalisées au moment de l'écriture de ce manuscrit. Elles seront imprimées sur des supports PEEK traités par laser nanoseconde UV afin de garantir un état de surface homogène et d'éviter des défauts d'impression.

En perspectives, il reste à déterminer les atténuations linéiques expérimentales des lignes micro-ruban présentées dans les parties IV.8.1 et IV.8.2.2 sur des plans 3D plans et inclinés, en tenant en compte de la rugosité du métal. En prenant en compte la rugosité, nous serons capables de déterminer l'impact direct de la rugosité métallique sur l'atténuation linéique des lignes.

Références bibliographiques Chapitre IV

- [1] 'Oxford Performance Materials 3D Prints 600 Parts for Boeing's Starliner Space Taxis', *3DPrint.com* | *The Voice of 3D Printing / Additive Manufacturing*, Feb. 03, 2017. <https://3dprint.com/163926/opm-3d-printed-parts-starliner/>
- [2] H. H. Hamzah, S. A. Shafiee, A. Abdalla, and B. A. Patel, '3D printable conductive materials for the fabrication of electrochemical sensors: A mini review', *Electrochem. Commun.*, vol. 96, pp. 27–31, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2018.09.006.
- [3] D. Gräf, S. Neermann, L. Stuber, M. Scheetz, and Jö. Franke, 'Pushing the Boundaries of 3D-MID: Pulse-Width Modulated Light Technology for Enhancing Surface Properties and Enabling Printed Electronics on FFF-Printed Structures', in *2018 13th International Congress Molded Interconnect Devices (MID)*, Sep. 2018, pp. 1–5. doi: 10.1109/ICMID.2018.8526995.
- [4] A. Delage *et al.*, 'Aerosol jet printing of millimeter wave transmission lines on 3D ceramic substrates made by additive manufacturing', in *2018 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium - IMS*, Jun. 2018, pp. 1557–1560. doi: 10.1109/MWSYM.2018.8439498.
- [5] 'Advanced Printing for Microelectronic Packaging'. <https://smt.icconnect007.com/index.php/article/88693/advanced-printing-for-microelectronic-packaging/88696/?skin=smt> (accessed Oct. 18, 2021).
- [6] W. Gu *et al.*, 'Fast near infrared sintering of silver nanoparticle ink and applications for flexible hybrid circuits', *RSC Adv.*, vol. 8, no. 53, pp. 30215–30222, 2018, doi: 10.1039/C8RA04468F.
- [7] R. H. Voelker, G.-T. Lei, G.-W. Pan, and B. K. Gilbert, 'Determination of complex permittivity of low-loss dielectrics', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 45, no. 10, pp. 1955–1960, Oct. 1997, doi: 10.1109/22.641802.
- [8] K.-H. Sung, J. Park, and H. Kang, 'Multi-Layer Inkjet Printing of Ag Nanoparticle Inks and Its Sintering with a Near-Infrared System', *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 19, no. 2, pp. 303–307, Feb. 2018, doi: 10.1007/s12541-018-0037-8.
- [9] E. Sowade, H. Kang, K. Y. Mitra, O. J. Weiß, J. Weber, and R. R. Baumann, 'Roll-to-roll infrared (IR) drying and sintering of an inkjet-printed silver nanoparticle ink within 1 second', *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 45, pp. 11815–11826, Nov. 2015, doi: 10.1039/C5TC02291F.
- [10] 'Technologies', *Jet Metal™*. <https://www.jetmetal-tech.com/technologies> (accessed Oct. 21, 2021).
- [11] C. A. Palesko and E. J. Vardaman, 'Cost comparison for flip chip, gold wire bond, and copper wire bond packaging', in *2010 Proceedings 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Jun. 2010, pp. 10–13. doi: 10.1109/ECTC.2010.5490877.
- [12] J.-Y. Kim, H.-Y. Lee, J.-H. Lee, and D.-P. Chang, 'Wideband characterization of multiple bondwires for millimeter-wave applications', in *2000 Asia-Pacific Microwave Conference. Proceedings (Cat. No.00TH8522)*, Dec. 2000, pp. 1265–1268. doi: 10.1109/APMC.2000.926064.
- [13] T. Zwick, A. Chandrasekhar, C. W. Baks, U. R. Pfeiffer, S. Brebels, and B. P. Gaucher, 'Determination of the complex permittivity of packaging materials at millimeter-wave frequencies', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 54, no. 3, pp. 1001–1010, Mar. 2006, doi: 10.1109/TMTT.2005.864140.
- [14] S. Koriyama, K. Kitazawa, H. Minamiue, and M. Fujii, '77 GHz band surface mountable ceramic package', in *IEEE 8th Topical Meeting on Electrical Performance of Electronic Packaging (Cat. No.99TH8412)*, Oct. 1999, pp. 225–228. doi: 10.1109/EPEP.1999.819231.
- [15] N. Jain, 'Designing commercially viable MM-wave modules', in *2000 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (Cat. No.00CH37017)*, Jun. 2000, vol. 1, pp. 565–568 vol.1. doi: 10.1109/MWSYM.2000.861126.

- [16] B. K. Tehrani, B. S. Cook, and M. M. Tentzeris, 'Inkjet-printed 3D interconnects for millimeter-wave system-on-package solutions', in *2016 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS)*, May 2016, pp. 1–4. doi: 10.1109/MWSYM.2016.7540084.
- [17] B. K. Tehrani, R. A. Bahr, W. Su, B. S. Cook, and M. M. Tentzeris, 'E-band characterization of 3D-printed dielectrics for fully-printed millimeter-wave wireless system packaging', in *2017 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS)*, Jun. 2017, pp. 1756–1759. doi: 10.1109/MWSYM.2017.8058985.
- [18] A. A. Gupta, M. C. M. Soer, M. Taherzadeh-Sani, S. G. Cloutier, and R. Izquierdo, 'Aerosol-Jet Printed Transmission Lines for Microwave Packaging Applications', *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 9, no. 12, pp. 2482–2489, Dec. 2019, doi: 10.1109/TCPMT.2019.2926652.
- [19] J. A. Qayyum, M. Abt, A. Roch, A. C. Ulusoy, and J. Papapolymerou, 'Ultra wideband 3D interconnects using aerosol jet printing up to 110 GHz', in *2017 12th European Microwave Integrated Circuits Conference (EuMIC)*, Oct. 2017, pp. 372–375. doi: 10.23919/EuMIC.2017.8230736.
- [20] B. Huang and Q. Jia, 'Accurate Modeling of Conductor Rough Surfaces in Waveguide Devices', *Electronics*, vol. 8, no. 3, Art. no. 3, Mar. 2019, doi: 10.3390/electronics8030269.
- [21] O. Kashurkin, 'Measurements and simulation of conductor-related loss of PCB transmission lines', *Masters Theses*, Jan. 2016, [Online]. Available: https://scholarsmine.mst.edu/masters_theses/7508

Conclusion générale

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont le résultat d'une collaboration entre le laboratoire de recherche XLIM et le Centre de Transfert de Technologie Céramique (CTTC) de Limoges. Ces travaux de recherche ont porté sur l'optimisation de la conductivité électrique de conducteurs en bande millimétrique imprimés par des technologies d'écriture directe (AJP, IJP, nScript) sur des supports polymères plans et 3D. Les impressions par Aérosol (AJP) ainsi que par micro-extrusion (nScript) utilisées dans nos travaux ont été réalisées sur des équipements présents au CTTC. L'AJP nous a servi à imprimer principalement des composants planaires. La technologie nScript (micro-extrusion) nous a permis de métalliser des supports polymères 3D rugueux, en déposant des couches métalliques épaisses (allant de 6 μm à 137 typiquement) tout en gardant une bonne résolution (100 μm). Cette dernière technique est donc bien adaptée à des supports polymères 3D.

Ce travail est composé de quatre Chapitres complémentaires.

Dans le **Chapitre I**, l'étude bibliographique des technologies d'impression sélectives (AJP, IJP, nScript) nous a montré que les technologies AJP et nScript sont très proches en termes de caractéristiques. Elles permettent des métallisations sur des objets planaires et 3D simples ou complexes. Pour avoir des dépôts épais allant jusqu'à des centaines de micromètres tout en gardant une bonne résolution, la technologie nScript devient plus pertinente. L'AJP et l'IJP restent les deux technologies les plus présentes dans la littérature, de part leur maturité et leur diffusion dans le domaine de l'électronique imprimée. Nous avons par ailleurs réalisé une étude bibliographique des différents types des polymères utilisés dans le domaine de l'électronique imprimée. Cette étude nous a conduit à sélectionner le substrat flexible Kapton à haute température de transition vitreuse et le polymère PEEK, qui attire l'attention de plusieurs agences spatiales pour la réalisation de composants microondes. Nous avons clôturé ce chapitre par une étude bibliographique des recuits alternatifs au recuit thermique classique pour améliorer la conductivité électrique des dépôts métalliques déposés par les technologies d'écriture directe sur des supports polymères. Le but de ces recuits est d'améliorer la conductivité électrique sans endommager les substrats polymères qui sont généralement sensibles aux températures élevées.

Dans le **Chapitre II**, nous avons détaillé les méthodes de caractérisation des matériaux conducteurs et diélectriques à l'aide des cavités volumiques disponibles à XLIM. Nous avons également présenté les composants microondes utilisés dans nos travaux (résonateurs en anneaux et lignes de transmissions), ainsi que des formes géométriques élémentaires (carrés imprimés) pour l'extraction de la conductivité électrique DC. Généralement les anneaux résonants sont utilisés pour caractériser des substrats diélectriques. Néanmoins nous avons utilisé ces derniers pour caractériser la conductivité électrique du métal imprimé pour créer ces anneaux, à chaque fréquence de résonance. En connaissant le facteur de qualité à vide, on peut remonter à la valeur estimée de la conductivité électrique effective du métal déposé. La dernière partie du chapitre est consacrée à la présentation détaillée des trois recuits utilisés dans les Chapitres III et IV. Ces recuits sont réalisés avec le laser qui a été livrée à XLIM par l'entreprise Cerinnov, grâce à l'appui de la région Limousin et de la communauté Européenne. Le recuit par lumière intense pulsée (IPL, Xénon X-1100, Polytec France) a de même été utilisé à XLIM. Et finalement le recuit infrarouge (IR), disponible au CTTC, complète les techniques de recuit évaluées. Ces recuits ont été utilisés dans le but d'améliorer la

conductivité électrique des dépôts métalliques sur des supports polymères ainsi que de réduire le temps de recuit par rapport au recuit thermique classique, qui peut durer des heures. Le recuit laser et IR durent eux quelques minutes et le recuit IPL dure quelques millisecondes, d'où la pertinence de ces méthodes.

Dans le **Chapitre III**, nous avons présenté l'ensemble des améliorations obtenues sur la conductivité électrique en continu et en hyperfréquence pour les composants imprimés sur le substrat polymère Kapton. Nous avons commencé par caractériser la conductivité électrique en continu (DC) de carrés métalliques déposés sur le substrat polymère Kapton avec la technologie AJP. Cette étude était indispensable et primordiale pour se positionner par rapport à l'état de l'art, car la majorité des travaux présentés dans la littérature donnent des résultats de caractérisations en continu. Grâce à un traitement thermique par palier et par montée en température, procédé développé avec le CTTC, nous avons réussi à atteindre des conductivités électriques à l'état de l'art ($31.15 \pm 2.91 \text{ S}/\mu\text{m}$) sans aucun endommagement au niveau de substrat polymère Kapton. Nous avons enchaîné par la caractérisation hyperfréquence de dépôts métalliques, ce qui représente la particularité de nos travaux. Les anneaux résonants déposés par AJP et IJP sur le substrat polymère flexible Kapton ont été utilisés pour caractériser la conductivité électrique effective estimée du métal au niveau de chaque fréquence de résonance.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les différentes combinaisons de recuit par lumière intense pulsée (IPL), ce dernier ayant été utilisé pour réduire le temps de traitement thermique classique qui dure des heures à des températures élevées. La durée totale de traitement IPL est de quelques millisecondes. Nous avons montré que le recuit IPL n'est pas destiné à être un recuit alternatif au recuit thermique, parce que les impulsions lumineuses envoyées par la lampe ne sont pas suffisantes pour évaporer les solvants présents dans l'encre. C'est la raison pour laquelle le recuit IPL a été toujours utilisé dans le cadre de nos travaux comme étant un recuit complémentaire à une étape de séchage qui le précède. Les conductivités électriques obtenues après un recuit thermique à l'étuve de 16 h varient entre 8 et 13 $\text{S}/\mu\text{m}$. Après le recuit IPL, elles s'améliorent pour atteindre entre 13 et 16 $\text{S}/\mu\text{m}$. Après un séchage sur la plaque chauffante d'1h30, la conductivité électrique mesurée est relativement faible, de l'ordre de 4 $\text{S}/\mu\text{m}$. Après le traitement IPL, elle s'améliore pour atteindre entre 6 et 8 $\text{S}/\mu\text{m}$.

Après chaque traitement IPL, nous avons réalisé des images MEB de la couche métallique afin de suivre l'évolution des nanoparticules métalliques (argent) au cours de leur frittage. À l'aide d'images microscopiques, on a montré que dans la majorité des échantillons étudiés dans cette partie, le recuit IPL génère des gonflements du dépôt métallique et parfois des fissurations. Ces gonflements ont été expliqués par l'emprisonnement des solvants évaporés sous la couche superficielle. Nous avons montré que ces gonflements et ces fissurations métalliques n'impactent pas les réponses des résonateurs en anneaux. Mais il n'est cependant pas permis de réaliser des composants fonctionnels présentant ces défauts. Nous avons également présenté, afin de résumer cette partie concernant le recuit IPL, un graphe qui englobe tous les traitements utilisés les conductivités électriques avant et après chaque traitement IPL, ainsi que la durée totale du traitement (séchage + IPL). Nous avons montré qu'après un recuit par étuve par palier de 17h jusqu'à 200°C, les valeurs de conductivités atteintes sont de l'ordre de $17.20 \pm 0.52 \text{ S}/\mu\text{m}$ (à 11 GHz). Elles atteignent une valeur limite que le recuit par IPL ne permet plus d'améliorer.

Nous avons vérifié que le substrat polymère Kapton ne change pas de caractéristiques diélectriques après le recuit thermique et le recuit IPL.

La dernière partie du **Chapitre III** présente les améliorations de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à l'aide des résonateurs carrés en anneaux après le recuit laser localisé. Le laser est généralement utilisé pour la découpe des métaux ou pour l'ablation. Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé le laser pour consolider le dépôt métallique et donc améliorer la conductivité électrique de nos composants. Nous avons développé trois techniques de recuit laser qui permettent de faire passer le laser à l'endroit où il y a un maximum de courant surfacique (sur les bords de l'anneau métallique). Nous avons refait plusieurs répétitions de recuit laser jusqu'à la saturation de la conductivité électrique. Ces trois recuits laser ont été appliqués après une étape de séchage d'encre qui varie entre 1h30 et 6h. A l'aide des images MEB de la couche métallique avant et après le recuit laser, nous avons remarqué qu'après le traitement laser apparaît une consolidation des nanoparticules d'argent accompagné par une amélioration de la conductivité électrique estimée. Après le séchage de 6h sur la plaque chauffante et le recuit laser, la conductivité électrique finale des résonateurs varie entre $5.74 \pm 0.37 \text{ S}/\mu\text{m}$ et $6.30 \pm 0.37 \text{ S}/\mu\text{m}$ à 11.5 GHz, ce qui correspond à des améliorations au niveau de la conductivité électrique respectivement de 81% et 85% par rapport à la conductivité constatée avant le recuit laser. Quand la durée de séchage est réduite à 1h 30, suivie par un recuit laser, la conductivité électrique effective à 14 GHz est de l'ordre de $4.84 \pm 0.38 \text{ S}/\mu\text{m}$ avec une amélioration de 66%. Pour les trois techniques de recuit laser, aucun endommagement n'a été constaté ni au niveau du métal ni au niveau du substrat Kapton.

Au travers d'études bibliographiques menées sur l'amélioration des conductivités électriques par le traitement IPL et laser, les paramètres de recuits présentés dans le Chapitre III permettent d'être à l'état de l'art. Nos études ont montré que pour la caractérisation hyperfréquence de la conductivité, tout un ensemble de paramètres sont à considérer : profondeur de peau, fréquence d'utilisation, l'épaisseur de métallisation. La rugosité est aussi apparue comme un paramètre important à intégrer qui devra l'être dans la suite des investigations menées dans cette thématique.

Enfin dans le **dernier Chapitre**, nous avons choisi un nouveau substrat polymère (PEEK) qui est de plus en plus utilisé en raison de ses propriétés diélectriques intéressantes et ses performances en température, sa résistance mécanique et sa capacité à être imprimé en 3D. A 25 GHz, ses pertes diélectriques sont en moyenne de $4.24 \pm 0.20 \cdot 10^{-3}$ après réalisation par dépôts des fils fondus (FDM). L'état de surface des substrats PEEK est cependant rugueux, avec une rugosité moyenne de surface R_a variant entre 7.51 et 10.61 μm , ainsi que des profondeurs de creux variant entre 39.18 et 55.45 μm . Ces valeurs de rugosité dépendent de l'épaisseur du fil, de la stratégie d'impression et du fournisseur. Afin d'améliorer l'état de surface du substrat PEEK, nous avons proposé trois techniques : le polissage mécanique, le traitement IPL et le traitement laser infrarouge et ultraviolet. Nous avons montré que le recuit IPL déforme le substrat PEEK et que le traitement laser infrarouge endommage le substrat (carbonisation de substrat). Ces traitements se sont révélés non adéquats pour le lissage de la surface. Après le traitement laser ultraviolet, nous avons défini deux combinaisons qui permettent des améliorations moyennes de la rugosité ($R_a = 3 \mu\text{m}$ et $R_z = 16 \mu\text{m}$) sans pouvoir dépasser ces valeurs. Après le traitement de surface du substrat PEEK avec le lissage mécanique, nous avons réussi à avoir une surface lisse avec une rugosité de surface de $R_a =$

34.80 +/- 10 nm. Le traitement de lissage mécanique a prouvé son efficacité, mais il n'est adapté dans une unité de fabrication additive multi technologiques, une des perspectives fortes à la suite de ce travail de thèse. Par conséquent, la technique qui nous semble la plus pertinente est le lissage localisé par laser. La combinaison de paramètres la plus optimale pour cette approche permet de passer d'une rugosité de 6.05 à 3.09 μm . Des études se poursuivent vis-à-vis de cette technologie afin de trouver les meilleures combinaisons possibles pour le lissage de surfaces en PEEK aujourd'hui, et PEKK demain.

Nous avons montré que le traitement de surface est important car quand le substrat est rugueux et présente une très forte inhomogénéité de surface, le dépôt par technologie nScrypt n'est pas assez épais pour recouvrir les aspérités dues à l'impression 3D du substrat PEEK. En conséquence, on observe des défauts de métallisation (discontinuités). La technologie d'écriture directe la nScrypt est cependant bien la plus adéquate pour la métallisation de ce type de substrat. Elle a la capacité à produire des dépôts épais tout en gardant une bonne résolution.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons continué d'utiliser la technologie AJP en plus du procédé nScrypt pour la métallisation des substrats PEEK. Nous avons également utilisé des combinaisons de traitement thermique et infrarouge (IR) pour améliorer la conductivité électrique du métal. Etant donné que la température de transition vitreuse de substrat PEEK est de 143°C, le but du recuit infrarouge est de réduire le temps de traitement thermique classique, qui s'étend sur des heures à cause de cette température relativement peu élevée pour ne pas endommager le dépôt et le support PEEK. Après le séchage à l'étuve suivi par le recuit infrarouge de carrés métalliques, nous avons pu atteindre des conductivités électriques (DC) à l'état de l'art. Pour les dépôts AJP, la conductivité électrique finale varie entre 27.50 et 46 S/ μm après un séchage de 30min et un recuit IR en envoyant jusqu'à 50% de la puissance de la lampe (2.7 KW). Pour les dépôts nScrypt, la conductivité électrique finale après 2h de séchage et un recuit IR en envoyant jusqu'à 50% de la puissance de la lampe est de 30.50 +/- 0.15 S/ μm .

En ce qui concerne les composants hyperfréquences, nous avons modélisé des lignes de transmission sur des substrats polymères PEEK plans ainsi que des interconnexions micro-rubans sur des substrats PEEK 3D inclinés avec trois différentes pentes (10°, 20°, 30° et 45°) fonctionnant jusqu'à 18 GHz. En perspective de ces travaux, nous prévoyons de mesurer les lignes de transmission sur les substrats PEEK plans ainsi que de métalliser les supports PEEK 3D inclinés avec la technologie nScrypt. La phase finale sera de sécher et de fritter les dépôts métalliques à l'aide des différentes techniques de recuit (IPL, laser, IR) afin d'améliorer et d'optimiser la conductivité électrique des composants microondes. Pour le recuit des dépôts métalliques sur des substrats PEEK 3D, nous utiliserons le laser disponible a XLIM qui est piloté selon 3 axes (x, y et z) et qui permettra de suivre le relief des supports PEEK 3D.

Les perspectives de nos travaux s'inscrivent également dans le développement d'un modèle à l'aide d'un programme numérique « MATLAB » qui permettra d'extraire la valeur de la conductivité électrique effective des lignes de transmission en faisant converger les résultats de mesures et ceux d'une simulation en 2D (2D extractor) sous le logiciel électromagnétique (Ansys). Cette simulation 2D rapide permet de ne simuler qu'une section de la ligne en faisant un maillage électromagnétique 2D très dense afin d'avoir des réponses simulées précises. Grâce à un interféromètre, on peut caractériser très précisément le dépôt métallique, après

l'étape d'impression, en déterminant l'épaisseur de dépôt, le profil de rugosité du dépôt ainsi que les dimensions de la ligne de transmission. Tous ces paramètres ainsi que les caractéristiques électriques du substrat diélectrique (permittivité et la tangente de pertes) seront pris en compte au niveau du modèle MATLAB. Après plusieurs simulations itératives du modèle et en faisant évoluer la valeur de la conductivité électrique du métal, la conductivité électrique effective du métal correspondra à celle qui permettra une superposition des réponses mesurées et simulées de la ligne. Cette méthode s'avère très prometteuse et sera d'un appui certain pour accompagner les futurs développements technologiques sur cette thématique.

En ce qui concerne les recuits complémentaires et alternatifs des couches métalliques pour l'amélioration de la conductivité électrique, des combinaisons de différents recuits (laser, IPL et IR) seront testées afin de raccourcir le temps total de séchage tout en maximisant la conductivité finale atteignable, surtout dans le cas des dépôts épais (entre 6 et 137 μm) imprimés avec la technologie micro-extrusion qui nécessitent un temps de séchage beaucoup plus long. Ces combinaisons de recuits seront étudiées en fonction des performances finales des composants et dans l'objectif final d'optimiser le ratio temps total de recuit/conductivité électrique finale.

Une autre perspective de ces travaux concerne le besoin de continuer à développer des techniques et modèles de caractérisation afin d'extraire de la manière la plus précise possible les conductivités atteignables par ces approches technologiques.

Annexes

Annexe 1. Les résonateurs	181
Annexe 2. Dimensions des résonateurs.....	188
Annexe 3. Traitements de surface des substrats polymères et les modèles de caractérisation de la conductivité électrique.....	191

Annexe 1. Les résonateurs

Nous allons présenter dans cette partie les différents types de résonateurs et les équations utilisées pour extraire leurs caractéristiques

I. Les circuits RLC série et parallèle

Un résonateur microonde est modélisé par un circuit RLC série (Figure A1- 1 ①) ou parallèle (Figure A1- 2 ①) qui fonctionne à un mode donné et qui résonne à une fréquence déterminée qui s'appelle la fréquence de résonance (f_r). En effet, même si un résonateur présente plusieurs fréquences de résonance correspondant à des modes propres, une approximation consiste à négliger l'effet d'une résonance sur l'autre, en considérant que les résonances sont suffisamment éloignées [5].

1. Circuit résonant RLC en série

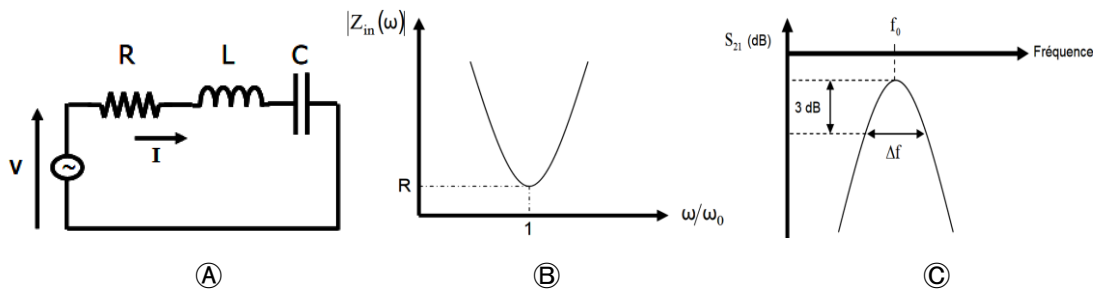


Figure A1- 1 : Schéma équivalent du circuit résonant RLC série ①, évolution de l'impédance d'entrée en fonction de la fréquence ②, et l'évolution du paramètre de transmission du résonateur en fonction de la fréquence ③

Aux hyperfréquences, un résonateur est modélisé par l'association en série d'une résistance de pertes (R), d'une inductance (L) et d'une capacité (C), comme présenté dans la Figure A1- 1 ①. L'impédance d'entrée de ce circuit (Z_{in}), la puissance complexe délivrée au résonateur (P_{in}) et la puissance liée aux pertes du dipositif (P_{Loss}) sont présentées par les équations suivantes :

$$Z_{in} = R + jL\omega - \frac{j}{C\omega} \quad \text{Equation A1-1}$$

$$P_{in} = \frac{1}{2} V I^* = \frac{1}{2} Z_{in} |I|^2 = \frac{1}{2} Z_{in} \left| \frac{V}{Z_{in}} \right|^2 = \frac{1}{2} |I|^2 \left(R + jL\omega - \frac{j}{C\omega} \right) \quad \text{Equation A1-2}$$

$$P_{Loss} = \frac{1}{2} R |I|^2 \quad \text{Equation A1-3}$$

Le circuit RLC résonne quand les énergies moyennes électriques (W_e) et électromagnétiques (W_m) sont égales, comme présentées par les deux équations suivantes [5] :

$$W_e = \frac{1}{4} |V_c|^2 C = \frac{1}{4} |I|^2 \frac{1}{\omega^2 C} ; \text{ Avec } V_c \text{ la tension aux bornes de la capacité} \quad \text{Equation A1-4}$$

$$W_m = \frac{1}{4} |I|^2 L \quad \text{Equation A1-5}$$

La puissance délivrée au résonateur (Equation A1-6), ainsi que l'impédance d'entrée (Equation A-7) peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$P_{in} = P_{Loss} + 2j\omega (W_m - W_e) \quad \text{Equation A1-6}$$

$$Z_{in} = \frac{2 P_{in}}{|I|^2} = \frac{2 (P_{Loss} + 2j\omega (W_m - W_e))}{|I|^2} \quad \text{Equation A1-7}$$

Il est primordial de retenir qu'à la résonance, l'impédance d'entrée ($Z_{in} = \frac{2P_{Loss}}{|I|^2} = R$) est purement réelle, ainsi que la pulsation de résonance est donnée par l'Equation A1-8.

$$W_e = W_m \rightarrow \omega^2 LC = 1 \rightarrow \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \text{Equation A1-8}$$

L'évolution de l'impédance d'entrée en fonction de la fréquence est présentée dans la Figure A1- 1 ②. A la résonance, on remarque que Z_{in} diminue de sorte que, l'énergie autour de la résonance soit transmise à travers le résonateur, qui se comporte comme un passe-bande (Figure A1- 1 ③). Dans ce cas de figure, et en absence de charge connectée au circuit, le facteur de qualité à vide du résonateur est définie par l'Equation A1-9 [5]:

$$Q_0 = \omega \frac{\text{Energie moyenne stockée}}{\text{Energie dissipée}} = \omega \frac{W_m + W_e}{P_{Loss}} \quad \text{Equation A1-9}$$

$$\text{A la résonance } (W_e = W_m) \rightarrow Q_0 = \omega_0 \frac{2 W_m}{P_{Loss}} = \frac{\omega_0 L}{R} = \frac{1}{\omega_0 RC} \quad \text{Equation A1-10}$$

Quand le résonateur est chargé, on définit le facteur de qualité à charge Q_L par l'Equation A1-11 :

$$Q_L = \frac{f_0}{\Delta f} ; \text{ Avec } \Delta f \text{ est la bande passante à -3dB (Figure A1- 1 ③)} \quad \text{Equation A1-11}$$

Si on considère que le comportement de l'impédance d'entrée (Z_{in}) est près de la fréquence de résonance, soit $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$, où $\Delta\omega$ est petit, donc l'impédance d'entrée peut s'écrire sous la forme suivante (Equation A1-12) :

$$Z_{in} = R + j\omega L \left(1 - \frac{1}{\omega^2 LC}\right) = R + j\omega L \left(\frac{\omega^2 - \omega_0^2}{\omega^2}\right) \quad \text{Equation A1-12}$$

Et puisque $\omega_0^2 = 1/LC$. Alors,

$$\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0) = \Delta\omega (2\omega - \Delta\omega) \approx 2\omega \Delta\omega \quad \text{Equation A1-13}$$

En considérant que $\Delta\omega$ est petit, donc l'impédance d'entrée devient :

$$Z_{in} \approx R + 2jL\Delta\omega \approx R + j \frac{2RQ\Delta\omega}{\omega_0} \quad \text{Equation A1-14}$$

Finalement, le facteur de qualité à vide (Q_0) du résonateur augmente quand la résistance de pertes diminue. Donc pour la configuration RLC en série, il faut limiter les pertes ohmiques dues à la résistance afin de réaliser un dispositif à fort facteur de qualité. Ainsi que le facteur de qualité à vide augmente quand la valeur de la capacité chute. Donc afin d'avoir un fort facteur de qualité à vide, il faut faire un choix judicieux des capacités présentant des faibles valeurs [5] .

2. Circuit résonant RLC en parallèle

Le résonateur microonde stop bande est modalisé par l'association en parallèle de la résistance (R_p), l'inductance et la capacité (Figure A1- 2 ①). L'impédance d'entrée (Z_{in}), la puissance délivrée au résonateur (P_{in}) et celle dissipée par la résistance (P_{Loss}) se mettent sous la forme suivante :

$$Z_{in} = \left(\frac{1}{R_p} + jC\omega + \frac{1}{jL\omega} \right)^{-1} \quad \text{Equation A1-15}$$

$$P_{in} = \frac{1}{2} V I^* = \frac{1}{2} Z_{in} |I|^2 = \frac{1}{2} Z_{in} \left| \frac{V}{Z_{in}} \right|^2 = \frac{1}{2} |V|^2 \left(\frac{1}{R_p} - jC\omega + \frac{j}{L\omega} \right) \quad \text{Equation A1-16}$$

$$P_{Loss} = \frac{1}{2} \frac{|V|^2}{R_p} \quad \text{Equation A1-17}$$

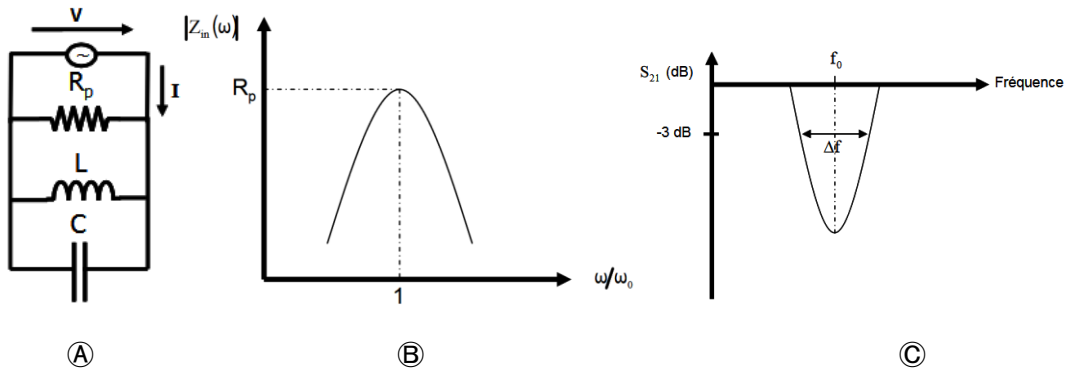


Figure A1- 2 : Schéma équivalent du circuit résonant RLC parallèle ①, évolution de l'impédance d'entrée en fonction de la fréquence ②, et l'évolution du paramètre de transmission du résonateur en fonction de la fréquence ③

Comme dans le cas du circuit RLC en série, le phénomène de résonance apparaît quand les énergies moyennes électriques (Equation A1-18) et magnétiques (Equation A1-19) stockées par le résonateur sont égales.

$$W_e = \frac{1}{4} |V_c|^2 C \quad \text{Equation A1-18}$$

$$W_m = \frac{1}{4} |I_L|^2 L = \frac{1}{4} |V|^2 \frac{1}{\omega^2 L} ; \text{ avec } I_L \text{ le courant traversant l'inductance} \quad \text{Equation A1-19}$$

La puissance délivrée au résonateur et son impédance d'entrée peuvent s'écrire en fonction des énergies électriques et électromagnétiques, comme dans le cas du circuit RLC en série (Equation A1-6 et Equation A1-7)

A la résonance, l'impédance d'entrée est réelle ($Z_{in} = R_p$), et la pulsation égale à $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$

Et comme présenté dans la Figure A1- 2 ②. A la résonance, l'impédance d'entrée augmente de sorte que l'énergie soit stockée dans le résonateur, qui se comporte alors comme un stop bande (Figure A1- 2 ③). Concernant le facteur de qualité à vide et en charge du résonateur, à la fréquence de résonance sont représentés par les Equations A1-20 et A1-21 respectivement.

$$Q_0 = \omega \frac{2W_m}{P_{Loss}} = \frac{R_p}{\omega_0 L} = \omega_0 R_p C \quad \text{Equation A1-20}$$

$$Q_L = \frac{f_0}{\Delta f} \quad \text{Equation A-21}$$

Dans le cas du circuit résonant RLC parallèle, le facteur de qualité augmente quand la résistance parallèle (R_p) augmente.

Près de la résonance, l'impédance d'entrée (Z_{in}) peut se simplifier en utilisant l'approximation suivante :

$$\frac{1}{1+x} \approx 1 - x + \dots \quad \text{Equation A1-22}$$

Si on définit $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$, où $\Delta\omega$ est petit, l'impédance d'entrée peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Z_{in} \approx \left(\frac{1}{R} + \frac{1 - \Delta\omega/\omega_0}{j\omega_0 L} + j\omega_0 C + j\Delta\omega C \right)^{-1} \approx \frac{R}{1 + 2jQ\Delta\omega/\omega_0} = \frac{R}{1 + 2jQ\Delta\omega/\omega_0} \quad \text{Equation A1-23}$$

Avec $\omega_0^2 = 1/LC$. Quand $R_p \rightarrow \infty$, l'Equation devient :

$$Z_{in} = \frac{1}{2jC(\omega - \omega_0)} \quad \text{Equation A1-24}$$

Dans le cas d'un circuit résonant connecté à une charge externe R_L , le facteur de qualité externe dans le cas d'un circuit RLC en série et en parallèle, est représenté respectivement par les Equations A1-25 et A1-26 :

$$Q_e = \frac{\omega_0 L}{R_L} \quad \text{Equation A1-25}$$

$$Q_e = \frac{R_L}{\omega_0 L} \quad \text{Equation A1-26}$$

Donc le facteur de qualité en charge, peut s'exprimer comme suit :

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{Q_0} \quad \text{Equation A1 -27}$$

II. Résonateurs demi-ondes et quart d'ondes

Il est souvent impossible d'obtenir des éléments de circuit localisés idéaux aux fréquences micro-ondes, de sorte que des éléments distribués sont fréquemment utilisés. Dans cette section, nous allons étudier l'utilisation de sections de lignes de transmission de différentes longueurs et terminaisons (généralement en circuit ouvert ou en court-circuit) pour former des résonateurs. Comme nous nous intéressons au facteur de qualité de ces résonateurs, nous devons considérer les lignes de transmission avec des pertes.

1. Ligne $\lambda/2$ court-circuitée

Une longueur de ligne de transmission à pertes, court-circuitée à une extrémité, est représentée sur la Figure A1- 3. La ligne a une impédance caractéristique (Z_0), une constante de propagation (β), et une constante d'atténuation (α).

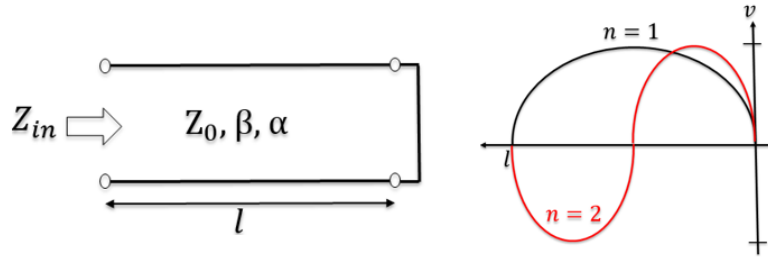


Figure A1- 3 : Longueur court-circuitée de ligne de transmission à pertes, et les distributions de tension pour les résonateurs $n=1(=\lambda/2)$ et $n=2(=\lambda)$

A la fréquence $\omega = \omega_0$, la longueur de la ligne est $l = \lambda/2$ où $\lambda = 2\pi/\beta$. L'impédance d'entrée est définie par l'Equation A1-28 :

$$Z_{in} = Z_0 \frac{\tanh(\alpha l) + j \tan(\beta l)}{1 + j \tan(\beta l) \tanh(\alpha l)} \quad \text{Equation A1-28}$$

Si la constante d'atténuation est nulle ($\alpha = 0$), $Z_{in} = j Z_0 \tan(\beta l)$. Puisque les lignes de transmission sont généralement à faibles pertes, on peut simplifier l'Equation A1-28, en supposant que $\alpha l \ll 1$ et donc $\tanh(\alpha l) \approx \alpha l$. On suppose aussi que $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$, où $\Delta\omega$ est petit. Si on suppose que la ligne transporte un mode TEM,

$$\beta l = \frac{\omega l}{v_p} = \frac{\omega_0 l}{v_p} + \frac{\Delta\omega l}{v_p} \quad \text{Equation A1-29}$$

Avec v_p est la vitesse de phase de la ligne de transmission. Avec $l = \lambda/2 = \pi v_p / \omega_0$, on obtient :

$$\beta l = \pi + \frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0} \quad \text{Equation A1-30}$$

Et donc :

$$\tan(\beta l) = \tan\left(\pi + \frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0}\right) = \tan\left(\frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0}\right) \approx \frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0} \quad \text{Equation A1-31}$$

En combinant ces résultats, on obtient :

$$Z_{in} \approx Z_0 \frac{\alpha l + j \frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0}}{1 + j \frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0} \alpha l} \approx Z_0 \left(\alpha l + j \frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0} \right) \quad \text{Equation A1-32}$$

Puisque $\Delta\omega \alpha l / \omega_0 \ll 1$, l'impédance d'entrée est la même forme que celle de l'Equation II-19. Donc cette ligne de transmission se comporte comme un résonateur RLC série. La résistance série équivalente (R), l'inductance série (L) et la capacitance série (C) sont présentés par les Equations A1-33, A1-34 et A1-35 respectivement :

$$R = Z_0 \alpha l \quad \text{Equation A1-33}$$

$$L = \frac{Z_0 \pi}{2 \omega_0} \quad \text{Equation A1-34}$$

$$C = \frac{1}{\omega_0^2 L} \quad \text{Equation A1-35}$$

A la résonance, $\Delta\omega = 0$ et $Z_{in} = R = Z_0 \alpha l$. La résonance a lieu pour les multiples de $\lambda/2$. Le facteur de qualité à vide pour ce résonateur est présenté par l'Equation A1-36 :

$$Q_0 = \frac{\omega_0 L}{R} = \frac{\pi}{2 \alpha l} = \frac{\beta}{2 \alpha} \quad \text{Equation A1-36}$$

2. Ligne $\lambda/4$ court-circuitée

Un résonateur peut être formé ainsi par une ligne $\lambda/4$ terminée par un court-circuit. Dans ce cas-ci on crée un résonateur parallèle. Et donc l'impédance d'entrée d'une ligne de transmission $\lambda/4$ terminée par un court-circuit est présentée par l'Equation A1-37 :

$$Z_{in} = Z_0 \tanh [(\alpha + j\beta l)] = Z_0 \frac{\tanh(\alpha l) + j \tan(\beta l)}{1 + j \tan(\beta l) \tanh(\alpha l)} = Z_0 \frac{1 - j \tanh(\alpha l) \cot(\beta l)}{\tanh(\alpha l) - j \cot(\beta l)} \quad \text{Equation A1-37}$$

Si la longueur de la ligne égale à $\lambda/4$ à une fréquence $\omega = \omega_0$, et que $\omega = \omega_0 + \Delta \omega$, on obtient pour une ligne TEM :

$$\beta l = \frac{\omega_0 l}{v_p} + \frac{\Delta \omega \pi}{v_p} = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi \Delta \omega}{2\omega_0} \quad \text{Equation A1-38}$$

Et donc,

$$\cot(\beta l) = \cot\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi \Delta \omega}{2\omega_0}\right) = -\tan\left(\frac{\pi \Delta \omega}{2\omega_0}\right) \approx -\frac{\pi \Delta \omega}{2\omega_0} \quad \text{Equation A1-39}$$

Puisque $\alpha l \ll 1$, $\tanh(\alpha l) \approx \alpha l$. On peut donc simplifier la formule de l'impédance d'entrée, par l'Equation A1-40 :

$$Z_{in} = Z_0 \frac{1 + j \alpha l \pi \Delta \omega / 2\omega_0}{\alpha l + j \pi \Delta \omega / 2\omega_0} \approx \frac{Z_0}{\alpha l + j \pi \Delta \omega / 2\omega_0} \quad \text{Equation A1-40}$$

Puisque $\alpha l \pi \Delta \omega / 2\omega_0 \ll 1$, l'impédance d'entrée est de même forme que l'Equation II-28 :

$$Z_{in} = \frac{1}{(1/R) + j 2\pi \Delta \omega C} \quad \text{Equation A1-41}$$

Finalement, la résistance équivalente du résonateur (R), sa capacitance (C) et son inductance (L) sont présentée par les Equations suivantes :

$$R = \frac{Z_0}{\alpha l} \quad \text{Equation A1-42}$$

$$C = \frac{\pi}{4\omega_0 Z_0} \quad \text{Equation A1-43}$$

$$L = \frac{1}{\omega_0^2 C} \quad \text{Equation A1-44}$$

A la résonance, $Z_{in} = R = Z_0/\alpha l$. Le facteur de qualité à vide de ce résonateur est défini par l'Equation A1-45 :

$$Q_0 = \omega_0 RC = \frac{\pi}{4\alpha l} = \frac{\beta}{2\alpha} \quad \text{Equation A1-45}$$

3. Ligne $\lambda/2$ ouverte

Un résonateur pratique, souvent utilisé dans les circuits micro rubans, consiste en une longueur de ligne de transmission en circuit ouvert, comme le montre la Figure A1- 4. Ce résonateur se comportera comme un circuit résonant parallèle lorsque la longueur est $\lambda/2$, ou des multiples de $\lambda/2$.

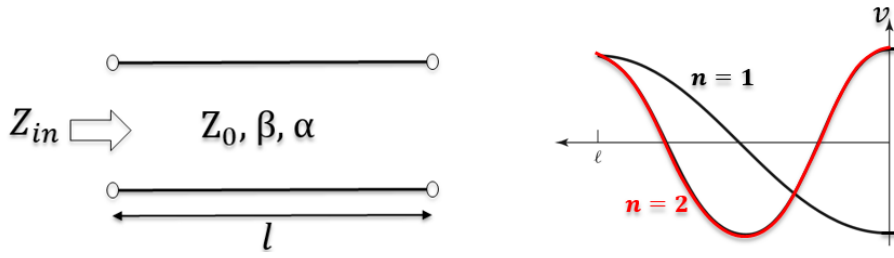


Figure A1- 4 : Longueur en circuit ouvert de ligne de transmission à pertes, et les distributions de tension pour les résonateurs $n=1$ ($=\lambda/2$) et $n=2$ ($=\lambda$)

L'impédance d'entrée Z_{in} d'une ligne de transmission à pertes en circuit ouvert de longueur l est donnée par l'Equation A1-46 :

$$Z_{in} = Z_0 \coth (\alpha + j\beta) l = Z_0 \frac{1+j \tan \beta l \tanh \alpha l}{\tanh \alpha l + j \tan \beta l} \quad \text{Equation A1-46}$$

Pour une longueur de ligne de transmission $l = \lambda/2$ à $\omega = \omega_0$, et que $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ et $\Delta\omega$ est petit. Alors,

$$\beta l = \frac{\omega l}{v_p} = \frac{\omega_0 l}{v_p} + \frac{\Delta\omega \pi}{v_p} = \pi + \frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0} \quad \text{Equation A1-47}$$

Et donc,

$$\tan (\beta l) = \tan \left(\pi + \frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0} \right) = \tan \left(\frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0} \right) \# \frac{\Delta\omega \pi}{\omega_0} \quad \text{Equation A1-48}$$

Et donc l'impédance d'entrée peut être donnée par la formule suivante :

$$Z_{in} = \frac{Z_0}{\alpha l + j \pi \Delta\omega / 2\omega_0} \quad \text{Equation A1-49}$$

Au final, la résistance (R), la capacitance (C) et l'inductance (L) de cette ligne de transmission sont présentés par les Equations suivantes :

$$R = \frac{Z_0}{\alpha l} \quad \text{Equation A1-50}$$

$$C = \frac{\pi}{2\omega_0 Z_0} \quad \text{Equation A1-51}$$

$$L = \frac{1}{\omega_0^2 C} \quad \text{Equation A1-52}$$

Et le facteur de qualité à vide est donné par l'Equation II-59, puisqu'à la résonance ($l = \pi/\beta$) :

$$Q_0 = \omega_0 RC = \frac{\pi}{2\alpha l} = \frac{\beta}{2\alpha} \quad \text{Equation A1-53}$$

Annexe 2. Dimensions des résonateurs

I. Les dimensions des anneaux résonants

Afin de caractériser la conductivité électrique en hyperfréquence des dépôts métalliques déposés par les technologies d'écriture directe (AJP et IJP), on a défini les résonateurs en anneaux (Figure A2- 1). A l'aide de ce composant on va pouvoir définir la conductivité électrique à chaque fréquence de résonance. On a imprimé trois lots de résonateurs, les résonateurs R1 et R2 qui résonnent à 5.5 GHz, 11 GHz et 16 GHz, le lot des résonateurs R3, résonnent à 7GHz, 14GHz et 21 GHz. Les dimensions de ces trois lots sont présentées dans le Tableau A2- 1.

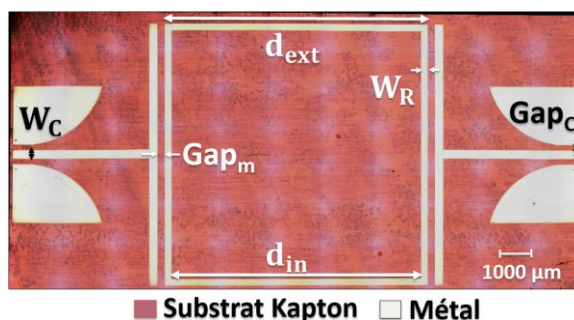


Figure A2- 1 : Résonateur carré en anneau imprimé par la technologie d'écriture directe

Tableau A2- 1 : Dimensions des résonateurs en anneaux imprimés par la technologie d'impression directe (IJP et AJP)

	Résonateur (R1) / Impression IJP		Simulation
	Moyenne (μm)	Erreur +/- (μm)	
W_c	307.12	+/-1.12	306
Gap_m	302.65	+/- 2.65	300
d_{ext}	8684.80	+/- 1.8	8699
d_{int}	8330.20	+/- 2	8340
W_R	176.30	+/- 2	179.50
Gap_c	193.47	+/- 1.53	195

	Résonateur (R2) Impression AJP		Simulation
	Moyenne (μm)	Erreur +/- (μm)	
W_c	282.94	+/- 1.10	284
Gap_m	252.80	+/- 2	250
d_{ext}	8630.85	+/- 1.50	8955
d_{int}	8180.45	+/- 1.20	8510
W_R	225.20	+/- 2.30	222.50
Gap_c	198.87	+/- 2	200

	Résonateur (R3) / Impression IJP		Simulation
	Moyenne (μm)	Erreur +/- (μm)	
W_c	265.32	+/- 2	260
Gap_m	187.30	+/- 1.50	183
d_{ext}	7094	+/- 2.50	7100
d_{int}	6656	+/- 1.90	6650
W_R	219	+/- 3.50	226
Gap_c	108.97	+/- 2.30	106

II. L'impact du nombre d'impulsion sur l'intensité lumineuse de la lampe de recuit IPL

La Figure A2- 2 présente la forme réelle des impulsions lumineuses quand on envoie 3 impulsions (Figure A2- 2 ③) et 4 impulsions (Figure A2- 2 ④). Pour une même tension d'alimentation (3000 V). Quand la durée des impulsions diminue, l'intensité lumineuse de la lampe augmente ce qui est expliqué par les tracés de la Figure A2- 2.

Le courant aux bornes de lampe est à 500 A à la deuxième impulsion (Figure A2- 2 ③), pourtant en envoyant 4 impulsions, le courant est à 850 A (Figure A2- 2 ④)

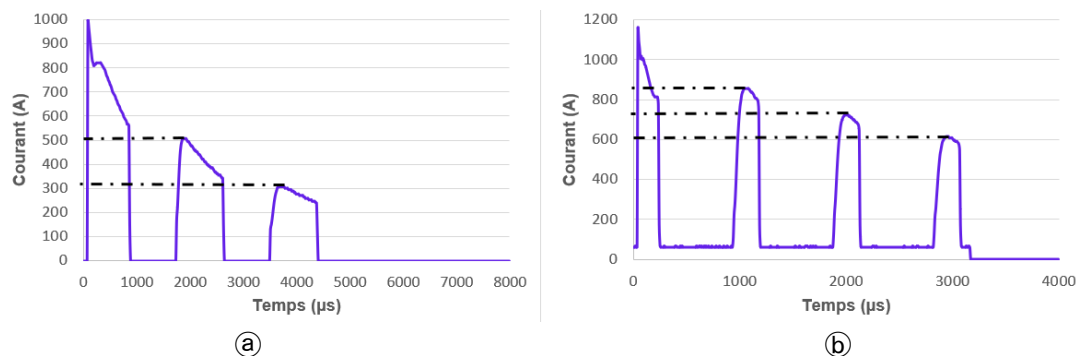


Figure A2- 2 : Forme réelle des impulsions lumineuses envoyées par la lampe IPL, en envoyant 3 impulsions ① (Anneau 6) et 4 impulsions ② (Anneau 7)

On remarque la même chose quand on envoie sur la durée totale d'irradiation (300μs) un nombre différent des impulsions : 4 impulsions (Figure A2- 3 ①) et 6 impulsions (Figure A2- 3 ②). L'intensité lumineuse est élevée quand la durée des impulsions est petite et le nombre des impulsions est élevé. L'intensité lumineuse de la troisième impulsion (Figure A2-3 ①) égale à 310 A, pourtant l'intensité lumineuse de celle dans le cas de l'envoi de 6 impulsions (Figure A2-3 ②) est égale à 420 A.

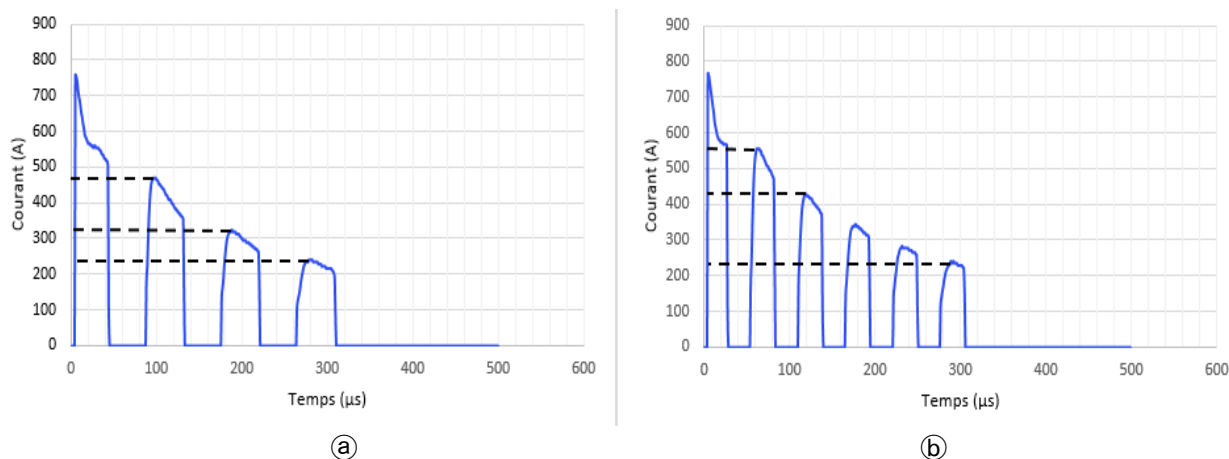


Figure A2- 3 : Forme réelle des impulsions lumineuses envoyées par la lampe IPL, en envoyant 4 impulsions ① et 6 impulsions ②

Annexe 3. Traitements de surface des substrats polymères et les modèles de caractérisation de la conductivité électrique

I. Impact du nombre de passes laser et de la puissance laser sur l'état de surface de substrat PEEK

L'état de surface initial de l'Echantillon 3 est présenté dans la Figure A3- 1, la rugosité de surface initiale est de $6.64 \mu\text{m}$.

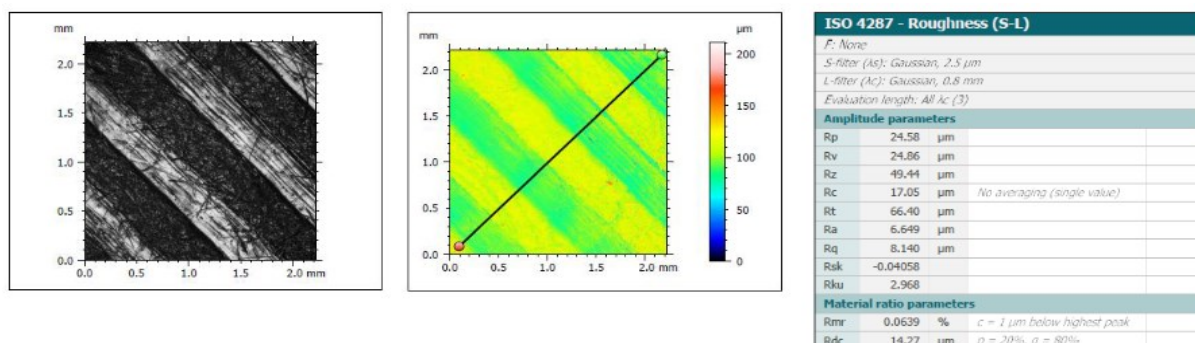


Figure A3- 1 : Mesure profilométrique de la surface de l'Echantillon 3

Le Tableau A3- 1 présente les micrographies des surfaces obtenues après 2 passes pour différentes puissances laser en fixant le taux de recouvrement à 87.5%

Tableau A3- 1 : Micrographies des surfaces de l'Echantillon 3 obtenues après 2 passes laser et un recouvrement de 87.5%

Puissance	87.5% de recouvrement, 2 passes, 50kHz			
0.2W		0.5W		
1W		1.25W		
1.5W		1.75W		
2W		2.25W		
2.5W				

Aux vues des états de surfaces et des rugosités mesurées, la meilleure paramétrie ne créant pas de défauts et permettant une fusion de la surface la plus homogène possible est $P = 1,5 \text{ W}$ et un diamètre de spot de $80 \text{ }\mu\text{m}$. La rugosité finale obtenue est de $4,72 \text{ }\mu\text{m}$. La rugosité finale reste plus importante que les essais réalisés.

II. L'amélioration de la rugosité de surface en fonction de la puissance laser et le taux de recouvrement

Les mesures profilométriques initiales de l'Echantillon 4 sont présentées dans la Figure A3- 2.

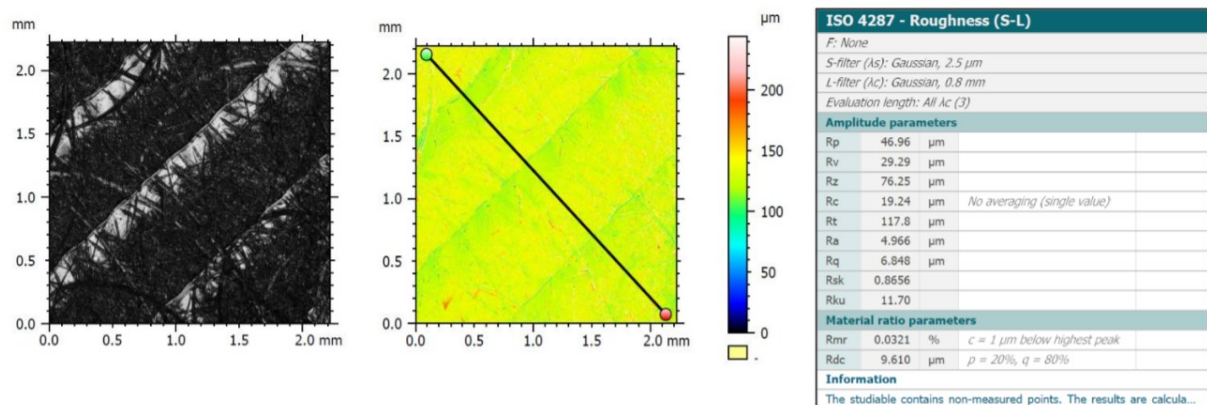


Figure A3- 2 : Mesure profilométrique de la surface de l'Echantillon 4

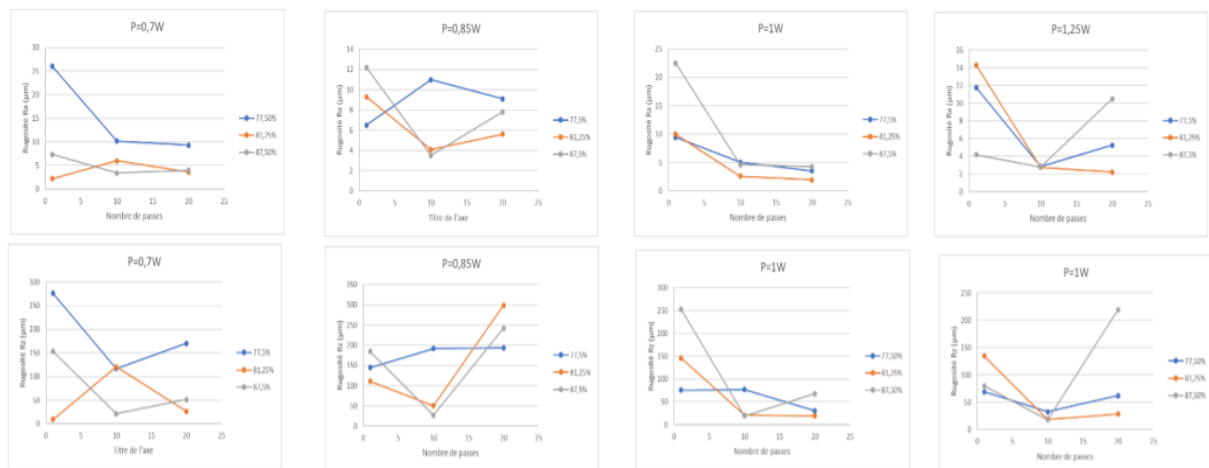
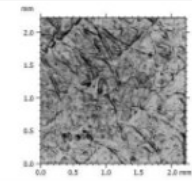
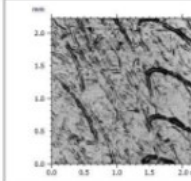
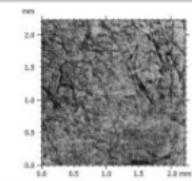
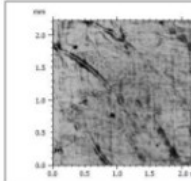
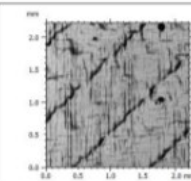
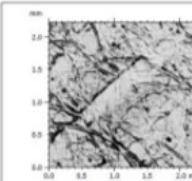


Figure A3- 3 : Graphiques résumant les essais sur l'Echantillon 4, tracés Rugosité en fonction du nombre de passes laser

Nous pouvons remarquer que pour la plupart des essais, la rugosité Ra et Rz semble être la plus réduite après 10 passes (Figure A3- 3). Nous voyons que la rugosité Rz (indique l'écart vertical absolu entre la hauteur maximale des pics et la profondeur maximale des vallées sur la longueur de mesure) suit la même tendance que la rugosité Ra puisque ces 2 mesures prennent en compte l'écart de distance verticale entre les pics et les vallées. Généralement lorsque la valeur de Rz est très élevée ($>200 \text{ }\mu\text{m}$) l'échantillon présente des défauts surfaciques prononcés.

Tableau A3- 2 : Récapitulatif des essais sans création de défauts surfaciques

	P=0.7W	P=0.85	P=1W	P=1.25W
77.5%			 10 passes ; Ra=3.5µm, Rz=30.5µm	 10 passes ; Ra=2.9µm, Rz=32.8µm
81.25%			 10 passes ; Ra=2.6µm, Rz=20.5µm	 10 passes ; Ra=2.8µm, Rz=19.1µm
87.5%	 10 passes ; Ra=3.4µm, Rz=21.5µm	 10 passes ; Ra=3.5µm, Rz=26.8µm		

Le Tableau A3- 2 présente un récapitulatif des essais de lissage laser sans création de défauts surfaciques. Nous pouvons remarquer sur les images profilométriques que les surfaces initiales n'étaient pas les mêmes sur tous les essais : présence de stries (filaments) ou présence de fibres plus ou moins élevée. Des 0.7 W, nous sommes en régime ablatif et fusion de la surface du PEEK. Malgré cette ablation et fusion de la surface, les stries présentes sur la surface ne parviennent pas à être supprimées. Lors de l'ablation et de la fusion, si la fusion inter couche lors du procédé d'impression 3D n'est pas présente, des stries « ouverts » apparaissent et laisse visible la couche inférieure (1W, 87.5% recouvrement et 1.25 W, 87.5% recouvrement)

Lorsque nous augmentons la puissance laser avec un taux de recouvrement des spots laser de 77,5%, la rugosité semble être abaissée aux alentours de Ra=3µm. Lorsque le taux de recouvrement augmente jusqu'à atteindre 87,5%, à iso paramètre, nous venons créer des défauts à la surface du matériau. Malgré la création de défauts, la rugosité de surface est bien réduite.

III. Etude de la répétabilité des résultats

Nous avons réalisé un polissage de la surface sur 25mm x 25mm. Le résultat obtenu est différent de ceux obtenus lors des essais de répétabilité (Figure IV-14 ④). La non-uniformité de la surface entraine une différence d'état de surface ainsi que la création de défauts. L'augmentation de la zone à traiter a entrainé des résultats finaux différents des tests réalisés sur une zone de 3mm x 3mm (Figure A3- 4 ④). Des défauts surfaciques ont été créés. Afin

de s'affranchir de ces effets indésirables, un nombre de passes moins important lors du traitement complet de la surface pourrait être envisagé.

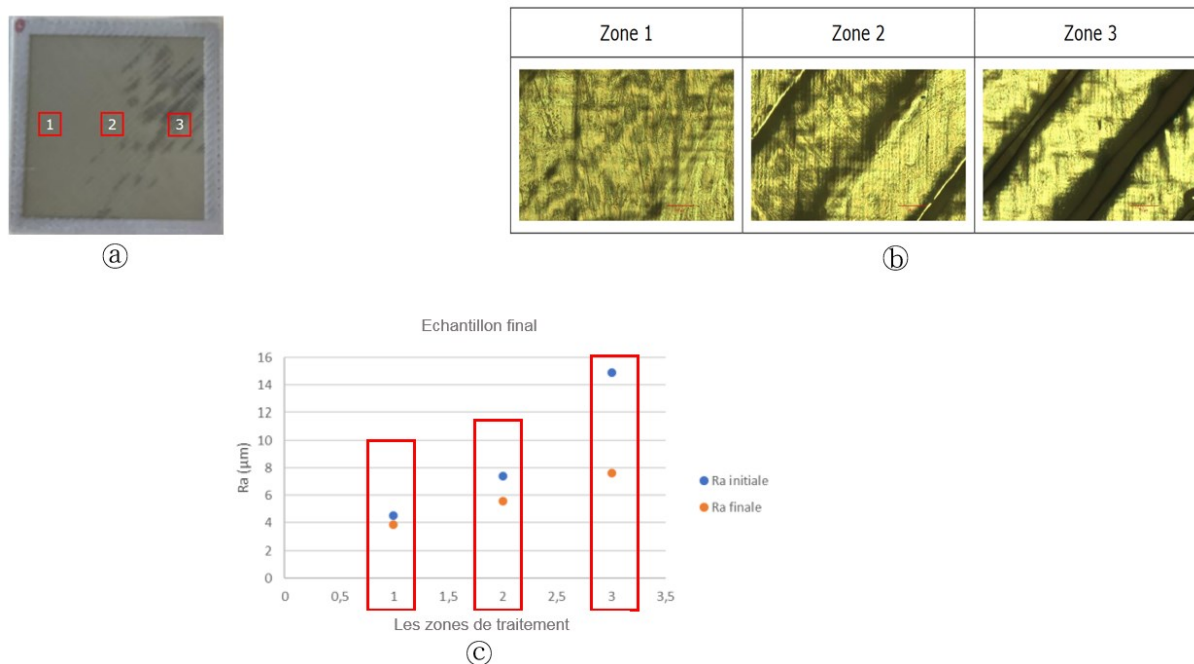


Figure A3- 4 : Echantillon test 25mm x 25mm (a), Micrographies des surfaces des trois zones traitées par le laser (b), Tracé de la rugosité Ra avant et après le traitement laser pour les trois zones traitées (c)

Comme nous pouvons le remarquer, il y a une non-uniformité des résultats obtenus sur un même échantillon. Il semblerait que le procédé d'impression 3D du PEEK présente parfois une mauvaise fusion inter couches et viennent donc créer ces ouvertures entre les stries (Figure A3- 4 (b)). Dans ce cas il est difficile de développer un usinage répétable. La non-homogénéité de surface initiale (Figure A3- 4 (c)) est préjudiciable pour tout procédé laser.

IV. Modèles de la rugosité du dépôt métallique des composants hyperfréquences

La rugosité du dépôt métallique est un paramètre très important à prendre en compte dans les simulations électromagnétiques. Cette rugosité peut engendrer des pertes métalliques supplémentaires. Différents modèles de rugosité de surface sont utilisés qui visent à représenter le profil irrégulier avec des formes simples. Dans cette partie, nous présentons trois modèles qui peuvent être insérés directement dans le logiciel de simulation électromagnétique « Ansys » afin d'identifier l'impact de la rugosité du métal sur les performances des composants hyperfréquences.

1. Modèle Hammerstad et Jensen (H&J)

C'est l'un des modèles les plus connus (il date de 1980) et il a été le premier à prendre en compte les pertes liées à la rugosité. Son principe, comme pour d'autres modèles, est basé sur le calcul du paramètre « K » qui représente un facteur de correction dépendant de la fréquence, qui relie l'atténuation due à une surface conductrice rugueuse $\alpha_{C_{Rough}}$ à celle d'une surface conductrice lisse $\alpha_{C_{Smooth}}$ selon l'équation suivante [20] :

$$K = \frac{\alpha C_{Rough}}{\alpha C_{smooth}} = 1 + \frac{2}{\pi} \times \arctan \left(1.4 \times \left(\frac{R_a}{\delta} \right)^2 \right) \quad \text{Equation A3-1}$$

δ c'est la profondeur de peau (μm), R_a est la rugosité de la surface métallique (μm) comme la Figure A3-5 (a) le présente. L'hypothèse de ce modèle est de représenter la surface comme une "dent de scie" comme le montre la Figure A3-5 (a). Le courant prendra un chemin plus long quand la surface métallique est rugueuse par rapport à une surface lisse, ce qui peut engendrer des pertes supplémentaires. Le facteur de correction (K) de ce modèle est égal à 1 en courant continu (DC), et il se sature à une valeur de 2 aux hautes fréquences comme représenté sur la Figure A3- 5 (b). Ce modèle est précis et fiable jusqu'à la fréquence 5 GHz.



Figure A3- 5 : Profil de rugosité de surface du modèle H&J (a), Saturation du facteur de correction du modèle H&J (b) [21]

2. Modèle de Grosse

Ce modèle est une version modifiée du modèle de Hammerstad et Jensen (H&J) intégré dans le simulateur électromagnétique « Ansys ». Le facteur de correction est calculé par l'Equation A3-2. Comme pour le modèle H&J, le facteur de correction de Grosse sature à une valeur de 2. La seule différence est que ce modèle est adapté à une gamme de fréquence un peu plus élevée, jusqu'à 15 GHz.

$$K = 1 + e^{-\left(\frac{\delta}{2R_a}\right)^{1.6}} \quad \text{Equation A3-2}$$

3. Modèle Huray : Modèle Snowball

Dans ce modèle, la rugosité de surface est représentée comme un empilement de nodules sphériques, comme le montre la Figure A3- 6 (a). Ce modèle est basé sur les caractéristiques visibles des images de nanoparticules métalliques obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), comme le montre la Figure A3- 6 (b).

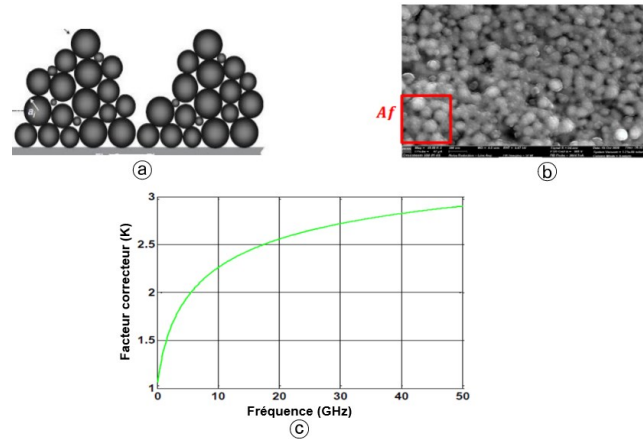


Figure A3- 6 : Profil de rugosité de surface du modèle Snowball (a), image MEB des nanoparticules d'argent d'un dépôt IJP (b), Facteur de correction du modèle Snowball (c)

Pour ce modèle, les pertes induites par la surface rugueuse sont considérées comme la superposition des pertes des nodules sphériques. Le facteur de correction est obtenu à partir de l'Equation A3-3 :

$$K = 1 + \frac{3}{2} SR \frac{1}{1 + \frac{\delta}{a_i} + \frac{\delta}{a_i^2}} \quad \text{Equation A3-3}$$

δ , a_i , SR représentent respectivement la profondeur de peau, le rayon des nodules sphériques et le rapport de surface, il est défini par l'Equation A3-4:

$$SR = \frac{N4\pi a_i^2}{A_f} \quad \text{Equation A3-4}$$

A_f et N représentant respectivement l'aire d'une cellule unitaire choisie où les sphères ont des dimensions uniformes (Figure A3- 6 (b)) et le nombre de nodules par cellule. Le logiciel utilisé pour calculer le nombre des nanoparticules métalliques est « Image J ». Contrairement aux deux autres modèles, le modèle Snowball ne se sature pas à la valeur de 2 comme est présenté dans la (Figure A3-6 (c)). Le Tableau A3- 3 présente les limitations de chaque modèle de la rugosité du métal déposé par les technologies d'écriture directe.

Tableau A3- 3 : Récapitulatif des caractéristiques de chaque modèle de la rugosité de surface métallique

Modèle	Plage de fréquence	Saturation du facteur de correction (K)	Limitations
Hammerstad et Jenson	Jusqu'à 5 GHz	K = 2	- Ces deux modèles sont dédiés aux applications à basses fréquences (jusqu'à 15 GHz) - La littérature montre que le facteur de correction ne peut atteindre des valeurs supérieures à 2.
Groisse	Jusqu'à 15 GHz	K = 2	
Huray (Snowball)	Jusqu'à 50 GHz	> 2.5 à 50GHz	- Le modèle est défini pour des nodules sphériques, pourtant pour des dépôts micro-extrusion

			(nScript), les NPs ne sont pas sphériques, et donc ce modèle n'est plus valable quand les particules ne sont pas sous forme de sphères. - Il faut que le dépôt métallique soit le plus homogène possible et donc la taille des particules homogène.
--	--	--	---

Nos composants hyperfréquences fonctionnent au-delà de 15 GHz, on a sélectionné le modèle « Huray (Snowball) » afin de caractériser la rugosité du conducteur (métal). En perspectives de ce travail, nous souhaitons caractériser réellement l'impact de la rugosité de la métallisation sur les performances des composants hyperfréquences imprimés (lignes de transmissions, résonateur en anneau, filtres planaires, etc.) par les technologies d'écriture directe. On doit envisager une caractérisation exhaustive du dépôt métallique en déterminant la profondeur de peau ainsi que le facteur correcteur présenté précédemment.

Optimisation des performances des composants hyperfréquences imprimés en 2D et 3D sur des substrats polymères

Ces travaux de thèse portent sur l'optimisation de la conductivité électrique des composants hyperfréquences imprimés par des technologies d'écriture directe (AJP, IJP, micro-extrusion) sur des supports polymères (2D et 3D) peu adaptés aux températures élevées et à des temps de traitement thermique longs.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique de différentes technologies d'écriture directe parmi les plus utilisées dans le domaine de l'électronique imprimée, ainsi que différentes techniques de recuits alternatifs et complémentaires aux recuits thermiques traditionnels. Le second chapitre est dédié à la présentation des technologies d'impressions et des méthodes de recuit des encres métalliques plus particulièrement utilisées dans nos travaux de recherche. Ce chapitre concerne également les méthodes de caractérisation de substrats diélectriques par cavités résonantes et une méthode de caractérisation de la conductivité électrique de composants hyperfréquences à l'aide des résonateurs en anneaux. Le troisième chapitre concerne l'optimisation de la conductivité électrique d'anneaux résonants planaires grâce à des recuits alternatifs et complémentaires au recuit thermique (laser et lumière intense pulsée) ainsi que différentes combinaisons de recuits testées afin de réduire globalement le temps total de recuit. Le dernier chapitre est dédié aux techniques de traitement des états de surface de substrats polymères 3D (PEEK), imprimés par technologie additive (FDM). Ce chapitre présente enfin l'optimisation de la conductivité électrique de composants imprimés sur ces substrats polymères 3D (PEEK) par recuit infrarouge.

Mots-clés : Fabrication additive, Jet d'encre, Jet d'Aérosol, Micro-extrusion, Substrats polymères, PEEK, Polyimide, Encre métallique, Argent, Composants microondes, Recuit laser, Recuit par lumière intense pulsée, Recuit Infrarouge, Conductivité électrique.

Optimization of the performance of microwave components printed in 2D and 3D on polymer substrates

This thesis work focuses on the optimization of the electrical conductivity of microwave components printed by direct writing technologies (AJP, IJP, micro-extrusion) on polymeric substrates (2D and 3D) sensitive to high temperatures and long processing time of thermal sintering.

The first chapter is dedicated to a bibliographic study of the different direct writing technologies mostly used in the field of printed electronics, as well as the different alternative and complementary sintering techniques to thermal sintering. The second chapter is dedicated to the presentation of the printing technologies and the sintering methods of the metallic inks used in our research work. It also concerns methods of characterization of the dielectric substrates by resonant cavities and a method of characterization of the electrical conductivity of the microwave components using ring resonators. The third chapter is about the optimization of the electrical conductivity of the resonant rings after alternative and complementary sintering to thermal sintering (using laser and intense pulsed light) as well as the different sintering combinations tested in order to reduce the total sintering time. The last chapter is dedicated to the treatment techniques of the surface states of rough 3D polymer substrates (PEEK), printed by additive technology (FDM). This chapter finally deals with the optimization of the DC electrical conductivity of components printed on 3D polymer substrates (PEEK) with infrared sintering.

Keywords: Additive Manufacturing, Inkjet, Aerosol Jet, Micro-dispensing, Polymer Substrates, PEEK, Polyimide, Metallic Ink, Silver, Microwave Components, Laser sintering, Intense Pulsed Light sintering, Infrared sintering, Electrical conductivity.

