UNIVERSITÉ AIX-MARSEILLE

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR

...

T H È S E

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences

de l'Université d'AIX-MARSEILLE

Mention : MÉCANIQUE DES SOLIDES

soutenue le 09 Janvier 2014

par

Natacha COCHETEAU

Caractérisation et modélisation d'une adhérence moléculaire renforcée

préparée au Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique, LMA, Marseille

Jury :

Rapporteur :	Nicolas CARRERE, ENSTA Bretagne, LBMS
Rapporteur :	Thomas PARDOEN, Université Catholique de Louvain
Examinateur :	Yves BERTHIER, LAMCOS INSA Lyon
Examinateur :	Muriel BRACCINI, SIMAP INP Grenoble
Examinateur :	Arnaud ETCHEBERRY, Institut Lavoisier de Versailles
Examinateur :	Aurélien MAUREL-PANTEL, Université d'Aix-Marseille
Examinateur :	Isabelle SAVIN DE LARCLAUSE, CNES
Directeur de thèse :	Frédéric LEBON, Université d'Aix-Marseille
Invité :	Sonia AIT ZAID, CNES
Invité :	Iulian ROSU, LMA
Invité :	Yves SALAUN, Winlight

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier toutes les personnes qui m'ont permis de faire cette thèse, collaboration entre le CNES, représenté par Sonia Ait-Zaid et Isabelle Savin de Larclause, Winlight représenté par Yves Salaun, et le Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique représenté par Frédéric Lebon. Je les remercie pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche. Et je tiens en particulier à remercier mon directeur de thèse Frédéric Lebon pour m'avoir fait confiance pour mener à bien ce travail, et pour s'être toujours montré disponible pour répondre à mes questions et me guider.

Je souhaite ensuite remercier Thomas Pardoen et Nicolas Carrere d'avoir accepté de juger ce travail. Ils m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et je les en remercie sincèrement. Je remercie également Muriel Braccini, Arnaud Etcheberry d'avoir fait partie de mon jury, ainsi qu'à Yves Berthier pour l'avoir présidé.

J'ai eu l'occasion de collaborer avec l'Institut Lavoisier à Versailles, je tiens donc à remercier à nouveau Arnaud Etcheberry pour m'avoir permis d'y réaliser des essais ainsi que pour l'aide qu'il m'a apporté.

J'adresse également mes remerciement au CNES pour avoir financé mes travaux pendant trois ans et pour m'avoir permis de découvrir le monde du "spatial" et de rencontrer de nombreuses personnes lors des Journées Jeunes Chercheurs.

Je remercie le Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique pour m'avoir accueillie pendant ces trois ans et plus particulièrement l'équipe Matériaux et Structure. Je tiens donc à remercier mes collègues de l'ancienne équipe MMC, notamment Michel Raous, Marius Cocu, Elaine Pratt, Alain Leger... ainsi que Emmanuelle Paniagua, Christian Hochard, Nathalie Favretto-Cristini, Sergio Bellizzi et tous les autres membres du laboratoire. Je souhaite remercier plus particulièrement Iulian Rosu pour son aide apportée portant ces années.

Je tiens tout particulièrement à remercier Aurélien Maurel-Pantel pour son implication et son aide, mais surtout pour m'avoir supportée et soutenue tout au long de cette thèse.

Je n'oublie pas Elena Rosu qui m'a aidé pour ma recherche bibliographique ainsi que tous les gestionnaires, notamment Annie Fornacciari pour sa gentillesse.

Merci à Marie-Hélène, qui a partagé mon bureau, pour son aide et sans qui mon quo-

tidien aurait été complétement différent.

Mes remerciements vont également à tous les autres thésards, jeunes chercheurs et stagiaires, Gianpiero, Ange, Dziff, Loreline, Alexandre, Maria Letizia, Quang et les autres, sans qui ces trois années n'auraient pas été aussi agréables.

Enfin, je remercie mes proches, mes parents, mes grandes mères et ma soeur sans qui je ne serais pas arrivée jusque-là. Merci également à Antoine pour m'avoir supportée et soutenue dans les moments les plus durs, ainsi que Léila, Amina, Vassilissa, Julie et les autres pour leur soutien.

Merci à tous.

Table des matières

Remerciement i

Table des matières iii

Table des figures vii

Liste des tableaux xiii

Listes des notations xv

Introduction générale 1

I Le collage par adhérence moléculaire : étude bibliographique 9

1 Généralités sur le collage par adhérence moléculaire 11
1.1 Différents types de collages et liaisons mises en jeux 11
1.1.1 Collages hydrophobes et liaisons de Van der Waals 11
1.1.2 Collage hydrophile et liaisons hydrogène 13
1.1.3 Liaisons covalentes 16

2 Le collage hydrophile 18
2.1 Préparation physique et chimique des surfaces 18
2.2 Collage à température ambiante 21

3 Les mécanismes de collage et l'influence de la température de post-traitement sur l'interface 24
3.1 Le collage d'un point de vue chimique 24
3.1.1 Collage à température ambiante 25
3.1.2 Evolution de l'interface avec la température 27
3.1.3 Modèle de Weldon 30
3.2 Le collage d'un point de vue énergétique 31
3.3 Le collage d'un point de vue cinétique 32

4 Effet de la rugosité sur l'adhésion **36**
4.1 Modélisation des surfaces rugueuses 37
4.2 Calcul de la force de contact entre deux surfaces rugueuses 37

II Caractérisation expérimentale du collage par adhérence moléculaire **42**

5 Préparation des échantillons **45**
5.1 Matériaux 45
5.1.1 La silice 45
5.1.2 Verre de silice 45
5.1.3 Zérodur 46
5.2 Préparation des éprouvettes 48

6 Caractérisation chimique des surfaces **49**
6.1 Mesure de l'énergie de surface 49
6.1.1 Principe de la mesure 49
6.1.2 Dispositif expérimental 51
6.2 Spectrométrie photoélectronique à rayon X (XPS) 52
6.3 Résultats 53
6.3.1 Résultats des essais de mesure d'énergie de surface 53
6.3.2 Spectres XPS 55
6.3.3 Réversibilité du collage 58

7 Caractérisation mécanique des interfaces adhérées **60**
7.1 Présentation des essais mécaniques 61
7.1.1 Essais de double cisaillement 61
7.1.2 Essais de clivage 63
7.1.3 Essais Maszara : mesure de l'energie de collage 64
7.1.4 Validation, analyse d'erreur des méthodes 67
7.2 Résultats des essais mécaniques 67
7.2.1 Influence de la température de recuit 67
7.2.2 Influence de la durée de recuit 71
7.2.3 Influence de la rugosité 75
7.2.4 Influence du taux d'humidité 78
7.2.5 Endommagement des surfaces entre deux adhésions successives . . . 79
7.2.6 Dispersion des résultats 79
7.2.7 Bilan 80

8 Optimisation du procédé **81**
8.1 Choix des paramètres optimaux 81
8.2 Validation 82

III Modélisation du collage par adhérence moléculaire 87

9 Modèles d'interfaces adhérées 89
9.1 La mécanique linéaire de la rupture . . . 89
9.1.1 Fissure et mode de rupture . . . 89
9.1.2 Approche en contrainte . . . 90
9.1.3 Approche énergétique . . . 91
9.2 Les zones cohésives . . . 92
9.2.1 Les premiers modèles . . . 92
9.2.2 Différents modèles de zones cohésives . . . 94
9.3 La mécanique du contact . . . 96
9.3.1 Quelques résultats . . . 97
9.3.2 Physico-chimie du contact . . . 99
9.4 Modèles RCCM . . . 100
9.4.1 Intensité d'adhérence . . . 100
9.4.2 Hypothèses . . . 101
9.4.3 Contact adhésif non cicatrisant . . . 102
9.4.4 Contact adhésif cicatrisant . . . 103
9.4.5 Interprétation graphique des modèles . . . 103

10 Modèle adhésif du collage par adhérence moléculaire 106
10.1 Les hypothèses . . . 106
10.2 Mise en place du modèle . . . 110
10.3 Détermination de $[u_N^0]$ . . . 114
10.4 Interprétation graphique du modèle . . . 114

11 Modèle phénoménologique du collage par adhérence moléculaire 116
11.1 Rappels . . . 116
11.2 Mise en place du modèle . . . 118
11.2.1 Cas d'une première adhésion . . . 118
11.2.2 Cas d'une seconde adhésion . . . 119
11.3 Résultats . . . 120

IV Simulation par la méthode des éléments finis 127

12 La propagation de fissures dans Abaqus 129
12.1 Les deux approches dans Abaqus . . . 129
12.1.1 Virtual Crack Closure Technique (VCCT) . . . 129
12.1.2 Méthode des éléments cohésifs . . . 131
12.2 Les éléments cohésifs . . . 132

13 Mise en place du modèle 135
13.1 Rappels . . . 135
13.1.1 Rappel : la loi d'adhérence . . . 135
13.1.2 Géométrie du modèle . . . 137

13.2 Modélisation 137
13.2.1 Lien modèle-paramètres du procédé de fabrication 139
13.2.2 Bilan 140

14 Résultats : comparaison simulation avec essais de clivage au coin et identification des paramètres du modèle 142
14.1 Influence du maillage 142
14.2 Comparaison résultats numériques et résultats expérimentaux 146
14.2.1 Analogie avec un milieu continu 148
14.2.2 Interprétation 149
14.2.3 Limitation du modèle 154

Conclusion Générale 157

Annexes 160

A Réacion chimique et barrière d'activation 162

B Les différentes structures de la silice cristalline 164

C Principe de la spectroscopie XPS 166

D Franges d'interférences 169

E Théorie de Hertz et théorie JKR 171

Table des figures

1 Slicer adhéré pour le projet MUSE réalisé par Winlight (1152 lames adhérées) 2
2 Interféromètre statique CARBOSAT 3
3 Prototype SNAP réalisé par Winlight (60 lames adhérées) 4
4 Découpeur d'image réalisé dans le cadre du projet SWIFT 4

1.1 Etat des surfaces dans le cas d'un collage hydrophobe 12
1.2 Etat des surfaces pour un collage hydrophile 14
1.3 Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau 15
1.4 L'énergie de collage et les différentes liaisons chimiques mises en jeux en fonction de la température de post-traitement thermique et du type de collage pratiqué (hydrophobe ou hydrophile) [1]. 15
1.5 Liaison covalente entre deux atomes 16

2.1 Défauts de forme des surfaces 19
2.2 Défauts dus à une particule de contamination 20
2.3 Formation des groupements silanol 21
2.4 Comportement des surfaces lors d'un collage à température ambiante (d'après [2]) 21
2.5 Propagation d'une onde de collage 22

3.1 Substrat en silicium recouvert d'une couche d'oxyde et de groupements silanol pendants 25
3.2 Formation des clusters d'eau en surface 26
3.3 Surface après la préparation chimique des surfaces 26
3.4 Schéma représentant les liaisons hydrogène d'un collage hydrophile après retrait des molécules d'eau 28
3.5 Evolution de l'interface de collage en fonction de la température d'après le modèle de Stengl [3] 29
3.6 Evolution de l'interface de collage : (1) durant la fermeture de l'interface durant un recuit, (2) après un long recuit (d'après [4]) où les zones en gras représente les zones adhérées 30
3.7 Le collage par adhérence moléculaire d'après le modèle de Weldon [5] . . . 31
3.8 Schémas du collage par adhérence moléculaire (a) contact unitial (b) contact partiel (c) contact total [6] 32
3.9 Allure de l'évolution de l'énergie de collage avec le temps pour T=200 °C, $E_a = 50\ meV$ et $\tau = 2.35h$, W_I=0,1 $J.m^{-2}$ et W_{II}=0,634 $J.m^{-2}$ 34

3.10 Comparaison des deux lois d'évolution proposées par Stengl [3]) avec les résultats expérimentaux de Maszara [7] (d'après [3]) 35

4.1 Modèle schématique de collage direct pour une distribution périodique de la rugosité (a) modèle équivalent (b) d'après [8] 36
4.2 Evolution de la force de contact normalisée en fonction de la longueur de contact normalisée c et de différentes valeurs de α 39

5.1 Représentation schématique de la silice cristalline (cristobalite) (a) et de la silice amorphe (b) 46
5.2 Variation du coefficient de dilatation thermique CTE du Zérodur- ayant subi un premier refroidissement à 0,1 K/min- en fonction de la température à partir de laquelle la trempe à température ambiante est réalisée. D'après [9] 47
5.3 Exemple de mesure de rugosité par interférométrie en lumière polarisée de Normarski 48

6.1 Schéma des forces s'exerçant sur une goutte déposée sur un solide 50
6.2 Dépôt d'une goutte sur une surface, principe de la mesure d'énergie de surface 51
6.3 Dispositif expérimental de mesure de l'énergie de surface 52
6.4 Spectre XPS : comparaison des deux procédures de nettoyage pour le Zérodur 55
6.5 Spectre XPS : comparaison entre le Zérodur et le verre de silice 56
6.6 Spectre XPS : comparaison entre le verre de silice et le verre de silice désadhéré 56
6.7 Spectre XPS : comparaison entre le Zérodur et le Zérodur désadhéré . . . 57
6.8 Spectre XPS : comparaison des pics Si_{2p} Zérodur et verre de silice 58

7.1 Principe de l'essais de double cisaillement 62
7.2 Principe de l'essai de clivage utilisé 64
7.3 Principe de l'essai de clivage au coin 65
7.4 Principe de l'essai de clivage au coin pour mesurer l'énergie de collage entre deux lames adhérées 66
7.5 Influence de la température de recuit : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - résultats des essais de double cisaillement 69
7.6 Influence de la température de recuit : valeur moyenne de l'énergie de collage - résultats des essais de clivage au coin 69
7.7 Influence de la température de recuit : valeur moyenne de l'énergie de collage - résultats des essais de clivage au coin 70
7.8 Rupture dans le verre pour un traitement à 900 °C 70
7.9 Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en verre de silice : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique 72
7.10 Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en verre de silice : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique (zoom sur les basses températures) . . 72

7.11 Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en verre de silice : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique (zoom sur les hautes températures) . . 73
7.12 Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en Zérodur : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique 73
7.13 Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en Zérodur : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique (zoom sur les basses températures) 74
7.14 Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en Zérodur : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique (zoom sur les hautes températures) 74
7.15 Résultats des essais de double cisaillement : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique . 75
7.16 Influence de la rugosité : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - résultats des essais de double cisaillement 76
7.17 Influence de la rugosité : valeur moyenne de l'énergie de collage - résultats des essais de clivage au coin 77
7.18 Influence de la rugosité : valeur moyenne de l'énergie de collage - résultats des essais de clivage au coin 77
7.19 Résultats des essais de double cisaillement : influence du taux d'humidité . 79

8.1 Shématisation des séries d'adhésion/essais de clivage/réadhésion réalisées . 82
8.2 Résultats des essais de clivage : pour le verre de silice 83
8.3 Résultats des essais de clivage : pour le Zérodur 84

9.1 Les différents modes élémentaires de rupture 90
9.2 Les différents modes de sollicitation d'un solide 90
9.3 Principe des modèles des zones cohésives 92
9.4 Loi d'interface de Dugdale dans la direction normale 94
9.5 Loi d'interface de Needleman avec expression polynomiale dans la direction normale 95
9.6 Loi d'interface bilinéaire dans le cas pur normal et pur tangentiel 96
9.7 Les différents modèles (d'après [10]) 96
9.8 Contact entre deux sphères 97
9.9 Influence de l'adhésion sur la force nécessaire pour séparer deux sphères en contact 98
9.10 Energie d'adhésion 99
9.11 L'adhésion du point de vue microscopique et macroscopique 101
9.12 Contact entre deux solides élastiques 101
9.13 Comportement normal du modèle RCCM non cicatrisant 104
9.14 Comportement normal du modèle RCCM cicatrisant 105

10.1 Contact entre deux solides élastiques 107
10.2 Représentation des liaisons présentes à l'interface en fonction de la température appliquée 108

10.3 Rappel : évolution des types de liaisons à l'interface et de l'énergie de collage en fonction la température et la durée de recuit 109
10.4 Evolution de $\Psi^d([u_N], \beta)$ en se plaçant dans le cas où $[u_N] \in \Re^+$ et $\beta \in]0,1]$ 111
10.5 Evolution de σ_N pour $\beta > 0$ 112
10.6 Comportement normal du modèle 115

11.1 Rappel des résultats expérimentaux obtenus avec les essais de clivage au coin 117
11.2 Comparaison de la prédiction de l'énergie de collage avec l'énergie mesurée par l'essais de clivage au coin 120
11.3 Résultats des essais de clivage au coin : Comparaison entre l'énergie de collage prédite et l'énergie de collage mesurée pour l'adhésion 1 (R=0,4 nm RMS) 121
11.4 Résultats des essais de clivage au coin : Comparaison entre l'énergie de collage prédite et l'énergie de collage mesurée pour l'adhésion 1 (R=0,8 nm RMS) 121
11.5 Résultats des essais de clivage au coin : Comparaison entre l'énergie de collage prédite et l'énergie de collagemesurée pour l'adhésion 2 (R=0,4 nm RMS) 122
11.6 Résultats des essais de clivage au coin : Comparaison entre l'énergie de collage prédite et l'énergie de collage mesurée pour l'adhésion 2 (R=0,8 nm RMS) 122
11.7 Bilan : comportement normal de l'interface couplé aux paramètres de post-traitement thermique et à la rugosité des surfaces 125

12.1 Critère de fermeture virtuelle de fissures ([11]) 130
12.2 Schématisation d'un élément cohésif 3D 132
12.3 Interaction entre les éléments cohésifs et les éléments environnants 132
12.4 Loi de traction séparation [12] 133

13.1 Bilan : Comportement normal du modèle 136
13.2 Géométrie d'un échantillon de l'essai de clivage au coin avec les conditions aux limites 137
13.3 Vue éclatée du maillage utilisé pour les simulations 138
13.4 Partage des noeuds entre les éléments cohésifs et les éléments solides dans la simulation de l'essais de clivage au coin 138
13.5 Comparaison de la loi adhésive proposée et de la loi adhésive implémentée dans Abaqus 140
13.6 Rupture des liaisons lors de la séparation des surfaces en fonction du type de liaisons à l'interface 141

14.1 Correspondance entre le modèle et les zones endommagées/collées/intermédiaires observées 143
14.2 Influence de la taille de maille : maillage 2 mm 144
14.3 Influence de la taille de maille : maillage 1 mm 144
14.4 Influence de la taille de maille : maillage 0,5mm 144
14.5 Influence de la taille de maille : maillage 0,4 mm 144

14.6 Influence de la taille de maille : maillage 0,25 mm 144
14.7 Influence de la taille de maille : maillage 0,2 mm 144
14.8 Influence de la taille de maille : maillage 0,1 mm 145
14.9 Evolution de la longueur de fissure avec la taille de maille 145
14.10Profil de propagation du décollement : résultat expérimental de l'essai de clivage au coin 146
14.11Comparaison résultats numériques et expérimentaux en terme de profil de propagation de l'onde de décollement 147
14.12Evolution de C_N avec la durée de recuit 148
14.13Evolution de l'épaisseur de l'interface avec la température ou la durée de recuit pour un wafer de silicium recouvert de sa couche d'oxyde ([3]) 151
14.14Evolution de l'épaisseur de l'interface avec la durée de recuit pour une température de traitement fixée et pour un wafer de silicium recouvert de sa couche d'oxyde [3] 151
14.15Evolution de G_{IC}, E_{eq} et h_{eq} avec la durée de recuit et lien avec les liaisons responsables de l'adhésion 153
14.16Rupture des liaisons lors de la séparation des surfaces dans le cas où la rugosité des surfaces est prise en compte 154

A.1 Variation d'énergie du système pendant la réaction chimique 162

B.1 Les différentes formes stable de la silice cristalline 165

C.1 Diagramme énergétique de la photoémission 167
C.2 Evolution du signal XPS en fonction de la profondeur 167

D.1 Configuration du coin d'air (a) et coin d'air idéalisé (b) 169
D.2 Franges d'interférences 170

E.1 Contact entre deux sphères élastiques 171

Liste des tableaux

1.1 Bilan : comparaison des différents types de liaisons en terme d'énergie . . . 17

6.1 Caractéristiques des solvants utilisés . . . 52
6.2 Caractéristiques géométriques des échantillons analysés (mesure d'énergie de surface) . . . 52
6.3 Caractéristiques géométriques des échantillons analysés par XPS . . . 53
6.4 Angles de goutte et valeurs des énergies de surfaces obtenus . . . 54
6.5 Pourcentage atomique des différents éléments présents à la surface pour les différentes surfaces testées . . . 58
6.6 Rapports entre les pourcentages atomiques d'oxygène et de silicium pour les différentes surfaces testées . . . 58

7.1 Plan d'expériences choisis pour la campagne d'essais en double cisaillement 63
7.2 Plan d'expériences pour l'essais de clivage au coin . . . 67
7.3 Rappel de l'évolution des liaisons à l'interface en fonction de la température de post-traitement . . . 71
7.4 Plan d'expérience pour l'essais de clivage au coin . . . 80

11.1 Résultats des essais de clivage au coin pour une adhésion initiale et une seconde adhésion (le verre de silice) . . . 117
11.2 Erreurs obtenues lors de la prédiction des énergies de collage . . . 123

13.1 Rappel résultats expérimentaux . . . 140
13.2 Bilan : évolution de σ_0 et de C_N avec la durée de recuit pour un traitement à 200 °C et une rugosité de 0,4 nm RMS pour le verre de silice . . . 141

14.1 Tailles de maille testées, temps de calculs et nombre d'éléments correspondants . . . 142
14.2 Influence de la taille de maille sur la longueur de fissure . . . 145
14.3 Résultats : comparaisons des longueurs de fissure numériques et expérimentales pour un traitement thermique à 200 °C et une rugosité de 0,4 nm RMS pour le verre de silice . . . 148
14.4 Evolution de la rigidité de l'interface C_N avec la durée de recuit pour un traitement thermique à 200 °C et une rugosité de 0,4 nm RMS . . . 149
14.5 Paramètres du milieu continu équivalent . . . 152

Liste des notations

Notation	Définition	Unité
-OH	Groupement hydroxyle	
Si-OH	Liaison Silanol	
Si-O-Si	Liason silixane	
:	Représentation d'une liaison hydrogène	
-	Représentation d'une liaison covalente	
$[Si-OH:Si-OH]$	Nombre de liaison hydrogène Si-OH	
$\frac{d[SiOH:SiOH]}{dt}$	La vitesse de réaction de formation des liaisons $SiOH:SiOH$	
μ_i	Moment dipolaire de la molécule (ou atome) considérée i	C.m
ϵ_0	Constante diélectrique du vide, ϵ_0=8,85.10^{-12}	F.m$^-$1
ϵ	Constante diélectrique du matériau environant	F.m$^-$1
K_B	La constante de Boltzmann, K_B=1,38.10^{-23}	J.K^{-1}
α_i	La polarisabilité électronique de la molécule (ou atome) considérée i	J.m^2.V^{-2}
h	La constante de Planck, h=6,626.10^{-34}	J.s
ν_{elec}	La fréquence électronique d'absorption	Hz
$\Delta_r H$	Enthalpie de réaction	J.mol^{-1}
k_i	La constante de vitesse de la réaction i	
E_a	L'énergie d'activation de la réaction	J.mol^{-1}
n_O	Le nombre total de sites d'adhésion	
τ	La constante de temps caractéristique	
T	Température	K ou ,° C
t	Temps	h ou s
RH	taux d'humidité	%
W	Energie de collage	J.mol^{-1}
R	Rugosité	nm RMS
W_c	Travail de cohésion thermodynamique	J.mol^{-1}
W_a	Travail d'adhésion thermodynamique	J.mol^{-1}

Suite sur la page suivante

Suite de la page précédente

Notation	Définition	Unité
W^0	Energie de collage pour des éprouvettes de rugosité 0,4 nm RMS sans traitement thermique	J.mol^{-1}
f(R), g(T), h(R), z(R)	Fonctions décrivant l'évolution de l'énergie de collage avec la température et la durée de recuit	
h_R	Rugosité combinée	nm
$\bar{L}$	Longeur d'onde de la rugosité	nm
α	Etat du collage	
$\bar{R}$	Rayon moyen du sommet des aspéritées	nm
x_0	Longueur des zones en contact	nm
ξ	Taux de libération d'énergie	J.mol^{-1}
F	Force	N
c	Longueur de contact normalisé	
θ	Angle de contact	
γ_s	L'énergie de surface du solide	J.mol^{-1}
γ_l	La tension superficielle du liquide	J.mol^{-1}
γ_{sl}	L'énergie interfaciale liquide/solide	J.mol^{-1}
γ^p	La composante polaire	J.mol^{-1}
γ^d	La composante dispersive	J.mol^{-1}
γ_{12}	L'énergie interfacialle	J.mol^{-1}
G_{1C}	Taux critique de restitution d'énergie	J.mol^{-1}
t	Epaisseur des plaques en verre de silice	μm
y	Epaisseur de la lame de rasoir	μm
L	Longueur de la fissure	mm
r_0	Rayon de la zone de contact	mm
p_0	Pression maximale au centre de la zone de contact	
H	Le module de cohésion	
δ	Déplacement	mm
δ_n	Déplacement normal	mm
δ_c	Déplacement critique	mm
σ	Contrainte	Mpa
σ_n	Contrainte normale	Mpa
β	Intensité d'adhérence	
Γ_c	Surface de contact	
ω	Domaine	
Γ_u	Surface où les déplacements sont imposés	
C_N	Rigidité	Mpa.mm^{-1}
$[u_N]$	Déplacement relatif normal	nm

Suite sur la page suivante

Suite de la page précédente

Notation	**Définition**	**Unité**
$[u_N^0]$=δ_0	Caractérise le déplacement limite de décollement	nm
$[u_N^f]$=δ_f	Le déplacement caractéristique à rupture	nm
σ_0	Contrainte maximale observable avant le décollement	MPa
k	Rigidité d'une liaison	Mpa.mm^{-1}
Ψ	Potentiel d'energie libre	
Φ	Potentiel de dissipation	
σ_N^r	Force thermodynamique associée à $[u_N]$	
$-G_\beta$	Force thermodynamique associée à β	
E	Module d'Young	Mpa
E'	Module d'Young relatif	Mpa
ν	Coefficient de Poisson	
λ	Premier coefficient de Lamé	Mpa
μ	Le module de cisaillement, aussi appelé second coefficient de Lamé	Mpa
h_{eq}	Epaisseur équivalente	nm
E_{eq}	Module d'Young équivalent	Mpa
λ_{eq}	Premier coefficient de Lamé équivalent	Mpa
μ_{eq}	Le module de cisaillement équivalent	Mpa
o(t) ; k(t)	Fonction définissant l'évolution de E_{eq} et h_{eq} avec la durée de recuit	

Introduction générale

Le collage par adhérence moléculaire est un collage basé sur la mise en contact de deux surfaces sans l'utilisation de colle ou de matériau additionnel (colle, adhésif). En effet, les deux surfaces - parfaitement polies et propres - vont établir entre elles des liaisons intermoléculaires (de type Van der Waals, liaison hydrogène ou covalente...) responsables de l'adhésion.

Même si les premières applications industrielles du collage par adhérence moléculaire sont apparues dans les années 1980 dans les domaines de la microélectronique et des microtechnologies, ce procédé de collage est connu et utilisé depuis plusieurs siècles.

Déjà, aux alentours de 1230, l'importance de la propreté des surfaces lors de la mise en contact de pièces en or et en argent a été mise en évidence [13]. La première discussion, à propos de l'adhésion des solides, semble être associée à une expérience hypothétique proposée par Galilée : il suppose que deux surfaces totalement lisses, planes et polies de marbre, métal ou encore de verre, lorsqu'elles sont placées l'une sur l'autre, s'adhèrent l'une à l'autre. Il affirme que, lorsque la plaque supérieure est soulevée, c'est le vide créé entre les deux surfaces lors de la séparation des corps qui provoque le phénomène d'adhésion des surfaces. Dans le cas de surfaces rugueuses, il affirme également, que cette adhérence ne pourrait pas s'établir [14], [13] . Plus tard, Desagulier en 1734 met en avant le rôle du polissage dans l'adhésion. En effet, après plusieurs expériences d'adhésion entre matériaux malléables, il se rend compte qu'une meilleure technologie de polissage permettrait de mieux adhérer les matériaux [15].

La première étude concernant l'adhérence moléculaire entre deux plaques de verre date de 1936 et a été réalisée par R.J. Strutt. Ce procédé a ensuite été très peu utilisé jusqu'au milieu des années 1980. Il réapparait dans le domaine de la micro-éléctronique avec la fabrication des SOI (Silicon-on-Insulator). Ce procédé de collage est donc utilisé dans l'élaboration de structures SOI pour la réalisation de circuits imprimés mais aussi pour la fabrication de capteurs, de MEMS (Microelectromechanical systems) ou encore la réalisation de composants hybrides.

Dans le domaine de l'optique terrestre, le premier brevet concernant l'adhérence moléculaire date de 1920 et a été déposé par W.E. Williams sur deux interféromètres : un Fabry Perot et un Michelson comprenant des assemblages de lames réalisés par adhérence moléculaire. Plus récemment, cette technologie apparait dans un brevet de la société Philips en 1962 sur un laser gaz He-Ne dont les miroirs positionnés à chaque extrémité de la

cavité sont fixés à cette dernière par le procédé d'adhérence moléculaire.

Actuellement, cette technique est employée pour la fabrication de systèmes optiques complexes intégrés dans des structures complètes pour différents champs d'applications (astronomie, militaire, etc.) ou pour créer des assemblages complets (interféromètres, découpeurs d'image, etc.).

L'entreprise Winlight, a par exemple réalisé par adhérence moléculaire le support secondaire du télescope LIDAR ou encore des interféromètres avec lames adhérées pouvant fonctionner jusqu'à des températures de 100 K. Winlight a également développé un des plus grand slicer dans le cadre du Projet MUSE (Multi Unit Spectroscopic Explorer). L'instrument MUSE est basé sur le concept de sprectrographe intégral de champs et utilise 24 spectrographes 3D. Pour gagner en efficacité, le découpage de champs est réalisé par un découpeur d'image ou slicer en anglais. Les performances de MUSE permettent ainsi de détecter des galaxies 100 millions de fois moins lumineuses que les étoiles les plus faibles observables à l'oeil nu.

La figure 1 présente le découpeur d'image réalisé et adhéré par Winlight pour MUSE, il comprend plus de 96 empilements contenant chacun 12 lames adhérées soit 1152 lames adhérées ayant chacune une rugosité de 0,4 nm RMS.

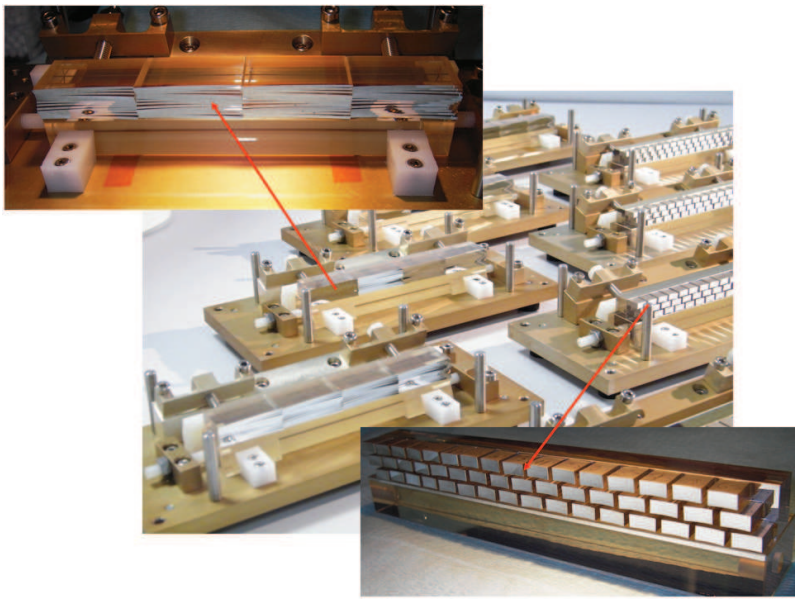


Figure 1 – Slicer adhéré pour le projet MUSE réalisé par Winlight (1152 lames adhérées)

Ce procédé commence seulement à être utilisé dans le domaine de l'optique spatiale, pour lesquelles les contraintes d'utilisation sont très différentes de celles rencontrées sur Terre dues notamment aux vibrations ou encore à la fatigue thermique. Cette technologie est par exemple employée dans la réalisation de senseurs stellaires embarqués dans des ballons

stratosphériques dans le cadre du projet Pronaos (PROgramme National d'Astronomie Submillimétrique). Elle est également à l'étude, actuellement, pour la réalisation de miroirs à échelette entrant dans la fabrication de découpeurs d'image et d'interféromètres statiques (projet SIFTI).

Les interféromètres statiques sont des interféromètres basés sur la spectrométrie à transformée de Fourier mais l'échantillonnage est effectué spatialement plutôt que temporellement comme c'est le cas pour des interféromètres classiques à transformée de Fourier. La compacité, la masse réduite de l'instrument ainsi que sa robustesse due à l'absence de mécanisme de déplacement des miroirs sont les principaux avantages de ces interféromètres. Ce type d'instrument pourrait alors être embarqué sur des microsatellites, visant par exemple à sonder l'atmosphère et notamment à mesurer le taux de CO_2 (projet CARBOSAT). Dans le cadre du projet CARBOSAT, Winlight a réalisé un interféromètre statique entièrement adhéré et présenté en figure 2. Au vue de la complexité de ces interféromètres, il est évident que l'utilisation de l'adhérence moléculaire présente des avantages majeurs.

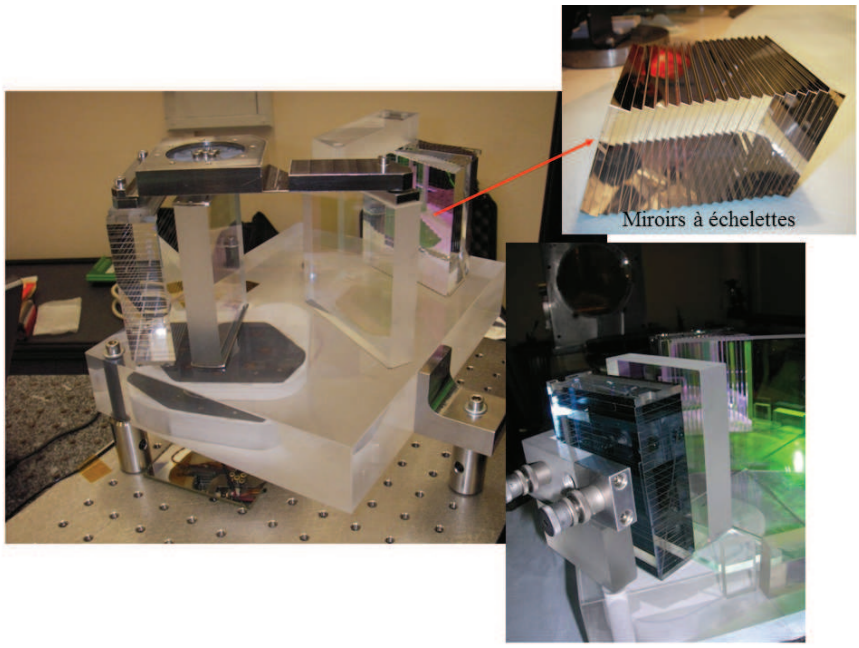


Figure 2 – Interféromètre statique CARBOSAT

Ensuite, dans le cadre du projet SNAP (SuperNova Acceleration Probe), une collaboration entre Winlight et le Laboratoire d'Astrophysique de Marseille (LAM) a permis de réaliser un prototype passant avec succès le niveau TRL6 c'est-à-dire un environnement spatial correspondant à 8 cycles thermiques entre 100-300 Kelvin et des vibrations aléatoires entre 20Hz et 2000Hz (soit 14g RMS).

La figure 3 présente le prototype SNAP, c'est un assemblage de 60 lames adhérées et montées sur un banc d'essais vibratoire.

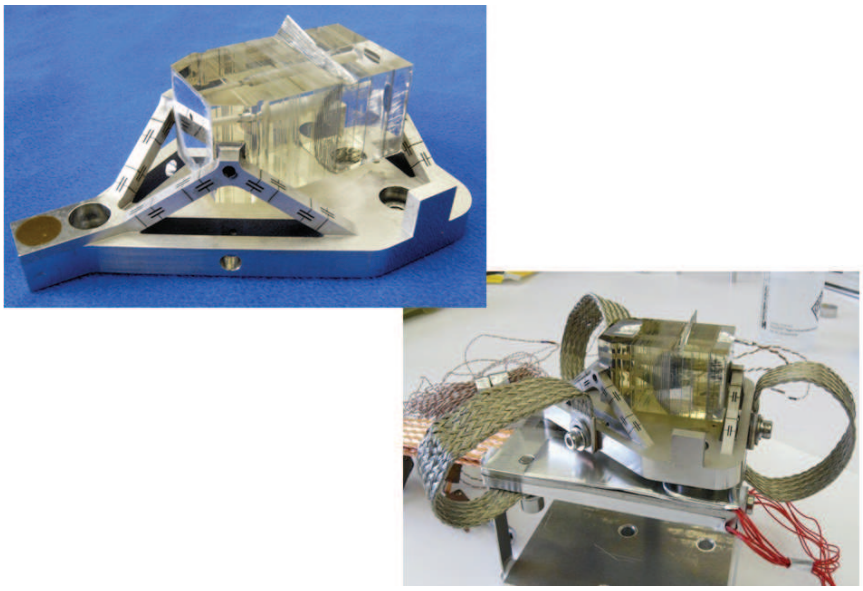


Figure 3 – Prototype SNAP réalisé par Winlight (60 lames adhérées)

La figure 4 est un autre exemple de découpeur d'image réalisé par adhérence moléculaire dans le cadre du projet SWIFT. Il est à noter que dans la suite, les éprouvettes de double cisaillement cylindriques auront les mêmes dimensions que les pièces cylindriques du découpeur d'image en figure 4.

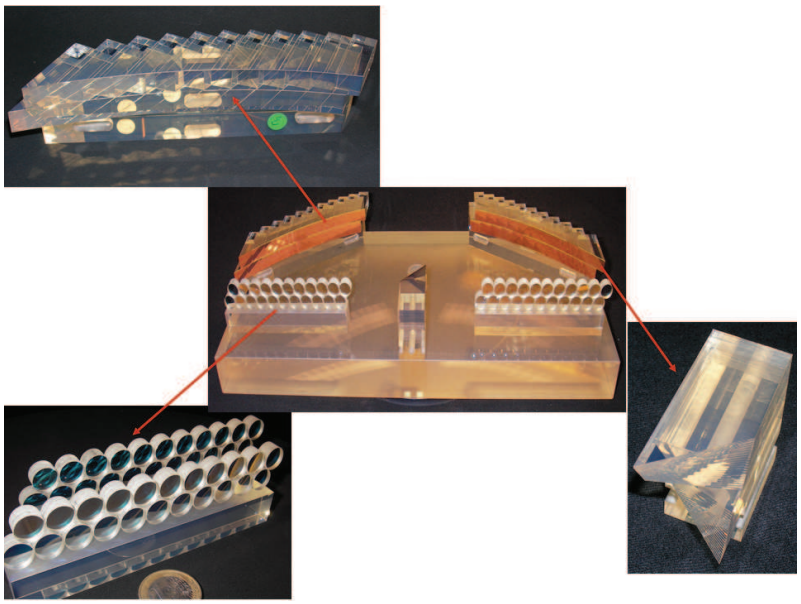


Figure 4 – Découpeur d'image réalisé dans le cadre du projet SWIFT

Cette technologie est donc particulièrement prisée en optique. En effet, les principaux interêts résident dans la très grande précision du procédé et la stabilité des assemblages obtenus car ils sont dépourvus de pièces mécaniques d'interfaces ou de colle. Ce procédé permet également la réalisation de géométries très complexes comme illustré précédemment. De plus, l'absence de colle réduit le risque de contamination des surfaces optiques lié au dégazage.

Cependant, cette technique présente encore de nombreuses zones d'ombres, ainsi une part importante du procédé et de sa qualité repose sur des savoir-faire empiriques rendant la fabrication peu reproductible. Même si ce n'est pas bloquant pour la fabrication de systèmes optiques intégrés pour des applications terrestres, ceci constitue un obstacle à son utilisation sur des projets spatiaux nécessitant une grande fiabilité des assemblages dans le temps et une grande tenue mécanique. Ainsi, même si un prototype a déja passé avec succès les environnements spatiaux (prototype SNAP), il est important de déterminer les sollicitations maximales que peuvent supporter les pièces et d'améliorer les performances du collage afin de répondre aux normes de l'Agence Spatiale Européenne (ESA) dans le but d'assurer la spatialisation de cette technologie. Pour atteindre ces objectifs, il est donc important :

- d'avoir une description théorique fine des phénomènes mis en jeux lors de l'adhésion,
- de maîtriser les procédés de mise en oeuvre et leur implication dans les phénomènes d'adhésion,
- de caractériser finement les propriétés mécaniques des assemblages sous sollicitations complexes,
- de développer une stratégie pour améliorer de façon importante la tenue mécanique des assemblages en cherchant par exemple des moyens pour renforcer l'adhésion,
- de mettre en place des modèles multi-physiques (mécanique, chimique, physique) permettant de rendre compte des phénomènes de l'adhésion de l'échelle de la liaison au comportement de la structure simulé dans un code éléments finis.

Une collaboration a débuté en 2010 entre le CNES, Winlight, le Laboratoire d'Astrophysique de Marseille et le Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique afin de mieux comprendre la procédure d'adhérence moléculaire classique utilisée par Winlight et d'étudier l'influence des paramètres du procédé sur la tenue mécanique des structures adhérées et sur sa reproductibilité. Cette collaboration se situe dans un continuum pluridisciplinaire (optique, mécanique, chimie...) compris entre l'innovation industrielle, la recherche fondamentale et technologique avec des aspects théoriques, expérimentaux et numériques.

C'est dans ce cadre que s'inscrit la thèse qui se déroule autour de quatre axes principaux :

- la compréhension du procédé de collage par adhérence moléculaire,
- la caractérisation du collage par adhérence moléculaire et l'amélioration de la tenue mécanique des assemblages,
- la modélisation du phénomène d'adhésion moléculaire,
- la simulation par éléments finis du collage afin de prédire le comportement d'assemblages.

Dans le cadre du projet MATIOMA une procédure d'amélioration de la tenue mécanique des interfaces adhérées par traitement thermique a été choisie. Il a également été choisi de travailler à des températures ne dégradant pas les propriétés optiques des matériaux étudiés ni les coating appliqués sur les assemblages. Les matériaux étudiés sont le verre de silice et le Zérodur, deux matériaux usuellement utitlisé en optique terrestre et spatiale. Enfin, dans le but de caractériser la tenue mécanique de ces assemblages, un premier essai de double cisaillement a été mis en place.

Les objectifs de ce travail consistent donc à étudier la procédure existante du collage par adhérence moléculaire de Winlight dont certaines étapes du procédé sont confidentielles (notamment les étapes de préparation physique et chimique des surfaces) afin d'étudier l'influence de chaque étape du procédé sur l'adhésion, de caractériser le collage dans le but d'améliorer la tenue mécanique des assemblages adhérées par Winlight et enfin, de modéliser le collage afin de pouvoir prédire la tenue mécanique de structures adhérées.

Ainsi, dans un premier temps, les différents types de collages par adhérence moléculaire sont définis ainsi que les liaisons mises en jeux. Dans le but d'améliorer la compréhension du procédé de collage de Winlight, cette étude bibliographique s'attache à étudier plus en détail les différentes étapes du procédé de collage hydrophile à température ambiante. Les effets d'un recuit sur les interfaces adhérées est également étudié. En effet, dans le cadre du projet MATIOMA il a été choisi d'appliquer un traitement thermique afin d'améliorer la tenue des interfaces adhérées et de limiter son investigation dans un premier temps à des traitements thermiques (moins couteux et industriellement plus simples à mettre en oeuvre). Les descriptions d'un point de vue chimique, énergétique et cinétique des différentes réactions qui se déroulent au niveau de l'interface adhérée lors d'un traitement thermique sont également discutées. Durant cette étude, l'importance de certains paramètres vis-à-vis de l'adhésion et de l'intensité d'adhésion sera mise en lumière.

Ensuite, une analyse exploratoire des effets du procédé sur la tenue mécanique d'interfaces adhérées en verre de silice et Zérodur, matériaux classiquement utilisés en optique est réalisée. Ainsi la seconde partie du manuscrit se focalise sur la caractérisation chimique et mécanique des interfaces. Les résultats des analyses chimiques (mouillabilité et XPS) réalisées, la présentation des essais mécaniques mis en place et l'influence des paramètres du procédé sur les résultats seront présentés. Les essais réalisés sont les suivants :

- des essais de double cisaillement sont réalisés afin d'étudier l'influence des paramètres du procédé de fabrication sur la tenue mécanique dans le but de déterminer les paramètres optimaux améliorant la résistance mécanique des interfaces. Le choix de cet essai a été fait dans le cadre du projet MATIOMA.

- des essais de clivage sont réalisés pour valider la démarche d'amélioration du procédé de fabrication et trouver une stratégie par traitement thermique,

- enfin, des essais de clivage au coin sont réalisés afin de mesurer l'énergie de collage et d'obtenir une loi phénoménologique reliant cette énergie aux paramètres du procédé de fabrication.

Finalement, en se basant sur les résultats des essais expérimentaux, des paramètres visant à augmenter l'intensité de collage sont déterminés.

La troisième partie se consacre à la mise en place d'un modèle adhésif macroscopique et d'une loi phénomènologique visant à décrire l'intensité d'adhésion et permettant de prédire l'énergie de collage d'une interface en fonction des paramètres appliqués. Cette loi phénomènologique se base sur l'étude cinétique réalisée dans la première partie et sur les résultats expérimentaux de la seconde partie. Ces deux modèles adhésif et phénomènologique, une fois couplés modélisent le comportement normal d'une interface collée par adhérence moléculaire.

Enfin, la quatrième et dernière partie se consacre à l'implémentation des modèles précédents dans le code éléments finis Abaqus et à la simulation de la propagation de la fissure lors des essais de clivage au coin. Les résultats numériques et expérimentaux seront comparés en terme de longueur de fissure et de profil de propagation de l'onde de décollement. Pour finir, un parallèle entre les résultats numériques obtenus et les mécanismes chimiques présentés dans la première partie sera fait.

Première partie

Le collage par adhérence moléculaire : étude bibliographique

Introduction

Le collage par adhérence moléculaire est un collage basé sur la mise en contact de deux surfaces sans l'utilisation de colle ou de matériaux additionnels. Ce type de collage est dû à des liaisons intermoléculaires s'établissant entre les deux surfaces.

Ce premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du collage par adhérence moléculaire. Dans un premier temps, les deux types de collage par adhérence moléculaire existant - les collages hydrophiles et les collages hydrophobes - seront définis ainsi que les liaisons responsables de leurs mécanismes d'adhésion.

Par la suite, cette étude se focalisera plus particulièrement sur les collages hydrophiles. En effet, les collages étudiés et réalisés par l'entreprise Winlight sont des collages hydrophiles de verres de silice et de Zérodur. Ainsi, cette étude bibliographique s'attachera à étudier plus en détails les différentes étapes du procédé de collage hydrophile à température ambiante, les effets d'un recuit sur les interfaces adhérées suivi d'une description d'un point de vue chimique, énergétique et cinétique des différentes réactions qui se déroulent au niveau de l'interface adhérée.

Ce travail bibliographique mettra également en lumière les paramètres ayant un rôle important sur l'adhésion et sur l'intensité d'adhésion. Ainsi l'effet de la rugosité sur les forces d'adhésion sera étudié à l'aide d'un modèle macroscopique, un paramètre décrivant la possibilité ou l'impossibilité d'adhérer les surfaces sera introduit.

Chapitre 1

Généralités sur le collage par adhérence moléculaire

Usuellement, deux types de collage par adhérence moléculaire sont distingués, les collages de substrats hydrophiles et les collages de substrats hydrophobes. Ces collages dépendent de l'état des surfaces avant la mise en contact [16]. Le caractère hydrophile ou hydrophobe des substrats définit l'affinité des surfaces avec l'eau.

Les surfaces hydrophiles vont se recouvrir d'eau ; pour permettre ce recouvrement les surfaces doivent être saturées par des groupements hydroxyles (groupements -OH). Des liaisons hydrogène auront donc tendance à se former entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles présents en surface.

Dans le cas des surfaces hydrophobes, surfaces saturées par des atomes d'hydrogène ou de fluor par exemple, la tension de surface va tendre à éliminer l'eau. Il y a dans ce cas répulsion entre l'eau et la surface.

La nature des surfaces hydrophiles ou hydrophobes étant différentes, il semble évident que les liaisons responsables du collage seront différentes elles aussi. Ce chapitre s'attache à décrire les différents types de collages et les liaisons mises en jeux.

1.1 Différents types de collages et liaisons mises en jeux

1.1.1 Collages hydrophobes et liaisons de Van der Waals

Les collages hydrophobes ayant subi un pré-traitement à l'acide fluoridrique (ou HF) permettant d'éliminer toute trace de liaisons silanol (Si-OH) présentent une forte densité de liaisons Si-H en surface, comme le montre la figure 1.1. Lors de la mise en contact de deux surfaces hydrophobes, l'adhésion est causée par des liaisons de Van der Waals s'établissant entre les deux surfaces.

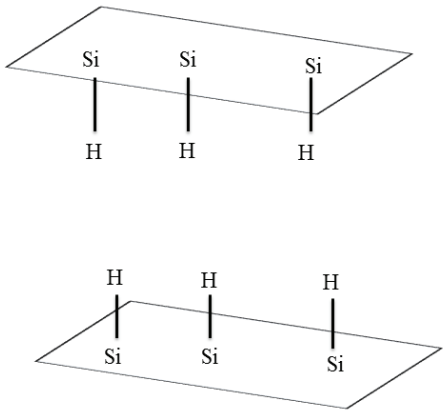


Figure 1.1 – Etat des surfaces dans le cas d'un collage hydrophobe

Les liaisons de Van Der Waals sont des liaisons de nature physique, il s'agit d'une interaction faible d'origine électrique entre atomes, entre molécules ou entre une molécule et un cristal.

Dans le cas d'interactions à l'échelle atomique, pour les liaisons de Van der Waals plusieurs origines physiques sont distinguées.

Tout d'abord, les forces de Keesom qui résultent d'une interaction intermoléculaire entre dipôles permanents[1], et sont donc directionnelles. L'énergie des forces de Keesom est estimée entre 0,5 et 3 kJ/mol. Ces forces s'atténuent très vite avec la distance et sont directement liées à l'arrangement moléculaire, et par conséquent à la température. Il est à noter que lorsque la température augmente, les forces de Keesom diminuent. L'équation suivante définit l'énergie associée aux forces de Keesom :

$$E_{Keesom} = -\frac{1}{r^6} \cdot \frac{\mu_1^2 . \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 K_B T} \tag{1.1}$$

Où r est la distance moyenne entre les molécules ou atomes considérés, μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires des molécules ou atomes considérés, ϵ_0 est la constante diélectrique du vide, ϵ est la constante diélectrique du matériau environnant, K_B la constante de Boltzmann[2] et T la température absolue en Kelvin.

[1] Un dipôle permanent résulte d'une dissymétrie dans la distribution des charges au sein d'une molécule. Dans le cas d'une molécule linéaire, le dipôle permanent résulte de la différence d'électronégativité entre les deux atomes ce qui entraine l'apparition d'un pôle négatif sur l'atome le plus électronégatif et un pôle positif, égal en valeur absolue, sur l'atome le moins électronégatif.

[2] La constante de Boltzman est une constante physique égale à R/N où R est la contante des gaz parfait (R=8,31 J.mol^{-}1K^{-1}) et N le nombre d'Avogadro (N=6,022.10^{23} mol^{-1}). Cette constante peut s'interpréter comme le facteur de proportionnalité reliant la température d'un système à son énergie thermique

Ensuite, les forces de Debye qui résultent de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit[3]. Elles expriment l'effet d'induction. L'énergie des forces de Debye est estimée entre 0,02 et 0,5 kJ.mol^{-1} et s'écrit :

$$E_{Debye} = -\frac{1}{r^6}.\frac{\mu_1^2.\alpha_2 + \mu_2^2.\alpha_1}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \tag{1.2}$$

Où α_1 et α_2 sont les polarisabilités électroniques des molécules ou atomes considérés.

Enfin, les forces de London sont des forces intermoléculaires créées par des dipôles induits. Leur énergie est estimée entre 0,5 et 30 kJ.mol^{-1}. Ces forces croissent avec la taille des molécules mises en jeu. En effet, l'augmentation de la taille des molécules entraine une augmentation de la dispersion du nuage électronique et donc du moment dipolaire induit. L'énergie associée aux forces de London s'écrit :

$$E_{London} = -\frac{1}{r^6}.\frac{4}{3}\frac{h\nu_{elec}\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \tag{1.3}$$

Où h est la constante de Planck et ν_{elec} la fréquence électronique d'absorption en Hertz.

Ainsi, l'énergie d'une liaison de Van der Waals est la somme des énergies de Keesom, Debye et London :

$$E_{\text{Van der Waals}} = -\frac{1}{r^6}[\underbrace{\frac{\mu_1^2.\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2K_BT}}_{E_{Keesom}} + \underbrace{\frac{\mu_1^2.\alpha_2 + \mu_2^2.\alpha_1}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2}}_{E_{Debye}} + \underbrace{\frac{4}{3}\frac{h\nu_{elec}\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2}}_{E_{London}}] \tag{1.4}$$

L'énergie d'une liaison de Van der Waals est de l'ordre de 1 à 10 kJ.mol^{-1} et les liaisons apparaissent lorsque deux dipôles sont distants d'environ 300 à 500 pm.

1.1.2 Collage hydrophile et liaisons hydrogène

A la différence des surfaces hydrophobes, les surfaces hydrophiles ont une forte affinité pour l'eau grâce aux liaisons hydrogène qui vont s'établir entre les groupements hydroxyles qui saturent les surfaces et les molécules d'eau présentes en surface (figure 1.2).

La liaison hydrogène est une liaison physique non covalente (à 90% électrostatique) de type dipôle-dipôle. Elle est de faible intensité, environ vingt fois plus faible que la liaison covalente et lie les molécules en impliquant un atome d'hydrogène. Bien que de la même famille que les forces de Van Der Waals, elles s'en distinguent par une intensité environ dix fois supérieure. Il en résulte que les collages hydrophiles seront plus forts que les collages hydrophobes.

[3]Dipôle qui se forme dans une molécule lorsqu'une autre molécule polaire ou un ion est à proximité. Cela induit une déformation temporaire du nuage électronique par interaction électrostatique entre les électrons de la molécule cible et la charge (réelle ou partielle) de l'autre atome ou molécule

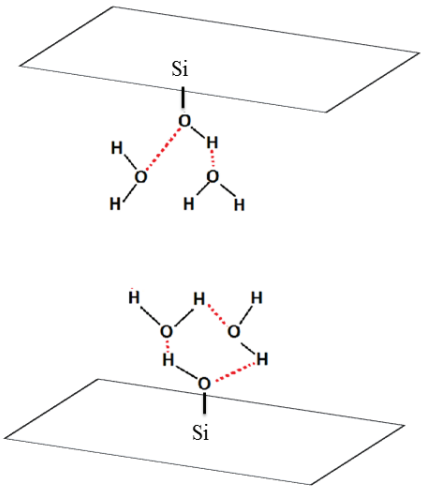


Figure 1.2 – Etat des surfaces pour un collage hydrophile

Pour que la liaison hydrogène s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur de liaison hydrogène :

- Le donneur est composé d'un H acide, i.e. un hétéroatome porteur d'un hydrogène.
- L'accepteur est un hétéroatome porteur de doublets libres.

Lorsque la liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance comprise entre 1,2 $\AA$ et 4 $\AA$ [17]. L'énergie d'une telle liaison est comprise entre 5 et 40 kJ.mol^{-1}.

Les liaisons hydrogène sont des liens intermoléculaires où les atomes qui les composent, respectent une certaine directionnalité. Par exemple, dans un réseau de ponts hydrogène, l'architecture des liaisons hydrogène est très optimisée.

Si le nombre de liaisons hydrogène augmente, le module d'Young augmente également. Il est à noter que dans le cas d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau, le module d'Young est compris entre 2 et 12 GPa [18]. Pour un matériau hydrophile le nombre de liaisons hydrogène est très important et peut fluctuer au cours du vieillissement.

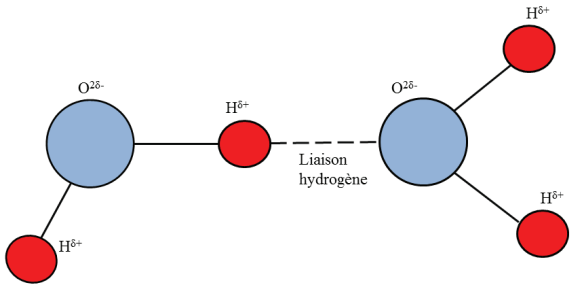


Figure 1.3 – Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau

Il est reconnu dans la littérature [16] que le collage hydrophile est plus facile à réaliser et de meilleure qualité que le collage hydrophobe à température ambiante. Le collage hydrophile permet aussi le collage d'une plus grande variété de surfaces [16].

La suite de ce travail s'intéressera essentiellement aux collages hydrophiles, types de collages réalisés par l'entreprise Winlight.

La figure 1.4 présente les courbes d'évolution de l'énergie de collage pour les deux types de collages, hydrophiles ou hydrophobes. La différence entre les deux types de collage s'explique par la différence de nature des liaisons responsables de l'adhésion. En effet, à température ambiante, les collages hydrophiles permettent localement la formation de liaisons hydrogène par condensation des liaisons silanol des deux surfaces. Ainsi, jusqu'à 400 °C, l'énergie de collage est supérieure pour les collages hydrophiles.

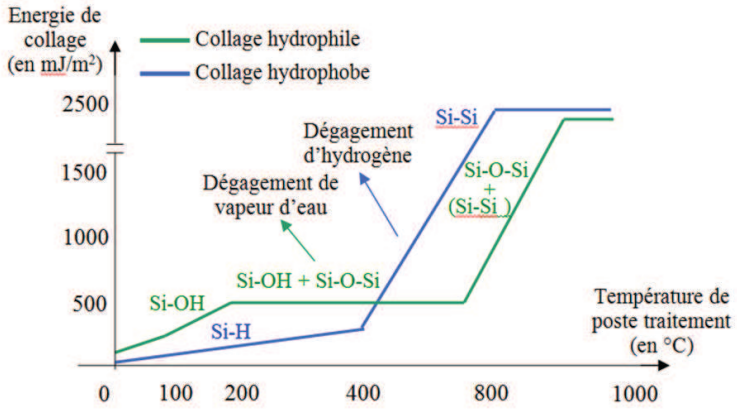


Figure 1.4 – L'énergie de collage et les différentes liaisons chimiques mises en jeux en fonction de la température de post-traitement thermique et du type de collage pratiqué (hydrophobe ou hydrophile) [1].

1.1.3 Liaisons covalentes

Les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène sont des liaisons de faibles énergies. Il est donc nécessaire, afin d'améliorer la tenue des assemblages adhérés et donc l'énergie de collage, de changer - par une réaction chimique - la nature des liaisons responsables de l'adhésion afin d'avoir des liaisons de fortes énergies : les liaisons covalentes par exemple.

L'amorçage d'une réaction chimique consiste à franchir la barrière énergétique de la réaction, appelée énergie d'activation (voir annexe 1). La réaction aura lieu rapidement s'il y a un apport d'énergie externe suffisant, au cours d'un traitement thermique par exemple (figure 1.4), ou lentement sans apport énergétique. Dans les deux cas, la barrière énergétique sera franchie et la réaction aura lieu, seule la vitesse de réaction sera différente, la notion de cinétique - introduite par la suite - est donc à prendre en compte.

En chimie, la liaison covalente est une liaison dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron d'une de ses couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes. Elles sont en général les plus fortes et les plus stables. Dans une liaison covalente, les électrons mis en commun n'appartiennent plus ni à l'une ni à l'autre des orbitales atomiques des atomes, ils appartiennent aux deux (figure 1.5).

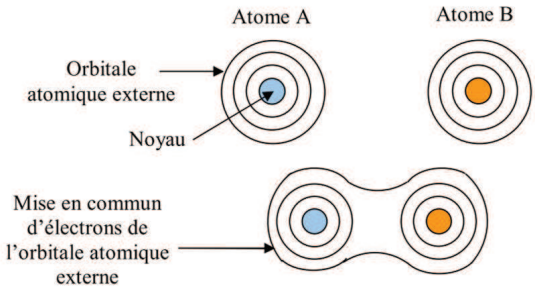


Figure 1.5 – Liaison covalente entre deux atomes

L'énergie d'une liaison covalente est estimée entre 100 et 500 kJ.mol^{-1} soit environ 15 fois plus que les liaisons hydrogène.

Ces liaisons sont très recherchées car elles permettent un collage fort des pièces et donc une bonne résistance de l'assemblage. Il est possible de créer rapidement un grand nombre de liaisons covalentes lorsque la température de post traitement dépasse environ 700 °C [3] (figure 1.4).

Le tableau 13.2 compare les différentes liaisons en terme d'énergie.

Liaison	Energie (kJ.mol^{-1})
Liaison Van der Waals	1 à 10
Liaison hydrogène	5 à 40
Liaison covalente	100 à 500

Table 1.1 – Bilan : comparaison des différents types de liaisons en terme d'énergie

Chapitre 2

Le collage hydrophile

La suite de ce travail se focalise essentiellement sur le collage hydrophile. En effet, les collages qui seront caractérisés et modélisés par la suite sont des collages hydrophiles de verre de silice et de Zérodur réalisés par l'entreprise Winlight. L'adhésion de deux surfaces hydrophiles via des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyles des deux surfaces nécessite que le rapprochement des surfaces soit suffisamment faible pour que ces liaisons puissent s'établir.

2.1 Préparation physique et chimique des surfaces

Tout d'abord, pour que deux surfaces puissent adhérer l'une à l'autre, les écarts de forme entre les deux pièces doivent être faibles car ils agissent sur la qualité de l'adhésion.

De tels assemblages nécessitent donc une préparation rigoureuse des surfaces à adhérer pour qu'elles puissent être assez proches l'une de l'autre et pour qu'elles puissent initier un contact à une distance inférieure à quelques nm. Ces surfaces doivent donc subir plusieurs polissages afin de respecter certains critères :

- La flêche ou le bombé, qui caractérise la déformation du matériau à l'échelle de l'échantillon, ne doit pas être trop important. En effet, lors du collage, il faut fournir une certaine énergie élastique pour déformer les deux plaques et réussir à établir un contact sur toute leur surface. Or, si l'énergie nécessaire à la déformation élastique des surfaces est supérieure à l'énergie fournie par les forces de collage, les deux surfaces ne pourront pas se coller, ou rester collées l'une à l'autre. Par exemple, avec des lames de silicium de 100 nm de diamètre et de 520 μm d'épaisseur, une flêche de 25 μm n'empêche pas l'adhérence [19] (figure 2.1).

- La planéité, qui caractérise les ondulations de la surface, ne doit pas non plus être trop importante [19] (figure 2.1).

- La microrugosité doit être faible. Dans la littérature, dans le cas de collage de wafer de silicium, au delà de 0,6 nm RMS l'adhérence de surfaces hydrophiles ne peut pas avoir lieu. En effet, une rugosité trop forte, entraine des défauts de collage voire même l'impossibilité d'adhérer les surfaces [20], [21], [8], [13]. Ainsi, la microrugosité est un paramètre critique lors de la mise en contact des surfaces à température ambiante (figure 2.1).

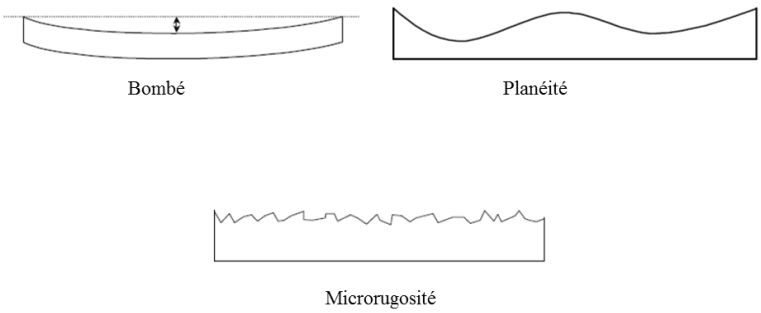


Figure 2.1 – Défauts de forme des surfaces

Ainsi, afin de parfaitement contrôler les écarts de forme entre les plaques à adhérer - la planéité, la flêche, la microrugosité - plusieurs polissages des surfaces sont réalisés. Cette préparation physique des surfaces correspond à la première étape du procédé de collage par adhérence moléculaire.

Ensuite, intervient la seconde étape : la préparation chimique des surfaces. Cette préparation chimique a pour objectif premier d'éliminer toutes les particules de contamination qui peuvent être présentes en surface à l'issue de la préparation physique. Une particule de seulement 0,5 μm "coincée" entre les deux surfaces peut provoquer un défaut de collage de l'ordre de 2,5 mm de diamètre [20], [22] (figure 2.2). Ces "pollutions" peuvent être dues aux traces de pâtes de polissage utilisées ou aux diverses particules qui peuvent se déposer en surface avant la mise en contact des surfaces.

Cette préparation chimique consiste donc en plusieurs nettoyages et séchages des surfaces. Les procédures de nettoyage utilisées par l'entreprise Winlight ne pourront pas être développées dans le manuscrit pour cause de confidentialité. Cependant, il existe différentes procédures de nettoyage en fonction de la nature hydrophile ou hydrophobe des surfaces souhaitées [23], [16]. Le traitement le plus courant dans la littérature est le traitement RCA [24], [16].

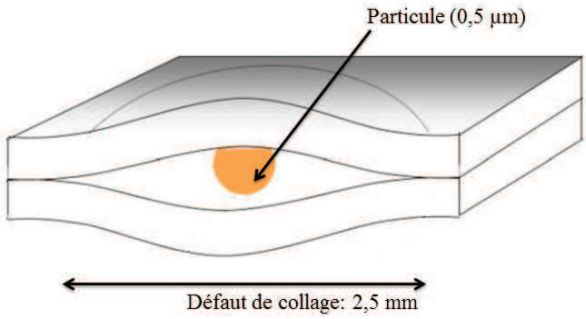


Figure 2.2 – Défauts dus à une particule de contamination

Le procédé de nettoyage dit RCA développé par les laboratoires "Radio Company of America" (procédé mis au point en 1960 par Kern et Puotinen publié en 1970 [25]) est encore aujourd'hui le plus couramment employé. Il se décompose en trois phases qui correspondent aux actions de trois solutions chimiques :

- Oxydation en milieu basique avec une solution NH4 OH/H2O2 qui contribue à enlever des particules par oxydation (H2O2) ou répulsion (NH4 OH), des contaminants organiques par oxydation et des contaminants métalliques par formation de complexes aminés solubles,
- Oxydation en milieu acide avec une solution HCl/H2O2 qui contribue à enlever les contaminants métalliques par formation des complexes chlorés solubles,
- Désoxydation avec HF afin d'éliminer par dissolution l'oxyde superficiel formé lors des précédentes oxydations.

Cette étape de nettoyage des surfaces permet également "d'activer les surfaces". En effet, à cause de l'humidité ambiante, les surfaces hydrophiles se recouvrent de groupements hydroxyles. Dans le cas de surfaces composées de silice - comme le verre de silice et le Zérodur - les groupements hydroxyles se forment sur les atomes de silicium pour former des liaisons pendantes silanol Si-OH suivant la réaction chimique suivante (figure 2.3) :
.

$$\mathrm{Si{-}O} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{Si{-}OH} \tag{2.1}$$

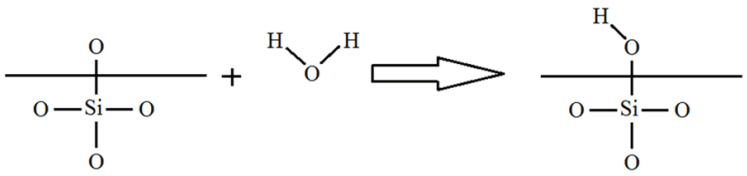


Figure 2.3 – Formation des groupements silanol

Le second objectif de cette préparation chimique des surfaces est donc d'obtenir le plus de liaisons pendantes silanol en surface. En effet, ces groupements silanol sont les initiateurs du collage au sens où ils vont engendrer les liaisons hydrogène responsables de l'adhésion entre les deux surfaces. La figure 2.4 présente ce phénomène : avant adhésion, chaque trait représente une liaison pendante silanol et après adhésion, chaque trait représente une liaison hydrogène entre deux groupements silanol appartenant à chacune des surfaces. Il est alors évident qu'un manque de groupements silanol conduira à un mauvais collage.

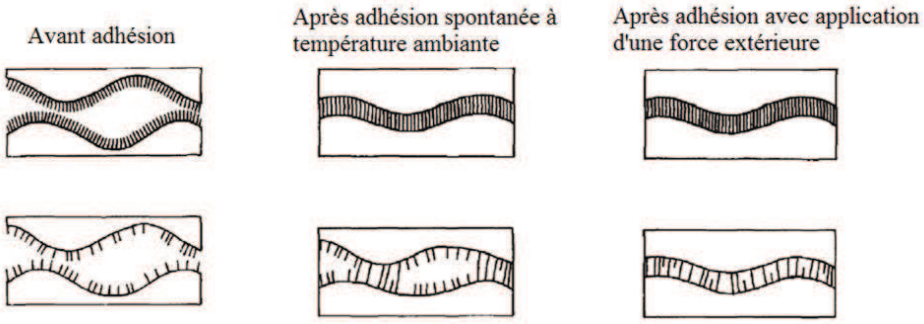


Figure 2.4 – Comportement des surfaces lors d'un collage à température ambiante (d'après [2])

Remarque : D'autres méthodes permettent une activation des surfaces. L'activation plasmas, par exemple, est une méthode qui permet d'obtenir des énergies de surfaces de l'ordre de 3-4 $J.m^{-2}$ après un traitement thermique inférieur à 200 °C *[26]. Ces méthodes ne sont pas étudiées ici car il a été choisis dans le cadre du projet MATIOMA de travailler sur la procédure d'adhérence existante de Winlight et de limiter son investigation dans un premier temps à des traitements thermiques (moins couteux et industriellement plus simples à mettre en oeuvre)*

2.2 Collage à température ambiante

A l'issue du polissage et du nettoyage, les surfaces sont mises en contact à température ambiante. Un phénomène de capillarité apparaît dû à la présence d'air, plus ou moins humide, enfermé entre les deux surfaces. Cette capillarité permet aux plaques de glisser facilement l'une sur l'autre, mais il devient plus difficile de les séparer par traction (mode

I).

Ensuite en attendant que l'air s'échappe ou en effectuant une légère pression locale, les surfaces vont se rapprocher. Au point de pression, d'autres forces vont alors entrer en action, comme les forces de Van Der Waals ou les liaisons hydrogène, respectivement pour les collages hydrophobes et les collages hydrophiles.

Ces forces attirent les deux surfaces jusqu'à une certaine distance qui correspond à la distance d'équilibre des liaisons créées à l'interface et responsable de l'adhésion (les liaisons hydrogène dans le cas du collage hydrophile). Ce rapprochement va permettre à d'autres liaisons d'apparaître à un autre endroit et d'adhérer les surfaces de proche en proche. Une onde de collage va alors se propager depuis le premier point de contact, traverser toute la plaquette, et va finalement mener au collage des deux objets comme illustré en figure 2.5.

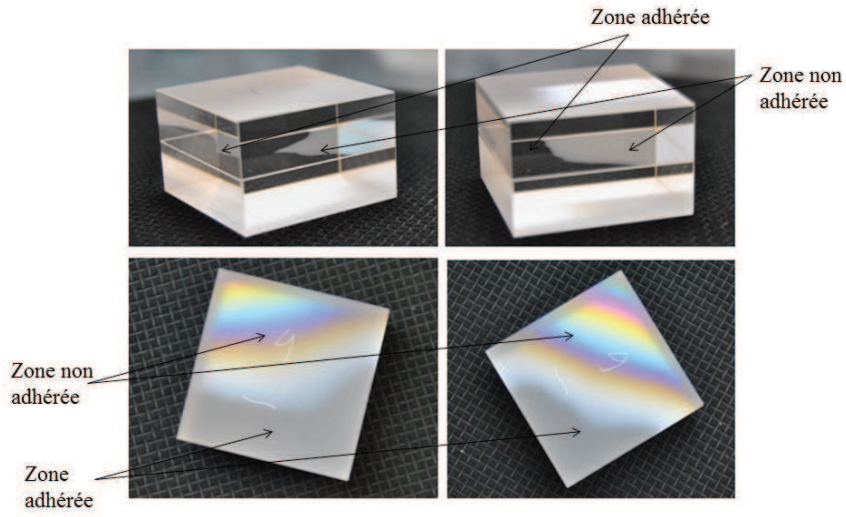


Figure 2.5 – Propagation d'une onde de collage

En se scellant les deux plaques se rapprochent modifiant l'intensité de la lumière transmise lors de la traversée d'un rayon lumineux du système plaque-interface-plaque. Un contraste apparaît alors entre les zones scellées et les zones où les surfaces sont encore très éloignées (figure 2.5). Les franges d'interférences observées au niveau des zones non adhérées sont dues à une "lame" d'air présente entre les surfaces (annexe 4).

La vitesse de propagation de l'onde de collage, l'uniformité de son mouvement et la forme du front d'onde sont caractéristiques de l'état de surface des deux matériaux assemblés et de la qualité du collage [27]. Lorsque l'onde de collage à entièrement traversé l'échantillon, les surfaces sont adhérées et l'adhésion est uniquement due aux liaisons hydrogène. Le collage sera alors plus résistant, il sera notamment très difficile de faire glisser les plaques

l'une sur l'autre.

À température ambiante, il est possible d'obtenir, suivant le type de liaisons créées et selon les surfaces adhérées, des énergies de collage de l'ordre de 10 à 30 mJ/m^2 pour les collages hydrophobes, et allant jusqu'à quelques centaines de mJ/m^2 dans le cas de collages hydrophiles [27].

D'après K. Gutjahr [28], si les objets adhérés ne subissent pas de traitement thermique, les surfaces ne sont pas changées chimiquement, le collage est alors réversible. Ainsi pour atteindre un scellement plus fort ou une irréversibilité liée à la présence d'un grand nombre de liaisons covalentes, il faut modifier la nature des liaisons à l'interface responsables du collage, à l'aide par exemple d'un traitement thermique (figure 1.4). Il serait également intéressant d'étudier l'influence de la vitesse de collage vis-à-vis de l'adhésion et son intensité.

Cette étude du procédé met en lumière l'importance de plusieurs paramètres, deux principaux paramètres seront étudiés ici :

- la rugosité, en effet, une rugosité trop élevée va entraîner la formation de défauts lors du collage allant jusqu'à l'impossibilité d'adhérer les deux surfaces [20], [21], [8], [13]. La rugosité a donc une importance tant au niveau de l'initiation de l'adhésion que de l'intensité du collage. Ce paramètre est contrôlé durant l'étape de préparation physique des surfaces.

- le nombre de sites d'adhésion, soit le nombre de liaisons pendantes silanol en surface. Ce paramètre est contrôlé durant l'étape de préparation chimique des surfaces.

Chapitre 3

Les mécanismes de collage et l'influence de la température de post-traitement sur l'interface

Les différentes étapes du procédé de collage par adhérence moléculaire viennent d'être détaillées. A présent ce chapitre s'attache à décrire d'un point de vue chimique, énergétique et cinétique les réactions qui ont lieu au niveau de l'interface lors de la mise en contact à température ambiante.

L'évolution de l'interface et les liaisons présentes responsables de l'adhésion seront également étudiées lorsqu'un post-traitement thermique est appliqué à un assemblage.

3.1 Le collage d'un point de vue chimique

Dans la littérature, deux modèles décrivant les mécanismes du collage hydrophile sont principalement proposés (le modèle de Stengl & Al. [3] et le modèle de Weldon [5]).

Les deux modèles sont complémentaires et décrivent d'un point de vue chimique l'assemblage de deux surfaces hydrophiles de silicium recouvertes d'une couche d'oxyde SiO_2 elle même recouverte en surface de groupements silanol pendants comme représenté sur la figure 3.1.

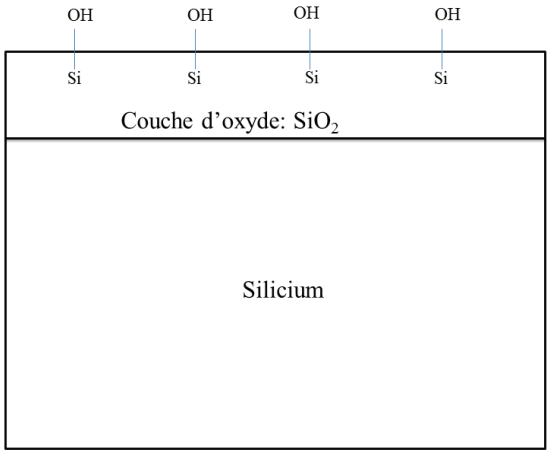


Figure 3.1 – Substrat en silicium recouvert d'une couche d'oxyde et de groupements silanol pendants

3.1.1 Collage à température ambiante

Dans le modèle de Stengl [3], il est montré qu'à l'issue des étapes de polissage et de nettoyage, les surfaces recouvertes de groupements -OH réagissent avec l'air humide et se recouvrent de clusters d'eau. En effet, la formation de clusters d'eau en surface est énergétiquement favorable comparée à la formation de liaisons silanol comme le montrent les réactions (3.1) et (3.2). L'adsorption d'eau sur une liaison silanol s'écrit [29] :

$$-OH_I + \mathrm{H_2O} \longrightarrow -OH_{II} + \mathrm{H_2O_I} \qquad \Delta_r H = 6\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \tag{3.1}$$

Cependant, il a été observé qu'une molécule d'eau s'adsorbe moins facilement sur un groupe Si-OH isolé que sur une autre molécule d'eau déja adsorbée [30] :

$$\mathrm{H_2O_I} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{H_2O_I} + \mathrm{H_2O_{II}} \qquad \Delta_r H = 10\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \tag{3.2}$$

Les indices I et II correspondent aux deux fréquences différentes obtenues dans les spectres infra-rouges des deux types de molécules d'eau [29].

Remarque : L'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ correspond à la quantité d'énergie absorbée lors d'une réaction chimique (voir annexe A).

Il y a donc formation de clusters d'eau en surface avant que tous les groupes Si-OH n'aient réagi avec l'eau (figure 3.2). Ainsi, sur une surface totalement hydratée, la première couche d'eau forme un réseau 3D de liaisons hydrogène [31]. L'humidité de l'air lors de la mise en contact à température ambiante des surfaces joue donc un rôle non négligeable dans l'adhésion.

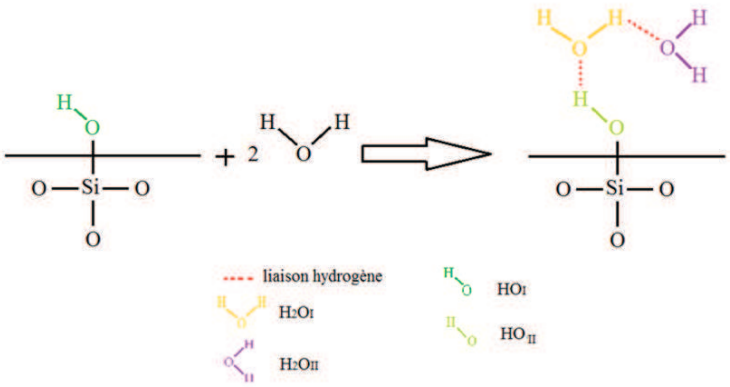


Figure 3.2 – Formation des clusters d'eau en surface

Lors de la mise en contact des surfaces hydrophiles de silicium à température ambiante, des liaisons hydrogène se développent entre les clusters d'eau présents au niveau des deux surfaces, la distance entre les deux surfaces est alors d'environ 0,7 nm (figure 3.3). A température ambiante, les surfaces sont donc en contact via des clusters d'eau.

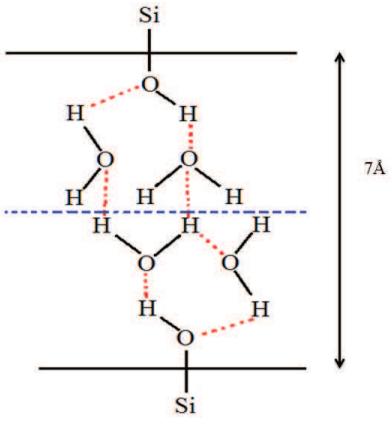


Figure 3.3 – Surface après la préparation chimique des surfaces

Après le collage, trois processus peuvent avoir lieu à température ambiante avec le temps :

- les molécules d'eau à l'interface réagissent pour générer plus de groupements silanol en surface du silicium pour atteindre une valeur de saturation de 4.6 OH/nm^2 [32],
- les molécules d'eau à l'interface se réarrangent automatiquement pour chercher à atteindre un état énergétique plus favorable,
- les molécules d'eau de l'interface peuvent migrer en dehors de l'interface de collage et/ou peuvent diffuser au niveau de l'oxyde.

Ces trois effets conduisent à un rapprochement des surfaces permettant aux liaisons hydrogène d'apparaitre directement entre les deux surfaces sans la présence des clusters. Ce rapprochement peut créer une interaction silanol-silanol. Il faut pour cela que les interfaces puissent se rapprocher à une distance d'environ 0,35 nm puis la polymérisation des groupements silanol en liaisons covalentes siloxane Si-O-Si peut intervenir à température ambiante[1] et la réaction est alors réversible. En effet, les molécules d'eau ayant diffusées ou migrées durant le rapprochement des surfaces, peuvent de nouveau s'interposer afin d'hydrolyser la liaison formée [3] en respectant la réaction suivante :

$$\mathrm{Si{-}OH + Si{-}OH} \underset{\text{hydroplyse}}{\overset{\text{polymérisation}}{\longleftrightarrow}} \mathrm{Si{-}O{-}Si + H_2O} \tag{3.3}$$

La vitesse de la réaction augmente avec un apport d'énergie dû, par exemple, à un traitement thermique. Une étape de recuit est alors nécessaire afin d'augmenter fortement l'énergie de collage en augmentant le nombre de liaisons covalentes à l'interface.

A température ambiante, l'énergie de collage dépend uniquement du nombre de sites de collage, i.e. du nombre de liaisons pendantes Si-OH réagissant avec l'eau pour former des clusters. D'après la littérature, l'énergie de collage vaut alors environ 0,1 $\mathrm{J.m^{-2}}$ [33], [2].

3.1.2 Evolution de l'interface avec la température

Tant que la température reste inférieure à 100 °C, les réactions à l'interface sont les mêmes que celles qui ont lieu pendant la mise en contact à température ambiante c'est-à-dire la formation de liaisons hydrogène entre les clusters d'eau liés à chacune des surfaces.

- Entre 100 °C et 150 °C, les surfaces sont toujours en contact via les clusters d'eau, cependant, l'eau présente à l'interface commence à s'échapper, entraînant une augmentation de l'énergie de collage [3], [2].

- Entre 150 °C et 200 °C, l'énergie de collage se stabilise car elle est limitée par la taille des zones en contact (figure 3.6).

- Lorsque la température est comprise entre 200 °C et 700 °C, un rapprochement des surfaces est observé, il est dû aux réarrangements des liaisons chimiques. Quatre

[1] Il a été expliqué précédemment, que pour qu'une réaction chimique s'ammorce, la barrière énergétique doit être franchie. La réaction aura toujours lieu et la vitesse augmentera s'il y a un apport d'énergie. En ce qui concerne la réaction de polymérisation, la formation de liaisons covalentes peut avoir lieu à température ambiante mais la réaction sera lente. Le rapprochement des surfaces permettant également de franchir la barrière énergétique.

molécules d'eau vont alors former un tétramère cyclique. L'énergie de formation des tétramères est d'environ 41 kJ.mol^{-1} par molécule d'eau alors que l'énergie d'une liaison hydrogène $Si-OH : H_2O$ est d'environ 12 kJ.mol^{-1}. La formation des tétramères est donc énergétiquement favorable. Parallèlement, il y aura apparition d'une double liaison hydrogène Si-OH :Si-OH (figure 3.4) reliant directement les deux surfaces.

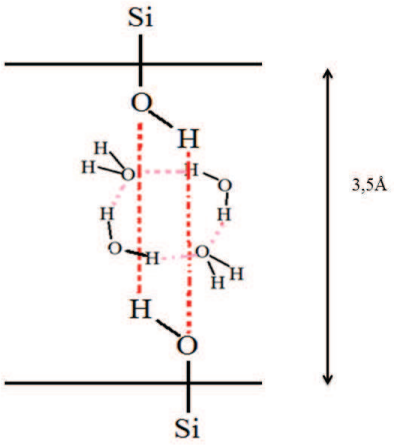


Figure 3.4 – Schéma représentant les liaisons hydrogène d'un collage hydrophile après retrait des molécules d'eau

- Entre 200 °C et 450 °C l'énergie de collage sera toujours constante malgré l'apparition des doubles liaisons hydrogène. En effet, dans cette plage de température, l'énergie de collage est limitée par la taille des zones en contact.

- A partir de 450 °C, il y a augmentation de la taille des zones en contact, ainsi que de l'énergie de collage [2].

- Enfin, au delà de 700 °C il y a création des liaisons siloxane fortes Si-O-Si - liaisons covalentes - (figure 3.7) contribuant à une forte augmentation de l'énergie de collage. L'énergie de collage augmente avec la température jusqu'à atteindre l'énergie de collage du matériau d'environ 2,5 J.m^{-2}. La réaction (3.3) de polymérisation des liaisons siloxanes peut également avoir lieu à des températures plus basses si la durée de recuit est suffisament longue.

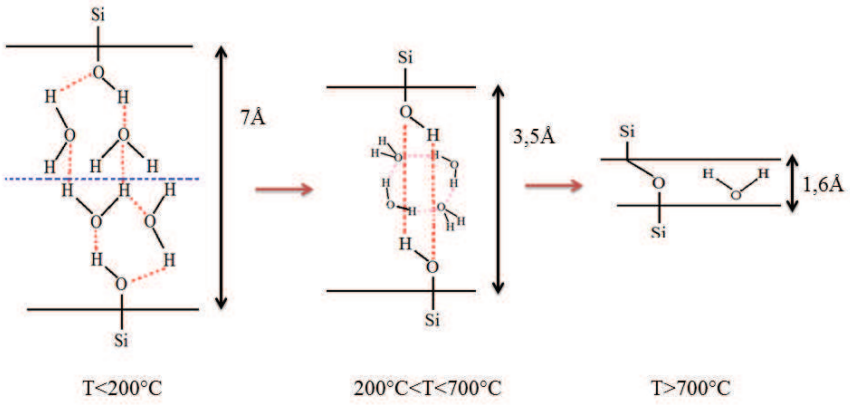


Figure 3.5 – Evolution de l'interface de collage en fonction de la température d'après le modèle de Stengl [3]

Cependant, le modèle précédent de Stengl [3] présente l'adhésion entre deux surfaces seulement d'un point de vue chimique et macroscopique en considérant les deux surfaces comme parfaitement planes. Lorsque ces surfaces sont considérées d'un point de vue microscopique, il faut tenir compte de la rugosité des surfaces, paramètre jouant un rôle important vis-à-vis de l'adhésion. Le contact de deux surfaces rugueuses se fait via les aspérités des deux surfaces [34] [4] et le scellement des surfaces se fait en deux étapes comme illustré en figure 3.6) qui représente l'évolution de l'interface toujours dans le cas de deux wafer de silicium recouvert de leur couche d'oxyde :

- premièrement, la fermeture de l'interface en élargissant ses points de contact (figure 3.6) ; il n'y a pas d'évacuation d'eau dans cette étape, elle reste bloquée dans les zones non adhérées. Cette étape est conduite par la réaction de formation des liaisons siloxane,
- puis, à plus haute température, diffusion de l'eau hors de l'interface et réaction avec la couche d'oxyde, conduisant à la formation de Si-OH dans la couche d'oxyde (figure 3.6,2).

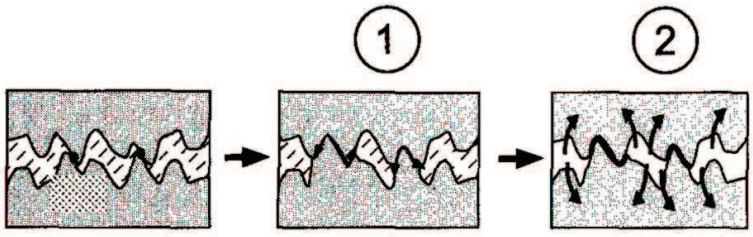


Figure 3.6 – Evolution de l'interface de collage : (1) durant la fermeture de l'interface durant un recuit, (2) après un long recuit (d'après [4]) où les zones en gras représente les zones adhérées

3.1.3 Modèle de Weldon

D'après le modèle de Weldon [5], le collage à haute température se déroule de la manière suivante : lorsque la température est comprise entre 20 °C et 300 °C, l'eau moléculaire diffuse à travers l'oxyde de silicium et en augmente l'épaisseur suivant la réaction suivante :

$$\mathrm{Si}/SiO_2 + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{SiO_x}/\mathrm{SiO_2} + \mathrm{H_2} \tag{3.4}$$

où Si/SiO_2 représente la frontière entre le silicium pur et son oxyde, x décrit le composé non-stoechiométrique[2] formé durant la réaction précédente.

Lorsque la température est comprise entre 300 °C et 700 °C, la perte d'eau continue d'avoir lieu, principalement par diffusion, permettant ainsi aux surfaces de se rapprocher à une distance de 0,35 nm et aux groupements hydroxyle d'interagir. Les premières liaisons siloxane se forment suivant la réaction de polymérisation :

$$\mathrm{Si{-}OH} + \mathrm{Si{-}OH} \longleftrightarrow \mathrm{Si{-}O{-}Si} + \mathrm{H_2O} \tag{3.5}$$

Enfin, lorsque la température est comprise entre 800 °C et 1100 °C, l'espace entre les surfaces est complètement "fermé". La dissociation de l'eau à haute température produit de nouveaux groupements hydroxyle. La réaction de polymérisation (3.6) a lieu tant qu'il reste des groupements hydroxyle qui n'ont pas encore réagi.

$$\mathrm{Si{-}OH} + \mathrm{Si{-}OH} \longleftrightarrow \mathrm{Si{-}O{-}Si} + \mathrm{H^+} + \mathrm{OH^-} \tag{3.6}$$

Les protons diffusent à travers le wafer, après neutralisation, ils forment de l'hydrogène gazeux qui sera évacué.

[2] Stoechiométrie : proportion des éléments dans une formule chimique

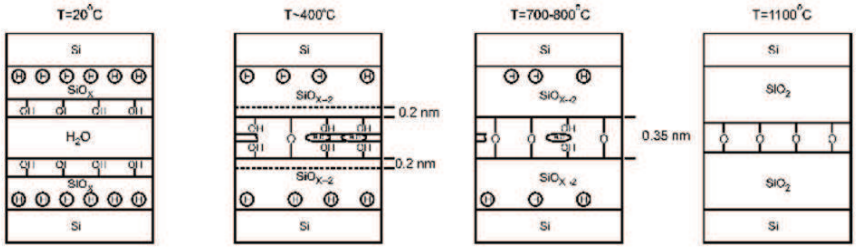


Figure 3.7 – Le collage par adhérence moléculaire d'après le modèle de Weldon [5]

3.2 Le collage d'un point de vue énergétique

Avant d'être mise en contact, les surfaces ne sont pas parfaitements planes à cause de la rugosité des surfaces. Ainsi, une fois les surfaces posées l'une sur l'autre, le contact se fait via quelques points de contact (figure 3.8a) [6]. A ce stade, la surface libre totale est grande, ainsi que l'énergie libre du système. Afin de réduire cette énergie libre, les surfaces se déforment de façon élastique ou élasto-plastique pour transformer les surfaces libres en interfaces.

Si la distance entre les deux surfaces libres est grande - i.e. si la rugosité des surfaces est importante - l'énergie absorbée par les surfaces est élevée donc la résistance au collage sera grande et le collage partiel (figure 3.8b). Dans le cas contraire, si la distance est faible - donc si les rugosités sont faibles - l'énergie absorbée est faible et le collage est total (figure 3.8c) [35].

Dans le cas où une force extérieure est appliquée entraînant une augmentation de la zone d'interface de ∂A, le collage est possible si la force motrice Γ nécessaire pour augmenter la zone d'interface est supérieure ou égale à R la résistance à la formation de l'interface.

$$R = \frac{\partial(U - W)}{\partial A} \tag{3.7}$$

avec ∂W le travail d'adhésion dû à la force extérieure, ∂U l'énergie de déformation. Ainsi si :

- $\Gamma > R$ le système tend à réduire l'énergie en formant une interface ; le collage est possible
- $\Gamma < R$ le système tend à réduire l'énergie en cassant l'interface en deux surfaces libre ; le collage est impossible
- $\Gamma = R$ une charge extérieure est nécessaire pour que le collage ait lieu

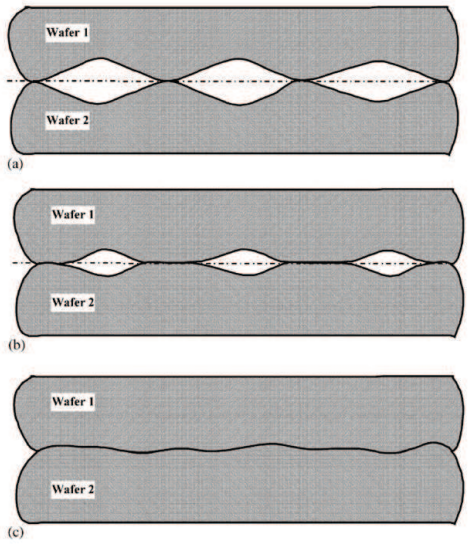


Figure 3.8 – Schémas du collage par adhérence moléculaire (a) contact unitial (b) contact partiel (c) contact total [6]

3.3 Le collage d'un point de vue cinétique

Pour améliorer la tenue mécanique, il faut changer la nature des liaisons à l'interface responsables de l'adhésion pour obtenir des liaisons de fortes énergies comme les liaisons covalentes. Comme exposé précédemment, une fois la barrière énergétique de la réaction franchie, la vitesse de la réaction dépend d'un apport d'énergie. La notion de cinétique est donc à prendre en compte.

A température ambiante la réaction suivante se produit entre les surfaces et les clusters (phase I) :

$$\mathrm{SiOH} : (\mathrm{H_2O})_2 : (\mathrm{H_2O})_2 : \mathrm{SiOH} \xrightarrow{\mathrm{k}} SiOH : SiOH + (H_2\mathrm{O})_4$$

Entre 200 °C et 700 °C il y a formation des tétramères et d'une double liaison hydrogène (phase II) :

$$(\mathrm{H_2O})_4 -> (\mathrm{H_2O})_3 + \mathrm{H_2O}\uparrow \xrightarrow{\mathrm{k_1}} (H_2\mathrm{O})_2 + \mathrm{H_2O}\uparrow \longrightarrow 2\,\mathrm{H_2O}\uparrow$$

Enfin à partir de 700 °C, il y a polymérisation des liaisons silanol en liaisons siloxane covalentes (phase III) :

$$\mathrm{Si{-}OH} + \mathrm{HO{-}Si} \xrightarrow{\mathrm{k_2}} Si - O - Si + \mathrm{H_2O_I I}$$

où, k, k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des réactions.

Pour la suite $[SiOH : SiOH]$ représente le nombre de liaisons, dans ce cas le nombre

de doubles liaisons hydrogène SiOH entre les deux surfaces ; $\frac{d[SiOH:SiOH]}{dt}$ désigne alors la vitesse de réaction de formation des liaisons $SiOH:SiOH$.

En supposant la réaction totale, lors du passage de la phase I à la phase II, alors :

$$\frac{d[SiOH:SiOH]}{dt} = k_1[SiOH:(H_2O)_2:(H_2O)_2:SiOH] \quad (3.8)$$
$$= k_1(n_O - [SiOH:SiOH]) \quad (3.9)$$

Avec :

$$k_1 = \frac{1}{\tau} exp(-\frac{E_{a1}}{K_B T}) \quad (3.10)$$

où K_B est la constante de Boltzmann, E_{a1} l'énergie d'activation de la réaction (voir annexe 1), n_O le nombre total de sites d'adhésion, T la température en Kelvin, t le temps et τ une constante de temps caractéristique. A température ambiante, l'énergie d'activation est de l'ordre de l'énergie d'une liaison hydrogène soit environ 50 meV [3].

La solution de l'équation (3.9) est alors :

$$[SiOH:SiOH](t) = n_O(1 - exp(-k_1 t)) \quad (3.11)$$

En faisant l'hypothèse que le gain d'énergie de surface est proportionnel au nombre de liaisons pendantes silanol et au nombre de doubles liaisons hydrogène Si-OH :Si-OH, l'expression suivante est alors obtenue pour l'énergie de collage :

$$W = (W_{II} - W_I)(1 - exp(-k_1 t)) + W_I \quad J.m^{-2} \quad (3.12)$$

avec W_I et W_{II} les énergies de surface respectivement en phase I et II. Dans la littérature, les valeurs suivantes sont reportées $W_I = 0,1\ J.m^{-2}$ et W_{II}=0,634 $J.m^{-2}$ [2].

La figure 3.9 présente l'évolution exponentielle de l'énergie de collage (d'après (3.12)) avec la durée de recuit pour un traitement à 200 °C avec les valeurs de W_I et W_{II} précédentes.

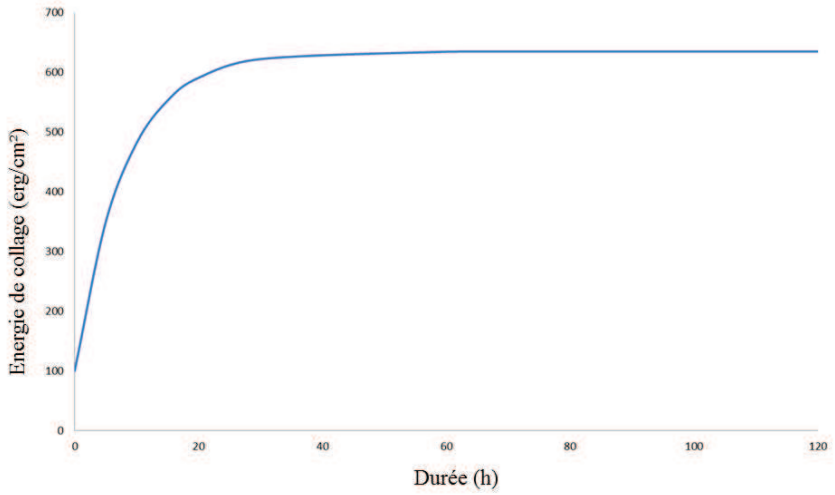


Figure 3.9 – Allure de l'évolution de l'énergie de collage avec le temps pour T=200 °C, $E_a = 50\ meV$ et $\tau = 2.35h$, W_I=0,1 $J.m^{-2}$ et W_{II}=0,634 $J.m^{-2}$

De la même façon, en supposant la réaction totale lors du passage de la phase II à la phase III, alors :

$$\frac{d[SiOSi]}{dt} = k_2[SiOH : SiOH] \tag{3.13}$$
$$= k_2(n'_O - [SiOSi]) \tag{3.14}$$

où n'_O est le nombre de double liaison hydrogène SiOH :SiOH qui réagissent.

Avec :

$$k_2 = \frac{1}{\tau} exp(-\frac{E_a 2}{KT}) \tag{3.15}$$

L'énergie d'activation de la réaction, dans cette gamme de température, est comprise entre 1,8 et 2,1 eV [2].

La solution de l'équation (3.14) est :

$$[SiOSi](t) = n'_O(1 - exp(-k_2 t)) \tag{3.16}$$

Comme précédemment, en faisant l'hypothèse que le gain d'énergie de surface est proportionnel au nombre de liaisons hydrogène Si-OH :Si-OH et au nombre de liaisons Si-O-Si, l'expression suivante pour l'énergie de collage est obtenue :

$$W = (W_{III} - W_{II})(1 - exp(-k_2 t)) + W_{II} \quad J.m^{-2} \tag{3.17}$$

avec W_{II} et W_{III} les énergies de surface respectivement en phase II et III. Dans la littérature, la valeur suivante est reportée $W_{III} = 1,960\ J.m^{-2}$ [3].

Dans ses travaux Stengl [3] compare la loi d'évolution (3.17) avec les résultats des essais de clivage au coin menés par Maszara et al. [7] sur des wafers de silicium recouverts d'une couche d'oxyde. Jusqu'à une température de 1000 °C cette loi est valable pour $E_a = 50$ meV et $\tau = 2.35$ h. Au delà de cette température, Stengl à proposé une nouvelle loi :

$$W = (W_{III} - 630exp(\frac{-0,05}{k_BT})(1 - exp(-k_2t)) + 630exp(\frac{-0,05}{k_BT}) \quad J.m^{-2} \tag{3.18}$$

La figure 3.10 compare les lois (3.17) et (3.18) avec les résultats des essais de clivage au coin réalisés par Maszara et al. [7] sur des wafers de silicium recouverts d'une couche d'oxyde (représentés par une croix sur la graphique).

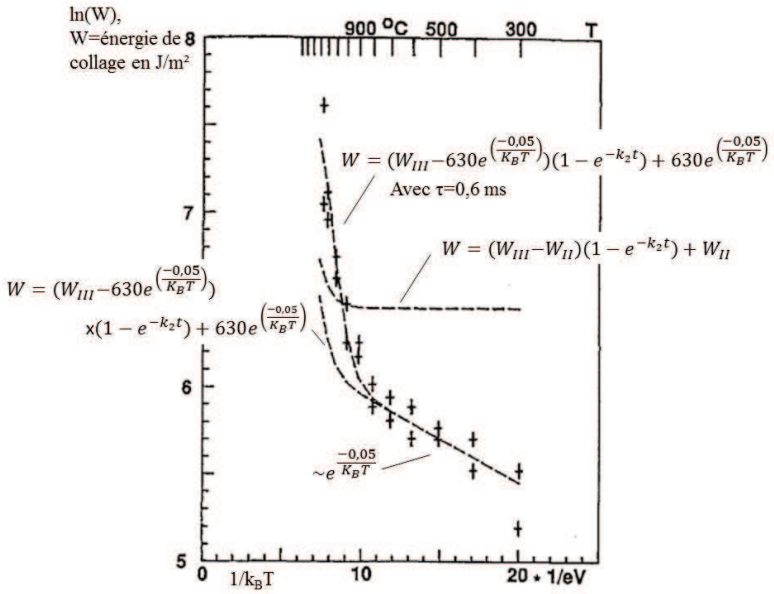


Figure 3.10 – Comparaison des deux lois d'évolution proposées par Stengl [3]) avec les résultats expérimentaux de Maszara [7] (d'après [3])

L'étude cinétique réalisée par Stengl [3] et Kissinger [2] a permis de mettre en lumière une évolution exponentielle de l'énergie de collage avec la température et la durée de recuit. Cette loi ouvre une voie pour trouver une solution afin d'améliorer la tenue des interfaces : appliquer un traitement thermique même à basse température permet d'augmenter l'énergie de collage.

Chapitre 4

Effet de la rugosité sur l'adhésion

Il a été montré que la rugosité était un paramètre important pour la qualité du collage. Le second paramètre - le nombre de sites d'adhésion - dépend de la préparation chimique des surfaces et ne sera pas étudié ici, les procédures de nettoyage étant confidentielles.

Dans ce chapitre, l'influence de la rugosité sur les forces d'adhésion est donc étudiée. Pour ce faire, un modèle macroscopique de la littérature est présenté. Il considére que le contact entre deux surfaces rugueuses peut être modélisé par le contact entre une surface rugueuse équivalente (combinant les rugosités des deux surfaces) et une surface plane rigide (non déformée lors du contact) (figure 4.1) [8], [36], [37]. Dans ce modèle très simplifié et bidimensionnel, la rugosité est décrite comme étant une fonction périodique et régulière.

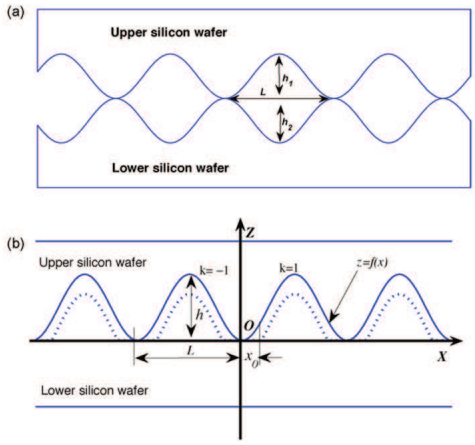


FIGURE 4.1 – Modèle schématique de collage direct pour une distribution périodique de la rugosité (a) modèle équivalent (b) d'après [8]

4.1 Modélisation des surfaces rugueuses

La rugosité combinée h_R s'exprime par :

$$h_R = \frac{\bar{L}^2}{2\bar{R}\pi} \tag{4.1}$$

Où $\bar{L}$ correspond à la longueur d'onde c'est-à-dire à la distance séparant deux aspérités, et $\bar{R}$ le rayon moyen des sommets des aspérités. Les valeurs de $\bar{L}$ et $\bar{R}$ pourraient être déterminées, par exemple, à partir des profils de rugosité obtenus lors du contrôle de la rugosité pour chaque surface.

En considérant une distribution périodique de la rugosité, le profil de la section transversale de la surface s'écrit :

$$f(x) = h_R sin^2(\frac{x\pi}{\bar{L}}) \tag{4.2}$$

où $x \in (k\bar{L} - x_0; k\bar{L} + x_0)$ et $2x_0 \leq \bar{L}$.

avec k un intégrateur et x_0 la longueur des zones en contact.

4.2 Calcul de la force de contact entre deux surfaces rugueuses

Dans la zone de contact, la distribution en pression sous chaque aspérité proposée par [8], [36], [37] peut s'écrire :

$$p(x) = \frac{cos(\frac{x\pi}{\bar{L}})}{\sqrt{sin^2(\frac{x_0\pi}{\bar{L}}) - sin^2(\frac{x\pi}{\bar{L}})}} \left\{ \frac{E'\bar{L}}{4R\pi} \left[sin^2(\frac{x_0\pi}{\bar{L}}) - sin^2(\frac{x\pi}{\bar{L}}) \right] + \frac{F}{\bar{L}} \right\} \tag{4.3}$$

où F est la force par aspérité présente à la surface et égale à la somme des forces d'adhésion et des forces extérieures. On introduit le module d'Young équivalent E' :

$$E' = (\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_1})^{-1} \tag{4.4}$$

Quand k=0, alors :

$$p(x \to x_0^-) = \frac{-K_I}{\sqrt{2\pi(x_0 - x)}} \tag{4.5}$$

où K_I est le facteur d'intensité de contrainte et vaut :

$$K_I = (\frac{E'\bar{L}}{4\bar{R}\pi} sin^2(\frac{x_0\pi}{\bar{L}}) - \frac{F}{\bar{L}}) \sqrt{Lcot(\frac{x_0\pi}{\bar{L}})} \tag{4.6}$$

Si les forces de surface entre les deux plaques de verre de silice en contact ne sont pas considérées, $K_I = 0$ alors :

$$F = \frac{E'\bar{L}}{4\bar{R}\pi} sin^2(\frac{x_0\pi}{\bar{L}}) \tag{4.7}$$

Lorsque le contact est total, c'est-à-dire lorsque $2x_0 \to L$:

$$F_{lim} = \frac{E'\bar{L}}{4\bar{R}\pi} \tag{4.8}$$

Le taux de libération d'énergie hors de la zone de contact est donné par :

$$\xi = \frac{K_I^2}{2E'} \tag{4.9}$$

D'après la théorie JKR [38], la taille $2x_0$ de la zone de contact est obtenue en égalisant ξ à W qui représente le travail d'adhésion de Dupré. Ce qui donne, en prenant en compte les forces de surfaces entre les deux plaques en contact :

$$F = \frac{E'\bar{L}}{4\bar{R}\pi} sin^2(\frac{x_0\pi}{\bar{L}}) - \sqrt{2E'\bar{L}Wtan(\frac{x_0\pi}{\bar{L}})} \tag{4.10}$$

Le premier terme correspond à la pression de Hertz normalisée et le second terme exprime l'influence des forces de surfaces agissant sur la zone de contact. Ainsi, si F>0 les forces d'adhésion sont plus faibles que les forces extérieures, les deux plaques de verre de silice se désadhèrent.

En posant :

$$\hat{F} = sin^2(\pi c) - \alpha\sqrt{tan(\pi c)} \tag{4.11}$$

Avec :

$$\alpha = \frac{2\sqrt{2}}{\pi}\sqrt{\frac{W\bar{L}}{E'h_R^2}} \tag{4.12}$$

Et :

$$c = \frac{x_0}{\bar{L}} \tag{4.13}$$

Où $\hat{F}$ représente la force de contact normalisée, c la longueur de contact normalisée, le paramètre α définit l'état du collage à température ambiante.

Lorsque α est inférieur à 0,57 le collage est spontané, quand α est compris entre 0,57 et 1,065 le collage devient possible sous l'action d'une force extérieure, enfin lorsque α est supérieur à 1,065 le collage demeure impossible [8], [36].

Ce paramètre α traduit l'importance de la rugosité sur le collage à température ambiante. La figure 4.2 montre l'évolution de la force de contact normalisée en fonction de la longueur de contact normalisée c pour différentes valeurs de α. Il apparaît évident que la force de contact va fortement dépendre de la rugosité et des paramètres mécaniques

(hauteur de la rugosité, longueur d'onde, rigidité...) à température ambiante.

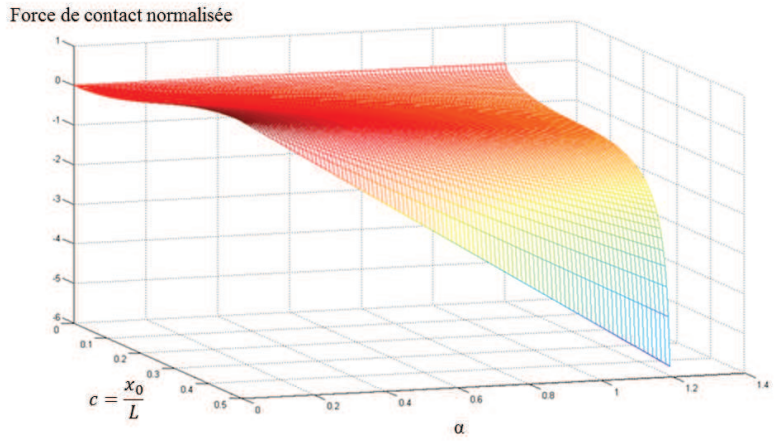


Figure 4.2 – Evolution de la force de contact normalisée en fonction de la longueur de contact normalisée c et de différentes valeurs de α

Ainsi une solution pour augmenter la force de contact consisterait à augmenter la surface des zones en contact, même si cela est difficile à réaliser et à contrôler en pratique. L'intérêt de ce modèle simplifié est donc de pouvoir observer l'influence combinée de différents paramètres sur les forces d'adhésion.

Conclusion

Le collage par adhérence moléculaire est un collage dû à des liaisons de type Van der Waals dans le cas de collages hydrophobes et à des liaisons hydrogène dans le cas de collages hydrophiles. Cette étude bibliographique du procédé de collage par adhérence moléculaire a mis en lumière le rôle des paramètres du procédé et de la procédure de préparation des surfaces - polissage, traitement chimique - vis-à-vis de l'adhésion et de l'intensité d'adhésion.

Le premier paramètre jouant un rôle majeur dans l'adhésion est la rugosité des surfaces. L'étude d'un modèle macroscopique simple a permis de définir un paramètre α permettant de définir si le collage sera spontané, impossible ou dépendant de l'application d'une force extérieure.

Ensuite, l'intensité d'adhésion a été abordée, elle est caractérisée par le nombre de sites d'adhésion, c'est-à-dire le "nombre" de liaisons responsables de l'adhésion à l'issue de la procédure de traitement chimique des surfaces. L'humidité ambiante, joue également un rôle sur l'adhésion en apportant l'eau moléculaire nécessaire à la formation des clusters.

Enfin, l'étude du collage d'un point de vue chimique, énergétique et cinétique, a ouvert une voie pour l'amélioration de l'intensité d'adhésion et donc la tenue mécanique des interfaces. Un apport d'énergie, par un traitement thermique par exemple, peut permettre de modifier la nature des liaisons à l'interface et donc de favoriser la formation de liaisons fortes améliorant ainsi la tenue mécanique des interfaces.

Dans le but d'améliorer la tenue des interfaces adhérées, il a été choisi (projet MATIOMA) d'appliquer un traitement thermique. Ce traitement thermique, comme il l'a été montré dans l'étude bibliographique, va entraîner un changement de nature des liaisons à l'interface permettant une adhésion renforcée due à des liaisons plus fortes. Cependant, ce travail bibliographique a mis l'accent sur d'autres paramètres du procédé ayant une forte influence sur le collage, notamment la rugosité, le nombre de sites d'adhésion et le taux d'humidité de l'air lors de l'adhésion à température ambiante. La seconde partie de ce document est une analyse exploratoire des effets des précedents paramètres sur la tenue mécanique. En effet, afin d'améliorer la tenue mécanique, des paramètres optimaux doivent être déterminés. Cette étude aura également pour objectifs de comparer les deux matérieux - le verre de silice et le Zérodur - vis-à-vis de l'adhésion et de mettre en place une loi phénoménologique reliant l'énergie de collage aux paramètres du procédé. L'objectif final étant de développer un modèle éléments finis du collage prenant en compte les

paramètres du procédé de fabrication précédemment étudiés.

Cette étude bibliographique servira de base pour la caractérisation expérimentale et la modélisation numérique du collage qui feront l'objet des chapitres suivants.

Deuxième partie

Caractérisation expérimentale du collage par adhérence moléculaire

Introduction

Cette partie est consacrée à la caractérisation expérimentale du collage par adhérence moléculaire. Les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude sont le verre de silice et le Zérodur. Après une description des matériaux, et dans le but de les comparer vis-à-vis de l'adhérence, des analyses de surfaces - essais de mouillabilité et spectroscopie photoélectronique à rayon X - sont réalisées. Ces analyses ont aussi pour objectif de comparer deux procédures de nettoyage proposées par l'entreprise Winlight. Evidemment, pour des raisons de confidentialité, les deux procédures ne pourront pas être explicitées.

Ensuite, des essais mécaniques ont été réalisés pour les deux types de matériaux, dans le but d'étudier l'influence du procédé de fabrication sur la tenue mécanique des interfaces adhérées. Ces essais ont également pour objectif de déterminer des paramètres permettant d'améliorer la tenue mécanique des structures. Ainsi des paramètres optimaux - basés sur les résultats expérimentaux - vont être proposés.

Les essais mécaniques réalisés sont les suivants :

- des essais de double cisaillement réalisés afin d'étudier l'influence des paramètres du procédé de fabrication sur la tenue mécanique dans le but de déterminer les paramètres optimaux pour améliorer la résistance mécanique des interfaces,

- des essais de clivage réalisés pour valider la démarche d'amélioration du procédé de fabrication et trouver une stratégie par traitement thermique,

- enfin, des essais de clivage au coin (appelés aussi essais Maszara en microélectronique) afin de mesurer l'énergie de collage et d'obtenir une loi phénoménologique reliant cette énergie aux paramètres du procédé de fabrication.

Les paramètres du procédé, étudiés ici, ont été choisis suite à l'étude bibliographique des chapitres précédents, et ce sont la rugosité, le taux d'humidité de l'air lors de la mise en contact des surfaces, la température et la durée de recuit. En effet, comme il a été dit plus haut, une rugosité trop importante peut entraîner l'apparition de défauts pouvant aller jusqu'à l'impossibilité d'adhérer les surfaces ; de plus la présence d'air humide favorise la

formation de clusters d'eau responsables de l'adhésion à température ambiante. Enfin, l'étude bibliographique présentée dans la partie précédente a montré que l'utilisation d'un post-traitement thermique devrait permettre, en changeant la nature des liaisons à l'interface, d'améliorer la tenue mécanique du collage.

Chapitre 5

Préparation des échantillons

Les matériaux utilisés dans la fabrication d'assemblages adhérés pour des applications optiques sont en général le verre de silice, le Zérodur et le ZnSe (selenide de zinc). Ce chapitre va présenter les deux matériaux étudiés : le verre de silice (le matériau le plus courant) et le Zérodur (choisis pour sa stabilité thermique). Une description succinte de la procédure de préparation des éprouvettes est également faite.

5.1 Matériaux

5.1.1 La silice

La silice (SiO_2) est le principal constituant du verre. Le bloc de base est constitué d'un tétraèdre ayant un atome d'oxygène à chaque sommet et un atome de silicium au centre. Chaque tétraèdre partage ses atomes d'oxygène avec un autre tétraèdre. La silice est polymorphe mais toutes ses structures contiennent un réseau tridimensionnel de tétraèdres partageant les atomes d'oxygène à leurs sommets. Les structures de la silice se différencient par les angles formés par les liaisons Si-O-Si ainsi que par l'arrangement à plus grande distance des tétraèdres.

Les différentes structures de la silice cristalline, en fonction de la température et de la pression, sont présentées plus en détails en annexe 2.

5.1.2 Verre de silice

Le verre est un matériau amorphe, il présente donc un désordre structural important. Sa structure microscopique est telle qu'il n'existe aucun ordre à grande distance. Un verre peut être vu comme un réseau 3D, semblable à celui d'un cristal (figure 5.1a), mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé. Le verre de silice peut être vu comme un empilement anarchique de tétraèdres SiO_2 (figure 5.1b).

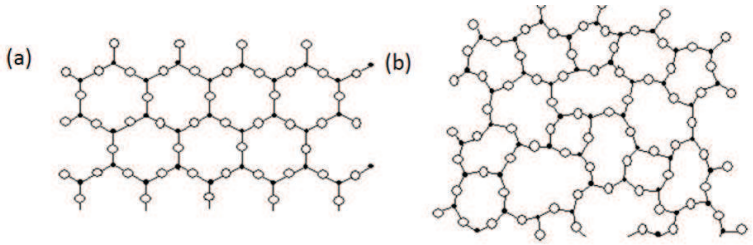


FIGURE 5.1 – Représentation schématique de la silice cristalline (cristobalite) (a) et de la silice amorphe (b)

5.1.3 Zérodur

Le Zérodur quant à lui, est un verre de type vitrocéramique inventé en 1968 par le producteur de verres Schott AG, c'est un matériau de choix pour l'astronomie, à la fois terrestre et spatiale. En effet, la particularité de ce matériau provient de son coefficient de dilatation presque nul et homogène dans l'ensemble de la matière, il offre donc une très grande stabilité thermique. C'est un matériau inorganique, un verre céramique non poreux composé à 78 % de nano-cristaux (taille des nano-cristaux 50 nm en moyenne) avec une structure du quartz piégée dans une phase résiduelle vitreuse. C'est cette composition qui procure au Zérodur son faible coefficient de dilatation : les cristaux ont un coefficient de dilatation négatif et le verre un coefficient positif qui se compensent.

Le Zérodur est composé de :

- 57.2% de silice (SiO_2)
- 25.3% d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3)
- 6,5 % de pentoxyde de phosphore (P_2O_5)
- 3,4 % d'oxyde de lithium (LiO_2)
- 2,5 % de dioxyde de titane (TiO_2)
- 1,8 % de dioxyde de zyrconium (ZrO_2)
- 1 % d'oxyde de magnésium(MgO)
- 0,5 % de troxyde d'arsenic (As_2O_3)
- 0,2 % d'oxyde de sodium (NaO)

De légères modifications peuvent survenir au sein du coefficient d'expansion thermique (CTE) qui peuvent affecter les composants de haute précision optique. Ces modifications

sont dues aux traitements thermiques appliqués par l'utilisateur et dépendent de la température appliquée [9]. Trois plages de température sont observées :

- T> 700 °C (plage de céramisation)
- 130 °C< T < 320 °C (plage de détente supérieure)
- -70 °C < T < 40 °C (plage de relaxation inférieure)

A des températures supérieures à 700 °C la céramisation de la matière continue de manière irréversible et des changements de propriétés du matériau apparaissent, le CTE est alors changé de manière irréversible.

La figure 5.2 montre les limites et l'influence de la température sur la stabilité dimensionnelle. Initialement recuits à différentes températures, les échantillons subissent une trempe à température ambiante.

Jusqu'à des températures de recuit d'environ 130 °C, aucun changement de CTE n'est observé. Lorsque la température augmente au-delà, le CTE augmente jusqu'à une valeur de saturation obtenue à 320 °C. Ces variations du CTE dépendent également de la température de recuit et de la procédure de refroidissement appliquée, si elle diffère de celle appliquée lors de la fabrication du Zérodur, c'est-à-dire une vitesse de refroidissement comprise entre 1K/h et 6K/h [9].

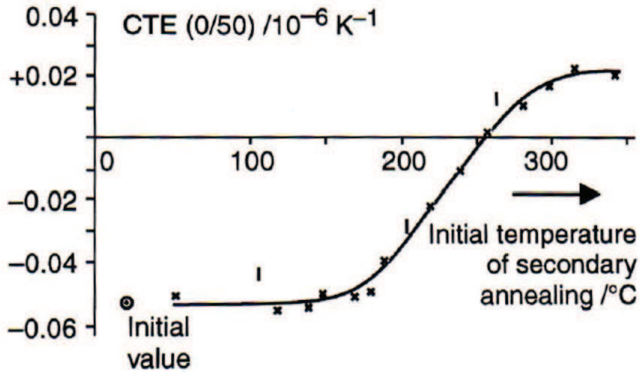


FIGURE 5.2 – Variation du coefficient de dilatation thermique CTE du Zérodur- ayant subi un premier refroidissement à 0,1 K/min- en fonction de la température à partir de laquelle la trempe à température ambiante est réalisée. D'après [9]

5.2 Préparation des éprouvettes

Après découpe des éprouvettes, les surfaces subissent plusieurs polissages afin d'obtenir la rugosité et la planéité souhaitées. La rugosité est mesurée à l'aide d'un rugosimètre interférométrique - zygo new view - dont la technologie est basée sur l'interférométrie en lumière polarisée de Normarski.

Un rayon non polarisé de longueur d'onde λ= 612,5 nm est polarisé circulairement à 45 °. Le rayon polarisé passe à travers un prisme Wolloston[1], il est alors divisé en deux rayons polarisés orthogonalement, le rayon d'échantillonnage et le rayon de référence. La traversée par le rayon de l'échantillon induit un déphasage entre les deux faisceaux. Les deux rayons de polarisation orthogonale sont recombinés en un rayon de polarisation unique après la traversée d'un second prisme de Wollaston, la déviation de phase est transformée en variation d'amplitude (contraste). La combinaison des rayons conduit à des interférences, éclaircissant ou assombrissant l'image selon le chemin optique [39].

La figure 5.3 montre un exemple de résultat obtenu lors de la mesure de la rugosité d'une surface. La partie haute de la figure 5.3 présente la topographie de la surface et la courbe dans la partie basse de l'image représente la répartition des pics (aspérités) le long d'un coupe transversale de la surface étudiée.

La planéité est contrôlée à l'aide d'un interféromètre zygo GPI basé sur le même principe d'interférométrie en lumière polarisée de Normarski. Les surfaces sont ensuite nettoyées, séchées puis adhérées avant de subir, ou non, un traitement thermique.

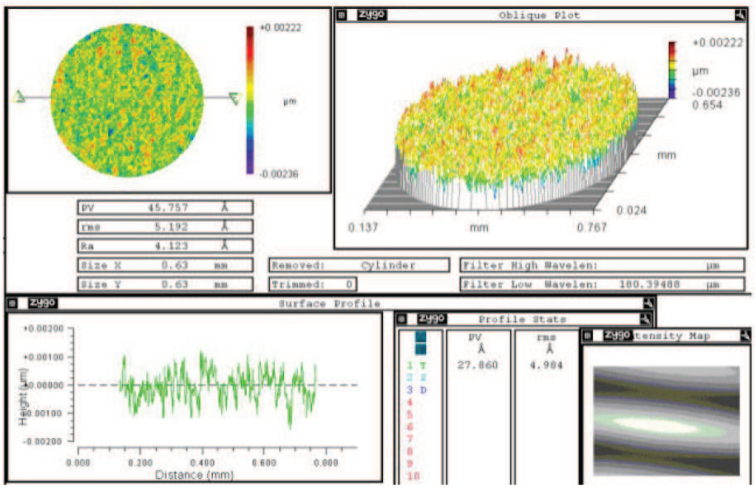


Figure 5.3 – Exemple de mesure de rugosité par interférométrie en lumière polarisée de Normarski

[1]Un prisme de Wolloston est un prisme qui transforme un faisceau de lumière non polarisée en deux faisceaux de directions différentes et de polarisations orthogonales entre elles

Chapitre 6

Caractérisation chimique des surfaces

Des mesures d'énergie de surfaces ont été réalisées sur des surfaces de verre de silice et de Zérodur à l'Institut Lavoisier à Versailles. Ces essais ont été réalisés dans le but de comparer le verre de silice et le Zérodur vis-à-vis de leur capacité d'adhésion afin de trouver le meilleur candidat à l'adhérence. Ils ont également été réalisés dans le but de comparer les surfaces avant et après adhésion.

Pour cela, deux types de surfaces ont été testées : des surfaces qui n'ont jamais été adhérées et des surfaces qui ont été adhérées puis désadhérées (mais non nettoyées ni repolies après désadhésion).

Deux échantillons de Zérodur ayant subi des préparations chimiques des surfaces différentes (qui seront nommées par la suite préparation 1 et préparation 2) ont également été comparés afin de déterminer la préparation permettant d'obtenir une intensité de collage plus importante.

6.1 Mesure de l'énergie de surface

6.1.1 Principe de la mesure

Cette technique consiste à mesurer l'angle θ que fait une goutte d'un liquide connu lorsqu'elle est déposée sur la surface d'un solide (figure 6.2). Lorsqu'une goutte suffisamment petite pour négliger les forces de gravité, est déposée sur une surface, elle prend une forme de calotte sphérique (figure 6.1). L'angle θ ainsi formé rend compte de la mouillabilité de la surface et permet de remonter à l'énergie de surface. En effet, le point A est une interface triple, solide-liquide-gazeuse (figure 6.1). L'équation d'Young relie les énergies de surfaces des trois interfaces (solide/gaz γ_s , liquide/gaz γ_l, solide/liquide γ_{sl}) en ce point en décrivant l'état d'équilibre. L'équation d'Young s'écrit :

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l cos(\theta) \tag{6.1}$$

Avec :

- γ_s l'énergie de surface du solide
- γ_{sl} l'énergie interfaciale liquide/solide
- γ_l la tension superficielle du liquide

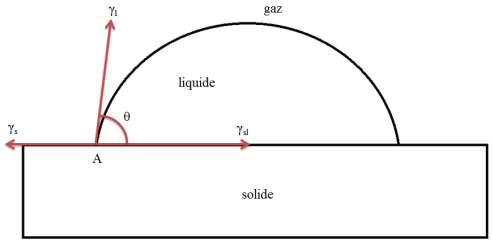


Figure 6.1 – Schéma des forces s'exerçant sur une goutte déposée sur un solide

La mesure de l'angle que forme la goutte avec la surface, pour différents liquides dont l'énergie de surface γ_l est connue, permet de déterminer l'énergie de surface γ_s. Néanmoins l'énergie de surface solide/liquide γ_{sl} n'étant pas mesurable, elle est calculée à partir de modèles d'interaction. Le modèle choisi pour cette étude est celui d'Owens-Wendt, dans lequel, l'énergie γ se décompose en deux composantes :

- γ^p : la composante polaire, qui représente les forces de Van Der Waals de type Keesom, Debye et les liaisons hydrogène,
- γ^d : la composante dispersive qui représente les forces de Van Der Waals de type London.

La décomposition de l'énergie de surface γ en deux termes γ^p et γ^d implique la même décomposition de l'énergie interfaciale γ_{sl}. L'équation d'Owens-Wendt s'écrit :

$$\gamma_l(1 + cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} + 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \tag{6.2}$$

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$y = ax + b \tag{6.3}$$

avec :

$$x = \frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \tag{6.4}$$

et :

$$y = \frac{\gamma_l(1 + cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_l^d}} \tag{6.5}$$

avec θ mesuré, γ_l connu ainsi que γ_l^d et γ_l^p. Les essais sont réalisés avec quatre solvants différents. Ensuite, la méthode consiste à effectuer une régression linéaire pour retrouver l'énergie totale γ_s.

Il est à noter qu'une goutte d'eau aura tendance à s'étaler sur une surface hydrophile ($\theta < 90\,°$) alors qu'elle aura tendance à rester sous forme de goutte sur une surface hydrophobe ($\theta > 90\,°$). Ainsi, plus l'angle θ sera faible, et plus la surface aura un caractère hydrophile [40].

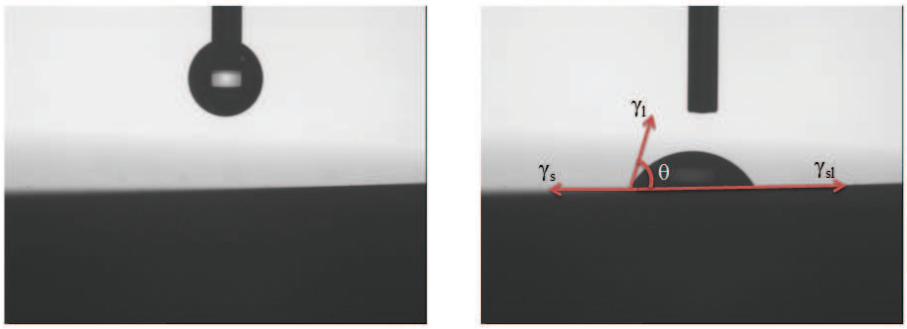


Figure 6.2 – Dépôt d'une goutte sur une surface, principe de la mesure d'énergie de surface

6.1.2 Dispositif expérimental

Le matériel utilisé pour mesurer l'angle de goutte est composé d'une caméra et d'une source lumineuse (figure 6.3). La détermination de l'angle de contact se fait par approximation du profil de goutte à l'aide du logiciel Drop Shape Analysis v.1.80. Une goutte de volume 1 μL de quatre solvants différents est déposée sur la surface à analyser. Les solvants utilisés pour ces essais sont l'eau déionisée, l'éthylène glycol, l'alcool benzylique et le diiodo-méthane. Les tableaux 6.1 et 6.2 regroupent les caractéristiques des solvants utilisés et les propriétés des échantillons testés. Sur chaque surface, deux jeux de mesures ont été réalisés.

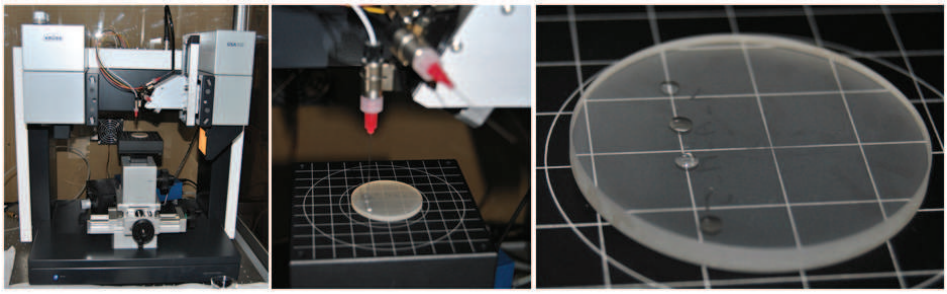


Figure 6.3 – Dispositif expérimental de mesure de l'énergie de surface

Liquide	γ_s (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	γ_s^d(mN/m)
Eau déionisée	72.80	46.80	26
Ethylène glycol	47.70	21.30	26.40
Aalcool benzylique	39	8.70	30.30
Diiodo-méthane	50.80	0.0	50.80

Table 6.1 – Caractéristiques des solvants utilisés

Matériau	diamètre (mm)	Planéité (nm PTV)	épaisseur (mm)	rugosité (nm RMS)
Zérodur (procédure 1)	40.05	112	3.10	0.28
Zérodur (procédure 2)	40.06	118	3.09	0.26
Zérodur désadhéré	40.08	81	3.10	0.25
Silice	40.06	145	3.10	0.26
Silice désadhérée	40.05	72	3.08	0.23

Table 6.2 – Caractéristiques géométriques des échantillons analysés (mesure d'énergie de surface)

6.2 Spectrométrie photoélectronique à rayon X (XPS)

Les mêmes types de surfaces ont ensuite été caractérisés par spectrométrie photoélectronique à rayon X (ou XPS). La spectroscopie XPS est une technique d'analyse chimique de surface, elle peut être utilisée pour analyser la composition chimique de la surface d'un matériau. Les spectres XPS sont obtenus par irradiation d'un matériau par un faisceau de rayon X tout en mesurant simultanément l'énergie cinétique et le nombre d'électrons qui s'échappent de la surface sur une épaisseur allant de 1 à 10 nm sous conditions ultra-vide (UHV). Tous les atomes sauf l'hydrogène peuvent être détectés.

Cette méthode est une méthode d'analyse de surface qui est non, ou très faiblement, destructive. Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de

liaison (binding energy) et l'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre [41]. Cette méthode permet d'avoir des informations concernant la nature des liaisons chimiques, l'identification des composés, la détermination des degrés d'oxydation. Le principe de la spectroscopie XPS est étudié plus en détail en annexe 3. Le tableau 6.3 présente les caractéristiques des surfaces analysées.

Matériau	diamètre (mm)	Planéité (nm PTV)	épaisseur (mm)	rugosité (nm RMS)
Zérodur (procédure 1)	4.06	122	3.10	0.31
Zérodur (procédure 2)	40.06	100	3.10	0.23
Zérodur déshadéré	40.05	76	3.10	0.33
Silice	40.06	80	3.10	0.26
Silice désadhérée	40.05	67	3.08	0.3

TABLE 6.3 – Caractéristiques géométriques des échantillons analysés par XPS

6.3 Résultats

6.3.1 Résultats des essais de mesure d'énergie de surface

Les angles de goutte obtenus pour chaque solvant sont répertoriés dans le tableau 6.4. Les énergies de surfaces - γ_s, γ_s^d et γ_s^p - calculées pour chaque échantillon sont également présentées. Les termes "série1" et "série 2" correspondent aux deux séries d'essais réalisées sur la même surface.

Table 6.4 – Angles de goutte et valeurs des énergies de surfaces obtenus

Matériau	série	eau déionisée	ethylène glycol	alcool benzylique	diido méthane	γ_s (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)
Zérodur procédure1	série 1	34.18	33.4	21.6	40.7	51.59	27.69	23.91
	série 2	36.3	31.3	18.2	41.2	51.56	28.15	23.42
Zérodur procédure2	série 1	48	37.3	26.1	41.7	46.61	29.2	17.41
	série 2	41.9	35.8	21.1	37.5	49.3	29.88	19.42
Zérodur désadhéré	série 1	53.21	53.1	40.3	52	40.43	23.96	16.48
	série 2	49.3	50.1	30.9	48.7	43.26	25.74	17.51
Silice	série 1	45.1	30.3	25.7	40.2	48.57	29.49	19.19
	série 2	34.9	19	24.1	39.3	53.110	28.48	24.63
Silice désadhérée	série 1	53.2	45.9	36.2	50.1	41.52	26.11	15.41
	série 2	61.4	51.3	35.3	51.7	38.76	26.79	12.02

Les angles de gouttes θ obtenus sont tous inférieurs à 90° (les surfaces de verre de silice et Zérodur sont bien des surfaces hydrophiles). Les résultats montrent que les énergies de surfaces γ_s des échantillons de Zérodur sont supérieures à celles des échantillons en verre de silice. Une diminution de l'ordre de 20% de l'énergie de surface entre une lame n'ayant jamais été adhérée et une lame ayant été adhérée puis désadhérée est également observée. Concernant les procédures de nettoyage, les énergies de surfaces obtenues avec la procédure de nettoyage 1 sont supérieures à celles obtenues avec la procédure de nettoyage 2.

6.3.2 Spectres XPS

Les figures 6.4 à 6.7 représentent les graphes obtenus pour les différents types d'échantillons et comparent :

- les spectres du Zérodur ayant subi les deux procédures de nettoyage (figure 6.4)
- le spectres de Zérodur (procédure 1) avec celui du verre de silice en figure 6.5
- les spectres des deux types de surfaces - jamais adhérées et adhérées puis désadhérées - de verre de silice en figure 6.6 et de Zérodur (procédure 1) en figure 6.7

Aucune différence en terme d'énergie de liaison des pics entre les graphiques caractérisant des surfaces jamais adhérées et des surfaces adhérées puis désadhérées ne sont observées. Les deux procédures de nettoyage ne montrent également aucune différence dans les graphiques obtenus.

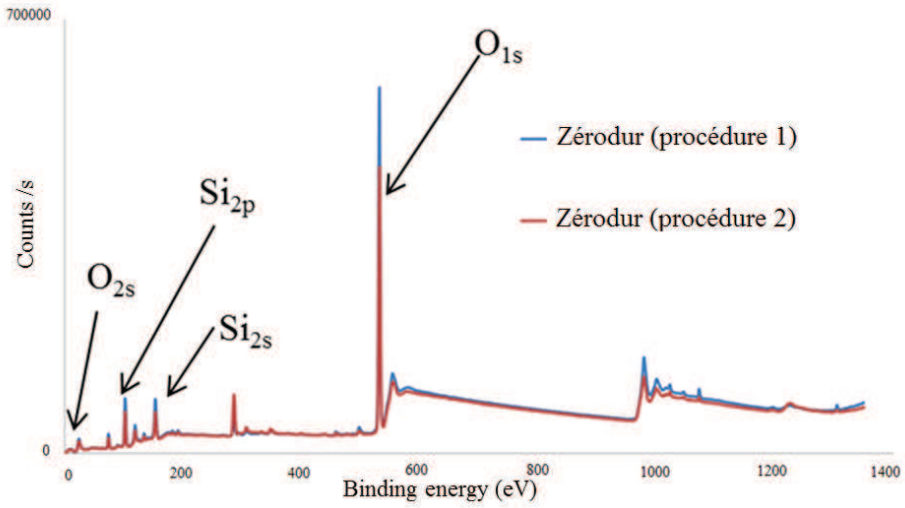


FIGURE 6.4 – Spectre XPS : comparaison des deux procédures de nettoyage pour le Zérodur

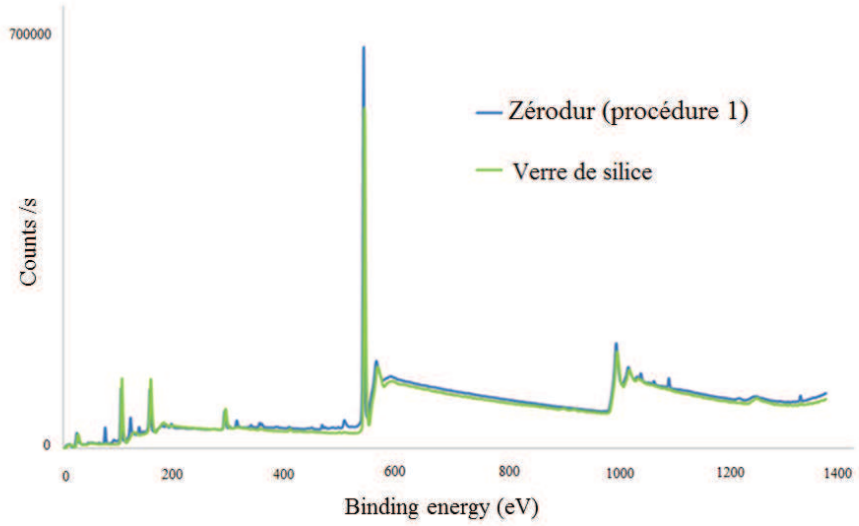


FIGURE 6.5 – Spectre XPS : comparaison entre le Zérodur et le verre de silice

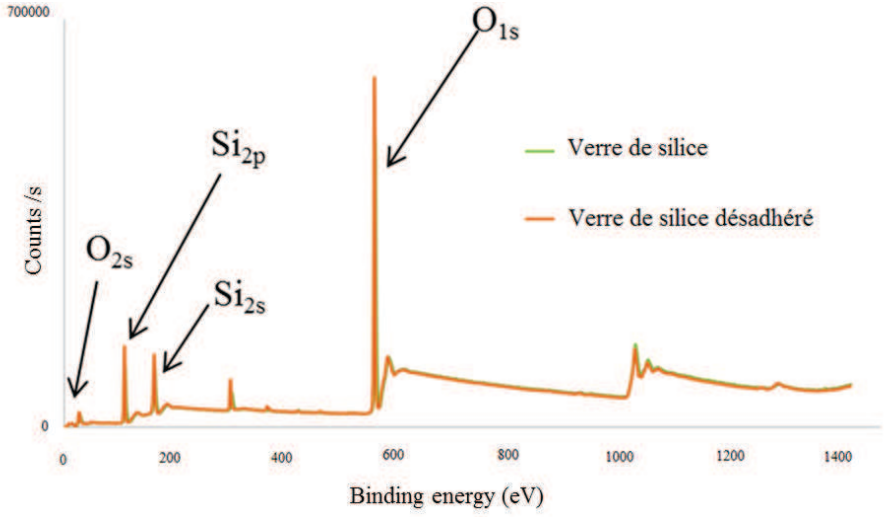


FIGURE 6.6 – Spectre XPS : comparaison entre le verre de silice et le verre de silice désadhéré

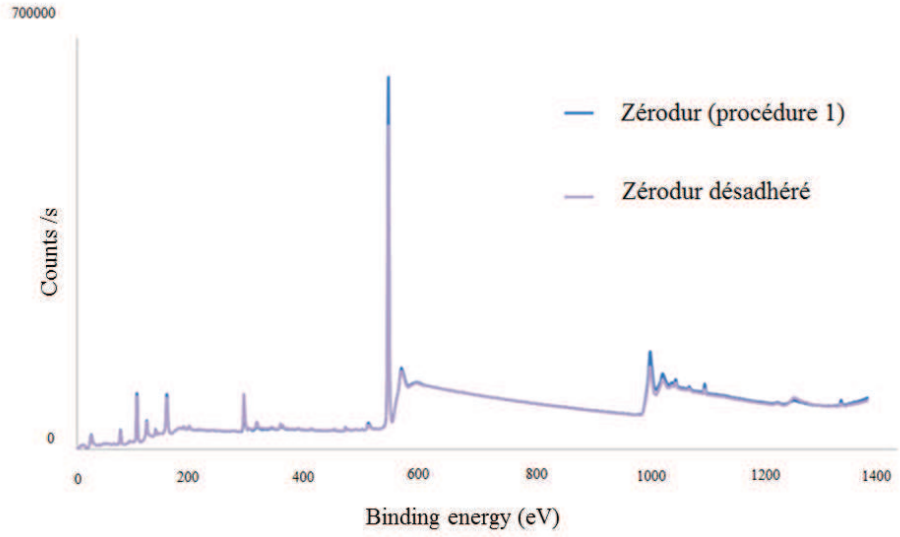


FIGURE 6.7 – Spectre XPS : comparaison entre le Zérodur et le Zérodur désadhéré

Les tableaux 6.5 et 6.6 présentent les pourcentages atomiques d'oxygène, silicium et carbone (pollution) ainsi que le rapport atomique oxygène sur silicium obtenus pour les différents échantillons. Le rapport oxygène/silicium est supérieur pour la procédure 1 de nettoyage et quasiment identique pour des surfaces jamais adhérées et des surfaces adhérées puis désadhérées.

Les différences observées en terme d'énergie de liaisons dans les spectres et les rapports atomiques entre le verre de silice et le Zérodur s'expliquent par leurs compositions chimiques différentes. En effet, les atomes de silicium n'ont pas le même environnement, donc un degré d'oxydation différent dans les deux matériaux, expliquant le décalage entre les pics de silicium 2p (figure 6.8). De plus, le faible pourcentage de carbone est représentatif d'une faible pollution des surfaces à l'issue des premières étapes du procédé de fabrication ; les étapes de préparation physique et chimique des surfaces.

Zérodur (procédure1)		Zérodur (procédure2)		Zérodur désadhéré		silice		silice désadhérée	
élément	% at	élément	% at	élément	% at	élément	% at	élément	% at
O	56.35	O	54.64	O	62.53	O	62.07	O	58.32
Si	20.03	Si	21.16	Si	24.88	Si	35.08	Si	37.02
C	8.61	C	8.12	C	5.45	C	2.64	C	3.64

TABLE 6.5 – Pourcentage atomique des différents éléments présents à la surface pour les différentes surfaces testées

Zérodur (procédure 1)		Zérodur (procédure 2)		Zérodur désadhéré		silice		silice désadhérée	
%O/Si	2.81	%O/Si	2.58	%O/Si	2.51	%O/Si	1.77	%O/Si	1.56

TABLE 6.6 – Rapports entre les pourcentages atomiques d'oxygène et de silicium pour les différentes surfaces testées

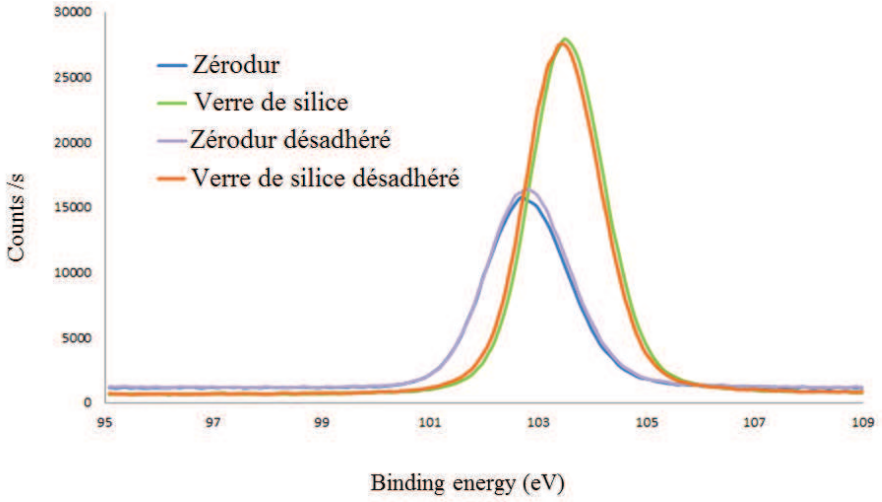


FIGURE 6.8 – Spectre XPS : comparaison des pics Si_{2p} Zérodur et verre de silice

6.3.3 Réversibilité du collage

Les résultats combinés des mesures d'angle de goutte et d'analyses XPS présentées plus haut permettent de dire que :

- le Zérodur semble être un meilleur candidat vis-à-vis de l'adhésion que le verre de silice, c'est-à-dire offrant une meilleure résistance,

- en l'absence de traitement thermique, le processus d'adhérence est quasi réversible - ce qui est en accord avec la littérature [28]- et un endommagement (diminution de l'énergie de surface de 20%) est observé pour des surfaces adhérées puis désadhérées.

A l'issue de ces analyses, il semblerais que le Zérodur soit un meilleur candidat que le verre se silice vis-à-vis de l'adhésion. Une quasi réversibilité du collage avec un phénomène d'endommagement a également été observé. De plus, au vue des résultats précédent, la procédure 1 semble meilleure vis-à-vis de l'adhésion, par la suite, cette procédure de nettoyage sera celle choisie et considérée dans toute la suite du document.

Chapitre 7

Caractérisation mécanique des interfaces adhérées

L'objectif de ce travail est de trouver un jeu de paramètres permettant d'augmenter de la façon la plus importante possible la tenue mécanique des interfaces adhérées. L'étude bibliographique présentée en partie 1, a ouvert la voie. En, effet, il a été montré que plusieurs paramètres du procédé de fabrication jouent un rôle primordial sur l'adhésion et l'intensité d'adhésion, notamment la température et la durée de recuit, la rugosité des surfaces, le nombre de sites d'adhésion possibles et le taux d'humidité de l'air lors de la mise en contact à température ambiante.

Différents essais mécaniques ont donc été réalisés afin d'étudier l'influence des précédents paramètres sur la tenue mécanique des interfaces. Seul le nombre de sites d'adhésion ne sera pas étudié, en effet, ils dépendent de la procédure de préparation chimique des interfaces qui a été choisie à l'issue des analyses de surfaces.

Tout d'abord la température et le temps de recuit sont étudiés. En effet, l'utilisation d'un post-traitement thermique doit permettre d'après la littérature, en changeant la nature des liaisons à l'interface, d'améliorer la tenue mécanique du collage.

Ensuite l'influence de la rugosité est étudiée. Il a également été montré l'importance de la rugosité des surfaces lors de l'adhésion à température ambiante : une rugosité trop importante entraine l'apparition de défauts pouvant aller jusqu'à l'impossibilité d'adhérer les surfaces.

Enfin, l'influence du taux d'humidité lors de l'adhésion à température ambiante sera elle aussi étudiée, car la présence d'air humide favorise la formation de clusters d'eau responsables de l'adhésion à température ambiante.

Le premier objectif de cette étude est donc de déterminer les paramètres optimaux du procédé de fabrication garantissant une amélioration de la tenue mécanique des interfaces adhérées.

Le second objectif de cette étude est de mesurer l'énergie de collage dans le but de définir un lien entre l'énergie et les paramètres du procédé afin de pouvoir prédire la valeur de l'énergie de collage en fonction des traitements appliqués.

Les contraintes industrielles qu'il faut garder à l'esprit sont :

- ne pas dégrader les propriétés optiques des matériaux, cette technologie étant appliquée à des systèmes optiques,
- ne pas dégrader les coatings qui seront appliqués sur les assemblages, certains coatings ne supportant pas des traitements thermiques élevés.

Les essais mécaniques qui ont été réalisés sont donc :

- des essais de double cisaillement afin étudier l'influence des paramètres du procédé et choisir les paramètres optimaux,
- des essais de clivages pour comparer les paramètres optimaux avec les conditions initiales c'est-à-dire aucun post-traitement appliqué sur les surfaces,
- des essais de clivage au coin pour mesurer l'energie de collage, étudier l'influence des paramètres du procédé sur l'énergie de collage et les relier avec une loi phénoménologique.

7.1 Présentation des essais mécaniques

7.1.1 Essais de double cisaillement

Les essais de double cisaillement ont été réalisés sur des éprouvettes en verre de silice et de Zérodur afin d'étudier l'influence de certains paramètres du procédé sur la tenue mécanique. Bien qu'il soit dispersif, cet essai a été choisi car la géométrie des pièces - assemblage de trois cylindres de 5 mm d'épaisseur dont deux de diamètre de 10 mm et le troisième de diamètre 15 mm (figure 7.1) - permet d'assurer la rugosité sur l'ensemble des surfaces fonctionnelles (surfaces faibles, temps de polissage réduit, coûts moindres) pour les 150 essais réalisés.

Comme illustré en figure 7.1 l'échantillon est inséré dans un montage de double cisaillement ; la partie centrale est reliée à la machine de traction ... Pendant l'essai un déplacement de 1mm/min est imposé par la machine de traction sur la partie centrale de l'échantillon et une fissure va s'ammorcer des deux cotés de la partie centrale comme montré en figure 7.1.

Le centrage des trois cylindres est assuré par Winlight. Pour chaque matériau plusieurs

jeux de paramètres sont testés et sont regroupés dans le tableau 7.1. Ce plan d'expériences permet d'étudier l'effet de la température de recuit, de la durée de recuit, de la rugosité combinée à un traitement thermique et du taux d'humidité lors de la mise en contact des surfaces à température ambiante. Le plan d'expérience n'est pas complet mais il permet de balayer une large gamme de paramètres.

Pour chaque jeu de paramètres étudié, cinq échantillon sont testés. Les cinq échantillons correspondant à une condition de traitement sont recuits en même temps dans un four tubulaire sous flux d'azote sec. Les conditions de recuits appliquées sont une vitesse de montée en température de 60 degrés par heure, et une descente en température qui se fait à four fermé.

Remarque : Pour le Zérodur, la température est limitée à 550 °C*, afin de ne pas dégrader irrémédiablement les propriétés de dilatation thermique du matériau comme expliqué précedemment.*

Remarque : Il est a noter que cette configuration d'essais est très sensible au moindre défaut d'allignement des pièces. Cette raison s'ajoutant au comportement fragile de l'interface, des dispersions importantes sont observées sur les résultats

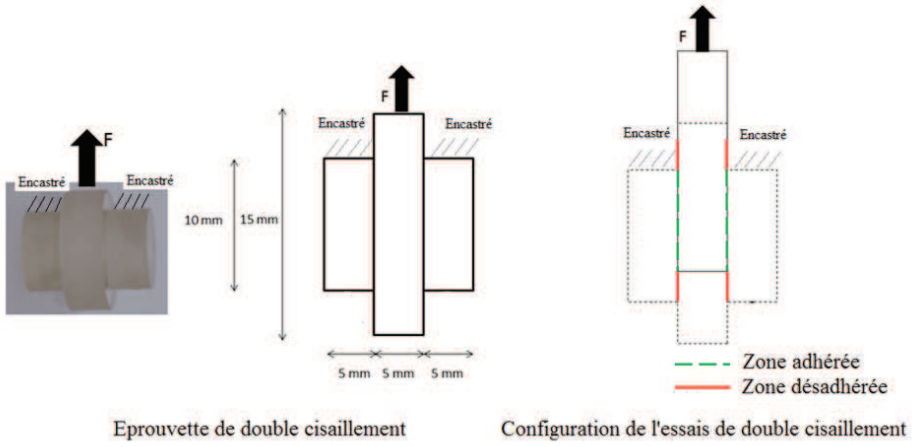


Figure 7.1 – Principe de l'essais de double cisaillement

Matériau	Temperature de recuit (T) (°C)	temps de recuit (t) (h)	rugosité (R) (nm RMS)	taux d'humidité (RH) (%)	objectif
Zérodur	100, 150, 200, 400, 550	15	4	55	influence T
Zérodur	130	120	2, 6, 10	55	influence T + R
Zérodur	x	x	5	32, 55, 82	influence RH
Silice	100, 200, 400, 700, 800, 900	15	4	55	influence T
Silice	200	1, 15, 35, 120	4	55	influence t
Silice	200	120	2, 4, 6, 10	55	influence R + T
Silice	x	x	4	32, 55, 82	influence RH

Table 7.1 – Plan d'expériences choisis pour la campagne d'essais en double cisaillement

7.1.2 Essais de clivage

A l'issue des essais de double cisaillement et du choix des paramètres optimaux, des essais de clivage - test de validation de l'entreprise Winlight (l'essais ne sera donc pas présenté en détail pour des raisons de confidentialités) - ont été réalisés afin de comparer des éprouvettes en verre de silice et Zérodur n'ayant subi aucun traitement, avec celles ayant subi un traitement avec les paramètres optimaux.

Les essais de clivage (ouverture en mode I) sont réalisés sur des éprouvettes de dimension 40 mm x 40 mm x 10 mm, chaque lame étant reliée à une machine de traction via une partie mécanique collée sur l'échantillon comme montré en figure 8.1. Un déplacement de 1 mm/min est imposé.

Pour chaque matériau, cinq éprouvettes ont été testées. Plusieurs séries d'essais on été effectuées sur les mêmes éprouvettes. Pour chaque éprouvette, une adhésion suivie d'un essai de clivage sont réalisés ; ensuite les surfaces sont nettoyées, réadhérées puis un nouvel essai de clivage (avec le même jeu de paramètre ou non) est mené. Entre chaque essai, aucun nouveau polissage n'est réalisé.

Lors de cet essai, la force à rupture est mesurée et la contrainte maximum est calculée en utilisant un modèle éléments finis basé sur un critère non local de type "average test". La configuration de cet essai dont le point d'application du déplacement est décallé par rapport à l'éprouvette, est proche d'une essai DCB. De plus, des chanfreins sont présents à la frontière de l'interface, il y a donc une singularité de contrainte.

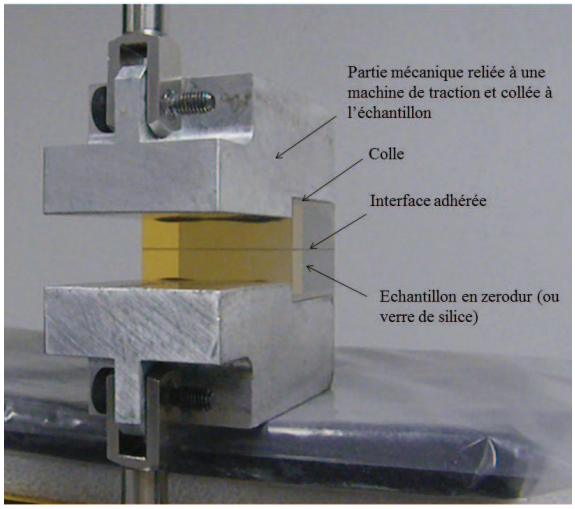


Figure 7.2 – Principe de l'essai de clivage utilisé

7.1.3 Essais Maszara : mesure de l'energie de collage

Enfin, des essais Maszara ou essais de clivage au coin ont été réalisés uniquement sur des éprouvettes en silice afin d'étudier l'influence des paramètres du procédé de fabrication sur l'énergie de collage et pour finalement les relier via une loi phénomènologique.

En effet, un paramètre important dans la caractérisation mécanique de l'adhérence est l'énergie de collage. L'adhésion peut être quantifiée de différentes manières, entre autres comme le travail d'adhésion de Dupré, la force d'adhérence, l'énergie de collage...[42], [43]. Dans le cas d'interfaces fragiles, le travail d'adhésion peut se mesurer à l'aide de la théorie de la mécanique de la rupture [44]. Le travail d'adhésion de Dupré et les énergies de surfaces sont reliées, dans le cas de deux matériaux différents, par la formule suivante :

$$W_{\text{adhésion}} = W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{7.1}$$

Dans le cas de deux matériaux identiques :

$$W_{\text{adhésion}} = W = 2\gamma \tag{7.2}$$

Où, γ_{12} est l'énergie d'interface et γ_1, γ_2, γ sont les énergies de surface déterminées par des mesures d'angles de goutte.

La méthode la plus répandue dans la littérature pour quantifier la qualité du collage c'est-à-dire pour mesurer l'énergie de collage est la méthode de Maszara ou méthode de propagation de fissure [7] appelé aussi clivage au coin dont le principe est présenté en figure 7.3.

Comme illustré en figures 7.3 et 7.4, une lame de rasoir est insérée au niveau de l'interface. Au niveau de la zone d'insertion, les deux plaques vont fléchir et une fissure va

apparaître. La fissure se propage le long de l'interface jusqu'à l'apparition d'un équilibre entre l'élasticité des plaques et les liaisons responsables de l'adhésion. Ainsi à l'équilibre, le taux d'énergie critique de déformation G_{1C} sera égal au travail d'adhésion :

$$W_{\text{adhésion}} = W = G_{1C} \tag{7.3}$$

La longueur de la zone désadhérée, permet d'avoir accès de façon approchée à G_{1C} donc à la valeur de l'énergie de collage.

En utilisant l'analyse théorique de la propagation de fissure dans un solide linéaire élastique, développé par Gillis et Giman [45], la relation suivante entre l'énergie de surface et la géométrie de la fissure est obtenue :

$$2\gamma = \frac{3Et^3y^2}{8L^4} \tag{7.4}$$

Avec γ l'énergie de surface en J.m^{-2}, y et L sont respectivement les dimensions de l'ouverture et de la longueur de fissure, t l'épaisseur des lames et E le module d'Young des lames.

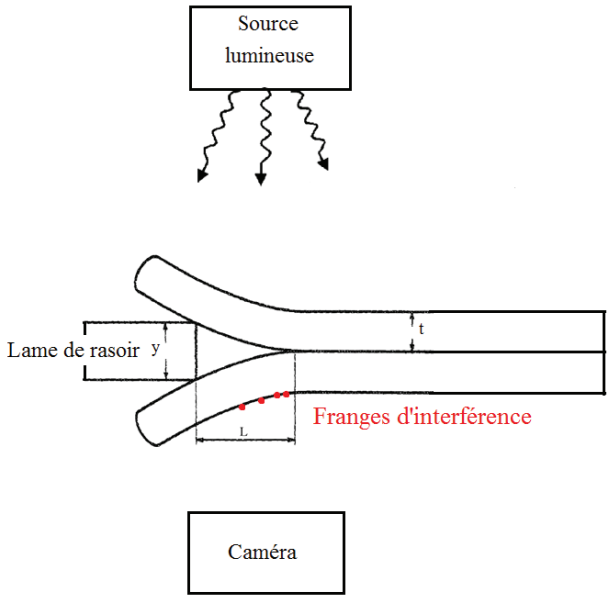


FIGURE 7.3 – Principe de l'essai de clivage au coin

Les éprouvettes en verre de silice utilisées sont composées de deux lames adhérées de dimension 80 mm x 10 mm x 500 μm. La lame de rasoir d'épaisseur 100 μm est toujours insérée de la même distance à l'aide d'un plateau mobile possédant un vernier micrométrique. L'insertion et le parallélisme de la lame de rasoir avec l'échantillon est contrôlée à l'aide d'une caméra placée au dessus de la lame de rasoir comme le montre la figure 7.4. l'insertion quasi-statique de la lame provoque une ouverture instantanée du front de fissure sur une petite zone, puis il ce front ce propage à la vitesse d'insertion de la lame de rasoir jusqu'à sa position d'équilibre. Le profil d'évolution du déplacement est linéaire dû à la pointe biseauté de la lame de rasoir.

Remarque : La vitesse d'insertion de la lame de rasoir n'est pas contrôlée.

La longueur de fissure est obtenue par l'observation des franges d'interférence à l'aide d'une caméra PCO 2048 x 2048 pixels montée sur un microscope placée face à l'échantillon (figure 7.4). Ces franges sont dues aux interférences entre les deux types de faisceaux lumineux réfléchis par le système lame-air-lame (voir en annexe D). L'état d'interférence est directement relié à l'épaisseur de la couche d'air due à l'ouverture des lames. Les franges d'interférence sont observées sous faisceau monochromatique (rouge) à l'aide d'une seconde caméra. Sur les images obtenues, la pointe de fissure sera déterminée avec une précision de 12μm. Le tableau 7.2 présente le plan d'expériences complet mis en place pour étudier l'influence de la température, de la durée de recuit et de la rugosité des surfaces sur l'énergie de collage. Pour chaque jeu de paramètres, deux essais ont été réalisés, entre chaque essai les lames sont uniquement nettoyées puis réadhérées.

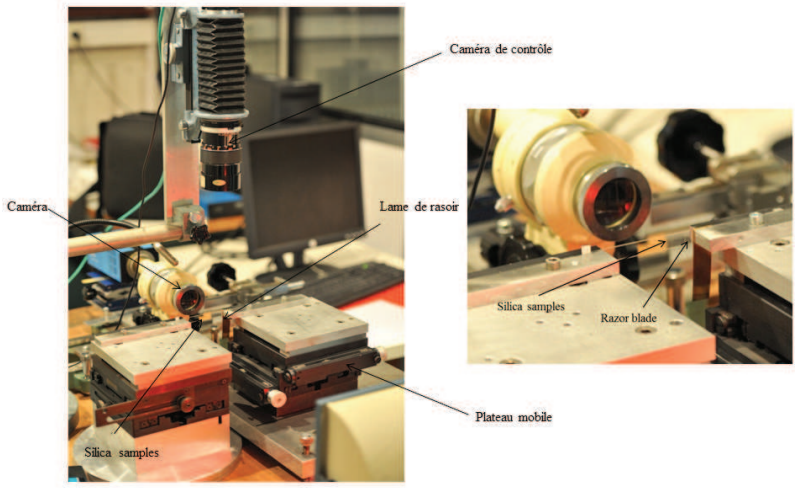


Figure 7.4 – Principe de l'essai de clivage au coin pour mesurer l'énergie de collage entre deux lames adhérées

Temperature de recuit	temps de recuit (h)	rugosité (nm RMS)
x	x	0.4
x	x	0.8
100	5, 30, 120	0.4
100	5, 30, 120	0.8
200	5, 30, 120	0.4
200	5, 30, 120	0.8

TABLE 7.2 – Plan d'expériences pour l'essais de clivage au coin

7.1.4 Validation, analyse d'erreur des méthodes

Le premier essai présenté, l'essai de double cisaillement est un essai dont le montage présente des singulariés qui vont impliquer des dispersions dans les résultats. En ce qui concerne les essais de clivage, plusieurs essais de validation ont été testés pour une gamme proche de paramètres, la dispersion dans les résultats est dû aux singularités du montage. Pour le troisième essai, l'essai de clivage au coin, le front de fissure est mesuré à une précision de 12 μm. Une campagne de validation a été menée sur une série d'éprouvette à tampérature ambiante, et une dispersion d'environ 5% a été observée pour une série d'essai dans les mêmes conditions. Les défauts d'allignements des lames sont corrigés en vérifiant optiquement (à l'aide des caméras du montage) le parallélisme de la lame de rasoir avec l'éprouvette.

7.2 Résultats des essais mécaniques

7.2.1 Influence de la température de recuit

Dans un premier temps, l'influence de la température a été étudiée. Les résultats de double cisaillement en figure 7.5 montrent l'évolution de la résistance mécanique en fonction de la température pour des éprouvettes en verre de silice et Zérodur. Une augmentation non linéaire de la résistance mécanique lorsque la température de recuit augmente est observée. De plus, la résistance mécanique est supérieure pour les éprouvettes en Zérodur, confirmant les résultats de mouillabilité indiquant que le Zérodur semble être un meilleur candidat pour l'adhérence moléculaire.

Remarque : Les résultats de double cisaillement présentent l'évolution de la force à rupture en fonction du paramètre étudié. Pour chaque paramètre, 5 éprouvettes sont testées, le point central correspond à la moyenne obtenue et les points au-dessus et en-dessous représentent les écarts types.

Les résultats des essais de clivage au coin présentés en figure 7.6 et 7.7 montrent l'évolution de l'énergie de collage en fonction de la température de recuit pour des éprouvettes en silice post-traitées à 200 °C et 400 °C.

Ces résultats s'expliquent par la nature des liaisons responsables de l'adhésion aux différentes températures. En effet, le chapitre précédent a montré que lorsque la température est inférieure à 100 °C l'énergie de collage dépend uniquement du nombre de sites de collage - c'est-à-dire le nombre de liaisons pendantes silanol qui ont réagi avec l'eau pour former des clusters (zone 1 sur la figure 7.5).

- Entre 100 °C et 150 °C l'énergie de collage augmente légèrement car l'eau, présente à l'interface, commence à s'échapper (zone 2 sur la figure 7.5)

- entre 150 °C et 450 °C l'énergie de collage reste constante car elle est limitée par la taille des zones en contact (zone 3 sur la figure 7.5)

- à partir de 450 °C, il y a augmentation de la taille des zones en contact, ainsi que de l'énergie de collage (zone 4 sur la figure 7.5)

- enfin, au delà de 700 °C il y a création des liaisons siloxane Si-O-Si covalentes qui contribuent à une forte augmentation de l'énergie de collage due à la présence de liaisons covalentes (zone 5 sur la figure 7.5).

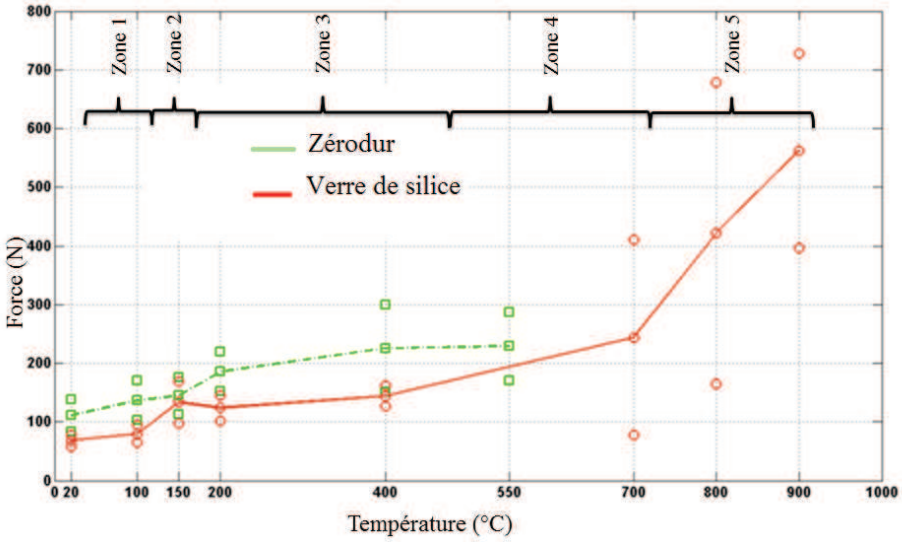


Figure 7.5 – Influence de la température de recuit : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - résultats des essais de double cisaillement

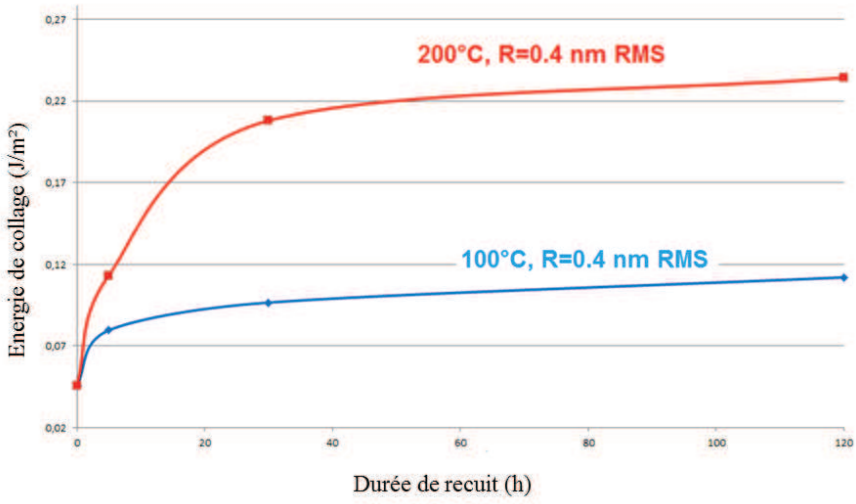


Figure 7.6 – Influence de la température de recuit : valeur moyenne de l'énergie de collage - résultats des essais de clivage au coin

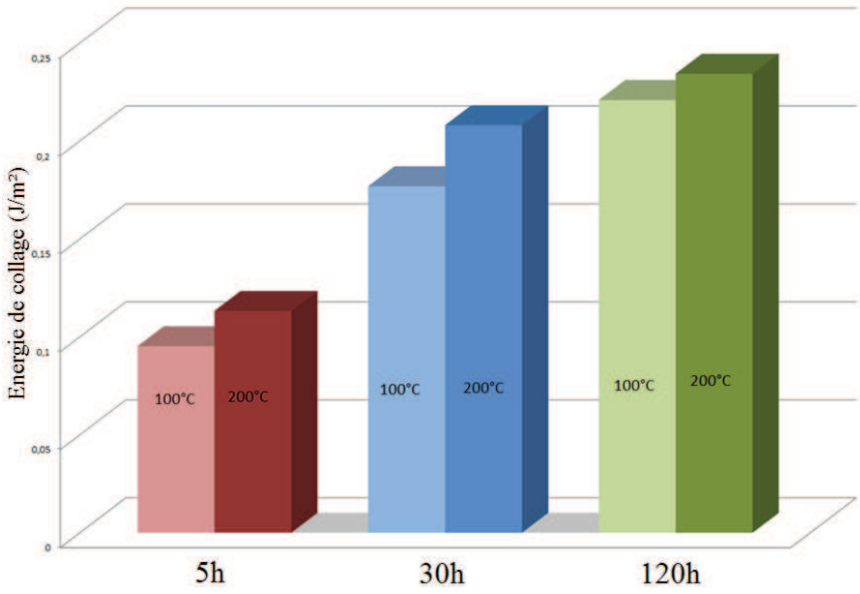


Figure 7.7 – Influence de la température de recuit : valeur moyenne de l'énergie de collage - résultats des essais de clivage au coin

Les essais de double cisaillement sur les éprouvettes en verre de silice traitées à 900 °C pendant 15h ont montré une rupture interne au matériau et non le long de l'interface commme le montre la figure 7.8. Ces résultats permettent de supposer, que pour cette température, toutes les liaisons hydrogène ont été polymérisées en liaisons covalentes, l'assemblage peut être donc considéré comme un "mono-bloc" de verre de silice.

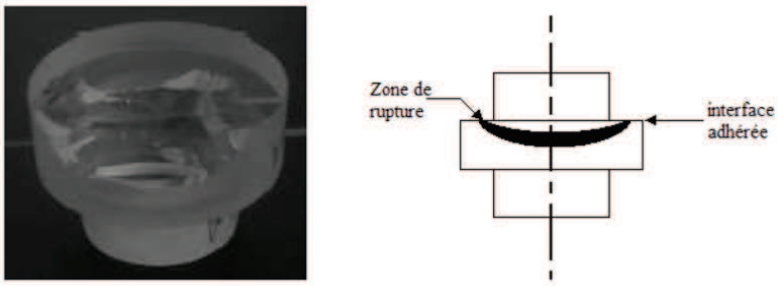


Figure 7.8 – Rupture dans le verre pour un traitement à 900 °C

Le tableau 7.3 résume les différents types de liaisons en fonction de la gamme de température.

Phase I	T<100 °C	Les surfaces sont en contact via des clusters d'eau, l'énergie de collage dépend du nombre de groupes silanol.
Phase I	100 °C<T<150 °C	Les surfaces sont toujours en contact via les clusters, l'eau commence à s'échapper de l'interface : l'energie de collage augmente.
Phase I	150 °C<T<200 °C	Les surfaces sont toujours en contact via les clusters, mais l'énergie de collage reste "constante" car elle dépend de la taille des zones en contact.
Phase II	200 °C<T<700 °C	Formation des tétramères d'eau, les surfaces sont directement en contact via une double liaison hydrogène. Jusqu'à 450 °C l'énergie de collage est toujours constante, puis elle augmente.
Phase III	T>700 °C	La réaction de polymérisation débute, il y a apparition de liaisons covalentes, l'énergie de collage augmente fortement.

Table 7.3 – Rappel de l'évolution des liaisons à l'interface en fonction de la température de post-traitement

7.2.2 Influence de la durée de recuit

Ensuite, l'influence de la durée de recuit a été étudiée. Les résultats de double cisaillement présentés en figures 7.9 à 7.14 montrent l'évolution de la résistance mécanique avec la durée de recuit. La résistance mécanique augmente avec le temps jusqu'à l'apparition d'un plateau pour les temps longs (figure 7.15). Les résultats des essais Maszara présentés en figure 7.6 présentent la même allure d'évolution de l'énergie de collage avec le temps.

Les réactions chimiques qui ont lieu à l'interface permettent de changer la nature des liaisons responsables de l'adhésion et ont besoin d'un apport d'énergie comme, par exemple, la température. Cependant, elles peuvent également avoir lieu avec le temps - à température fixée - comme expliqué dans le chapitre précédent.

Il est donc évident que l'état d'avancement de la réaction, pour une température fixée, est différent à 5 h, 30 h ou 120 h de traitement expliquant l'augmentation de la résistance mécanique et de l'énergie de collage avec le temps. Au-delà d'un temps donné, toutes les liaisons disponibles à l'interface ont réagi, ce qui explique la présence d'un plateau pour les temps longs de traitement avec pour conséquence que la tenue mécanique ne peut plus augmenter.

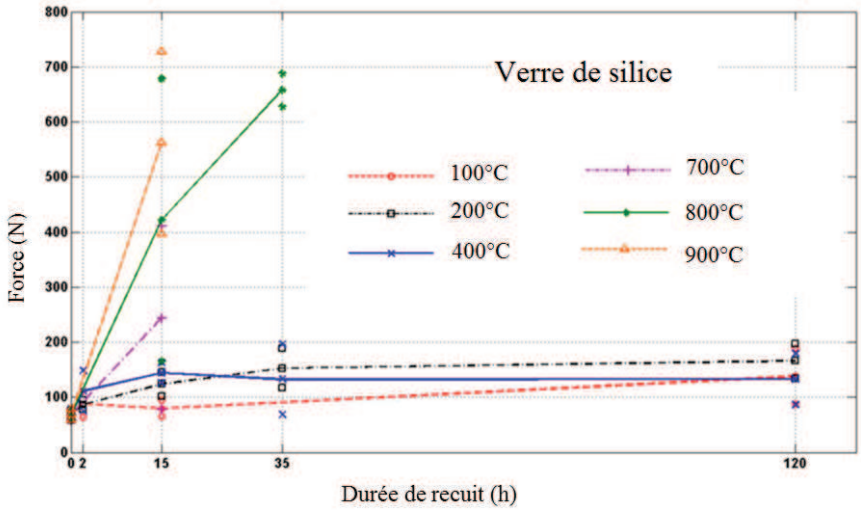


Figure 7.9 – Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en verre de silice : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique

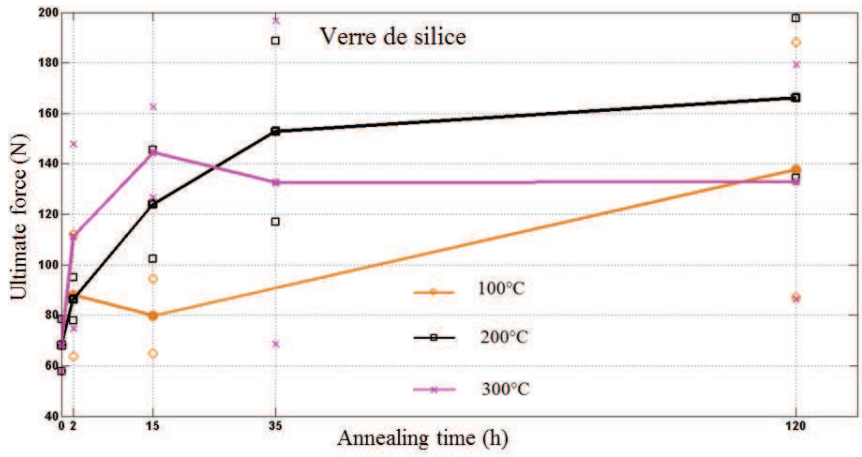


Figure 7.10 – Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en verre de silice : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique (zoom sur les basses températures)

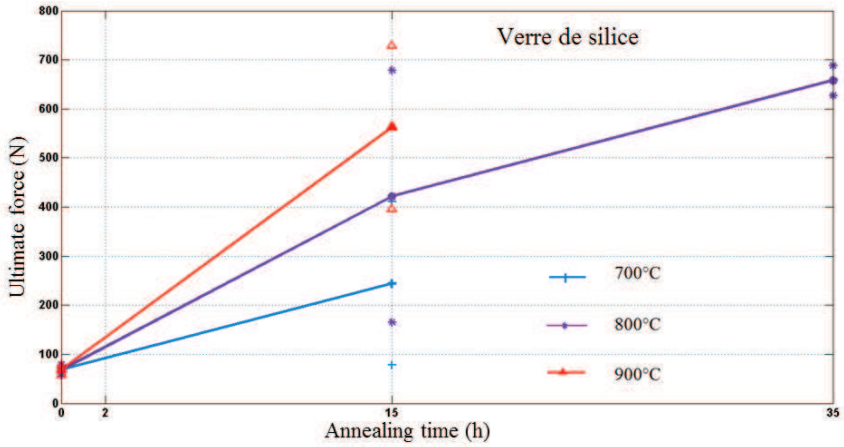


FIGURE 7.11 – Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en verre de silice : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique (zoom sur les hautes températures)

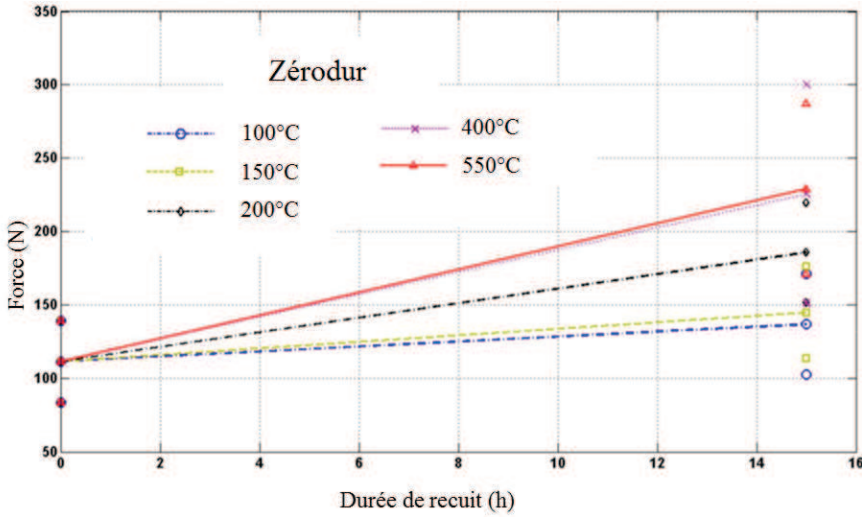


FIGURE 7.12 – Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en Zérodur : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique

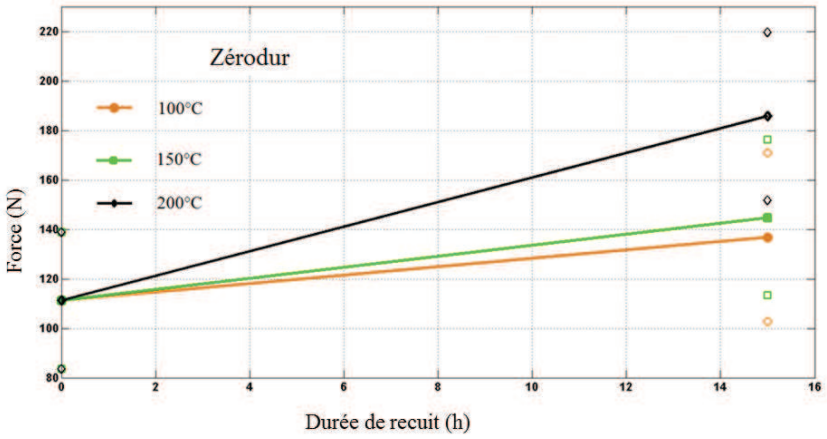


FIGURE 7.13 – Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en Zérodur : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique (zoom sur les basses températures)

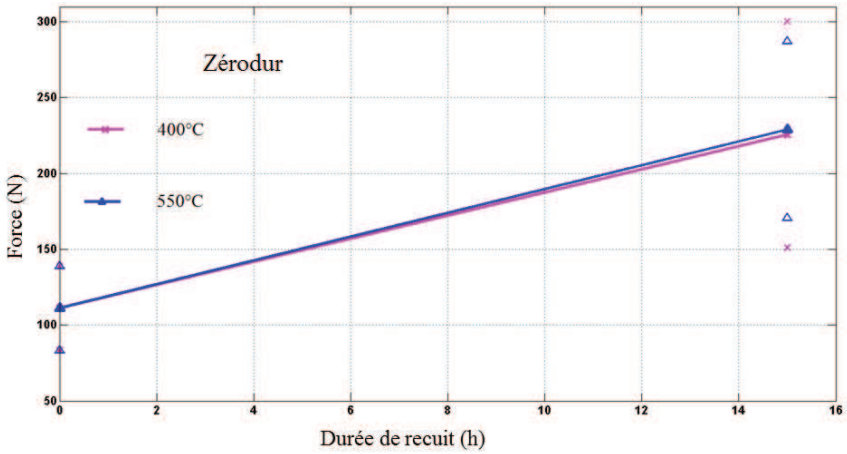


FIGURE 7.14 – Résultats des essais de double cisaillement pour les éprouvettes en Zérodur : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique (zoom sur les hautes températures)

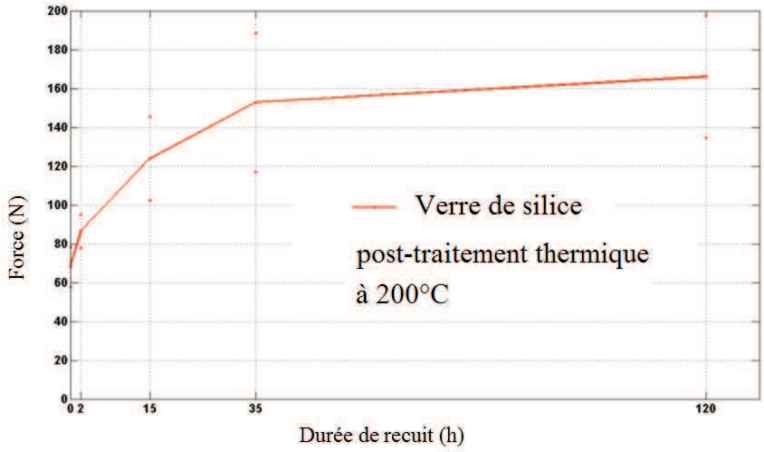


FIGURE 7.15 – Résultats des essais de double cisaillement : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - influence de la durée de post-traitement thermique

Dans le chapitre précédent, un modèle cinétique a permis d'obtenir une expression exponentielle de l'énergie de collage en fonction de la température et du temps. Cette évolution exponentielle explique à la fois l'allure des résultats et la présence d'un plateau pour les temps longs de post-traitement :

$$W = (W_{II} - W_I)(1 - exp(-k_1 t)) + W_I \quad J.m^{-2} \tag{7.5}$$

Cette évolution exponentielle de l'energie de collage est bien observée dans les résultats des essais de double cisaillement et de clivage au coin, validant le modèle cinétique et l'expression de W en fonction de la température et du temps de recuit.

En combinant les résultats de double cisaillement portant sur l'influence de la température et du temps, une forme d'équivalence entre les temps très longs de post-traitement à faible température et les temps courts de post-traitement à haute température est également observée. Cette équivalence ouvre la voie d'une solution pour d'augmenter la tenue mécanique tout en gardant en vue les contraintes industrielles. De plus, les résultats montrent une meilleure résistance mécanique pour le Zérodur que pour le verre de silice et sont en accord avec les résultats de mouillabilité.

7.2.3 Influence de la rugosité

Le second paramètre étudié est la rugosité des surfaces. Les résultats de double cisaillement présentés en figure 7.16 présentent l'évolution de la résistance mécanique avec la rugosité couplée à un traitement thermique à 200 °C pendant 120h pour la silice et à 130 °C pendant 120h pour le Zérodur.

Les résultats montrent une augmentation de la résistance mécanique jusqu'à une rugosité de 0,6 nm RMS suivi d'une diminution. Les résultats des essais de clivage au coin en figures 7.17 et 7.18 montrent que l'énergie de collage, pour une rugosité de 0,8 nm

RMS est supérieure à celle pour une rugosité de 0,4 nm RMS. Il semblerait également que ce phénomène est amplifié avec la température et la durée de recuit. En effet, lorsque la température et la durée de recuit augmente, la différence entre les énergies de collage pour une rugosité à 0,8 nm RMS et 0,4 nm RMS augmente également (figure 7.17).

Ces résultats qui semblent en désaccord avec les observations de la littérature dans d'autres contextes [20], [21], [8], [13], suggèrent que, pour la procédure de préparation des surfaces réalisée par l'entreprise Winlight, une rugosité légèrement élevée est préférable.

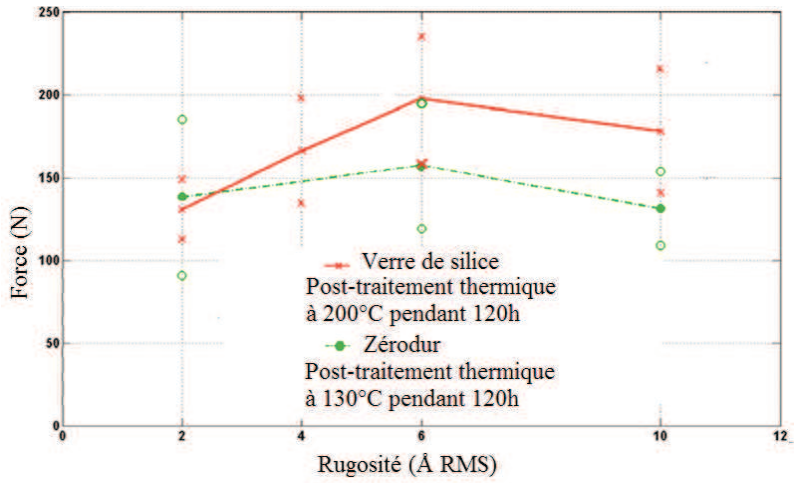


Figure 7.16 – Influence de la rugosité : valeur moyenne et écart type de la force à rupture - résultats des essais de double cisaillement

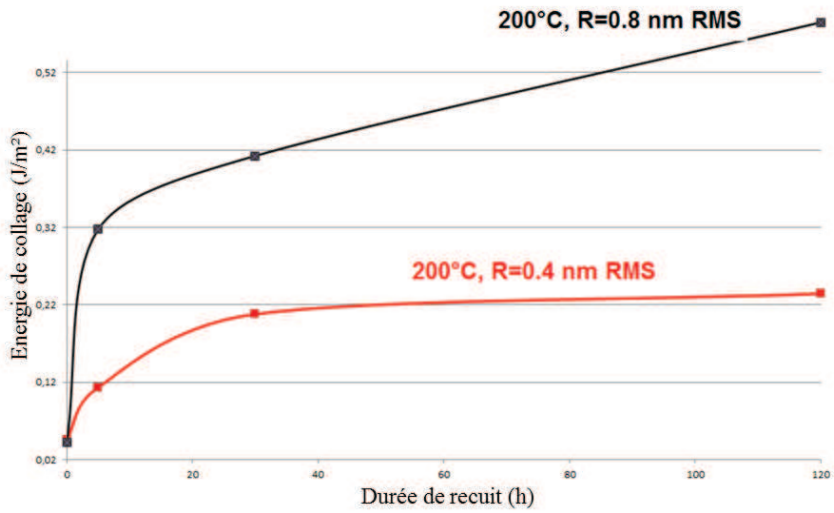


Figure 7.17 – Influence de la rugosité : valeur moyenne de l'énergie de collage - résultats des essais de clivage au coin

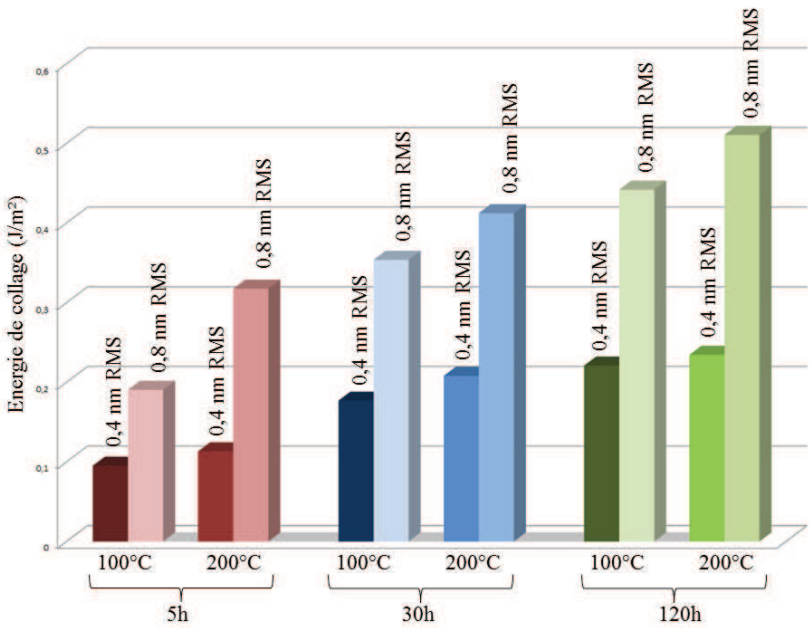


Figure 7.18 – Influence de la rugosité : valeur moyenne de l'énergie de collage - résultats des essais de clivage au coin

Une première explication de ces résultats pourrait venir de la sollicitation en mode II des surfaces lors de l'essai de double cisaillement, cependant la reproductibilité de ce résultat avec les essais Maszara indique que ce n'est pas la seule explication. Une autre explication peut provenir du fait qu'une rugosité faible conduit certainement à l'apparition de contraintes résiduelles sur les surfaces au cours du processus de polissage.

De plus entre 150 °C et 450 °C l'énergie de collage est limitée par la taille des zones en contact. Pour une rugosité élevée, la taille des zones en contact est plus importante. Ce phénomène est amplifié avec la température et la durée de recuit. En effet, l'application d'un post-traitement thermique favorise la formation de liaisons plus fortes responsables de l'adhésion.

Le modèle simplifié [8], [36], [37] présentant l'effet de la rugosité sur les forces d'adhésion décrit dans la première partie, il montre en partie que l'adhésion dépend de la hauteur des aspérités, du rayon de courbure, de la longueur d'onde, de la surface réelle de contact et de la raideur locale des surfaces de contact.

Cependant, ce modèle néglige les contraintes résiduelles dues au polissage. Ainsi, la rugosité optimale augmentant l'énergie de collage et de ce fait la résistance mécanique est nécessairement un compromis entre l'ensemble de ces paramètres physiques expliquant l'allure des résultats et l'optimum à 0,6 nm RMS.

Dans un premier temps, il est possible de proposer une analogie entre l'augmentation des contraintes résiduelles - dues au polissage et non totalement relachées lors du traitement thermique - et l'augmentation du module équivalent E'. L'augmentation de la rigidité équivalente correspond à une diminution du paramètre α et donc à une diminution de la force d'adhérence (voir Chapitre 4).

Les résultats des essais de double cisaillement montrent que pour le traitement effectué (130 °C pendant 120 h) la résistance mécanique du Zérodur est inférieure à celle du verre de silice. L'étude de l'évolution du CTE du Zérodur avec la température présentée au premier paragraphe montre des points d'inflexions dans la courbe CTE en fonction de la température à 130 °C et 320 °C. La chute des propriétés mécaniques à 130 °C pourrait s'expliquer par un changement brutal au niveau microstructural.

7.2.4 Influence du taux d'humidité

L'influence du taux d'humidité (sans post-traitement) a été étudiée uniquement avec les essais de double cisaillement. Les résultats en figure 7.19 montrent un optimum pour le taux d'humidité à 32 % pour le verre de silice et 55 % pour le Zérodur.

Dans la première partie il a été montré que la formation de clusters d'eau était énergétiquement favorable par rapport à la formation d'une liaison hydrogène entre une molécule d'eau et une liaison silanol. L'augmentation du taux d'humidité lors de l'adhésion à température ambiante, favoriserait la formation de clusters d'eau plus gros, éloignant ainsi

un peu plus les deux surfaces et diminuant de ce fait l'énergie d'adhésion.

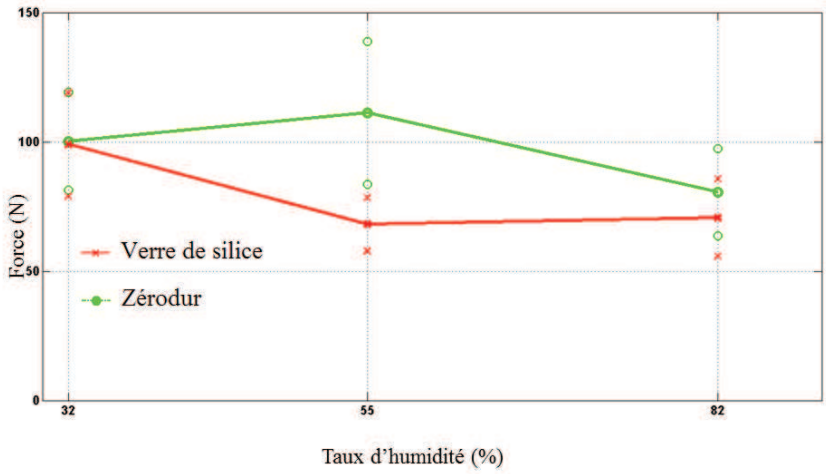


FIGURE 7.19 – Résultats des essais de double cisaillement : influence du taux d'humidité

7.2.5 Endommagement des surfaces entre deux adhésions successives

Les résultats des essais de clivage au coin, présentent une diminution moyenne de l'ordre de 25% en moyenne entre deux adhésions successives, nommées ici adhésions 1 et 2, comme reporté dans le tableau 7.4. Le terme adhésion 1 correspond à l'essai réalisé sur une éprouvette adhérée une première fois, le terme adhésion 2 correspond à l'essai réalisé sur la même éprouvette adhérée une seconde fois, après la premiere désadhésion et un nettoyage des surfaces. Entre chaque essai, les surfaces sont uniquement nettoyées et réadhérées sans être polies à nouveau.

Cette diminution de l'énergie d'adhésion après une première adhésion, également observée lors des essais de mesure d'energie de surface, peut s'expliquer en partie par l'augmentation des contraintes résiduelles, donc du module équivalent E' comme évoqué précedemment conduisant à une diminution du paramètre α et des forces d'adhésion.

7.2.6 Dispersion des résultats

Les résultats des essais de double cisaillement présentent une forte dispersion. La dispersion peut être expliquée par la configuration de l'essai. En effet, les deux petits cylindres présentent des chanfreins, une consentration de contrainte apparait alors au niveau des interfaces adhérées. L'interface possède un comportement fragile, si le moindre petit défaut est présent, la fissure se propage instantanément et l'interface rompt. Cet essai est très instable d'un point de vue mécanique. Les résultats dépendent donc fortement des

Temperature de recuit	temps de recuit (h)	rugosité (nm RMS)	W (adhésion 1) ($J.M^{-2}$)	W (adhésion 2) ($J.M^{-2}$)
x	x	0,4	0,051	0,034
100	5	0,4	0,095	0,072
100	30	0,4	0,17	0,087
100	120	0,4	0,22	0,11
200	5	0,4	0,113	0,096
200	30	0,4	0,208	0,18
200	120	0,4	0,234	0,24
x	x	0,8	0,10	0,069
100	5	0,8	0,19	0,17
100	30	0,8	0,35	0,23
100	120	0,8	0,44	0,27
200	5	0,8	0,31	0,20
200	30	0,8	0,41	0,26
200	120	0,8	0,57	0,38

TABLE 7.4 – Plan d'expérience pour l'essais de clivage au coin

défauts infinitésimaux présents à l'interface et de leur localisation. Cependant, le grand nombre d'éprouvettes (5 par essais, soit 150 essais réalisés) permet, malgé la dispersion des résultats, d'identifier des tendances et de mieux comprendre le comportement de l'interface.

Remarque : Il serait intéressant de faire une étude statistique des résultats afin d'affiner les tendances.

7.2.7 Bilan

En résumé, les deux essais mécaniques (double cisaillement et clivage au coin) donnent les mêmes tendances : une augmentation de la tenue mécanique et de l'énergie de collage avec la température de recuit. Une augmentation est également observée avec la durée de recuit avec une stabilisation pour les temps de traitement longs. La tenue mécanique augmente également avec la rugosité jusqu'à 0,6 nm RMS puis diminue. Enfin en ce qui concerne l'humidité de l'air, un taux de 32% pour le verre de silice et 55% pour le Zérodur semblent optimum.

Une équivalence temps/température est observée. Enfin, il semble que les résultats obtenus lors des mesure d'énergie de surface sont retrouvés dans les résultats des essais mécaniques : le Zérodur semble être un meilleur candidat vis-àvis de l'adhérence et il y a un phénomène d'endommagement des surfaces après une première adhésion.

Chapitre 8

Optimisation du procédé

Malgré la dispersion des résultats obtenus sur les essais de double cisaillement, les mêmes tendances sont observées sur les essais de double cisaillement, sur les essais de clivage au coin et sur les essais de mesure d'énergie de surface.

En se basant sur les résultats précédents et les contraintes industrielles, des paramètres optimaux, au sens de l'augmentation de la tenue mécanique, ont été choisis. Ces paramètres sont comparés dans ce chapitre aux conditions initiales (i.e. aucun traitement thermique) à l'aide des essais de clivage.

8.1 Choix des paramètres optimaux

Afin de ne pas dégrader les propriétés optiques des matériaux et les coatings, la température de post-traitement a été limitée à 200 °C. Les résultats de double cisaillement ont mis en lumière une équivalence entre les durées courtes de post-traitement à haute température et les longs post-traitements à plus basse température. Ainsi pour favoriser la formation de liaisons fortes à 200 °C la durée de traitement est fixée à 120h pour les deux matériaux. La température de 200 °C à également été fixée pour le Zérodur suite aux problèmes observés à 130 °C.

Les résultats expérimentaux, qui semblent être en contradiction avec la littérature, montrent un optimum de la rugosité à 0,6 nm RMS. Cependant, la rugosité a été fixée à 0,4 nm RMS pour les deux matériaux. Ce choix de 0,4 nm RMS étant un compromis entre les résultats des essais de double cisaillement obtenus et la littérature. En effet, le choix de la rugosité optimum a été fait antérieurement aux essais de clivage au coin, dont les résultats confirment la tendance des essais de double cisaillement.

Enfin, en ce qui concerne le taux d'humidité lors de l'adhésion à température ambiante il a été fixé à 32 % pour le verre de silice et à 55 % pour le Zérodur.

8.2 Validation

Afin d'étudier l'influence de ces paramètres optimaux, des essais de clivages ont été réalisées. Pour chaque matériau, plusieurs séries d'adhésion/essais de clivage/réadhésion ont été réalisées.

Les résultats sont présentés en figures 8.2 et 8.3 et permettent de comparer des éprouvettes avec les nouveaux paramètres et des éprouvettes n'ayant subi aucun traitement (appelée configuration initiale sur les figures). Sur les figures 8.2 et 8.3, les termes adhésion 1, adhésion 2 jusqu'à adhésion 5 correspondent respectivement aux résultats des essais numéro 1, numéro 2 jusqu'à numéro 5 réalisés sur la même éprouvette. En effet, après une première adhésion et un premier traitement thermique, les éprouvettes subissent un premier essai de clivage dont le résultat est nommé adhésion 1, les surfaces sont ensuite nettoyées, réadhérées et subissent un nouveau traitemet thermique (avec la même température ou une température différente). Les échantillons subissent alors un nouvel essai de clivage dont le résultat est nommé adhésion 2 comme illustré en figure 8.1, et aini de suite jusqu'à adhésion 5. Entre chaque adhésion, les surfaces sont uniquement nettoyée et non polies à nouveau.

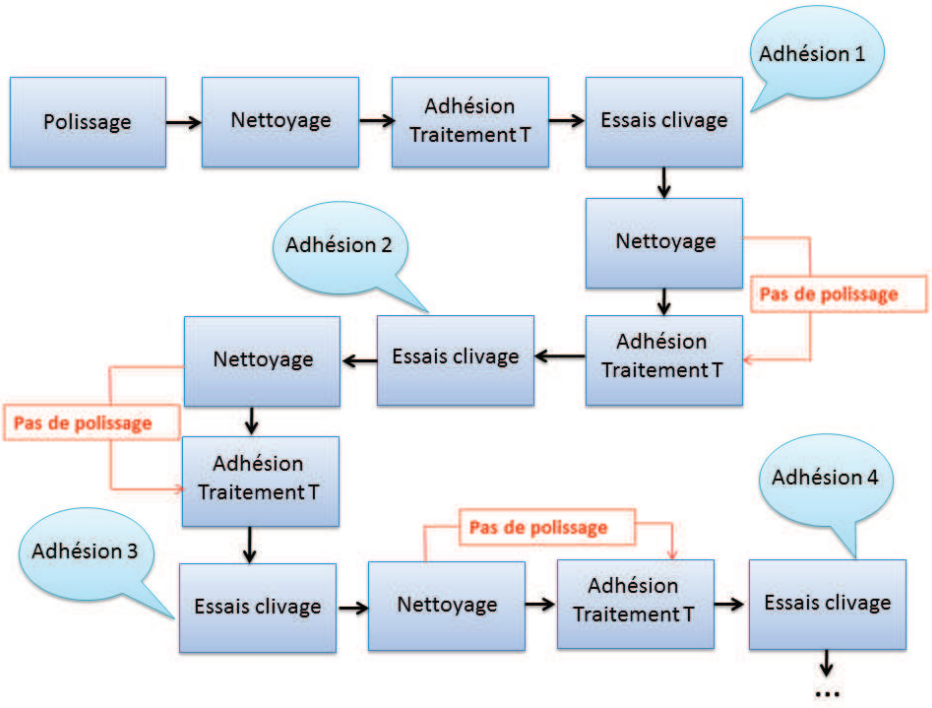


FIGURE 8.1 – Shématisation des séries d'adhésion/essais de clivage/réadhésion réalisées

Pour le Zérodur les essais ont été menés à 200 °C et 130 °C et ont permis de valider l'hypothèse d'une chute de la résistance mécanique précédemment observée.

Les caractéristiques de la configuration initiale correspondent à une rugosité de 0,3 nm RMS pour les éprouvettes en verre de silice et 0,4 nm RMS pour celles en Zérodur, et un taux d'humidité de 55%.

Une augmentation de la résistance mécanique est observée lorsque les paramètres optimaux sont appliqués, en effet, une contrainte deux fois supérieure est observée pour le verre de silice. Le choix des paramètres optimaux est ainsi validé. Une diminution de la résistance mécanique avec les essais successifs est observée - ce phénomène a également été observé lors des essais de clivage au coin - et peut s'expliquer par une diminution de l'énergie d'adhésion après une première adhésion correspondant à une augmentation de la rigidité équivalente (i.e. une diminution du paramètre α comme expliqué précedemment).

La dégradation des résultats de clivage pour les éprouvettes en Zérodur traitées à 130 °C est observée, confirmant ainsi la chute des propriétés mécaniques à cette température et le choix d'un traitement à 200 °C (figure 8.3).

Les résultats pour les éprouvettes en Zérodur traitées avec les paramètres optimaux sont légèrement moins bons que ceux observés pour le verre de silice. Ceci peut s'expliquer par le fait que le traitement à 200 °C correspond à une troisième réadhésion laissant supposer - qu'en l'absence de l'endommagement dû aux adhésions successives - les résultats seraient meilleurs que ceux du verre de silice respectant ainsi la cohérence avec les tendances des résultats de mouillabilité et des essais de double cisaillement.

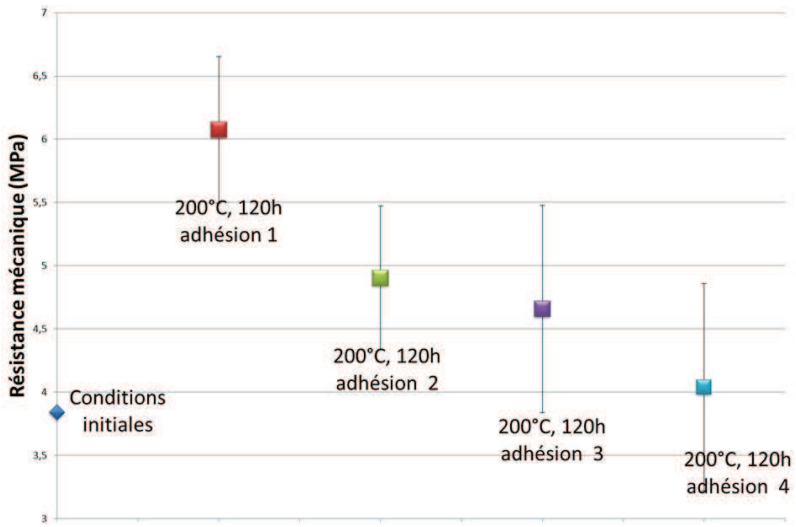


FIGURE 8.2 – Résultats des essais de clivage : pour le verre de silice

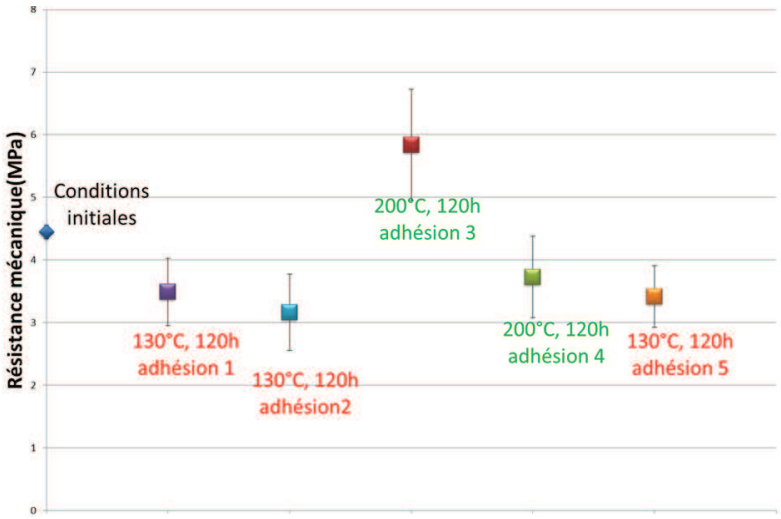


FIGURE 8.3 – Résultats des essais de clivage : pour le Zérodur

Les paramètres à appliquer afin d'améliorer la tenue des interfaces adhérées sont donc :

- Pour le verre de silice : un traitement à 200 °C pendant 120h, des surfaces de rugosité égale à 0,4 nm RMS et un taux d'humidité lors de l'adhésion à température ambiante de 32 %

- Pour le Zérodur : un traitement à 200 °C pendant 120h, des surfaces de rugosité égale à0,4 nm RMS et un taux d'humidité lors de l'adhésion à température ambiante de 55 %

Rappel : le choix d'une rugosité à 0,4 nm RMS est un compromis entre la littérature et les essais de double cisaillement (qui donne un maximum à 0.6 nm RMS). Cette tendance d'une amélioration de la tenue avec l'augmentation de la rugosité n'a été validée avec les essais de clivage au coin qu'après le choix des paramètres optimaux.

Conclusion

Cette étude expérimentale du collage par adhérence moléculaire a permis de comparer les deux matériaux utilisés dans le domaine de l'optique, le verre de silice et le Zérodur, vis-à-vis de l'adhésion et de l'intensité d'adhésion.

Les analyses chimiques réalisées sur les surfaces ont permis de montrer que, vis-à-vis de l'adhérence, le Zérodur semble être un meilleur candidat que le verre de silice. Ces analyses ont également permis de tester deux procédures de nettoyage proposées par l'entreprise Winlight. La meilleure procédure vis-à-vis de l'intensité d'adhésion a été choisie.

Afin de caractériser la tenue mécanique des interfaces adhérées, de mesurer l'énergie de collage et d'étudier l'influence de différents paramètres du procédé de fabrication (température, durée de recuit, rugosité des surfaces) trois essais mécaniques ont été réalisés. Les essais de double cisaillement, des essais de clivage et des essais de clivage au coin, ils donnent les mêmes tendances dans les résultats :

- le Zérodur à une meilleure tenue mécanique que la silice (accord avec les résultats de mouillabilité),
- une augmentation de la résistance mécanique et de l'énergie de collage avec la température de recuit,
- une augmentation de la résistance mécanique et de l'énergie de collage avec le temps de recuit jusqu'à devenir constante à partir d'un temps assez long,
- une augmentation de la résistance mécanique (et donc de l'énergie de collage) jusqu'à une rugosité de 0.6 nm RMS puis une diminution (pour la procédure Winlight),
- une apparition d'un optimum du taux d'humidité lors de la mise en contact à température ambiante.

Basés sur ces résultats, les paramètres optimaux permettant d'améliorer la résistance mécaniques ont été validés et ont permis d'obtenir une contrainte maximale admissible deux fois supérieure. Ils correspondent à :

- un traitement thermique à 200 °C pendant 120h, une rugosité de surface de 0,4 nm RMS et un taux d'humidité de 32% pour le verre de silice,
- un traitement thermique à 200 °C pendant 120h, une rugosité de surface de 0,4 nm RMS et un taux d'humidité de 55% pour le Zérodur.

Ces essais ont aussi mis en lumière un phénomène d'équivalence temps-température entre les longs temps de traitement à basse température et les temps courts à haute température. Un phénomène d'endommagement des interfaces adhérées lors des adhésions-désadhésions successives est également observé, résultat qui a été retrouvé durant les essais de mouillabilité.

Une modélisation de l'interface et un modèle phénomènologique liant les paramètres du procédé à l'énergie de collage seront développés dans la partie suivante et seront essentiellement basés sur cette étude expérimentale. Ces deux modèles, couplés l'un à l'autre et implémentés dans un code éléments finis auront pour objectif de pouvoir prédire numériquement la tenue des interfaces adhérées en fonction des paramètres du procédé et des post-traitement appliqués.

Troisième partie

Modélisation du collage par adhérence moléculaire

Introduction

Les deux parties précédentes ont mis en lumière l'importance de plusieurs paramètres vis-à-vis de l'adhésion et de l'intensité d'adhésion, notamment la température et la durée de recuit ainsi que la rugosité des surfaces.

Dans le but d'étudier et de prédire numériquement la tenue d'assemblages adhérés, un modèle adhésif macroscopique et un modèle phénoménologique visant à décrire l'intensité d'adhésion seront proposés dans cette partie.

Ainsi, après une présentation des différents modèles s'intéressant au contact adhésif et à la propagation de fissures présents dans la littérature, le modèle adhésif développé sera présenté.

Ce modèle adhésif macroscopique, permettra de décrire le comportement normal de l'interface en mode I, le mode de rupture le plus sévère, et de rendre compte du caractère fragile de l'interface. Une des originalités de cette approche est que le modèle adhésif va dépendre des paramètres du procédé et des caractéristiques des surfaces à travers l'énergie de surface W.

La loi phénoménologique, développée en fin de cette partie, détaille le lien entre l'énergie de collage W et les paramètres de mise en oeuvre de l'adhérence qui sont essentiellement le traitement thermique et la rugosité des surfaces. Cette loi d'évolution W=f(T, t, R) est basée sur l'étude cinétique présentée en première partie et sur les résultats expérimentaux des essais de clivage au coin présentés dans la seconde partie.

Chapitre 9

Modèles d'interfaces adhérées

Ce chapitre s'attache à présenter certaines théories présentes dans la littérature concernant la propagation de fissure et la mécanique des interfaces. Dans un premier temps, la propagation de fissure est étudiée en appliquant les théories de la mécanique linéaire de la rupture puis les modèles de zones cohésives, modèles introduisant en pointe de fissure une zone décrivant les forces de cohésion qui agissent sur les surfaces lors de la fissuration.

Ensuite, quelques résultats classiques en mécanique du contact seront présentés puis des notions de physico-chimie du contact seront introduites.

Enfin un modèle plus complexe et plus général, le modèle RCCM (Raous-Cocu-Cangémi-Moneri) développé dans les travaux de L. Cangémi [46], Y. Monerie [47] et M. Schryve [48], couplant la rupture des interfaces et la cicatrisation partielle des surfaces sera présenté.

9.1 La mécanique linéaire de la rupture

L'objectif de la mécanique linéaire de la rupture est d'étudier et de prévoir la propagation de fissure dans les matériaux solides considérés comme idéalement élastiques.

9.1.1 Fissure et mode de rupture

En faisant l'hypothèse que le matériau est homogène isotrope élastique jusqu'à la rupture ce qui se caractérise par la séparation irréversible d'un milieu continu de part et d'autre d'une surfaces S, la coupure ainsi créée est appelée fissure.

Trois modes de chargement peuvent s'appliquer à une fissure (figure 9.1) :

- le mode I ou mode d'ouverture en traction, une contrainte normale à la surface de fissure va contribuer à ouvrir et propager la fissure. C'est le mode le plus sévère (mode d'ouverture des essais de clivage au coin et de clivage)

- le mode II ou mode de glissement plan, une contrainte de cisaillement normale à la tête de fissure contribue à la propager (mode d'ouverture de l'essai de double cisaillement)

- le mode III ou mode de déchirement, une contrainte de cisaillement parallèle à la tête de fissure cause un déplacement de la fissure dans la même direction.

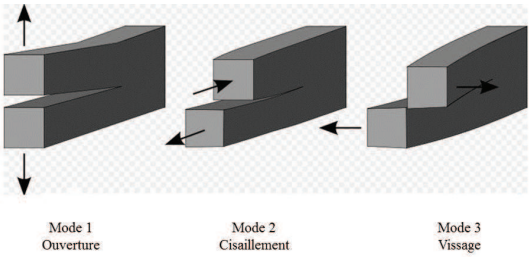


Figure 9.1 – Les différents modes élémentaires de rupture

9.1.2 Approche en contrainte

Malgré les travaux de Griffith [49], la mécanique linéaire de la rupture ne connait un réel développement que dans les années cinquante. Williams [50] montre que, quels que soient le chargement, la géométrie du corps, et les modes de propagation de fissure, il est possible d'écrire :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_\alpha}{\sqrt{r}} f_\alpha(\theta) + j_\alpha(r,\theta) \tag{9.1}$$

Où σ_{ij} représente le tenseur des contraintes ; α=I, II, III correspondant aux trois précédents modes de chargements, le couple (r,θ) correspond aux coordonnées polaires d'un point par rapport à la pointe de fissure (figure 9.2), les fonctions $j_\alpha(r,\theta)$ sont bornées lorsque r tend vers 0 et les fonctions $f_\alpha(\theta)$ sont des fonctions d'angle.

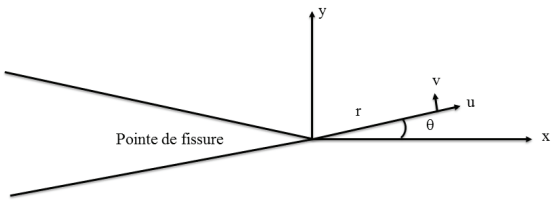


Figure 9.2 – Les différents modes de sollicitation d'un solide

Les termes K_I, K_{II} et K_{III} sont appelés facteurs d'intensité de contrainte et sont relatifs aux trois modes de propagation de la fissure. Ils dépendent de la géométrie et du chargement appliqué.

Par exemple, dans le cas d'un solide élastique homogène isotrope contenant une fissure rectiligne de longueur a et soumis à une contrainte σ en mode I, le facteur d'intensité de contrainte s'écrit :

$$K_I = \sigma\sqrt{a\pi} \tag{9.2}$$

Irwin [51] propose un critère de propagation de fissure en mode I en faisant l'hypothèse d'une valeur critique nommée la ténacité K_{IC} au delà de laquelle la fissure se propage.

En généralisant pour les trois modes, le critère de propagation s'écrit :

- si $K_\alpha < K_{\alpha c}$ la fissure ne se propage pas, avec α=I ou II ou III (mode pur)
- si $K_\alpha = K_{\alpha c}$ la fissure se propage.

Les constantes K_α définies plus haut sont purement phénoménologiques et ne donnent qu'une information matérielle. La limitation principale de cette approche en contrainte est la singularité de contrainte en fond de fissure. En effet, dans l'équation (9.1), la contrainte tend vers l'infini lorsque r tend vers 0. Evidemment, il ne peut en être ainsi dans la réalité, et d'autres mécanismes physiques apparaissent au voisinage de la fissure (plastification, propagation de la fissure...). L'inconvénient de cette approche locale peut être palié par une approche énergétique globale.

9.1.3 Approche énergétique

L'approche proposée par Griffith [49] permet de définir un critère énergétique qui caractérise la propagation, ou la non propagation, de la fissure. Son idée consiste à inclure l'énergie de surface[1] γ créée par l'éventuelle avancée de la fissure comme une énergie potentielle supplémentaire du système et de s'appuyer sur le principe du minimum d'énergie potentielle pour les systèmes conservatifs.

Le critère de propagation obtenue par Griffith est le suivant :

- si G$< 2\gamma$ la fissure ne se propage pas,
- si G$> 2\gamma$ la fissure se propage.

Avec :

$$G = -\frac{dP}{dS} \tag{9.3}$$

Où G est le taux de restitution d'énergie et P l'énergie potentielle du système.

[1] Energie mesurée lors d'un essai de mouillage, par exemple

Les deux approches précédentes, en contrainte et énergétique, sont reliées par la formule d'Irwin [51] :

$$G = -\frac{k+1}{2\mu}(K_I^2 + K_{II}^2) + \frac{1}{2\mu}K_{III}^2 \tag{9.4}$$

Où k est déterminé par le problème : déformation plane ou contrainte plane en tête de fissure et μ est le module de cisaillement.

9.2 Les zones cohésives

Une des limitations les plus importantes de la mécanique linéaire de la rupture est son incapacité à décrire l'initiation des fissures. L'analyse de la fissuration peut cependant se faire par d'autres approches que la mécanique linéaire de la rupture, notamment par celles basées sur la notion de zone cohésive.

La base des modèles de zones cohésives remontent aux années 1960 avec les travaux de Dugdale [52] et Barenblatt [53]. Les modèles de zones cohésives sont basés sur la mécanique de l'endommagement et permettent de modéliser l'initiation puis la propagation de fissures en introduisant une zone prolongée en pointe de fissure appellée zone cohésive (figure 9.3). Cette zone décrit les forces de cohésion qui agissent sur les surfaces lors de la fissuration.

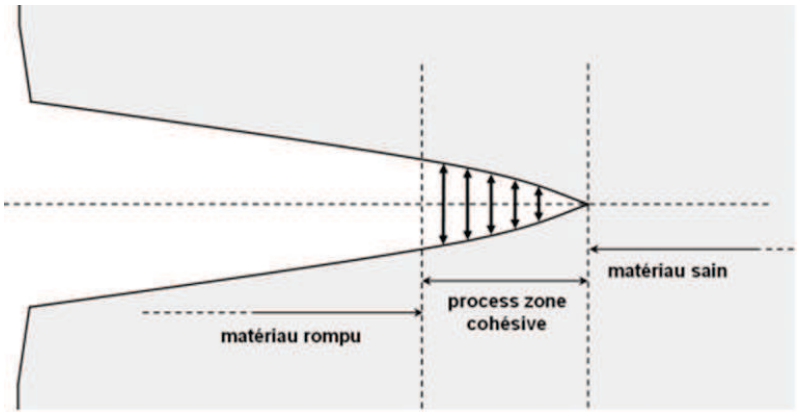


Figure 9.3 – Principe des modèles des zones cohésives

9.2.1 Les premiers modèles

Le modèle de Barenblatt [53] s'intéresse à la fissuration des matériaux fragiles. Il prend en compte les forces atomiques qui agissent au voisinage de la pointe de fissure. Barenblatt pose l'hypothèse d'une zone de transition en pointe de fissure entre le matériau sain et la fissure réelle.

Ce modèle repose sur les deux hypothèses suivantes :

- l'aire sur laquelle agissent les forces de cohésion est négligeable devant l'aire de la fissure,
- la forme de la fissure au niveau de la pointe de fissure ne dépend pas du chargement.

En se basant sur ces hypothèses, Barenblatt définit un module H ; le module de cohésion :

$$H = \int_0^d \frac{R_N(x)}{\sqrt{x}} dx \tag{9.5}$$

Où d représente la taille de la zone cohésive, très petite devant la taille de la fissure et $R_N(x)$ est l'intensité des forces de cohésion.

Le critère de progression de la fissure devient alors :

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}} K_I \geq H \tag{9.6}$$

Le modèle de Dugdale [52] quant à lui, concerne les matériaux ductiles soumis à une traction normale (contrainte plane). Il est similaire au modèle précédent mais considère un matériau volumique elasto-plastique parfait. Il considère que tant que l'ouverture de la fissure est inférieure à une valeur critique δ_c, la contrainte cohésive est constante, le comportement est alors celui d'un solide rigide parfaitement plastique, puis une fois le seuil δ_c atteint les interactions entre les surfaces et la fissure sont négligeables :

$$\sigma_n = \begin{cases} \sigma_c & \text{si} \quad 0 \leq \delta_n \leq \delta_c \\ 0 & \text{si} \quad \delta_n > \delta_c \end{cases}$$

Hillerborg et al [54] ont ensuite amélioré ces modèles en introduisant les concepts d'énergie de rupture (définie comme l'énergie de surface nécessaire pour séparer définitivement les deux lèvres de la fissure en un point de l'interface) et de contrainte critique σ_C (valeur maximale de la contrainte en pointe de fissure au-delà de laquelle la fissure est supposée se propager) à l'aide d'une loi d'interface. Cette loi d'interface, aussi appellée loi de traction-séparation, décrit la relation, en pointe de fissure, entre le vecteur de contrainte cohésive et le saut de déplacement. En général, ces modèles obligent de faire une hypothèse sur le trajet de la fissure.

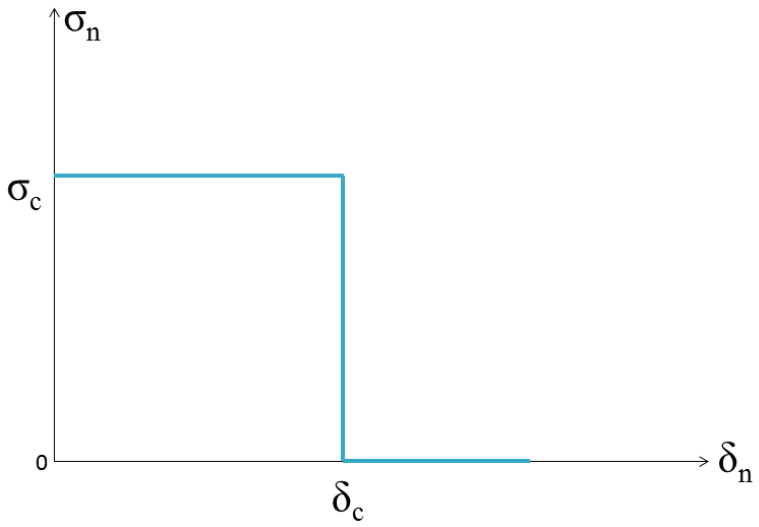


Figure 9.4 – Loi d'interface de Dugdale dans la direction normale

9.2.2 Différents modèles de zones cohésives

De nombreuses lois d'interfaces existent dans la littérature, comme par exemple les modèles de Needleman [55], [56], le modèle bilinéaire de Geubelle et Baylor [57] ou le modèle trapézoïdal deTvergaard et Hutch [58] entres autres.

- Le modèle de Needleman

Le modèle de Needleman [55] décrit l'évolution des contraintes cohésives normales σ_n et tangentielles σ_t en fonction du déplacement normal δ_n et tangentiel δ_t.

Les contraintes cohésives normales et tangentielles dérivent d'un potentiel Φ polynomial ou exponentiel. La contrainte normale atteint la valeur critique σ_c lorsque le saut de déplacement $\delta_n{=}\frac{\delta_c}{3}$. Puis lorsque $\delta_n{=}\delta_c$, la séparation est finie. La loi d'interface (cas polynomial) s'écrit :

$$\phi(\delta_n,\delta_c)=\begin{cases}\frac{27}{8}\sigma_c\delta_c\left\{(\frac{\delta_n}{\delta_c})^2\left[1-\frac{4}{3}\frac{\delta_n}{\delta_c}+\frac{1}{2}\frac{\delta_n}{\delta_c}^2\right]+\alpha(\frac{\delta_t}{\delta_c})^2\left[1-2\frac{\delta_n}{\delta_c}+\frac{\delta_n}{\delta_c}^2\right]\right\} & \text{si} \quad 0\leq\delta_n\leq\delta_c \\ \Phi_{sep} \quad \text{si} \quad \delta_n>\delta_c\end{cases}$$

Où α est le rapport entre la résistance tangentielle et la résistance normale et Φ_{sep} est l'énergie de décohésion :

$$\Phi_{sep}=\frac{9\sigma_c\delta_c}{16}$$

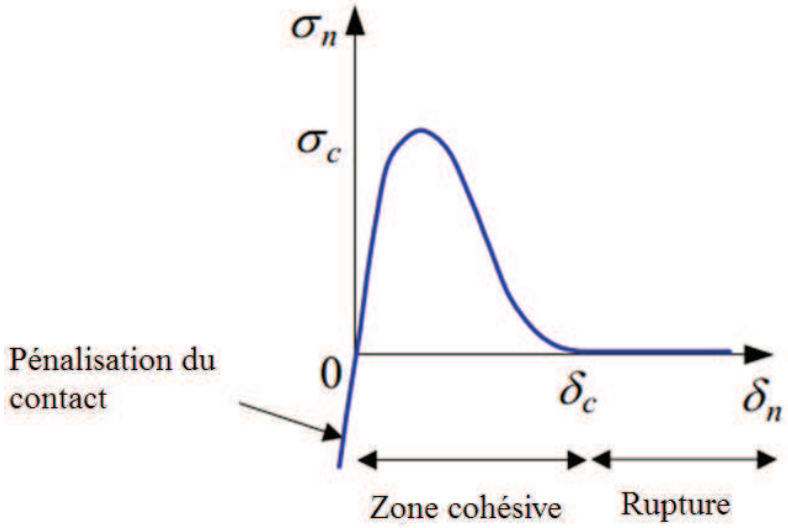


Figure 9.5 – Loi d'interface de Needleman avec expression polynomiale dans la direction normale

- Le modèle bilinéaire

Dans le modèle bilinéaire de Geubelle et Baylor [57], la loi d'interface s'écrit :

$$\sigma_n = \begin{cases} \frac{\sigma_{NC}}{\delta_{NC}}\delta_n & \text{quand} \quad 0 \leq \delta_n \leq \delta_{NC} \\ \frac{\delta_n^f - \delta_n}{\delta_n^f - \delta_{NC}}\sigma_{NC} & \text{quand} \quad \delta_{NC} < \delta_n > \leq \delta_n^f \end{cases}$$

$$\sigma_t = \begin{cases} \frac{\sigma_{TC}}{\delta_{TC}}\delta_t & \text{quand} \quad 0 \leq \delta_t \leq \delta_{TC} \\ \frac{\delta_t^f - \delta_t}{\delta_t^f - \delta_{TC}}\sigma_{TC} & \text{quand} \quad \delta_{TC} < \delta_t > \leq \delta_t^f \end{cases}$$

Avec δ_n^f et δ_t^f les sauts de déplacement quand la cohésion débute :

$$\delta_n^f = \frac{2\Phi_{sep}}{\sigma_{NC}}$$

$$\delta_t^f = \frac{2\Phi_{sep}}{\sigma_{TC}}$$

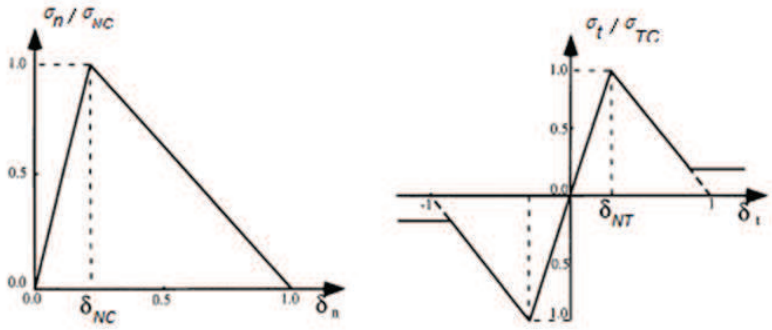


Figure 9.6 – Loi d'interface bilinéaire dans le cas pur normal et pur tangentiel

9.3 La mécanique du contact

Alors que la mécanique classique traite uniquement du comportement des matériaux sous sollicitations externes, la mécanique du contact prend en compte également les surfaces et leurs contraintes géométriques.

Les effets de la géométrie sur la déformation élastique ont été étudiés dès 1880 avec la théorie de Hertz [59]. Cette théorie de Hertz relie la zone de contact circulaire entre une sphère et un plan, ou plus généralement entre deux sphères avec les propriétés de déformation élastique du matériau. Toutes les interactions de surfaces de type Van der Waals ou interactions adhésives sont négligées (voir annexe E).

Johnson, Kendall et Roberts ont amélioré la théorie de Hertz [60] dans les années 1970. Dans la théorie JKR, le contact est considéré comme adhésif et le modèle corrèle la zone de contact avec les propriétés élastiques du matériau et la force des interactions interfaciales (voir annexe E). Comme dans la théorie de Hertz, la solution JKR est également limitée à des contacts élastiques sphère-sphère.

D'autres modèles prennent également en compte les interactions de Van de Waals, comme le modèle DMT [61], le modèle de Bradley [62], celui de Tabor [63] ou Maugis [64] entre autres.

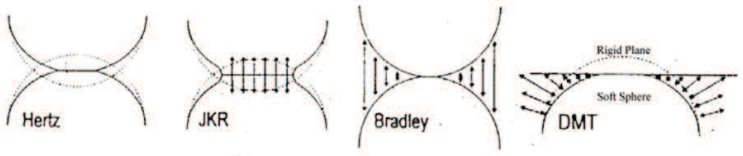


Figure 9.7 – Les différents modèles (d'après [10])

9.3.1 Quelques résultats

Dans le cas de deux sphères en contact sous la force F, comme montré en figure 9.8, la force nécessaire pour séparer les deux sphères, d'après la théorie de Hertz, est :

$$F_{Hertz} = \frac{4r_0^3 E*}{3R} = \frac{2}{3} p_0 \pi r_0^2 \tag{9.7}$$

Où R représente le rayon des sphères en contact, r_0 correspond à la taille de la zone en contact (figure 9.8) et p_0 la pression maximale au centre du contact et :

$$\frac{1}{E'} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \tag{9.8}$$

$$r_{0Hertz} = \sqrt[3]{\frac{3FR}{4E'}} \tag{9.9}$$

et :

$$p_0 = \frac{3F}{2\pi r_0^2} \tag{9.10}$$

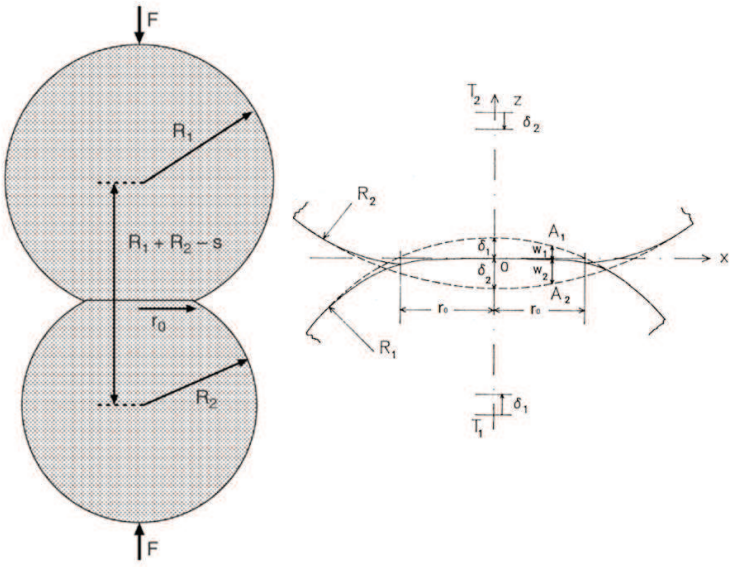


Figure 9.8 – Contact entre deux sphères

Dans le cas du contact adhésif entre les deux sphères, la force nécéssaire pour séparer les deux sphères en contact est supérieure à celle prévue par la théorie de Hertz (figure 9.9).

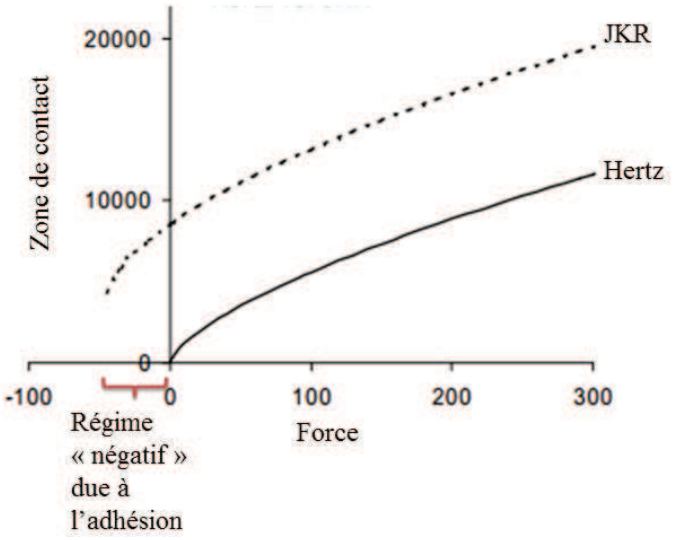


Figure 9.9 – Influence de l'adhésion sur la force nécessaire pour séparer deux sphères en contact

La théorie JKR prévoit :

$$F_{JKR} = -\frac{2}{3} R\gamma\pi \tag{9.11}$$

Et :

$$r_{0JKR}^3 = \underbrace{\frac{3R}{4E*}}_{Hertz} \cdot \underbrace{(F + 3\pi\gamma R + \sqrt{6\pi\gamma RF + (3\pi\gamma R)^2})}_{\text{Adhésion}} \tag{9.12}$$

Où γ est l'énergie de surface du matériau qui peut être déterminée lors des essais de mouillabilité. La notion de "physico-chimie" du contact prend alors tout son sens. En effet, toute molécule appartenant à un volume, est soumise, de la part des molécules environnantes, à des forces d'attraction s'équilibrant. A l'opposé, une molécule située en surface d'un solide est soumise à des forces d'attraction dont la résultante n'est pas nulle.

Il est possible de généraliser ceci, en exprimant le fait que des solides possèdent une énergie potentielle proportionelle à leur aire de contact désignée sous le terme d'énergie de surface γ_s. Cette énergie de surface représente le travail nécessaire pour créer une unité d'aire nouvelle de façon isotherme et réversible.

L'existence de ces forces explique pourquoi, pour deux sphères élastiques, en contact sans charge appliquée, l'aire de contact est un cercle de rayon r_0 et non un seul point de contact.

9.3.2 Physico-chimie du contact

Le travail d'adhésion est l'énergie requise pour décoller de façon irréversible une unité de surface. Dans le cas de deux surfaces identiques, le travail de cohésion thermodynamique est donné par :

$$W_c = 2\gamma \tag{9.13}$$

Où γ est l'énergie de surface du matériau déterminé lors des essais de mouillabilité.

Remarque : Dans le cas où les deux matériaux sont différents, le travail d'adhésion thermodynamique est donné par :

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{9.14}$$

Avec γ_1 etγ_2 les énergies de surfaces des deux matériaux, également mesurées lors des essais de mouillablité et γ_{12} l'énergie interfaciale (figure 9.10).

Ces équations sont appelées les équations de Dupré. Par la suite, W est noté pour définir indépendemment le travail thermodynamique de cohésion ou d'adhésion [65], aussi appelé l'énergie de collage ou d'adhésion.

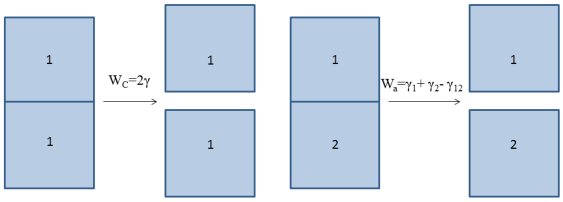


Figure 9.10 – Energie d'adhésion

L'énergie de surface associée pour l'aire A s'écrit :

$$U_s = -WA \tag{9.15}$$

La force liée à ce changement d'énergie est alors :

$$F_s = -\frac{dU_s}{dz} \tag{9.16}$$

Où z, qui décrit le mouvement des deux sphères, est approximativement égal à la valeur de δ donnée par la théorie de Hertz.

Avec cette approximation la taille de la zone de contact est :

$$r_0^2 = \delta R \tag{9.17}$$

et la force nécessaire à la séparation des sphères s'écrit donc :

$$F_s = -\frac{d(\pi r_0^2 W)}{d\delta} = \pi W R \tag{9.18}$$

Deux solides élastiques sphériques en contact soumis à une charge F conduisent alors à une aire de contact de rayon supérieur à celui calculé par la théorie de Hertz. La force supplémentaire intervenant est la force d'adhésion.

Si la séparation de deux solides liés par adhésion s'effectuait en bloc, i.e. si toutes les liaisons étaient rompues simultanément, la force nécessaire serait proportionnelle à l'aire de contact ainsi la contrainte associée serait très grande, atteignant la résistance théorique du matériau. Expérimentalement ce n'est jamais le cas. En effet, la séparation s'initie à partir d'un défaut préexistant et d'une localisation de la contrainte. Une force interfaciale se propage alors, rompant les liaisons les unes après les autres.

Le travail effectué est donc le même, mais la force nécessaire est beaucoup plus faible. La notion de fissure est effectivement nécessaire pour expliquer la rupture des matériaux en contact.

9.4 Modèles RCCM

Des modèles plus complexes permettent également de traiter les problèmes de contact adhésif. Notamment le modèle RCCM développé dans les travaux de L. Cangémi [46], Y. Monerie [47] et M. Schryve [48] est un modèle couplant contact unilatéral, frottement et adhérence de façon continue [66]. Il a été initialement développé pour décrire le comportement des interfaces de types fibre/matrice pour l'étude de la rupture des matériaux composites. Pour cela une variable supplémentaire appelée l'intensité d'adhérence est introduite. Cette variable a été défini par Frémond [67].

9.4.1 Intensité d'adhérence

Dans ses travaux, Frémond [67] explique que les déplacements relatifs habituels $[u]$ sont insuffisants pour modéliser à eux seuls l'état des contacts adhésifs. Le passage d'un état collé à un état décollé fait intervenir des déplacements microscopiques non comparables aux déplacements macroscopiques du corps. Il définit alors une variable, $\beta(x,t)$, appellée intensité d'adhérence. $\beta(x,t)$ est comprise entre 0 et 1 et représente la proportion de liaisons actives entre les deux surfaces :

- β=0 toutes les liaisons sont rompues, il n'y a pas d'adhésion,
- β=1 toutes les liaisons sont actives, il y a adhésion,
- 0<β<1 il y a β liaisons actives et 1-β liaisons rompues, il y a adhésion partielle.

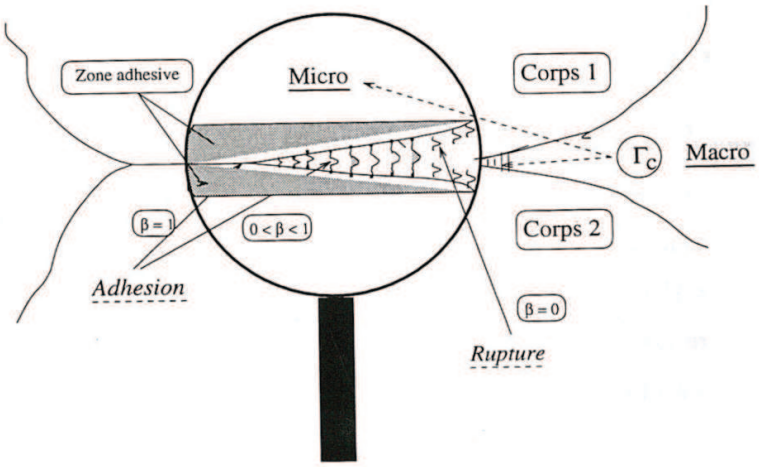


FIGURE 9.11 – L'adhésion du point de vue microscopique et macroscopique

9.4.2 Hypothèses

Le contact de deux solides élastiques sous l'hypothèse des petites perturbations est considéré sur la figure 9.12. Les surfaces de contact Γ_c^1 et Γ_c^2 occupent deux domaines Ω^1 et Ω^2 $\in \Re^n$ (n=2 ou 3) et Γ_u^1 et Γ_u^2 représentent les zones où les déplacements sont imposés.

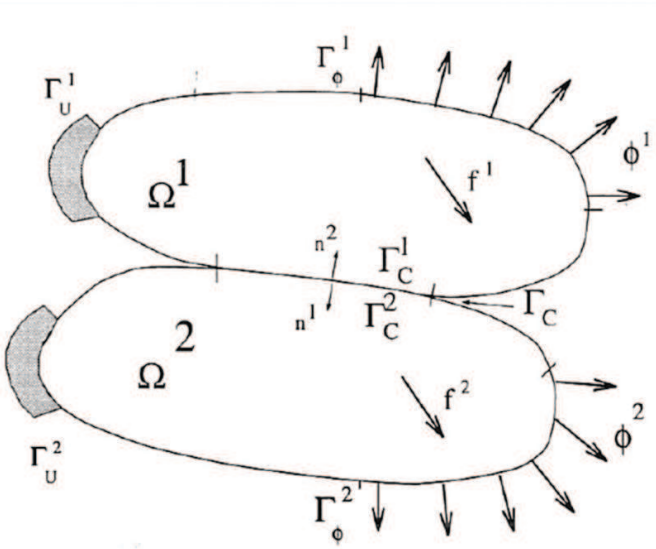


FIGURE 9.12 – Contact entre deux solides élastiques

9.4.3 Contact adhésif non cicatrisant

Un premier modèle RCCM a été développé dans les travaux de thèse de L. Cangémi [46] et Y. Monerie [47] dans le cas de contact non cicatrisant. Les équations locales du modèle RCCM non cicatrisant sont les suivantes :

- Condition de contact unilatéral :

$$\begin{cases} \sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta^2 \leq 0, \left[u_N\right] \geq 0 \\ \left(\sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta^2\right) \left[u_N\right] = 0 \end{cases} \tag{9.19}$$

- Loi de frottement avec adhérence :

$$\begin{cases} \left|\sigma_T - C_T \left[u_T\right] \beta^2\right| \leq \mu \left|\sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta^2\right| \\ \left|\sigma_T - C_T \left[u_T\right] \beta^2\right| < \mu \left|\sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta^2\right| \Rightarrow \left[\dot{u_T}\right] = 0 \\ \left|\sigma_T - C_T \left[u_T\right] \beta^2\right| = \mu \left|\sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta^2\right| \Rightarrow \exists \lambda > 0 / \left[\dot{u_T}\right] = \lambda(\left|R_T - C_T \left[u_T\right] \beta^2\right|) \end{cases} \tag{9.20}$$

- Evolution de l'intensité d'adhésion :

$$\begin{cases} \beta(0) = \beta_0 \in [0, 1[\\ b\dot{\beta} = -[W - (C_N \left[u_N\right]^2 + C_T \left[u_T\right]^2)\beta]^- \end{cases} \tag{9.21}$$

Avec :

- C_N et C_T les rigidités normales et tangentielles
- $[u_N]$ et $[u_T]$ les déplacements relatifs normaux et tangentiels
- σ_N et σ_T les contraintes normales et tangentielles
- μ le coefficient de frottement tel que :

$$\left|\sigma_T\right| \leq \mu \left|\sigma_N\right|$$

- W l'énergie de collage (mesurée, par exemple, lors des essais de clivage au coin)

La condition de contact unilatéral (9.19) traduit la non pénétrabilité des surfaces en situation de compression et introduit une résistance adhésive qui se manifeste, en situation de traction ($[u_N] \geq 0$) à une réaction élastique proportionnelle à $C_N\beta^2$ (et $C_T\beta^2$ en direction tangentielle). L'évolution de la variable β décrite en (9.20) conduit à des effets irréversibles sur la composante tangentielle. Enfin, la perte d'adhérence débute lorsque l'énergie emmagasinée à l'interface atteint la valeur de W. La décroissance de β entraine alors une diminution des réactions adhésives.

9.4.4 Contact adhésif cicatrisant

Un modèle d'adhésion cicatrisante a ensuite été développé dans la thèse de M. Schryve [48]. M. Schryve propose un modèle dont l'évolution de l'endommagement suit le modèle RCCM précédent et ajoute, lorsque les corps se rapprochent, une adhésion cicatrisante. Pour cela il faut permettre $\dot{\beta} \geq 0$.

De plus il considère que le comportement des liaisons adhésives dépend de la vitesse de sollicitation et qu'il sera différent si les liaisons s'endommagent ou cicatrisent. Il suppose également que l'adhésion ne joue pas de rôle dans le comportement tangentiel. Les équations locales du modèles RCCM sont donc dans le cas cicatrisant [48] :

- Loi normale cohésive :

$$\begin{cases} \sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta^2 \leq 0, \left[u_N\right] \geq 0 \\ \left(\sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta^2\right) \left[u_N\right] = 0 \end{cases} \tag{9.22}$$

- Frottement couplé à l'adhésion :

$$\begin{cases} \|\sigma_T\| \leq \mu \left|\sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta^2\right| \\ \|\sigma_T\| < \mu \left|\sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta^2\right| \Rightarrow \left[\dot{u_T}\right] = 0 \\ \|\sigma_T\| = \mu \left|\sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta^2\right| \Rightarrow \exists \lambda > 0 / \left[\dot{u_T}\right] = \lambda(\left|R_T - C_T \left[u_T\right] \beta^2\right|) \end{cases} \tag{9.23}$$

- Adhérence réversible :

$$\begin{cases} \beta(0) = \beta_0 \in [0, 1[\\ b\dot{\beta} \leq W - C_N \left[u_N\right]^2, \quad \text{si} \quad \beta = 1 \\ b\dot{\beta} = W - C_N \left[u_N\right]^2 \beta, \quad \text{si} \quad \beta \in [0.1] \end{cases} \tag{9.24}$$

9.4.5 Interprétation graphique des modèles

Cas d'une adhésion non cicatrisante

A partir d'une position initiale pour laquelle $[u_N] = 0$, $[u_T] = 0$ et $\beta_0 = 1$, avec W=1 J.m^{-2}, C_N=1 N.m^{-3} et pour une sollicitation suivant la normale de séparation-approche-séparation précisée en figure 9.13. Le comportement normal de l'interface est celui présenté en figure 9.13. Le comportement tangentiel, présenté dans la thèse de M. Schryve [48], n'est pas présenté ici.

Tant que $[u_N] \leq \sqrt{\frac{W}{C_N}}$, le comportement est élastique de raideur C_N, le lien adhésif ne s'endommage pas, l'interface se comporte comme un ressort. Dès que $\frac{C_N}{2} \left[u_N\right]^2$ atteint la valeur W, le seuil énergétique dans la loi d'évolution de β est atteint. L'endommagement débute alors. Ce seuil (point A sur la courbe) est atteint lorsque :

$$W - \frac{C_N}{2} \left[u_N^0\right]^2 = 0 \tag{9.25}$$

Soit :

$$\left[u_N^0\right] = \sqrt{\frac{2W}{C_N}} \tag{9.26}$$

Ou encore :

$$\sigma_N = \sqrt{\frac{WC_N}{2}} \tag{9.27}$$

En se plaçant dans le cas où le coefficient b est nul, i.e. il n'y a pas de viscosité : l'endommagement suit alors la courbe $\sigma_N = \frac{W^2}{C_N[u_N]^3}$ (courbe en pointillés rouges en figure 9.13), l'interface est de raideur $C_N\beta^2$ et diminue. Lorsque les surfaces se rapprochent (point B) la réponse de l'interface est alors élastique jusqu'à $[u_N] = 0$.

Si les surfaces sont séparées une nouvelle fois, le comportement est élastique jusqu'en B puis l'endommagement reprend car $W - \frac{C_N}{2}\left[u_N^0\right]^2 = 0$. L'énergie consommée lors de la rupture complète est égale à W ce qui correspond à l'aire sous la courbe rouge. De plus, β ne sera jamais égal à zéro.

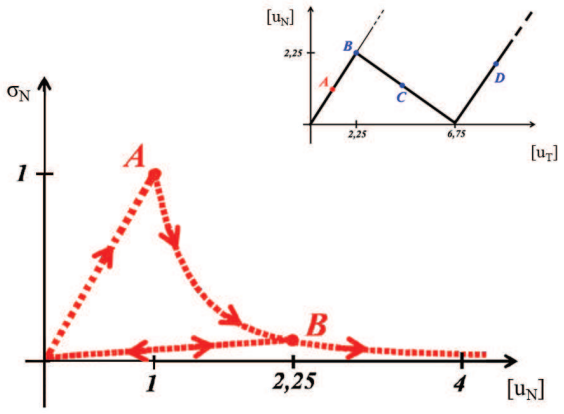


FIGURE 9.13 – Comportement normal du modèle RCCM non cicatrisant

Cas d'une adhésion cicatrisante

Toujours à partir de la même position initiale et pour la même sollicitation. Le comportement normal de l'interface est celui présenté en figure 9.14. Le comportement tangentiel ne sera pas présenté non plus ici.

Dans ce modèle, le seuil énergétique est donné par la condition $\beta \leq 1$, la raideur $C_N\beta^2$ sera toujours inférieure ou égale à C_N. Le coefficient b est toujours supposé nul, i.e. il n'y a pas de viscosité.

Par rapport au modèle précédent, le seuil énergétique n'est plus directement lié à l'énergie de collage W et à l'énergie élastique $C_N\beta^2[u_N]$. Dans ce cas, il faut toujours avoir $\beta \in]0, 1]$.

Ainsi, la raideur de l'interface $C_N\beta^2$ doit toujours être inférieure ou égale à C_N. Donc, tant que $[u_N] \leq \sqrt{\frac{2W}{C_N}}$ ou $\sigma_N \leq \sqrt{\frac{WC_N}{2}}$ (point A en figure 9.14) le comportement présente une raideur maximale égale à C_N et $\beta = 1$. Au-delà de ce point, l'endommagement suit la courbe $\sigma_N = \frac{W^2}{C_N[u_N]^3}$ (courbe en pointillés rouges jusqu'au point B).

Lors du rapprochement des deux corps après la phase d'endommagement, la cicatrisation suit la même évolution que l'endommagement (la courbe en pointillés rouges est remontée jusqu'au point A). L'énergie consommée lors de la rupture complète G^r ou celle récupérée lors de la cicatrisation G^C est égale à W ce qui correspond à l'aire sous la courbe rouge. De plus, β ne sera jamais égal à zéro.

Remarque : Dans ce modèle la cicatrisation est supposée être totalle alors que notre cas de collage par adhérence moléculaire, la cicatrisation observée n'est pas totalle.

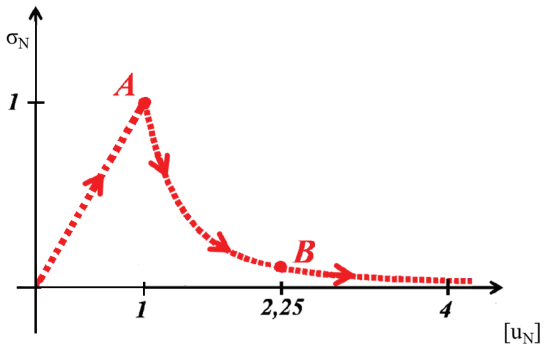


FIGURE 9.14 – Comportement normal du modèle RCCM cicatrisant

Chapitre 10

Modèle adhésif du collage par adhérence moléculaire

Dans la lignée de l'étude précédente, une loi adhésive a été développée afin de modéliser le comportement d'une interface adhérée. Seul le comportement normal est étudié ici.

L'originalité de ce modèle par rapport aux précédents, même s'il est assez simple, est qu'il couple le contact unilatéral, l'adhésion et une description de l'énergie de collage à l'aide des paramètres du procédé.

Dans ce chapitre le modèle développé est présenté : au départ les hypothèses d'un point de vue mécanique et d'un point du vue physico-chimique sont posées. Les équations locales du modèle seront développées en lien avec les paramètres du procédé dans le chapitre suivant.

10.1 Les hypothèses

Le contact de deux plaques de verre de silice assimilées à deux solides élastiques sous l'hypothèse des petites perturbations est considéré. Les surfaces de contact Γ_c^1 et Γ_c^2 occupent deux domaines Ω^1 et $\Omega^2 \in \Re^3$ comme le montre la figure 10.1. Γ_u^1 et Γ_u^2 représentent les zones où les déplacements sont imposés.

Dans un premier temps, le déplacement relatif est défini :

$$[u] = u^1 - u^2 \tag{10.1}$$

Où u^1 et u^2 mesurent les déplacements des deux points de correspondance, appartenant respectivement aux deux surfaces de contact.

Avec n^1 et n^2 les normales extérieures aux frontières des deux domaines et σ le tenseur des contraintes.

Le déplacement se décompose en partie normale et partie tangentielle :

$$[u] = [u_N]\, n + [u_T]\, t \tag{10.2}$$

Avec :

$$[u_N] = [u]\, n \tag{10.3}$$

Dans une première approche, seule la partie normale sera considérée.

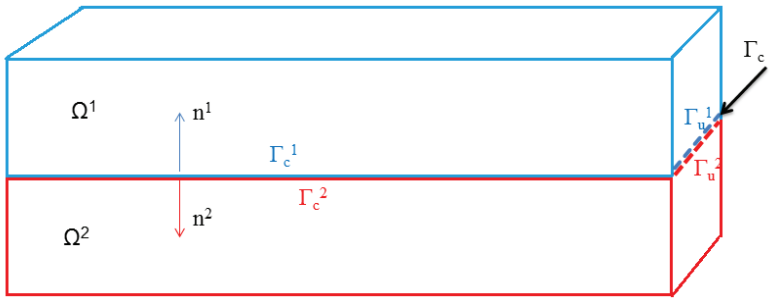


Figure 10.1 – Contact entre deux solides élastiques

Ensuite, les hypothèses suivantes sont posées. Tout d'abord il est supposé qu'une liaison responsable de l'adhésion peut être représentée par un ressort de rigidité k, comme le montre la figure 10.2, ainsi, la rigidité de l'interface est $C_N = \sum k$ (figure 10.2).

Cependant, les liaisons à l'interface responsables de l'adhésion sont différentes en fonction de la durée et de la température de traitement, comme rappelé en figures 10.2 et 10.3, . En effet, il a été vu, qu'en fonction de la gamme de température imposée lors du traitement thermique, l'adhésion est due à différentes liaisons :

- lorsque la température de recuit est inférieure à 200 °C, l'adhésion est due aux liaisons hydrogène développées entre les clusters d'eau et les surfaces,
- lorsque la température de recuit est comprise entre 200 °C et 700 °C, l'adhésion est due aux double liaisons hydrogène entre les deux surfaces,
- lorsque la température de recuit est supérieure à 700 °C l'adhésion est due aux liaisons covalentes polymérisées entre les deux surfaces.

Ainsi :

$$k_{\text{cluster d'eau}} < k_{\text{double liaison hydrogène}} < k_{\text{liaison covalente}}$$

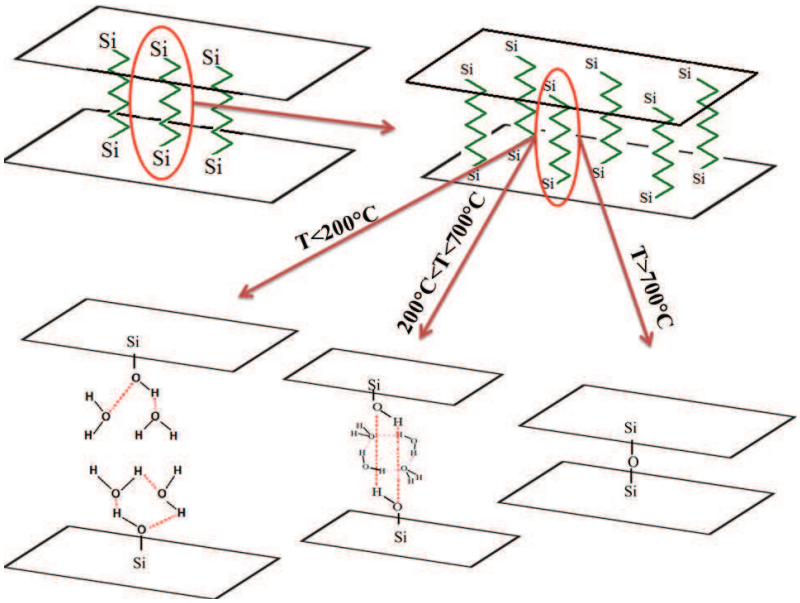


Figure 10.2 – Représentation des liaisons présentes à l'interface en fonction de la température appliquée

De plus, suite à l'étude cinétique de la première partie, il a été montré que pour une température de recuit fixée, si la durée de recuit augmente, la nature des liaisons à l'interface change (avec une stabilisation pour les temps longs de recuit). Ainsi :

- pour un traitement à température fixé : $k_{5\text{h}} < k_{30\text{h}} < k_{120\text{h}}$
- $C_N = \sum k(\text{cluster d'eau}) + \sum k(\text{double liaison hydrogène}) + \sum k(\text{liaisons covalentes})$ dans le cas d'une adhésion due à un mélange de plusieurs types de liaisons

Il est également supposé que lorsque la lame de rasoir est insérée, des impuretés viennent se loger à l'interface, donc plus la lame reste insérée longtemps, plus il y aura d'impuretés à l'interface et moins le nombre de liaisons actives sera élevé (la raideur diminue).

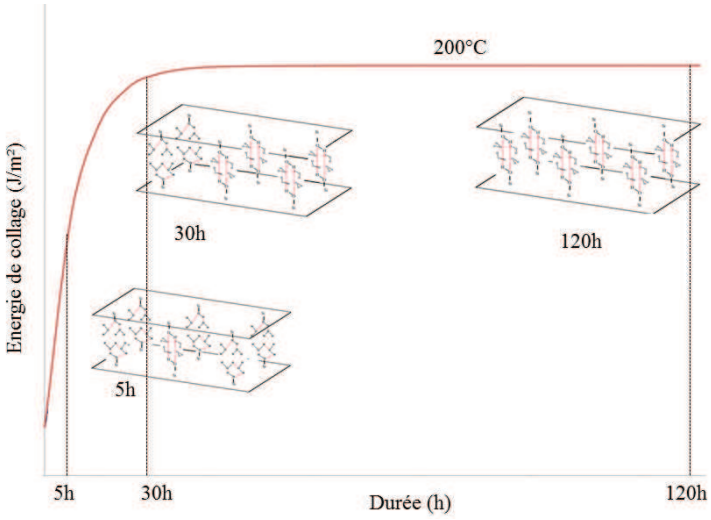


Figure 10.3 – Rappel : évolution des types de liaisons à l'interface et de l'énergie de collage en fonction la température et la durée de recuit

En se plaçant dans la théorie des matériaux standard généralisés [68], l'énergie libre Ψ et le potentiel de dissipation Φ, doivent vérifier les deux principes de la thermodynamique. Les deux principes sont rappelés :

- Premier principe[1] :
$$\Gamma\dot{e} = \sigma : \dot{\epsilon} + r - div(\vec{q}) \tag{10.4}$$
- Second principe[2] :
$$\sigma : \epsilon - \Gamma(\dot{\Psi} + s\dot{T}) - \vec{g}rad(T).\frac{\vec{q}}{T} \geq 0 \tag{10.5}$$

Avec e la densité d'énergie interne volumique, s la densité d'entropie spécifique volumique, ϵ le tenseur des déformations.

Dans le cas élastique faisant intervenir une interface, l'énergie libre est telle que :

$$\Psi = \Psi(\epsilon^e, T, V_k) = \Psi^{\text{élastique}} + \Psi^{\text{surfacique}} \tag{10.6}$$

Avec :

$$\Psi^{\text{élastique}} = \frac{1}{2} K\epsilon^e : \epsilon^e \tag{10.7}$$

[1]Enoncé du premier principe : Le taux d'accroissement de l'energie interne totale du système est égale à la somme des puissances reçues de l'extérieur.

[2]Enoncé du second principe : Pour tout domaine du système, le taux d'accroissement de l'entropie totale du système est toujours supérieur ou égal au taux de chaleur reçue par l'intermédiaire de la frontière du domaine.

Et :

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \epsilon^e}\dot{\epsilon^e} + \frac{\partial \Psi}{\partial T}\dot{T} + \frac{\partial \Psi}{\partial V_k}V_k \tag{10.8}$$

Avec ϵ^e le tenseur des déformations élastiques, T la température et V_k les variables d'états.

Φ est de la forme :

$$\Phi = \sigma : \dot{\epsilon^{in}} - G_k\dot{V_k} - \vec{g}rad(T)\frac{\vec{q}}{T} \geq 0 \tag{10.9}$$

Φ est positive, convexe et $\Phi(0) = 0$. La force thermodynamique associée à la variable d'état V_k est de la forme :

$$G_k = \rho\frac{\partial \Psi}{\partial V_k} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \dot{V_k}} \tag{10.10}$$

10.2 Mise en place du modèle

Toujours en suivant la théorie générale des matériaux standard généralisés [68], les variables d'état surfaciques qui sont le saut de déplacement $[u]$ et l'intensité d'adhérence β sont définies. En supposant le modèle isotherme, l'énergie libre surfacique $\Psi^{\text{surfacique}}$ est choisie sur Γ_c de la forme :

$$\Psi^{\text{surfacique}}([u_N], \beta) = \underbrace{\frac{C_N}{2}[u_N]^2\beta}_{\Psi^d} + \underbrace{I_{[0,1]}(\beta) + I_{\Re^+}([u_N])}_{\Psi^c} \tag{10.11}$$

Avec :

$$\Psi^d([u_N], \beta) = \begin{cases} \frac{C_N}{2}[u_N]^2\beta & \text{quand} \quad 0 \leq [u_N] \leq [u_N^0] \\ \frac{C_N}{2}[u_N^0]^2\beta & \text{quand} \quad [u_N] \geq [u_N^0] \end{cases} \tag{10.12}$$

Et :

$$I_{[0,1]}(\beta) = \begin{cases} 0 & \text{quand} \quad \beta \in]0,1] \\ +\infty & \text{quand} \quad \beta \notin]0,1] \end{cases} \tag{10.13}$$

$$I_{\Re^+}([u_N]) = \begin{cases} 0 & \text{quand} \quad [u_N] \in \Re^+ \\ +\infty & \text{quand} \quad [u_N] \notin \Re^+ \end{cases} \tag{10.14}$$

Et avec :

- C_N est la raideur interfaciale normale,
- $I_{[0,1]}(\beta)$ est une fonction indicatrice permettant de prendre en compte la contrainte que β doit appartenir à $[0,1]$,
- $I_{\Re^+}([u_N])$ est une fonction indicatrice permettant de prendre en compte la condition de contact unilatéral ($[u_N] \geq 0$),

- $[u_N^0]$ correspond a un seuil défini par la suite.

La loi de compliance $\frac{C_N}{2}[u_N]^2\beta$ exprime le fait que pour des valeurs données de C_N et β, l'interface peut emmagasiner une énergie élastique proportionnelle à $[u_N]$. Quand β diminue, l'énergie diminue également jusqu'à devenir nulle exprimant ainsi une perte d'adhésion aboutissant à une rupture interfaciale. La figure 10.4 représente l'évolution de Ψ^d en fonction de $[u_N]$ en se plaçant dans le cas où $[u_N] \in \Re^+$ et $\beta \in]0,1]$.

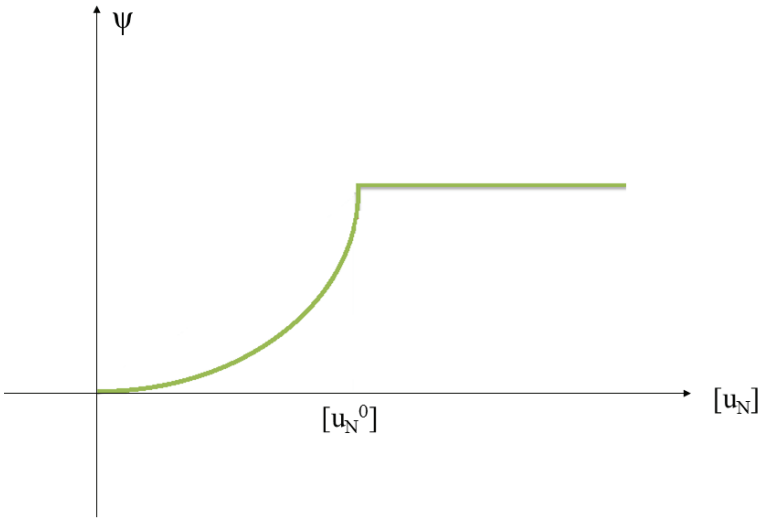


Figure 10.4 – Evolution de $\Psi^d([u_N], \beta)$ en se plaçant dans le cas où $[u_N] \in \Re^+$ et $\beta \in]0,1]$

Aux deux variables thermodynamiques $[u_N]$ et β sont associées les forces thermodynamiques σ_N^r et $-G_\beta$. Pour exprimer les efforts thermodynamiques les lois d'interfaces suivantes sont écrites :

$$\sigma_N \in \partial_{[u]}\Psi([u_N], \beta) \tag{10.15}$$

Et sur Γ_C :

$$-G_\beta \in \partial_\beta\Psi([u_N], \beta) \tag{10.16}$$

Où $\partial_x f$ désigne le sous-différentiel de f par rapport à x [69], soit :

$$\begin{cases} \sigma_N \leq 0 & \text{quand} \quad [u_N] = 0 \\ \sigma_N = C_N\,[u_N] & \text{quand} \quad 0 \leq [u_N] \leq [u_N^0] \\ \sigma_N = 0 & \text{quand} \quad [u_N] \geq [u_N^0] \end{cases} \tag{10.17}$$

et :

$$\begin{cases} -G_\beta = 0 & \text{quand} \quad [u_N] = 0 \\ -G_\beta = \frac{C_N}{2} [u_N]^2 & \text{quand} \quad 0 \leq [u_N] \leq [u_N^0] \\ -G_\beta = \frac{C_N}{2} [u_N^0]^2 & \text{quand} \quad [u_N] \geq [u_N^0] \end{cases} \tag{10.18}$$

La figure 10.5 présente l'allure de σ_N en fonction de $[u_N]$ pour $\beta > 0$.

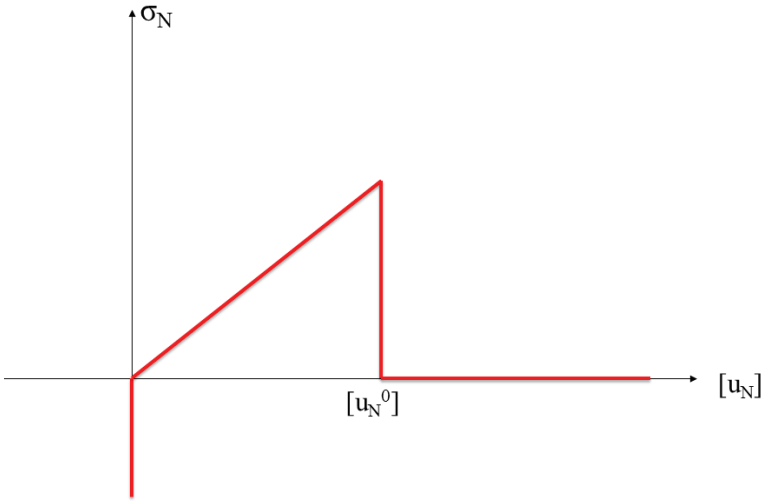


Figure 10.5 – Evolution de σ_N pour $\beta > 0$

Dans ce modèle, il est supposé que les liaisons, une fois rompues, ne peuvent se recréer ($\dot{\beta} \leq 0$) qu'à l'issue d'une nouvelle adhésion, même si, dans la réalité, une fois la lame de rasoir sortie, des liaisons hydrogène se forment à nouveau.

A l'interface, le pseudo potentiel de dissipation choisi est le suivant :

$$\Phi([u_N], \dot{\beta}, \beta) = \frac{a}{2}\dot{\beta}^2 + c\dot{\beta}H([u_N], \beta) + I_{R^-}(\dot{\beta}) \tag{10.19}$$

Où

- H est une fonction qui sera déterminée par la suite
- $I_{\Re^-}(\dot{\beta})$ une fonction indicatrice permettant de prendre en compte la contrainte $\dot{\beta} \leq 0$

En suivant le cadre général des matériaux standard :

$$G_\beta \in \partial_{\dot{\beta}} \Phi([u_N], \beta) \tag{10.20}$$

Donc :

$$G_\beta = -a\dot{\beta} - cH([u_N], \beta) \quad \text{quand} \quad \dot{\beta} \leq 0 \tag{10.21}$$

Or, d'après (10.18) :

$$-a\dot{\beta} - cH([u_N], \beta) = \frac{C_N}{2} [u_N^0]^2 \tag{10.22}$$

Soit :

$$-a\dot{\beta} = \left(\frac{C_N}{2}\left[u_N^0\right]^2 - cH([u_N],\beta)\right)_- \tag{10.23}$$

En posant par exemple et pour assurer que $\dot{\beta} \leq 0$:

$$cH([u_N],\beta) = \frac{C_N}{2}\left[u_N^0\right]^2 + d[([u_N]^p - \left[u_N^0\right])_-^p] \tag{10.24}$$

Avec d et p des paramètres matériaux. Il est alors possible d'écrire, en développant les lois d'état (10.15) et (10.16) avec les potentiels (10.11) et (10.19) :

$$\dot{\beta} = -\frac{d}{a}[([u_N]^p - \left[u_N^0\right])_-^p] \tag{10.25}$$

Soit :

$$\beta = \beta_0 - \frac{d}{a}\int_0^t [([u_N]^p - \left[u_N^0\right])_+^p]d\tau \tag{10.26}$$

Avec :

$$(x)_- = \begin{cases} 0 & \text{quand} \quad x \geq 0 \\ x & \text{quand} \quad x \leq 0 \end{cases} \tag{10.27}$$

$$(x)_+ = \begin{cases} 0 & \text{quand} \quad x \leq 0 \\ x & \text{quand} \quad x \geq 0 \end{cases} \tag{10.28}$$

Φ est bien nulle en zéro et convexe et si a est assez grand l'égalité suivante est bien vérifiée :

$$\frac{a\dot{\beta}}{2} + cH \leq 0 \tag{10.29}$$

Ainsi, les équations locales du collage par adhérence moléculaire s'écrivent donc :

- loi normale cohésive :

$$\begin{cases} \sigma_N - C_N\left[u_N\right]\beta \leq 0, [u_N] \geq 0 \\ \left(\sigma_N - C_N\left[u_N\right]\beta\right)[u_N] = 0 \end{cases} \tag{10.30}$$

- adhérence endommageable :

$$\beta = \beta_0 - \frac{d}{a}\int_0^t [([u_N]^p - \left[u_N^0\right])_+^p]d\tau \tag{10.31}$$

10.3 Détermination de $[u_N^0]$

$[u_N^0]$ correspond à un seuil qui traduit le fait que tant que l'énergie élastique emmagasinée par l'interface est inférieure à l'énergie de collage W, les liaisons ne s'endommagent pas. Au dela de ce seuil, l'endommagement débute.

L'énergie de collage W a été mesurée à l'aide des essais de clivage au coin. Les paramètres du procédé de fabrication - température, durée de cuisson et rugosité - vont être pris en compte dans ce modèle adhésif à travers le paramètre W. Le lien phénoménologique entre l'énergie de collage W et les paramètres du procédé sera l'objet du chapitre suivant.

L'énergie élastique emmagasiné par l'interface G_{IC} (aire sous la courbe) lorsque le seuil est atteint ($[u_N] = [u_N^0]$) est :

$$G_{IC} = \frac{1}{2} C_N [u_N^0]^2 \tag{10.32}$$

Donc lorsque $[u_N] = [u_N^0]$, l'énergie élastique emmagasinée par l'interface devient égale à l'énergie de collage :

$$\frac{1}{2} C_N [u_N^0]^2 = G_{IC} = W(T, t, R) \tag{10.33}$$

L'expression de $[u_N^0]$ est alors :

$$[u_N^0] = \sqrt{\frac{2W(T, t, R)}{C_N}} \tag{10.34}$$

10.4 Interprétation graphique du modèle

A partir d'une position initiale, correspondant à une adhésion où toutes les liaisons sont actives c'est-à-dire $[u_N] = 0$ et $\beta{=}\beta_0 = 1$, le comportement normal de l'interface - lors de l'insertion de la lame de rasoir à l'interface - est celui représenté par la courbe rouge sur figure 10.6.

Tant que $[u_N] \leq [u_N^0]$, le lien adhésif ne s'endommage pas, l'interface se comporte comme un ressort (i.e. élastique de raideur C_N) vérifiant :

$$\sigma_N = \frac{1}{2} C_N \beta [u_N] \tag{10.35}$$

Dès que $[u_N] > [u_N^0]$ les liens sont rompus, $\sigma_N{=}0$ et il y a une diminution de β. Si la fissure est refermée, l'endommagement suit la courbe noire. Dans le cas d'une réouverture, la courbe noire $\frac{C_N}{2}\beta'$ avec $\beta'{<}\beta$ est à nouveau suivi jusqu'au seuil, au delà duquel, β diminue à nouveau.

Si ce seuil est dépassé, il y a diminution du paramètre β. Si la fissure se referme on suit la courbe noire sur la figure 10.6. Dans le cas d'une réouverture, on suit à nouveau la courbe noire jusqu'au seuil au delà duquel β diminue à nouveau. Et ainsi de suite.

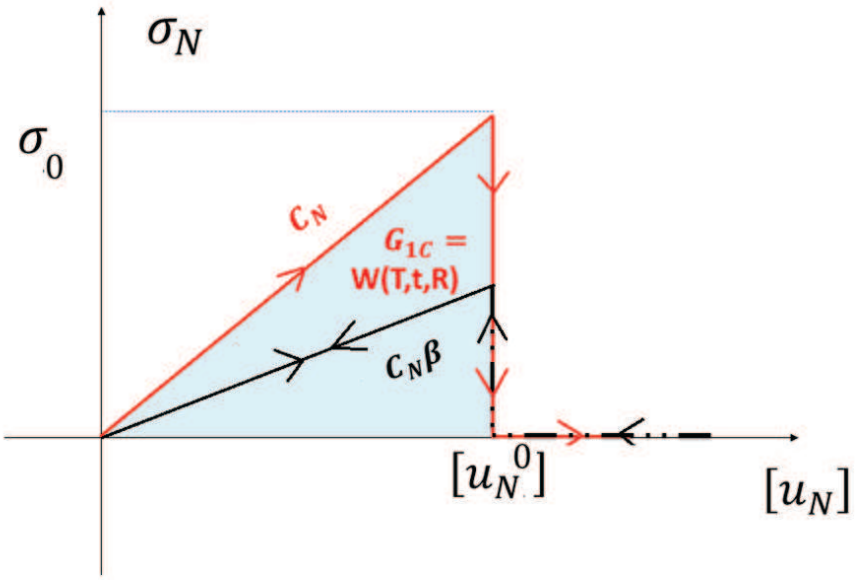


Figure 10.6 – Comportement normal du modèle

L'énergie consommée lors de la rupture complète est égale à l'énergie de collage W - aussi égal à G_{1c} comme il a été montré dans la partie précédente - qui correspond à l'aire sous la courbe en figure 10.6.

Un modèle adhésif macroscopique vient d'être développé, il permet de rendre compte du comportement fragile d'une interface équivalente correspondant à l'ensemble des différentes liaisons présentes à l'interface. Ce modèle va aussi dépendre des paramètres du procédé de fabrication à travers l'expression de $[u_N^0]$ le seuil en déplacement et de G_{1c} l'énergie consommée lors de la rupture.

Chapitre 11

Modèle phénoménologique du collage par adhérence moléculaire

Le modèle adhésif précédent, fait intervenir les paramètres du procédé à travers l'énergie de collage W. Dans la seconde partie, les résultats des essais de clivage au coin ont montré une évolution de l'énergie de collage avec la température, la durée de recuit et la rugosité des surfaces. Une dégradation de l'énergie de collage est également observée à chaque nouvelle adhésion.

Dans la première partie, une loi d'évolution cinétique pour l'énergie de collage W en fonction de la température et la durée de recuit a été étudiée. Dans ce chapitre une loi phénomènologique introduisant l'évolution de l'énergie de collage en fonction des paramètres du procédé, basée sur la loi cinétique précédente et les résultats de clivage au coin est développée.

Cette loi prendra également en compte l'influence de l'endommagement des surfaces dû aux adhésions successives. En effet, une diminution de l'énergie de collage a été observée entre deux adhésions successives (les surfaces sont uniquement nettoyées et non polies).

11.1 Rappels

La figure 11.1 et le tableau 11.1 rappellent les résultats expérimentaux des essais de clivage au coin obtenus. Sur la figure, les lignes en trait plein représentent les résultats pour une première adhésion et les lignes en pointillés les résultats pour une seconde adhésion.

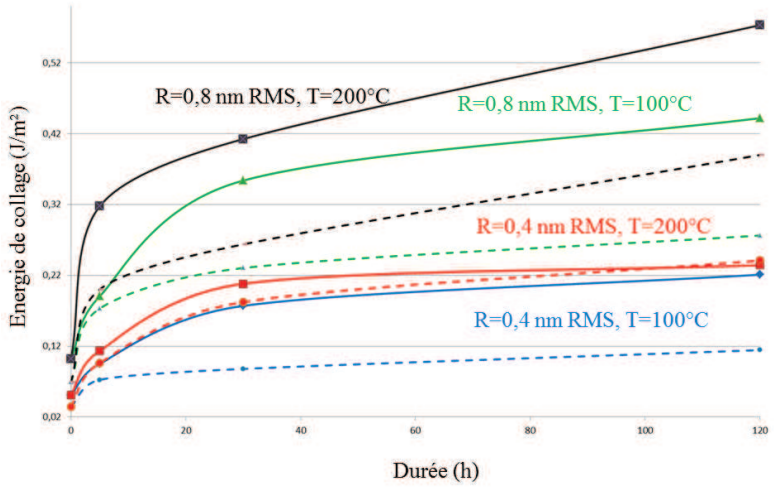


FIGURE 11.1 – Rappel des résultats expérimentaux obtenus avec les essais de clivage au coin

Temperature de recuit	temps de recuit (h)	rugosité (nm RMS)	W (adhésion 1) ($J.m^{-2}$)	W (adhésion 2) ($J.m^{-2}$)
x	x	0,4	0,051	0,034
100	5	0,4	0,095	0,072
100	30	0,4	0,17	0,087
100	120	0,4	0,22	0,11
200	5	0,4	0,113	0,096
200	30	0,4	0,208	0,18
200	120	0,4	0,234	0,24
x	x	0,8	0,10	0,069
100	5	0,8	0,19	0,17
100	30	0,8	0,35	0,23
100	120	0,8	0,44	0,27
200	5	0,8	0,31	0,20
200	30	0,8	0,41	0,26
200	120	0,8	0,57	0,38

TABLE 11.1 – Résultats des essais de clivage au coin pour une adhésion initiale et une seconde adhésion (le verre de silice)

Dans la première partie, l'étude du collage d'un point de vue cinétique a permis d'obtenir la loi d'évolution suivante :

$$W_{\text{adhésion}} = W = W(T, t, R) = (W_{max} - W_0)(1 - e^{-k_1 t}) + W_0 \tag{11.1}$$

Avec :

$$k_1 = \frac{1}{\tau} exp(-\frac{E_{a1}}{K_B T}) \tag{11.2}$$

Où W_{max} correspond à l'énergie de collage après un temps "infini" de traitement (120 h dans ce cas peut être considéré comme un temps infini à cause du plateau observé expérimentallement) et W_0 correspond à l'énergie de collage initiale, c'est-à-dire sans traitement thermique.

11.2 Mise en place du modèle

11.2.1 Cas d'une première adhésion

Dans un premier temps, la loi d'évolution a été développée dans le cadre d'une première adhésion en se basant sur les résultats des essais réalisés sur les éprouvettes en verre de silice de rugosité 0,4 nm RMS sans traitement et avec un traitement à 200 °C pour des durées de 5h, 30h et 120h. L'étude des résultats expérimentaux met en lumière plusieurs dépendances au niveau des paramètres :

- W_0 - l'énergie de collage dans le cas d'éprouvettes non traitées - dépend de la rugosité (W_0 pour 0,4 nm RMS est inférieur à W_0 pour 0,8 nm RMS)
- W_{max} - l'énergie de collage dans le cas d'éprouvettes traitées 120h (considéré comme un temps infini due à la présence du plateau) - dépend de la rugosité et de la température de traitement

Ainsi, W_0 dépend de la rugosité et W_{max} dépend de la rugosité et de la température. Il est donc possible d'écrire :

$$W_0(R) = \widetilde{W} f(R) \tag{11.3}$$

Où $\widetilde{W}$ est la valeur de l'énergie de collage pour les éprouvettes à 0,4 nm RMS sans traitement.
Et :

$$W_{max}(T, R) = g(T)h(R) \tag{11.4}$$

Pour simplifier, dans une première approche, les fonctions f, g et h sont supposées être des fonctions affines de la rugosité et de la température de recuit.

Les paramètres à identifier sont les suivants :

- les paramètres des fonctions f, g et h,
- les valeurs de l'énergie d'activation E_a et de la contante de temps caractéristique τ.

Remarque : Il est évident que les effets des différents paramètres ne sont pas linéaire d'un point de vue physique, cependant, au vue du nombre de point par essais (2 point par essai) il a été choisis en première approximation une évolution linéaire. D'autres points expérimentaux serait nécessaire afin d'obtenir des lois plus proche de la physique des phénomènes.

La méthode d'identification employée est une méthode de minimisation : il faut minimiser la fonction $f(\underline{x})$, où :

$$f(\underline{x}) = \sum \frac{|W_{exp} - W_{\text{modèle}}|}{W_{exp}} \tag{11.5}$$

Où $\underline{x}$ correspond aux paramètres des fonctions affines à identifier, W_{exp} représentent les valeurs expérimentales de l'énergie de collage pour les éprouvettes de rugosité 0,4 nm RMS non traitées et traitées à 200 °C pour des durées de 5 h, 30 h et 120 h et $W_{\text{modèle}}$ représente la valeur de l'énergie de collage déterminée via le modèle.

En remarquant que :

$$W_0(\text{R=0,4 nm RMS}) = 0,5 W_0(\text{R=0,8 nm RMS})$$

Et en se servant des valeurs des énergies de collage à 100 °C et 200 °C pendant 120 h (détermination de g(T)), puis en appliquant la méthode d'identification précédente (11.5). Il est possible d'identifier les fonctions f(R), g(T) et h(R) permettant de minimiser $f(\underline{x})$:

$$f(R) = 1,25R - 0,08 \tag{11.6}$$

$$g(T) = 0.0003T + 0.0481 \tag{11.7}$$

et

$$h(R) = 2,35R - 0,06 \tag{11.8}$$

De la même façon, les valeurs de E_a et τ (équation (11.2)) sont identifiées en appliquant la méthode de minimisation précédente (11.5), ainsi les valeurs obtenues sont : E_a=50,5 meV et τ=2,95 h, valeurs proches de celles trouvées dans la littérature (E_a=50 meV et τ=2.35 h [3] [2]).

La figure 11.2 compare le modèle précédent obtenu (ligne en pointillés) avec les valeurs expérimentales (ligne en trait plein) pour les paramètres identifiés plus haut.

11.2.2 Cas d'une seconde adhésion

L'étude des résultats de clivage au coin, montre que la diminution observée entre deux adhésions successives est en moyenne de 25%, en étudiant plus en détail :

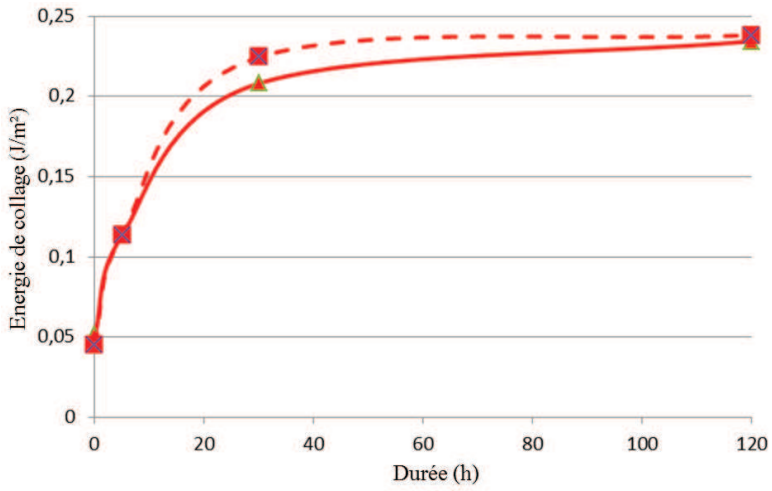


FIGURE 11.2 – Comparaison de la prédiction de l'énergie de collage avec l'énergie mesurée par l'essais de clivage au coin

- Pour les éprouvettes ayant une rugosité de 0,4 nm RMS :

$$\frac{W(\text{adhésion 1})}{W(\text{adhésion 2})} = 1,30 \tag{11.9}$$

- pour les éprouvettes ayant une rugosité de 0,8 nm RMS :

$$\frac{W(\text{adhésion 1})}{W(\text{adhésion 2})} = 1,47 \tag{11.10}$$

Un terme z(R,n) est donc ajouté au modèle afin de prendre en compte l'endommagement des surfaces due aux adhésions successives. Le modèle phénomènologique devient alors :

$$W^n_{\text{adhésion}} = z(R,n)[(W_{max}(T,R) - W_0(R))(1 - e^{-}(k_1 t)) + W_0(R)] \quad J.m^{-2} \tag{11.11}$$

Avec $z(R,n)$ une fonction affine de la rugosité dont les paramètres sont identifiés à l'aide de (11.9) et (11.10) et :

$$k_1 = \frac{1}{\tau} exp(-\frac{E_{a1}}{K_B T}) \tag{11.12}$$

En appliquant la même méthode d'identification précédente :

$$z(R,n) = (0.925R + 0.73)^{n-1} \tag{11.13}$$

où n est le nombre d'adhésions successives.

11.3 Résultats

Les figures 11.3 à 11.6 comparent les résultats expérimentaux des essais de clivage au coin aux modèles précédemment déterminés pour les adhésions 1 et 2 pour des valeurs de

E_a=50.5 meV et τ=2,95 h.

Sur les figures 11.3 à 11.6 les lignes en traits pleins correspondent aux résultats expérimentaux et les lignes en pointillés correspondent au modèle. Le tableau 11.2 présente les erreurs relatives obtenues pour chaque type d'essai. Malgré le faible nombre de points pour déterminer les fonctions f(T), g(R) , h(R) et $z(R, n)$ (deux points par essai) il est possible d'approcher la valeur de l'énergie de collage avec une erreur maximum de 15% dans le cas d'une première adhésion et de 30% dans le cas d'une seconde adhésion.

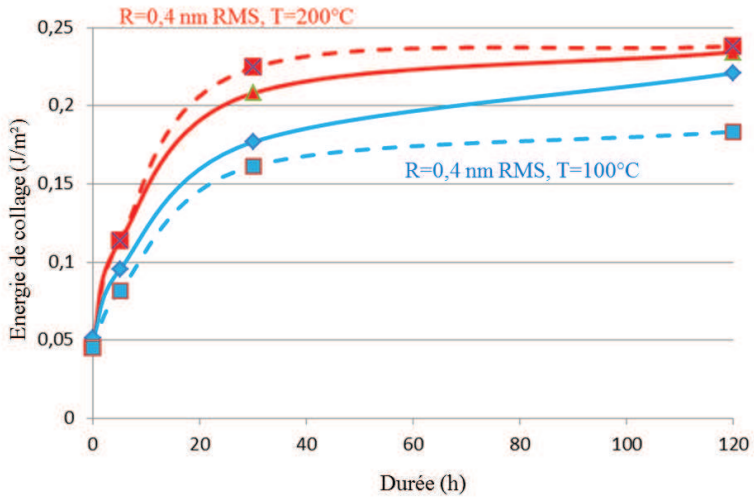


FIGURE 11.3 – Résultats des essais de clivage au coin : Comparaison entre l'énergie de collage prédite et l'énergie de collage mesurée pour l'adhésion 1 (R=0,4 nm RMS)

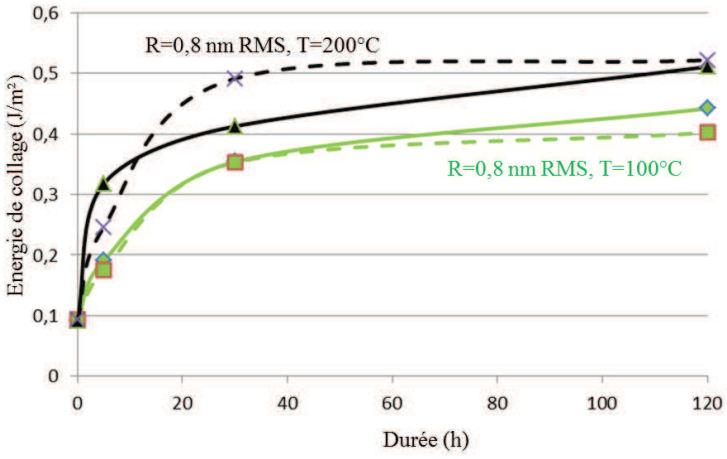


FIGURE 11.4 – Résultats des essais de clivage au coin : Comparaison entre l'énergie de collage prédite et l'énergie de collage mesurée pour l'adhésion 1 (R=0,8 nm RMS)

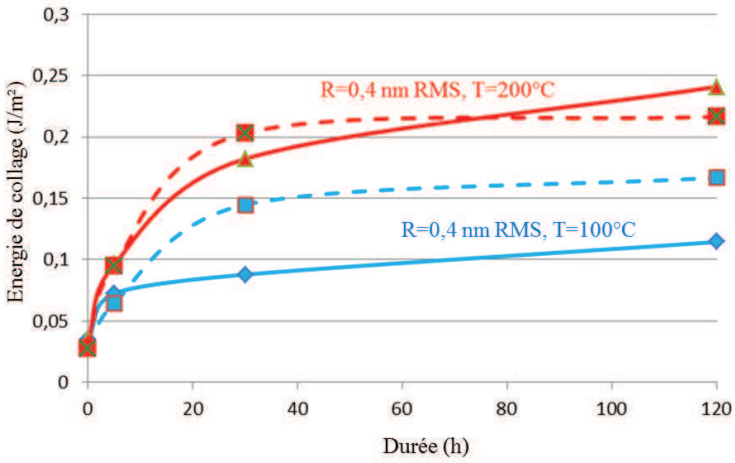


FIGURE 11.5 – Résultats des essais de clivage au coin : Comparaison entre l'énergie de collage prédite et l'énergie de collagemesurée pour l'adhésion 2 (R=0,4 nm RMS)

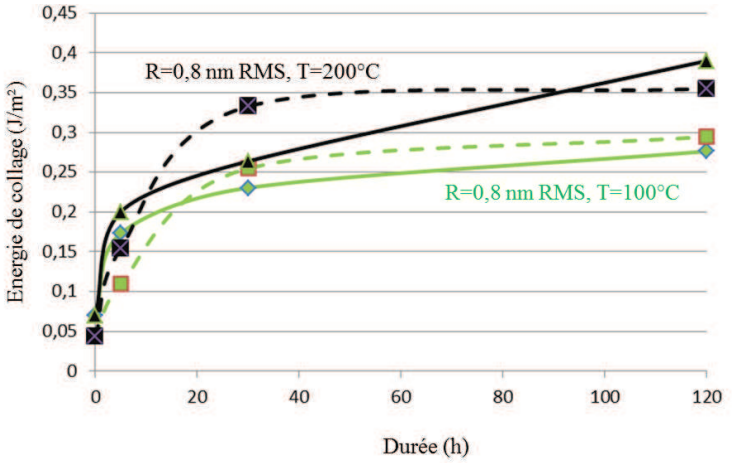


FIGURE 11.6 – Résultats des essais de clivage au coin : Comparaison entre l'énergie de collage prédite et l'énergie de collage mesurée pour l'adhésion 2 (R=0,8 nm RMS)

Température de recuit	Rugosité (nm RMS)	Erreur relative (%)
Adhésion 1		
100	0,4	15,5
200	0,4	5,7
100	0,8	5,3
200	0,8	12,3
Adhésion 2		
100	0,4	26,9
200	0,4	11,9
100	0,8	33,8
200	0,8	30,5

Table 11.2 – Erreurs obtenues lors de la prédiction des énergies de collage

Bilan

Le modèle adhésif précédent, couplé au modèle phénoménologique permet donc de relier le comportement normal de l'interface adhérée aux paramètres de la procédure de fabrication et aux caractéristiques des surfaces.

Finalement, les équations locales du modèles sont :

- loi normale cohésive :

$$\begin{cases} \sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta \leq 0, \left[u_N\right] \geq 0 \\ \left(\sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta\right) \left[u_N\right] = 0 \end{cases} \tag{11.14}$$

- adhérence endommageable :

$$\beta = \beta_0 - \frac{d}{a} \int_0^t [([u_N]^p - \left[u_N^0\right])_+] d\tau \tag{11.15}$$

Où β correspond à l'endommagement causé par la présence de particules de pollution qui s'insèrent à l'interface (lors de l'essai de clivage au coin par exemple).

Avec :

$$[u_N^0] = \sqrt{\frac{2W^n_{\text{adhésion}}}{C_N}}$$

Et :

$$W^n_{\text{adhésion}}(T,t,R) = W^n(T,t,R) = z(R,n)[(W_{max}(T,R) - W_0(R))(1 - e^-(k_1 t)) + W_0(R)]$$

Où, l'énergie de collage initiale (sans traitement thermique) en fonction de la rugosité s'écrit :

$$W_0(R) = \widetilde{W}.f(R) \tag{11.16}$$

Et l'énergie de collage pour des éprouvettes traitées pendant 120 h en fonction de la température et de la rugosité s'écrit :

$$W_{max}(T,R) = g(T).h(R) \tag{11.17}$$

Avec :

$$f(R) = 1,25R - 0,08 \tag{11.18}$$

$$g(T) = 0.0003T + 0.0481 \tag{11.19}$$

$$h(R) = 2,35R - 0,06 \tag{11.20}$$

$$z(R,n) = (0.925R + 0.73)^{n-1} \tag{11.21}$$

Où z(R,n) est la fonction permettant de prendre en compte l'endommagement dû aux adhésions successives (sans polissage entre deux adhésions)

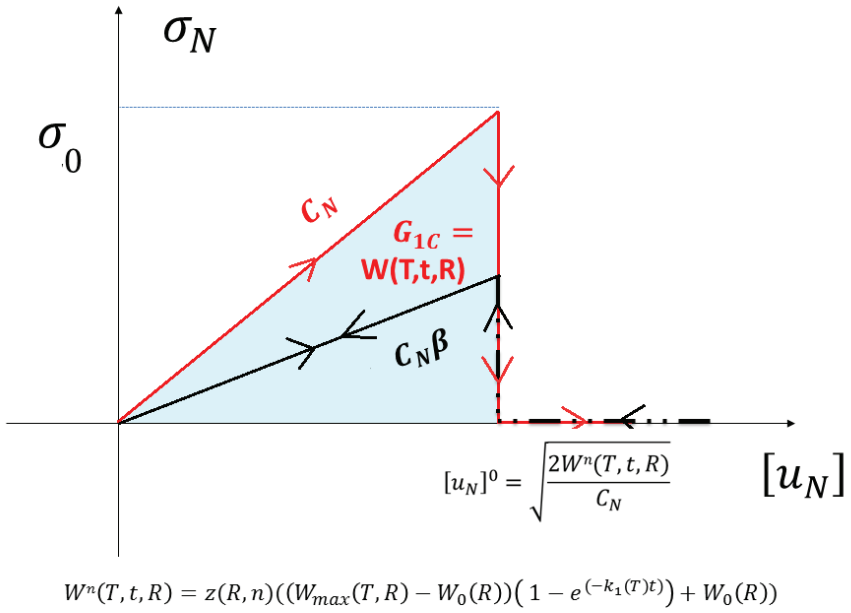


FIGURE 11.7 – Bilan : comportement normal de l'interface couplé aux paramètres de post-traitement thermique et à la rugosité des surfaces

Conclusion

Un modèle adhésif macroscopique et un modèle phénoménologique visant à décrire l'intensité d'adhésion viennent d'être exposés. En couplant ces deux modèles, il est possible de modéliser le comportement normal de l'interface lors de l'essai de clivage au coin. L'originalité de cette méthode est la dépendance aux paramètres de la procédure de fabrication au travers de l'expression de l'énergie de collage $W^n(T, t, R)$.

Une loi d'évolution de l'énergie de collage fonction de la rugosité, température, durée de recuit et tenant compte de l'endommagement des surfaces dû aux adhésions successives a été développée. Ce modèle phénomènologique, bien que réalisé à partir de peu d'essais, permet de déterminer l'énergie de collage avec une erreur moyenne de 15%.

Ces modèles , bien qu'ils soient simple dans le cas d'ouverture en mode I de l'essais de clivage au coin qui sera simulé par la suite, permettent de poser les bases théoriques valides d'un futur modèle décrivant le comportement normal d'une struture adhérée en fonction des paramètres du procédé.

Ce modèle adhésif couplé au modèle phénoménologique, va être ensuite implémenté dans un code éléments finis afin de simuler la propagation de fissures le long de l'interface adhérée lors d'un essai de clivage au coin.

Quatrième partie

Simulation par la méthode des éléments finis

Introduction

Dans le but d'étudier et de prédire numériquement la tenue mécanique d'assemblages adhérés, un modèle adhésif macroscopique et un modèle phénomènologique visant à décrire l'intensité d'adhésion ont été développés dans la partie précédente. Ces deux modèles une fois couplés, permettent de décrire le comportement normal de l'interface adhérée en fonction des paramètres de post-traitement thermique et des caractéristiques des surfaces.

Dans cette partie, ces deux modèles couplés sont implémentés dans un code éléments finis afin de simuler le décollement de deux plaques adhérées analysées expérimentalement lors de l'essai de clivage au coin. Le décollement des deux plaques se modélise par la propagation d'une fissure au sein de l'interface adhérée. Le code éléments finis choisi est le code Abaqus. Pour cela, il a été choisis en première approche de se servir uniquement des outils (éléments, lois...) proposés par Abaqus.

Dans la partie précédente, il a été décrit que les problèmes de propagation de fissure pouvaient être traités en appliquant soit les théories de la mécanique linéaire de la rupture soit en se basant sur les modèles de zones cohésives. De la même façon, Abaqus propose ces deux méthodes de résolution qui seront présentées par la suite.

Ensuite, des rappels sur la géométrie de l'essai de clivage au coin, sur les lois à implémenter et sur les outils de modélisation choisis dans Abaqus seront faits.

Enfin, les résultats, en terme de longueur de fissure et de profil de l'onde de décollement, seront présentés et comparés avec les résultats expérimentaux. Un parallèle entre les résultats numériques et les mécanismes chimiques du collage par adhérence moléculaire sera également présenté.

Chapitre 12

La propagation de fissures dans Abaqus

Deux approches peuvent être envisagées concernant l'étude de la propagation de fissure, basées sur la mécanique linéaire de la rupture et les modèles de zones cohésives. De la même façon, l'étude de la propagation de fissure dans Abaqus se base également sur ces deux approches.

La première est la technique de fermeture virtuelle des fissures ou virtual crack closure technique en anglais (ou VCCT) et la seconde implique l'insertion d'éléments cohésifs. Ces deux approches sont présentées dans ce chapitre.

12.1 Les deux approches dans Abaqus

12.1.1 Virtual Crack Closure Technique (VCCT)

Dans cette approche, la propagation de fissure est régie par les concepts de la mécanique linéaire de la rupture et repose sur deux hypothèses [12] :

- l'hypothèse d'Irwin : l'énergie de déformation libérée lorsque la fissure se propage sur une certaine distance, est la même que celle nécessaire à refermer cette même fissure de la même longueur,

- la propagation de fissure ne modifie pas de façon significative l'état de la pointe de fissure.

La figure 12.1 illustre l'hypothèse d'Irwin, en effet, la longueur de l'extension de la fissure du noeud i au noeud j est la même que la fermeture de la fissure de j à i. L'énergie pour ouvrir la fissure, et donc pour la refermer, est calculée à partir des équations suivantes :

$$-\frac{1}{2}.\frac{F_j \Delta U_i}{\Delta A} = G_I \tag{12.1}$$

$$\Delta A = \delta ab \tag{12.2}$$

- F_j est la force de réaction au noeud j,
- ΔU_i est le déplacement entre les noeuds i' et i",
- δa est l'ouverture de la fissure,
- b est la largeur de la fissure,
- G_I est le taux de restitution d'énergie.

Les mêmes équations peuvent s'écrire dans le cas de chargement en modes II et III. Dans le cas de chargement mixte, la fissure se propage lorsque :

$$\frac{G_{equiv}}{G_{equivC}} \geq 1 \tag{12.3}$$

Avec G_{equiv} le taux de restitution d'énergie calculé à un noeud et G_{equivC} le taux critique de restitution d'énergie.

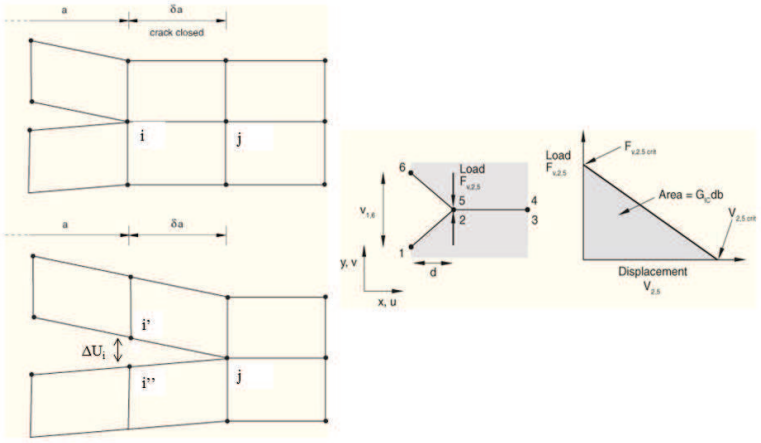


Figure 12.1 – Critère de fermeture virtuelle de fissures ([11])

Trois critères de propagation pour évaluer G_{equivC} sont proposés dans le code : la loi Benzeggagh-Kenane (BK), la loi puissance et la loi Reeder.

- Loi BK [70] s'écrit :

$$G_{equivC} = G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC}).(\frac{G_{II} + G_{III}}{G_I + G_{II} + G_{III}})^{\eta} \tag{12.4}$$

- La loi puissance [71] s'écrit :

$$\frac{G_{equiv}}{G_{equivC}} = \frac{G_I}{G_{IC}}^{a_m} + \frac{G_{II}}{G_{IIC}}^{a_n} + \frac{G_{III}}{G_{IIIC}}^{a_o} \tag{12.5}$$

- La loi Reeder [72] s'écrit :

$$\begin{aligned} G_{equivC} =& G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC}).(\frac{G_{II}+G_{III}}{G_I+G_{II}+G_{III}})^{\eta} \\ &+ (G_{IIIC} - G_{IIC}).(\frac{G_{III}}{G_{II}+G_{III}}).(\frac{G_{II}+G_{III}}{G_I+G_{II}+G_{III}})^{\eta} \end{aligned} \tag{12.6}$$

Avec η, a_m, a_n et a_o des paramètres.

L'utilisation de cette approche nécessite de définir une pré-fissure le long de la trajectoire supposée de la fissure, c'est-à-dire le long de l'interface adhérée dans le cas de la modélisation de l'essai de clivage au coin.

12.1.2 Méthode des éléments cohésifs

L'approche basée sur les modèles de zones cohésives implique d'insérer le long de la trajectoire supposée de la fissure (le long de l'interface adhérée dans le cas de l'essai de clivage au coin) une rangée d'éléments cohésifs dont le comportement traduit la dégradation progressive de l'interface au cours du chargement.

En pratique, les éléments cohésifs ne représentent pas toujours réellement le matériau "physique" mais modélisent la diminution des contraintes lors de l'endommagement progressif du matériau. Lorsque l'élément cohésif est trop endommagé, il rompt et la fissure se propage.

Cette méthode permet de modéliser :

- des interfaces collées d'épaisseur finie,
- des interfaces collées d'épaisseur considérée comme nulle,
- des joints ou des patchs adhésifs.

Le comportement des éléments cohésifs est directement défini à l'aide d'une loi de traction-séparation. Ici encore deux possibilités sont offertes par le logiciel, en effet, il est possible d'appliquer les lois de traction-séparation usuelles proposées par Abaqus ou d'en définir une nouvelle.

Pour la suite, l'approche basée sur les modèles de zones cohésives est choisie pour différentes raisons, entres autres, la localisation de la fissure est connue et cette approche a été utilisée avec succès pour modéliser des problèmes du même type [73], [74], [75]. De plus les lois de traction-séparation proposées sont assez proches de la loi adhésive macroscopique définie dans la partie précédente et elles semblent pouvoir être adaptées afin de s'en approcher le plus possible.

12.2 Les éléments cohésifs

Description des éléments

Les éléments cohésifs sont composés de deux parties : une partie supérieure et une partie inférieure séparées par une épaisseur (figure 12.2). La connectivité entre les éléments cohésifs et les éléments environnants se fait en définissant des contraintes entre les surfaces des éléments cohésifs et les autres éléments ou en définissant des interactions de contact (figure 12.3). Les deux types d'éléments peuvent également partager, ou non, les noeuds du maillage.

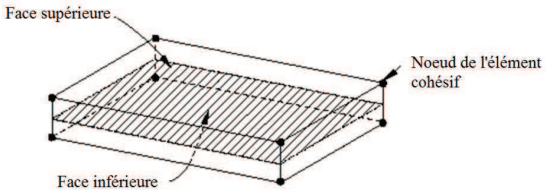


Figure 12.2 – Schématisation d'un élément cohésif 3D

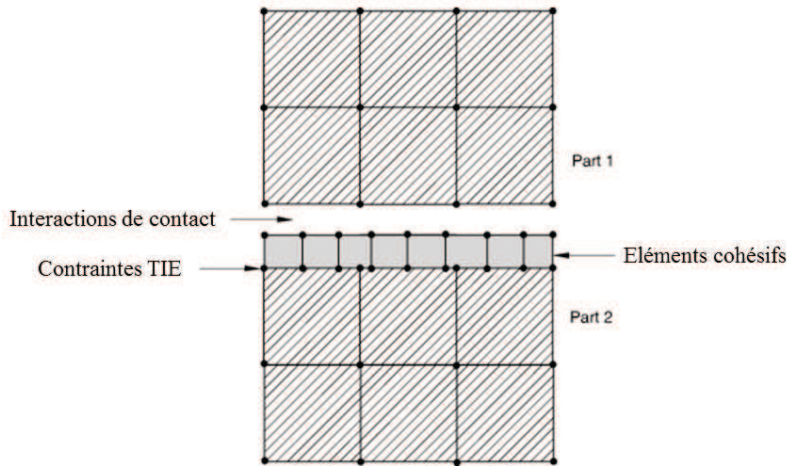


Figure 12.3 – Interaction entre les éléments cohésifs et les éléments environnants

Les lois de traction-séparation

La réponse des éléments cohésifs en terme de traction-séparation est définie par un matériau adhésif avec un certain nombre de paramètres matériaux tels que la rigidité de l'interface ou encore l'énergie critique à rupture.

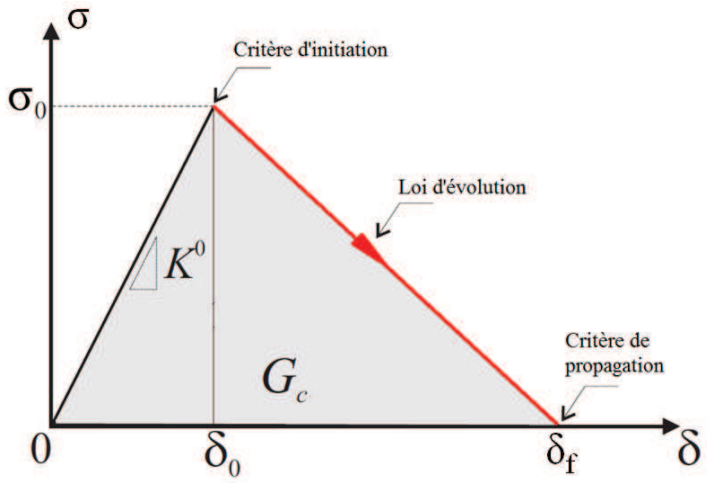


Figure 12.4 – Loi de traction séparation [12]

La figure 12.4 représente une loi de traction séparation classique utilisée dans Abaqus. Où :

- σ_0 caractérise la force limite de décollement,
- δ_0 caractérise le déplacement limite de décollement,
- G_{IC} - l'aire sous la courbe - représente le taux de restitution d'énergie (soit l'énergie de rupture du matériau, c'est-à-dire des liaisons responsables de l'adhésion dans le cas du collage par adhérence moléculaire), c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour ouvrir la fissure,
- δ_f représente le déplacement caractéristique à rupture.

Tant que le déplacement relatif entre les deux surfaces δ reste inférieur à δ_0, l'élément cohésif a un comportement linéaire, au delà, l'endommagement débute et l'élément cohésif rompt si la séparation est supérieure à δ_f comme montré en figure 12.4.

Les lois de traction-séparation sont écrites en terme d'un tenseur K^0 élastique qui relie la contrainte nominale σ à un déplacement nominal δ suivant la relation suivante :

$$\sigma = K^0 \delta \tag{12.7}$$

Comme il a été évoqué dans la partie précédente, la loi adhésive proposée correspond à la loi de traction-séparation montré en 12.4 avec :

- $\delta_0 = [u_N^0]$
- δ_f=$[u_N^f]$
- $[u_N^0] \approx [u_N^f]$
- K^0=C_N

A cela, il faudra ajouter une loi de variation de l'endommagement (notée D dans Abaqus et correspondant à β dans le modèle proposé).

Chapitre 13

Mise en place du modèle

Il a été choisi de modéliser le comportement normal de l'interface adhérée en y insérant une rangée d'éléments cohésifs. La loi de traction séparation qui régit le comportement de l'élément cohésif est la loi adhésive développée dans la partie précédente.

Dans ce chapitre, quelques rappels concernant la loi à implémenter et la géométrie de l'essai sont faits, de même que la présentation du modèle.

13.1 Rappels

13.1.1 Rappel : la loi d'adhérence

Dans la partie précédente, un modèle phénoménologique visant à décrire l'intensité d'adhésion et un modèle d'adhésion macroscopique ont été définis. En couplant ces deux modèles, le comportement normal de l'interface adhérée pourra donc être simulé en fonction des propriétés des surfaces et du post-traitement thermique appliqué.

Les équations locales du modèle s'écrivent :

- loi normale cohésive :

$$\begin{cases} \sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta \leq 0 \quad \text{si} \quad \left[u_N\right] \geq 0 \\ \left(\sigma_N - C_N \left[u_N\right] \beta\right) \left[u_N\right] = 0 \end{cases} \tag{13.1}$$

- adhérence endommageable :

$$\beta = \beta_0 - \frac{d}{a} \int_0^t [([u_N]^p - \left[u_N^0\right])_+] d\tau \tag{13.2}$$

Rappel : β est le paramètre d'endommagement présenté dans la partie précédente et est lié à la présence d'impuretés au niveau de l'interface lors de l'insertion de la lame

Avec :

$$[u_N^0] = \sqrt{\frac{2W^n(T,t,R)}{C_N}}$$

Il est à noté que :

$$\sigma_0 = C_N[u_N^0]$$

Donc :

$$C_N = \frac{2G_{IC}}{[u_N^0]^2} = \frac{2W^n(T,t,R)}{[u_N^0]^2}$$

Et l'expression de $W_n(T,t,R)$ rapellé ici a été développé dans la troisième partie :

$$W_n(T,t,R) = z(R,n)[(W_{max}(T,R) - W_0(R))(1 - e^{-(k_1 t)}) + W_0(R)]$$

Rappel : z(R,n) traduit l'endommagement dû aux adhésions successives

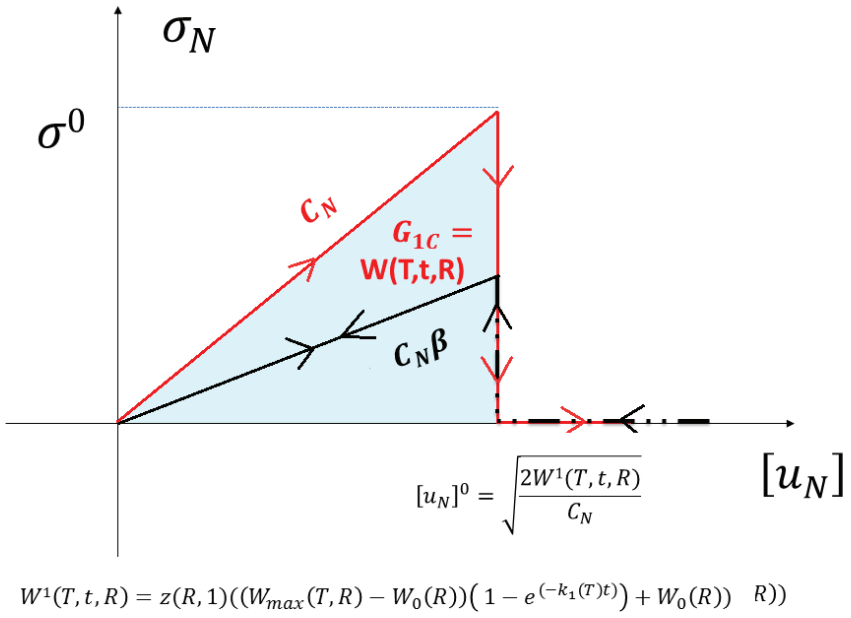


FIGURE 13.1 – Bilan : Comportement normal du modèle

Pour la suite, dans les simulations numériques, il a été choisi de se placer dans le cadre d'une première adhésion (n=1) et de se placer à des températures de recuit pour lesquelles l'énergie de collage W est connue. Il a également été choisi d'utiliser directement la loi de traction-séparation bilinéaire d'Abaqus présentée dans le chapitre précédent en adaptant les paramètres comme proposé dans ce chapitre et, en faisant évoluer, en première approximation, le paramètre d'endommagement β en se basant sur les résultats expérimentaux.

13.1.2 Géométrie du modèle

La géométrie des éprouvettes utilisées lors de l'essai de clivage au coin est considérée (figure 13.2), c'est-à-dire deux plaques de verre de silice de longueur 80 mm, de 10 mm de largeur et de 500 μm d'épaisseur adhérées entre elles.

Le module d'Young E=72700 MPa, et le coefficient de Poisson ν=0,16 sont des données fournisseur.

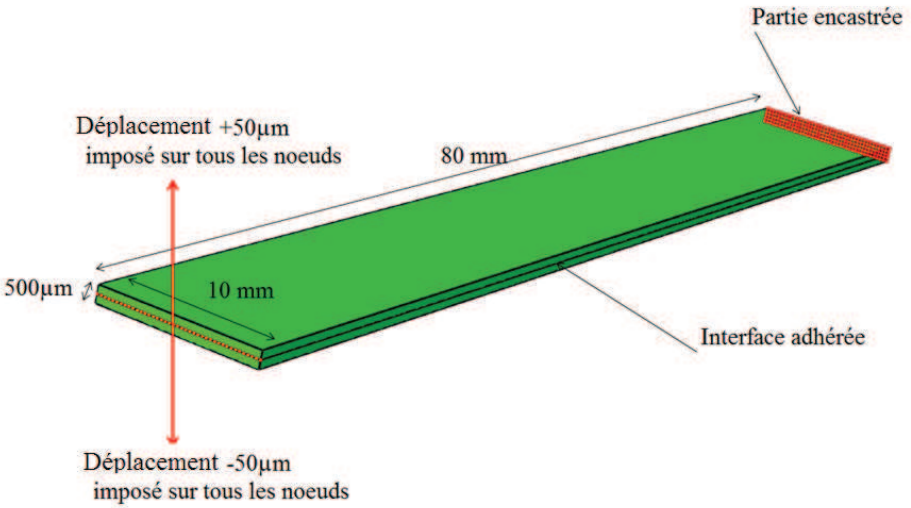


FIGURE 13.2 – Géométrie d'un échantillon de l'essai de clivage au coin avec les conditions aux limites

Une extrémité de l'éprouvette est encastrée et un déplacement de +/- 50 μm sur chaque plaque est appliqué au niveau de l'autre extrémité de l'éprouvette (figure 13.2) afin de simuler l'insertion de la lame de rasoir au niveau de l'interface adhérée lors de l'essai de clivage au coin (voir partie 2 pour les résultats des essais).

13.2 Modélisation

Les plaques de verre de silice sont maillées avec des éléments cubiques C3D8 et une rangée d'éléments cohésif COH3D8 est insérée au niveau de l'interface. L'épaisseur géométrique de la rangée d'éléments cohésif est considérée nulle (figure 13.3).

Les éléments cohésifs et les éléments de la plaque partagent leurs noeuds comme le montre la figure 13.4.

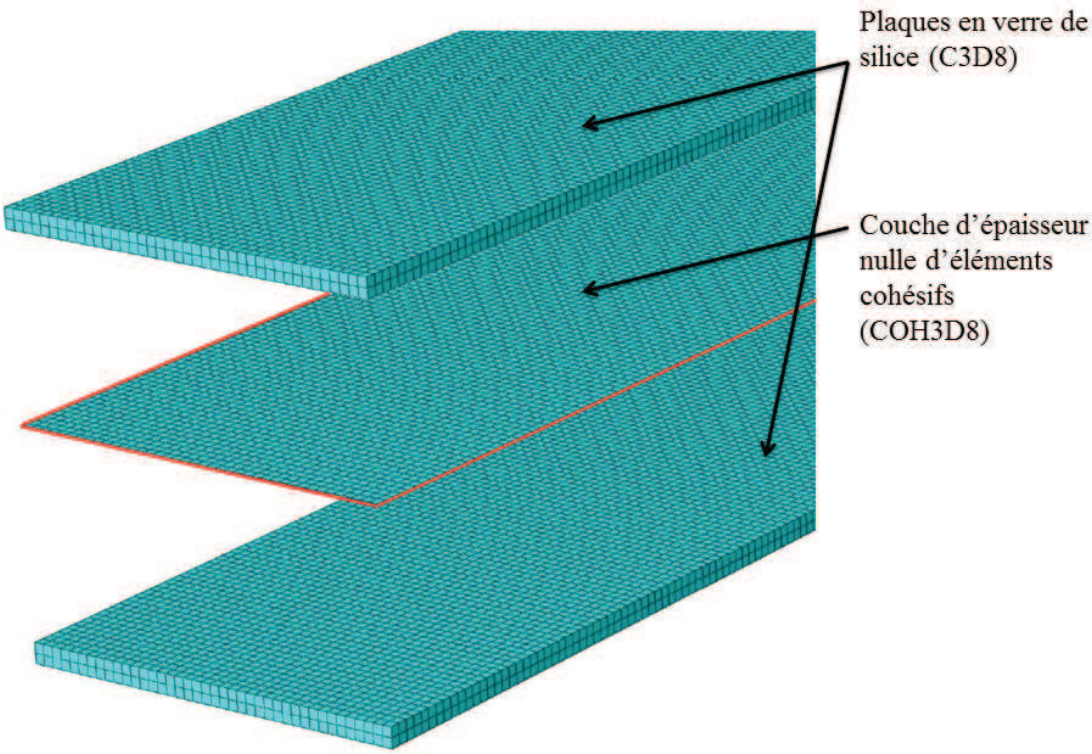


Figure 13.3 – Vue éclatée du maillage utilisé pour les simulations

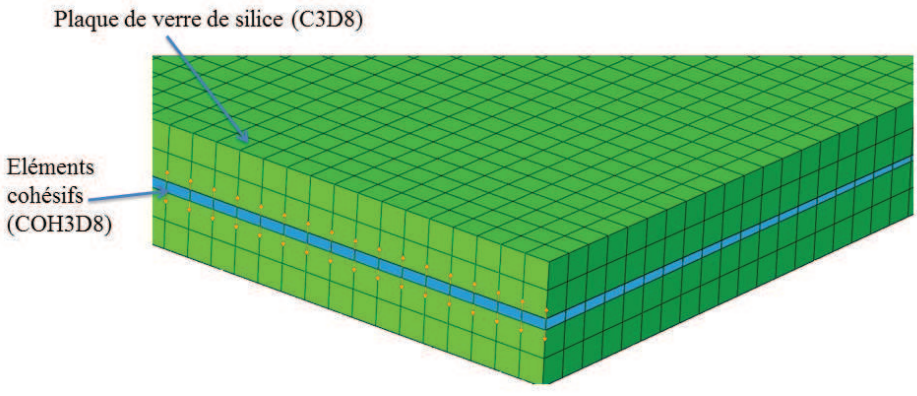


Figure 13.4 – Partage des noeuds entre les éléments cohésifs et les éléments solides dans la simulation de l'essais de clivage au coin

Remarque : Les éléments cohésifs à l'interface sont supposés être élastiques isotropes, ce qui signifie que la raideur initiale de l'interface peut classiquement être reliée aux paramètres matériaux qui la constitue, par la relation suivante [76] :

$$C_N = \frac{\lambda + 2\mu}{h} \tag{13.3}$$

où h est l'épaisseur de l'interface et λ et μ sont les coefficients de Lamé du matériau la constituant, en supposant que l'interface est considérée comme un milieu continu.

La réponse d'un élément cohésif est considérée comme linéaire tant que le critère d'initiation n'est pas atteint. Une fois atteint, la loi d'évolution décrit le taux à partir duquel la rigidité du matériau se dégrade.

Une loi d'adoucissement linéaire est utilisée, ainsi lorsque l'interface est non endommagée, cela correspond au cas où les surfaces sont totalement adhérées. Quand toutes les liaisons sont rompues, il n'y a plus d'adhésion. Lorsque l'endommagement est partiel l'interface est partiellement rompue.

L'énergie de rupture G_{1C} - aussi égale à l'énergie de collage W - est égale à l'aire sous la courbe de traction-séparation. G_{1C} est donnée comme un paramètre matériau.

13.2.1 Lien modèle-paramètres du procédé de fabrication

Les paramètres du procédé de fabrication sont pris en compte dans le modèle à travers le paramètre G_{IC}. En effet, il a été vu dans la seconde partie du document que :

$$G_{IC} = W^n_{\text{adhésion}}(T, t, R) \tag{13.4}$$

De plus, le modèle phénoménologique donne :

$$W^n_{\text{adhésion}}(T, t, R) = z(R, n)[(W_{max}(T, R) - W_0(R))(1 - e^{-(k_1 t)}) + W_0(R)] \tag{13.5}$$

Donc, dans le cas d'une première adhésion (n=1) :

$$G_{IC} = G_{IC}(T, t, R) = z(R, 1)[(W_{max}(T, R) - W_0(R))(1 - e^{-(k_1 t)}) + W_0(R)] \tag{13.6}$$

Dans cette première approche, les valeurs de G_{IC} seront calculées séparément et entrées dans le code de calcul "manuellement".

Les essais à 200 °C pour une rugosité de 0,4 nm RMS seront simulés et le tableau 13.1 regroupe les résultats expérimentaux des essais de clivage au coin présentés dans la deuxième partie.

Essais	$L_{fissure}$ expérimentale (mm)	$G_{IC} = W\ (J/m^2)$
200 °C, 5h, R=4 nm RMS	22.97	0.113
200 °C, 30h, R=4 nm RMS	19.70	0.208
200 °C, 120h, R=4 nm RMS	19.08	0.234

TABLE 13.1 – Rappel résultats expérimentaux

13.2.2 Bilan

La figure 13.5 compare l'allure de la loi adhésive développée dans la partie 3 avec l'allure de la loi implémentée à l'aide des outils proposés par Abaqus.

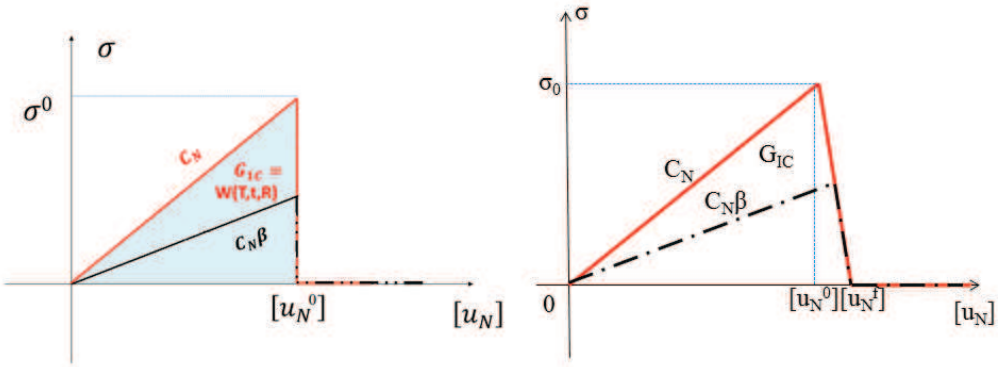


FIGURE 13.5 – Comparaison de la loi adhésive proposée et de la loi adhésive implémentée dans Abaqus

Par la suite, en se plaçant dans le cadre d'une première insertion de la lame i.e. β=1, il a été choisi de fixer $[u_N^0]$ à 0,12 nm. En effet, il a été vu dans la première partie que la longueur d'une liaison hydrogène était, comprise en moyenne entre 0,12 nm (pour les liaisons les plus fortes) et 0,4 nm (pour les liaisons les plus faibles) [17]. De plus, une liaison hydrogène entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène vaut environ 0,28 nm [77]. Ainsi, lorsque le déplacement imposé aux surfaces sera supérieur à 0,12 nm, la distance entre l'atome d'oxygène et celui d'hydrogène sera alors supérieure à 0,4 nm, avec pour conséquence une rupture de la liaison hydrogène ; comme illustré en figure 13.6 où chaque trait en rouge symbolise :

- les liaisons hydrogène entre les clusters et les surfaces si la température de recuit appliquée est inférieure à 200 °C,
- la double liaison hydrogène entre les deux surfaces si la température de recuit appliquée est comprise entre 200 °C et 700 °C,
- la liaison covalente si la température de recuit appliquée est supérieure à 700 °C.

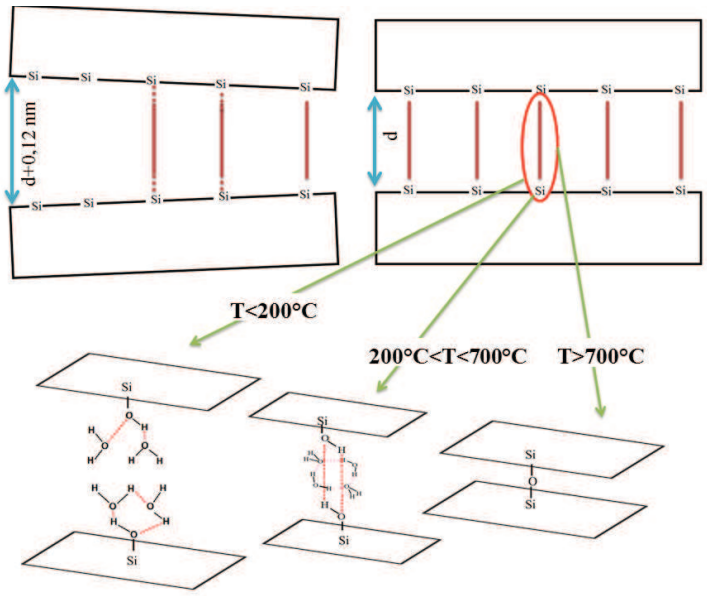


FIGURE 13.6 – Rupture des liaisons lors de la séparation des surfaces en fonction du type de liaisons à l'interface

La valeur de $[u_N^f]$ est fixée à 0,13 nm afin que la pente de l'endommagement soit impotante comme illustré en figure 13.6 et que la loi adhésive proposée soit simulée. Le tableau 13.2 regroupe les valeurs de G_{IC} mesurées expérimentalement lors des essais de clivage au coin ainsi que les valeurs de σ_0 et C_N correspondantes calculées pour chaque cas test. En effet, G_{IC} correspond à l'aire sour la courbe de traction-séparation, les expressions suivantes sont obtenues :

$$G_{IC} = \frac{1}{2}\sigma_0[u_N^0] \tag{13.7}$$

Donc :

$$\sigma_0 = \frac{2G_{IC}}{[u_N^0]} \tag{13.8}$$

De plus :

$$\sigma_0 = C_N[u_N^0] \tag{13.9}$$

Durée (h)	G_{IC} $J.mm^{-2}$	σ_0 (MPa)	C_N (MPa/mm)
5	0,113.10^{-}6	1883	1,56.10^{10}
30	0,208.10^{-}6	3466	2,88.10^{10}
120	0,234.10^{-}6	3900	3,25.10^{10}

TABLE 13.2 – Bilan : évolution de σ_0 et de C_N avec la durée de recuit pour un traitement à 200 °C et une rugosité de 0,4 nm RMS pour le verre de silice

Chapitre 14

Résultats : comparaison simulation avec essais de clivage au coin et identification des paramètres du modèle

Dans le chapitre précédent, les différents choix de modélisation du comportement normal de l'interface lors d'un essai de clivage au coin ont été présentés. Ce chapitre présente maintenant les différents résultats des simulations numériques dans le cas d'une première insertion de lame et d'une première adhésion. Après avoir présenté une étude sur l'influence du maillage, les résultats numériques et expérimentaux seront comparés en terme de longueur de fissure et de profil de propagation du décollement.

14.1 Influence du maillage

Le tableau 14.2 regroupe les différentes tailles de maille testées ainsi que les temps de calculs et le nombre d'éléments correspondant.

Taille maille (mm)	CPU time (s)	Nombre d'éléments
2	5.1	600
1	30.70	2400
0.5	146.7	9600
0.4	270	15000
0.25	1774.5	64000
0.2	5729.5	140000
0.1	$1.05.10^5$	880000

TABLE 14.1 – Tailles de maille testées, temps de calculs et nombre d'éléments correspondants

Dans un premier temps, la convergence en maillage est étudiée. Les figures 14.2 à 14.8 représentent le profil d'endommagement de la couche cohésive et comparent les résultats obtenus pour chaque taille de maille en terme de profil de l'onde de décollement.

Sur les figures 14.2 à 14.8 :

- les zones en rouge correspondent aux zones où les éléments cohésifs sont totalement endommagées,
- les zones en bleues correspondent aux zones où les éléments cohésifs ne sont pas endommagés,
- entre les deux, en dégradé de couleur sur les figures, les zones sont partiellement endommagées.

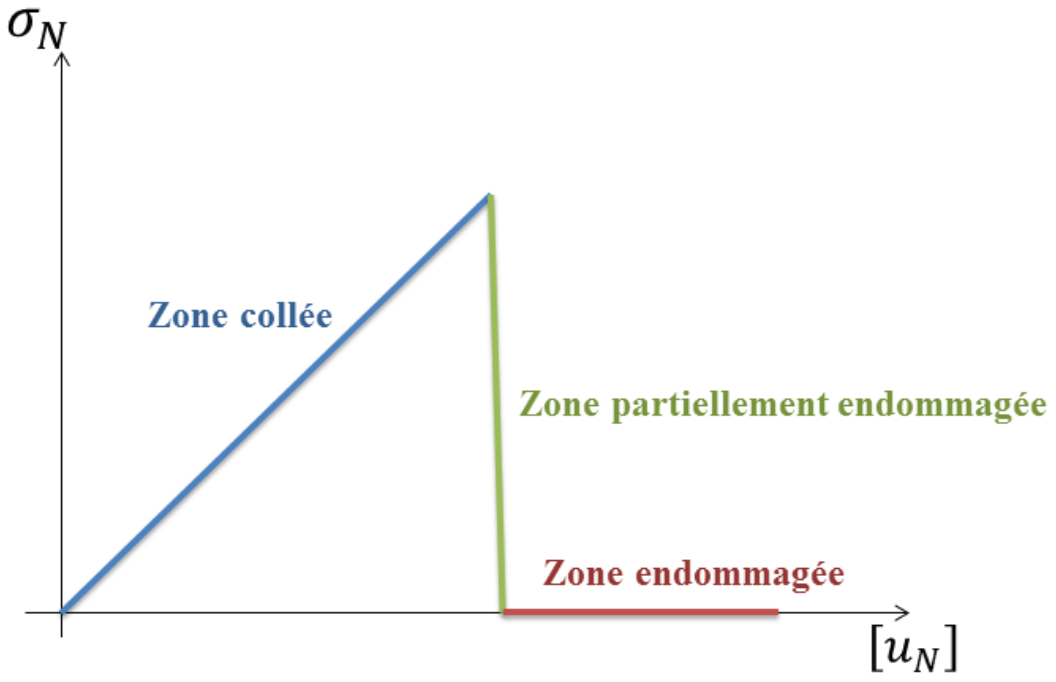


Figure 14.1 – Correspondance entre le modèle et les zones endommagées/collées/intermédiaires observées

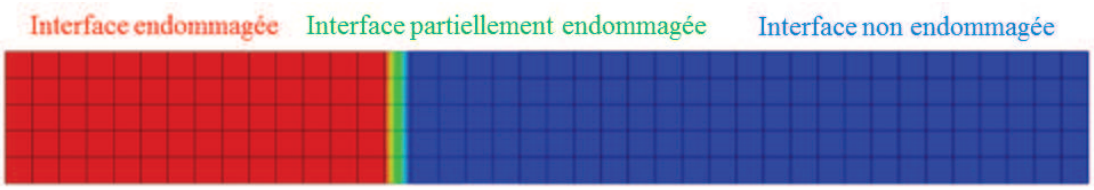


Figure 14.2 – Influence de la taille de maille : maillage 2 mm

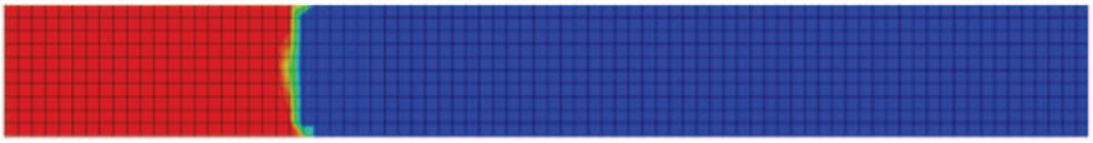


Figure 14.3 – Influence de la taille de maille : maillage 1 mm



Figure 14.4 – Influence de la taille de maille : maillage 0,5mm



Figure 14.5 – Influence de la taille de maille : maillage 0,4 mm



Figure 14.6 – Influence de la taille de maille : maillage 0,25 mm



Figure 14.7 – Influence de la taille de maille : maillage 0,2 mm



Figure 14.8 – Influence de la taille de maille : maillage 0,1 mm

Les résultats montrent que, quelle que soit la taille de la maille, l'ordre de grandeur pour la fissure numérique obtenue est quasiment toujours du même ordre. A partir d'une taille de maille de 0,25 mm, un changement de courbure du profil de propagation du décollement est observé, se rapprochant très fortement de celui observé expérimentalement via les franges d'interférences comme illustré une nouvelle fois en figure 14.10.

Taille maille (mm)	$L_{fissure}$ (mm)
2	28
1	23
0.5	20
0.4	19
0.25	17,25
0.2	17,2
0.1	17,1

Table 14.2 – Influence de la taille de maille sur la longueur de fissure

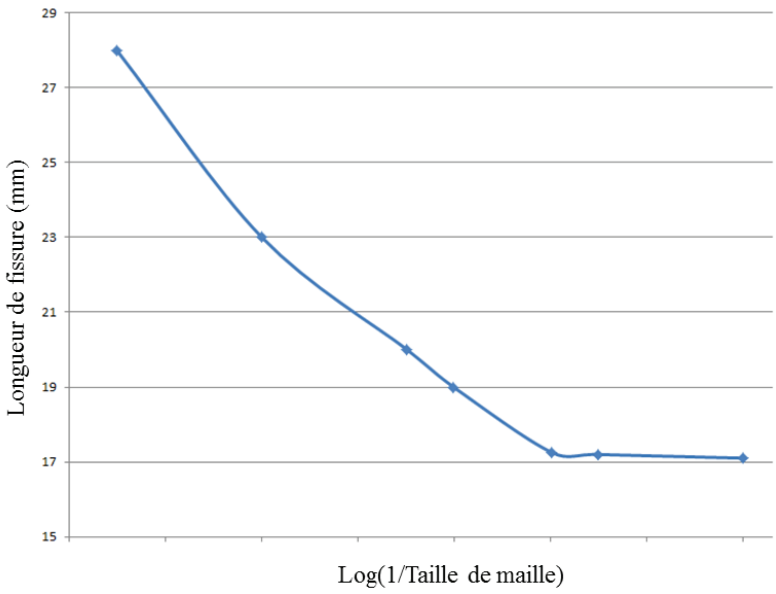


Figure 14.9 – Evolution de la longueur de fissure avec la taille de maille

A partir de 0,25 mm la longueur de fissure est quasiment inchangée (figure 14.9) ainsi que la forme de la zone intermédiaire. Compte tenue des temps de calcul, la taille de maille est fixée à 0,25 mm, ce qui apparait comme un très bon compromis entre le temps de calcul et la précision.

En conclusion, le modèle est non seulement capable de décrire avec précision la longueur de fissure mais aussi, la forme du front de décollement observé expérimentalement une fois la fin de la propagation de la fissure atteinte.

La figure 14.10 montre les franges d'interférences observées, la forme des franges représente la forme du profil de décollement, en effet, la partie à gauche des franges correspond à la zone où les surfaces sont totalement décollées, la partie à droite des franges correspond à la zone totalement adhérée, et au niveau des franges d'interférences visibles se trouve la zone où l'adhésion est partielle.

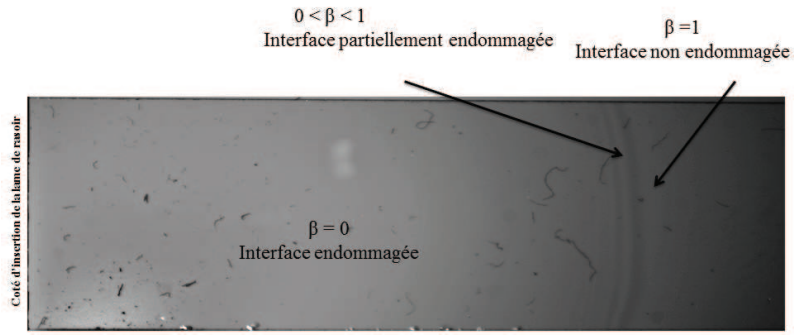


Figure 14.10 – Profil de propagation du décollement : résultat expérimental de l'essai de clivage au coin

14.2 Comparaison résultats numériques et résultats expérimentaux

Les longueurs de fissure expérimentales et numériques obtenues sont présentées et comparées dans le tableau 14.3. La figure 14.11 compare les résultats numériques et expérimentaux en terme de profil de propagation du décollement.

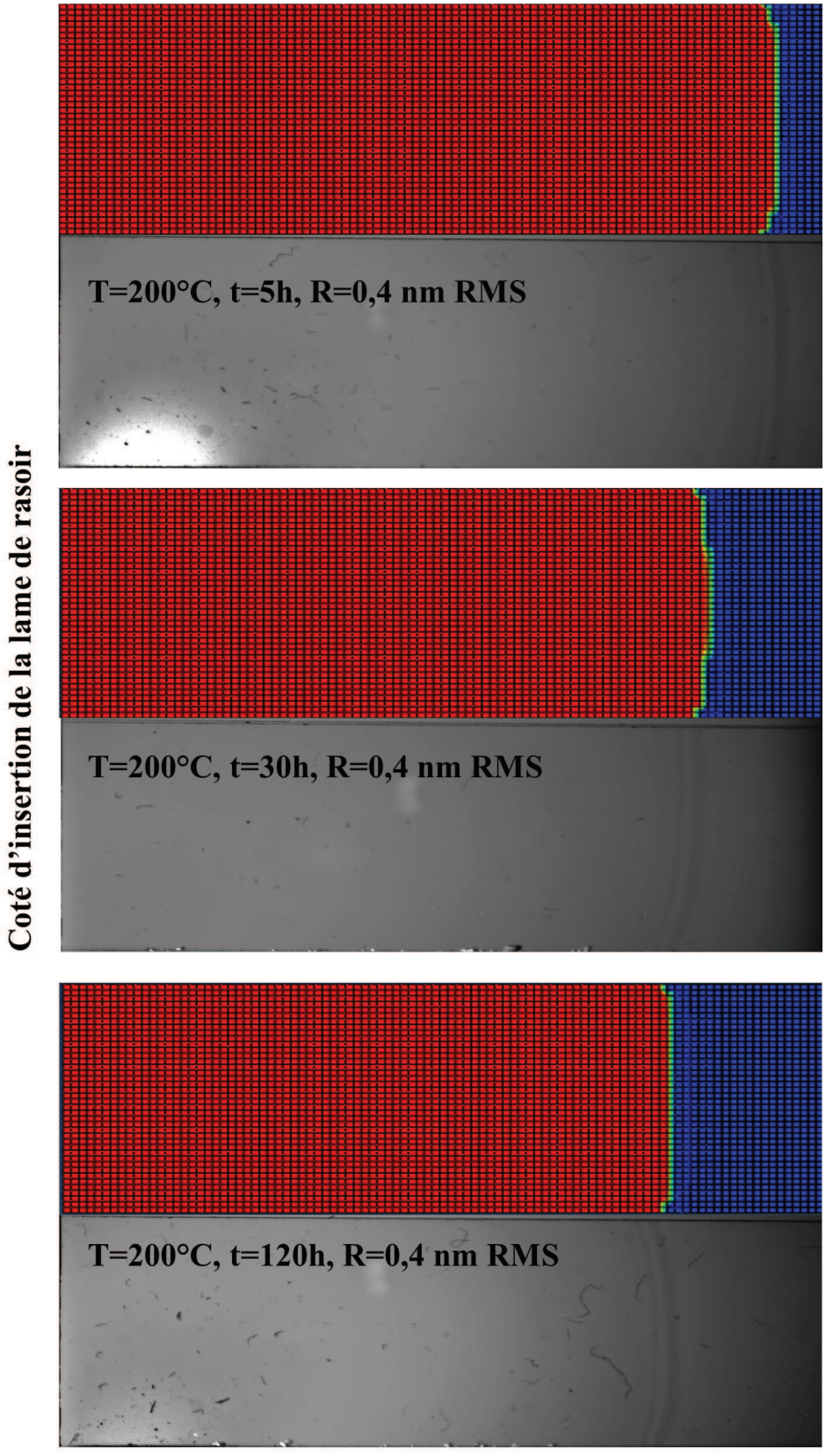


Figure 14.11 – Comparaison résultats numériques et expérimentaux en terme de profil de propagation de l'onde de décollement

Durée (h)	$L_{\text{fissure exp}}$ (mm)	$L_{\text{fissure num}}$ (mm)	Erreur relative(%)
5	22.97	23	0,13
30	19.75	19.75	0
120	19.08	19.25	0,9

Table 14.3 – Résultats : comparaisons des longueurs de fissure numériques et expérimentales pour un traitement thermique à 200 °C et une rugosité de 0,4 nm RMS pour le verre de silice

Les résultats montrent que les profils numériques et expérimentaux de propagation du décollement sont très proches, et la taille de la zone où l'endomagement est partiel numériquement est quasiment de la même taille que la dernière frange noire d'interférence. De plus, l'erreur maximale en terme de longueur de fissure pour les trois cas considérés, entre les résultats numériques et expérimentaux est inférieure à 1 %.

La modélisation proposée, en première approche, semble donc assez adaptée pour décrire le comportement de l'interface en mode I.

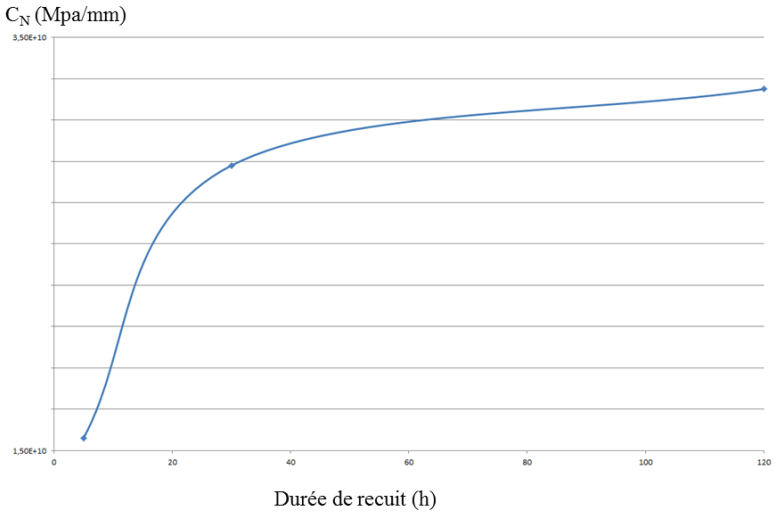


Figure 14.12 – Evolution de C_N avec la durée de recuit

14.2.1 Analogie avec un milieu continu

Une analogie avec un milieu continu est proposée ici. En effet, dans la modélisation présentée, le comportement de l'interface hétérogène a été fortement simplifié pour être modélisé par une surface homogène de raideur équivalente C_N. En se calquant sur une théorie de type milieux continus, cette raideur C_N peut être vue comme étant celle d'une interface de faible épaisseur équivalente h_{eq}, de module d'Young équivalent E_{eq} et de coefficients

de Lamé équivalents λ_{eq} et μ_{eq} suivant l'expression [76] :

$$C_N = \frac{\lambda_{eq} + 2\mu_{eq}}{h_{eq}} \tag{14.1}$$

L'équation (14.1) peut être réécrite en introduisant un coefficient de Poisson ν_{eq} équivalent :

$$C_N = \frac{E_{eq}(1-\nu_{eq})}{h_{eq}(1+\nu_{eq})(1-2\nu_{eq})} \tag{14.2}$$

Ainsi, en supposant ν_{eq} très faible, ce qui parait réaliste de par le type d'interface étudiée :

$$C_N \approx \frac{E_{eq}}{h_{eq}} \tag{14.3}$$

Le tableau 14.4 rappelle les valeurs de C_N en fonction de la durée de recuit. La raideur de l'interface varie fortement avec la durée de recuit, comme illustré en figure 14.12.

Durée de recuit	C_N (MPa/mm)
5	$1{,}56.10^{10}$
30	$2{,}88.10^{10}$
120	$3{,}25.10^{10}$

Table 14.4 – Evolution de la rigidité de l'interface C_N avec la durée de recuit pour un traitement thermique à 200 °C et une rugosité de 0,4 nm RMS

14.2.2 Interprétation

C_N varie exponentiellement avec la durée de recuit, en effet :

$$C_N = \frac{\sigma_0}{[u_N^0]} \tag{14.4}$$

Or :

$$\sigma_0 = \frac{2G_{IC}}{[u_N^0]} \tag{14.5}$$

Donc :

$$C_N = \frac{2G_{IC}}{[u_N^0]^2} = \frac{2W^n(T,t,R)}{[u_N^0]^2} \tag{14.6}$$

Ainsi, C_N varie avec la durée de recuit de la même façon que l'énergie de collage W.

Or, il a été rappellé, que la nature des liaisons à l'interface responsables de l'adhésion était modifiée avec la température et la durée de recuit. Ainsi, pour le traitement à 200 °C

simulé numériquement, la réaction de transformation des clusters en double liaisons hydrogène a lieu :

$$\underbrace{\mathrm{SiOH} : (\mathrm{H_2O})_2 : (\mathrm{H_2O})_2 : \mathrm{SiOH}}_{Clusters} -> \underbrace{SiOH : SiOH + (H_2O)_4}_{\text{Double liaison hydrogène}} \tag{14.7}$$

Dans ce cas la vitesse de formation de la double liaison hydrogène en fonction de la durée de traitement s'écrit :

$$[SiOH : SiOH](t) = n_O(1 - exp(-k_1 t)) \tag{14.8}$$

La vitesse de formation de la double liaison hydrogène évolue de façon exponentielle avec le temps, ainsi, les liaisons responsables de l'adhésion pour 5 h de traitement ne sont pas les mêmes que celles pour 30 h ni 120 h de traitement thermique.

De plus, dans la seconde partie, il a été vu que l'énergie de collage W (égale à G_{IC}) évolue exponentiellement avec la température et la durée de recuit suivant l'expression suivante, expliquant ainsi l'évolution exponentielle de C_N avec la durée de recuit :

$$W^n_{\text{adhésion}}(T, t, R) = W^n(T, t, R) = z(R, n)[(W_{max}(T, R) - W_0(R))(1 - e^{-}(k_1 t)) + W_0(R)]$$

De plus, d'après l'équation (14.3), il est alors possible d'imaginer que la variation de C_N avec la durée de recuit provient alors de l'effet conjugué de l'augmentation du module d'Young et de la diminution de l'épaisseur de l'interface avec la durée de recuit.

En effet, l'étude bibliographique présentée dans la première partie prévoit une diminution de l'épaisseur h_{eq} avec la durée de recuit, et inversement, une augmentation du module d'Young E_{eq} avec la durée de recuit.

Il a été montré dans la littérature que la distance entre les surfaces diminuait en fonction de la nature des liaisons responsables de l'adhésion, ainsi dans le cas théorique d'un wafer de silicium recouvert de sa couche d'oxyde [3] :

- lorsque l'adhésion est due aux clusters (soit T $<$ 200 °C) les surfaces sont distantes de 0,7 nm,
- dans le cas de la double liaisons hydrogène (soit 200 °C$<$ T $<$ 700 °C) les surfaces sont distantes de 0,35 nm ,
- en cas de liaisons covalentex (soit T $>$ 700 °C) les surfaces sont distantes de 0,16 nm.

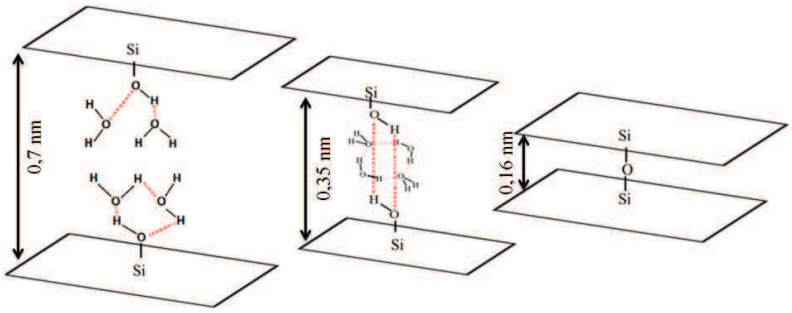


Figure 14.13 – Evolution de l'épaisseur de l'interface avec la température ou la durée de recuit pour un wafer de silicium recouvert de sa couche d'oxyde ([3])

En se basant sur l'équivalence temps/température observée expérimentalement dans la seconde partie, il est possible d'imaginer une évolution exponentielle de l'épaisseur de l'interface avec la durée de recuit à température fixée. Ainsi il est possible d'imaginer par analogie qu'après un temps court de traitement thermique (5 h par exemple) l'adhésion est due aux liaisons hydrogène entre les clusters et les surfaces, puis pour des temps plus longs (30 h) l'adhésion est due aux doubles liaisons hydrogène et enfin après un temps long de traitement (120 h) l'adhésion est due aux liaisons covalentes. L'évolution exponentielle est alors illustré en figure 14.14 où l'évolution de l'épaisseur de l'interface avec la durée de recuit pour une température fixée est présenté dans le cas théorique du wafer de silicium recouvert de sa couche d'oxyde présenté dans la partie bibliographique [3].

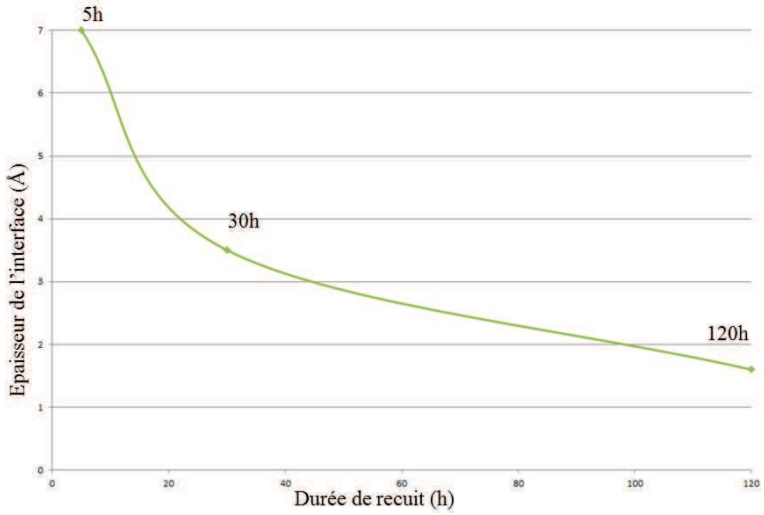


Figure 14.14 – Evolution de l'épaisseur de l'interface avec la durée de recuit pour une température de traitement fixée et pour un wafer de silicium recouvert de sa couche d'oxyde [3]

Dans le cas de l'adhésion de lames en verre de silice adhérées et post-traitées à 200 °C, il est possible de mener le même type d'analogie sur l'évolution de E_{eq}. Elle peut donc s'expliquer par la nature des liaisons à l'interface. De plus, l'étude du modèle cinétique dans la première partie a montré qu'à une température fixée, les réactions se déroulent au cours du temps et modifient le type de liaisons à l'interface, ainsi il est possible de supposer dans ce cas que :

- après 5h de traitement, l'adhésion est due majoritairement aux liaisons hydrogène entre les clusters d'eau et les surfaces, quelques doubles liaisons hydrogène Si-OH :Si-OH commencent à se former,
- après 30h de traitement, l'adhésion est due à un mélange entre clusters et double liaisons hydrogène,
- après 120h de traitement, l'adhésion est due majoritairement au doubles liaisons hydrogène Si-OH :Si-OH, quelques liaisons covalentes commencent à polymériser.

De plus, expérimentalement, il a été observé que l'énergie de collage après 30 h de traitement était sensiblement la même que celle après 120h de traitement (présence du plateau observé expérimentalement) laissant donc supposer qu'après 30h et 120h de traitement l'état de l'interface était donc sensiblement le même. Ainsi, l'évolution attendue pour le module d'Young est donc la suivante :

$$E_{eq}(5\text{h}) < E_{eq}(30\text{h}) \approx E_{eq}(120\text{h})$$

Ainsi, en fixant des valeurs du module d'Young équivalent E_{eq} compris entre 8 et 13 GPa - valeurs cohérentes avec la littérature [18] (en effet, il a été vu que le module d'Young d'une liaison hydrogène était comprise entre 2GPa et 12 GPa). Un jeu d'épaisseurs équivalentes h_{eq} est alors déduit et présenté dans le tableau 14.5.

durée de recuit	C_N (MPa/mm)	E_{eq} (MPa)	h_{eq} (nm)
5	$1{,}56.10^{10}$	8000	0.5
30	$2{,}88.10^{10}$	12000	0.41
120	$3{,}25.10^{10}$	13000	0.4

Table 14.5 – Paramètres du milieu continu équivalent

Les évolutions de C_N, E_{eq} et h_{eq} avec la durée de recuit semblent donc pouvoir se traduire par une forme exponentielle.

La figure 14.15 présente les évolutions de C_N, E_{eq} et h_{eq}, pour les valeurs données dans le tableau 14.5, avec la durée de recuit. La figure 14.15 explique également le lien entre l'évolution exponentielle de C_N, E_{eq} et h_{eq} avec la durée de recuit et la nature des liaisons

à l'interface responsables de l'adhésion pour chaque durée de recuit, pour un traitement thermique fixé à 200 °C.

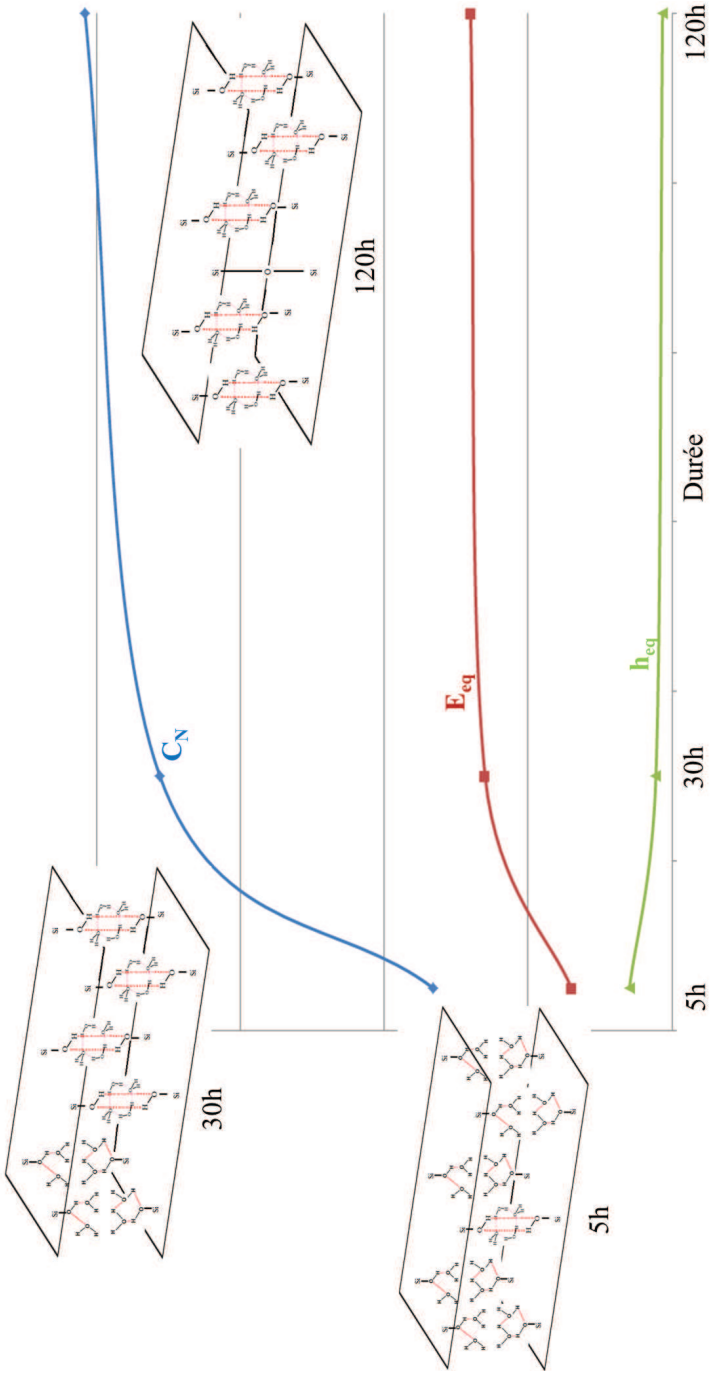


Figure 14.15 – Evolution de G_{IC}, E_{eq} et h_{eq} avec la durée de recuit et lien avec les liaisons responsables de l'adhésion

14.2.3 Limitation du modèle

Dans le modèle proposé, les surfaces ne sont considérées que d'un point de vue macroscopique, c'est-à-dire parfaitement planes. Pour prendre en compte la rugosité de façon plus précise, rugosité qui apparait seulement dans le modèle comme un paramètre moyen dans l'expression du taux de restitution d'énergie, il est possible de supposer que toutes les liaisons ne sont pas rompues en même temps lorsque le déplacement imposé est supérieur à 0,12 nm.

Ceci est illustré en figure 14.16 : les liaisons hydrogène les plus faibles - donc les plus longues - seraient rompues, alors que les liaisons hydrogène les plus courtes, donc les plus fortes, serait toujours actives tant que le déplacement imposé entre les deux surfaces ne permettrait pas de séparer les atomes d'oxygène et d'hydrogène de plus de 0,4 nm.

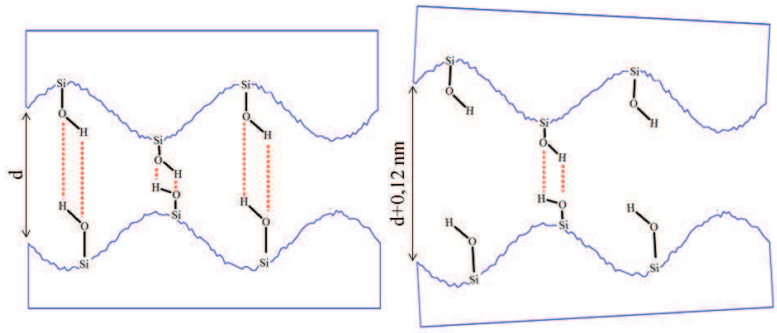


Figure 14.16 – Rupture des liaisons lors de la séparation des surfaces dans le cas où la rugosité des surfaces est prise en compte

Pour aller encore plus loin, la non périodicité de la rugosité pourrait être prise en compte, en effet, la non périodicité amplifie le caractère hétérogène de l'interface i.e. la répartition surfacique des liaisons ainsi créées, ce qui pourrait remettre en cause les hypothèses de modélisation d'un milieu équivalent.

Conclusion

Le modèle adhésif macroscopique couplé au modèle phénoménologique a été implémenté dans le code éléments finis Abaqus. Les résultats numériques en termes de longueur de fissure et de profil de propagation sont très proches des résultats expérimentaux (erreur relative inférieure à 1 %). Le modèle proposé semble donc pertinent pour la propagation des fissures en mode I.

L'interface hétérogène peut être représentée par un milieu continu équivalent dont les paramètres (module d'Young et épaisseur) évoluent avec la durée de recuit de façon compatible avec les modèles chimiques de l'adhésion présentés dans la première partie de ce document.

Même si le modèle proposé est macroscopique, il permet de tenir compte d'un certain nombre d'effets microscopiques en supposant deux surfaces planes en contact, la rugosité étant introduite phénoménologiquement à travers l'expression l'énergie de collage.

Conclusion générale

L'étude bibliographique du collage par adhérence moléculaire - et plus précisemment l'étude des collages hydrophiles - présentée dans la première partie a permis de mieux comprendre le rôle des différents paramètres du procédé de collage et le rôle des différentes étapes du procédé vis-à-vis de l'adhésion et de l'intensité d'adhésion.

- La rugosité, paramètre contrôlé durant l'étape de préparation physique des surfaces (i.e. plusieurs polissages). En effet, une rugosité trop élevée va entraîner la formation de défauts lors du collage pouvant aller jusqu'à l'impossibilité d'adhérer les deux surfaces [20], [21], [8], [13]. La rugosité a donc une importance tant au niveau de l'initiation de l'adhésion que de l'intensité du collage.

- Le nombre de sites d'adhésion, soit le nombre de liaisons pendantes silanol à l'issue de l'étape de préparation chimique des surfaces. Des clusters d'eau vont se former en surface via les liaisons pendantes silanol ; lors de la mise en contact des surfaces à température ambiante, des liaisons hydrogène - responsables de l'adhésion - vont s'établir entre les clusters des deux surfaces.

- le taux d'humidité de l'air lors de la mise en contact des surfaces à température ambiante. En effet, des clusters d'eau vont se former préferentiellement en surface, et, lors de la mise en contact des surfaces, des liaisons hydrogène entre les clusters vont s'établir et seront responsables de l'adhésion à température ambiante.

- La température et la durée de recuit. En effet, appliquer un post-traitement thermique, permet de changer la nature des liaisons à l'interface responsables de l'adhésion pouvant ainsi conduire à améliorer la tenue des interfaces en polymérisant des liaisons covalentes.

Ensuite, dans le but de caractériser le collage des analyses chimiques ont été réalisées sur des éprouvettes en verre de silice et Zérodur et ont mis en évidence que le Zérodur semblait être un meilleur candidat vis-à-vis de l'adhérence que le verre de silice. La réversibilité du collage (avec un endommagement dû aux réadhésions successives) en l'absence de traitement thermique a également été observée.

Dans le but d'étudier l'influence des paramètres précédents sur la tenue mécanique des interfaces, des essais de double cisaillement et des essais de clivage au coin, présentés dans la seconde partie ont été réalisés sur des éprouvettes en verre de silice et Zérodur. Les résultats de ces deux essais donnent les mêmes tendances :

- le Zérodur présente une meilleure tenue mécanique que la silice (accord avec les résultats de mouillabilité),
- la résistance mécanique et l'énergie de collage augmente avec la température de recuit,
- la résistance mécanique et l'énergie de collage augmente avec le temps de recuit jusqu'à devenir constante à partir d'un temps assez long,
- la résistance mécanique (et donc l'énergie de collage) augmente jusqu'à une rugosité de 0.6 nm RMS puis diminue,
- un optimum du taux d'humidité apparait lors de la mise en contact à température ambiante.

A l'issue de ces essais et en gardant en tête les contraintes industrielles (ne pas dégrader les propriétés optiques des matériaux ni les coatings appliqués sur les assemblages avec des traitement thermiques trop élevés), les paramètres optimaux du procédé ont été déterminés :

- un traitement thermique à 200 °C pendant 120 h, une rugosité de surface de 0,4 nm RMS et un taux d'humidité de 32% pour le verre de silice,
- un traitement thermique à 200 °C pendant 120 h, une rugosité de surface de 0,4 nm RMS et un taux d'humidité de 55% pour le Zérodur.

Le choix de ces paramètres a été validé à l'aide d'un essai de clivage. En effet, appliquer les paramètres optimaux précédents permet de **doubler les résultats en terme de tenue mécanique** par rapport à la procédure sans post-traitement thermique.

Les essais mécaniques précédents ont également mis en lumière un phénomène d'équivalence entre les temps longs de traitement à basse température et les temps courts de traitement à température élevée ainsi qu'un phénomène d'endommagement des surfaces

avec les adhésions successives (accord avec les résultats de mouillabilité).

Afin d'étudier et de prédire numériquement la tenue d'assemblages adhérés, un modèle adhésif macroscopique et un modèle phénoménologique visant à décrire l'intensité d'adhésion ont été développés dans la troisième partie. Ces deux modèles, une fois couplés, permettent de décrire le comportement normal de l'interface. L'originalité de ce modèle est de coupler les propriétés mécaniques de l'interface avec les paramètres de recuit appliqués (température et durée) et de la rugosité des surfaces à travers le paramètre d'énergie de collage en se basant sur l'étude cinétique des mécanismes chimiques.

L'implémentation de ces lois dans le code éléments finis Abaqus a fait l'objet de la dernière partie. La propagation de la fissure lors de l'essai de clivage au coin a été simulé et les résultats obtenus présentent un erreur moyenne inférieure à 1 %. Les profils de propagation du décollement obtenus sont également identiques à ceux observés expérimentalement. A l'issue de ces simulations, une analogie entre les paramètres de la loi de traction-séparation implémentée et les mécanismes chimiques de l'adhésion a été proposée, pour cela, l'interface hétérogène est modélisée par un milieu continu équivalent.

Bien que de nombreuses avancées aient été faites tant au niveau de la compréhension des mécanismes de collage pour l'amélioration de la tenue mécanique, que dans la caractérisation et la modélisation du collage en fonction des paramètres du procédé, la spatialisation de cette technologie nécessite encore des études plus approfondies concernant :

- la physico-chimie des surfaces et du procédé,
- la caractérisation mécanique des interfaces,
- la modélisation multi-physique du collage,
- l'étude des contraintes liées à l'environnement spatial.

Pour cela, plusieurs pistes peuvent être étudiées :

- Afin de renforcer le collage, la procédure actuelle utilise un apport d'énergie thermique, ainsi, dans le but de palier les problèmes que peuvent engendrer un traitement thermique (dégradation des coatings et des propriétés thermiques) une étude des procédures dites "isothermes" serait à effectuer avec par exemple, l'étude de dépôts nanométriques de type sol-gel permettant la polymérisation de liaisons covalentes à température ambiante ou encore l'activation par rayonnement (UV, plasmas...) des surfaces à adhérer. De plus, une caractérisation plus fine des surfaces et notamment de la rugosité des surfaces permettrait de mieux comprendre le rôle de la rugosité vis-à-vis de l'adhésion et de l'intensité d'adhésion.

- Concernant la procédure actuelle, il faudrait compléter les données expérimentales afin d'enrichir les modèles, notamment la loi phénomènologique concernant l'énergie de collage. En effet, en ce qui concerne les essais de double cisaillement et de clivage au coin, plusieurs rugosités pourrait être testées afin de valider l'optimum à 0,6 nm, d'autres températures et surtout d'autres durées sont également à tester. D'autres essais, plus stables, seraient aussi à envisager afin de limiter la dispersion des résultats. Pour cela, une thèse est actuellement en cours et a pour objectif de permettre une caractérisation plus fiable de l'initiation de l'endommagement. L'objectif est donc de développer un essai mécanique plus stable permettant de réduire la dispersion due au comportement fragile de l'interface adhérée et sa sensibilité aux défauts de collage afin de pouvoir rentrer dans les spécifications des normes de l'ESA.

- Concernant le modèle éléments finis présenté dans ce document une amélioration pourrait être apportée en tenant compte de l'effet de la rugosité sur la rupture en ajoutant un adoucissement plus doux dans la loi de traction-séparation. De plus, une amélioration des modèles multi-physiques et de leur implémentation dans le code éléments finis Abaqus doit également être faite afin de mieux prendre en compte notamment, les effets de la rugosité et les changements d'échelle. Le but étant de proposer et d'améliorer des lois basées sur des modèles mécano-chimo-physique permettant de relier l'énergie de collage à l'ensemble des paramètres décrivant les surfaces, les procédures, les traitements, les liaisons pendantes afin de pouvoir traiter le comportement de structures réelles.

- Enfin, il serait également intéressant d'étudier les contraintes liées à l'environnement spatial comme l'étude des vibration lors du décollage par exemple, l'effet des cycles thermiques ou les chocs subis par les assemblages afin de pouvoir estimer et quantifier la tenue mécanique et la durabilité des assemblages.

Annexes

Annexe A

Réacion chimique et barrière d'activation

Lors d'une réaction chimique, les transformations qui ont lieu, entrainent en général une diminution de l'énergie totale. En effet, lorsqu'on "rompt" une liaison d'une molécule ou d'un cristal, on "éparpille" ses atomes. il faut alors fournir de l'énergie. A l'inverse, lorsque les atomes se recombinent, ils libèrent de l'énergie en formant de nouvelles liaisons. A la fin de la réaction, l'énergie stockée dans les liaisons des produits de réaction est plus faible que celle qui était stockée dans les liaisons des réactants.

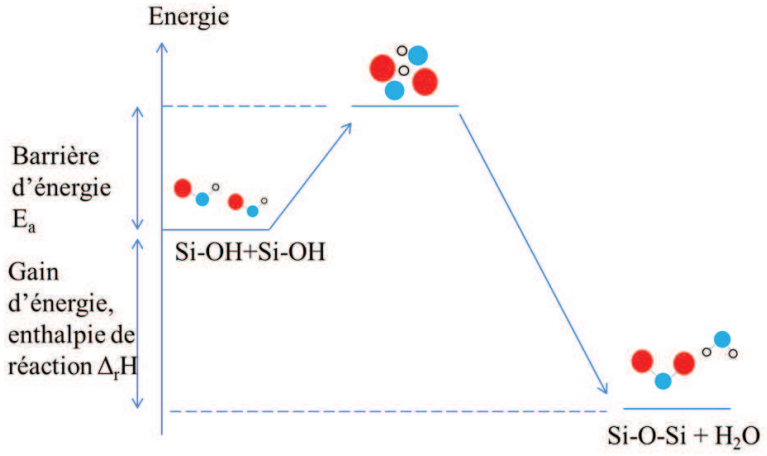


FIGURE A.1 – Variation d'énergie du système pendant la réaction chimique

Au cours de la réaction, il y a un stade où les anciennes liaisons sont rompues et les nouvelles ne sont pas encore créées. Dans cet état transitoire, l'énergie du système est

élevée. L'ammorçage de la réaction consiste alors à franchir cette barrière énérgétique, aussi appelée énergie d'activation E_a exprimée en kJ.mol^{-1}.

Une explication simplifiée de cette barrière d'énergie peut être donnée par le mécanisme suivant. Pour que deux molécules puissent réagir, il faut que leurs nuages électroniques puissent entrer en contact. Pour cela, il leur faut vaincre leur répulsion électrique. Ceci nécessite qu'elles se heurtent avec un élan suffisant. Cette énergie cinétique constitue l'énergie d'activation (représentant grossièrement l'énergie à fournir pour passer la barrière d'énergie à franchir).

A température et pression constante, l'énergie du système réactionnel est mesurée par la fonction enthalpie H. La différence d'enthalpie associée à la réaction est appelé enthalpie de réaction :$\Delta_r H$ et permet de déterminer la variation d'énergie du système lors de la réaction chimique.

Annexe B

Les différentes structures de la silice cristalline

La silice (SiO_2) est le principal constituant du verre. Le bloc de base est constitué d'un tétraèdre ayant un atome d'oxygène à chaque sommet et un atome de silicium au centre. Chaque tétraèdre partage ses atomes d'oxygène avec un autre tétraèdre. La silice est polymorphe mais toutes ses structures contiennent un réseau tridimensionnel de tétraèdres partageant les atomes d'oxygène à leurs sommets. Les structures de la silice se différencient par les angles formés par les liaisons Si-O-Si ainsi que par l'arrangement à plus grande distance des tétraèdres.

Les différentes structures de la silice cristalline, en fonction de la température et de la pression.

Lorsque la température est comprise entre 1470 °C et 1700 °C, la structure stable de la silice est la cristobalite mais existe aussi sous deux formes métastables :

- La cristobalite β (200 °C<T<1470 °C), les cristaux sont très petits, la maille cubique contient 8 atomes de silicium et 16 atomes d'oxygène,
- La cristobalite α lorsque T<220 °C.

La cristibalite à une structure en couche. Dans chaque couche les tétraèdres forment un motif hexagonal. A pression atmosphérique, le passage de la forme haute température à la forme métastable implique la rotation simultanée des tétraèdres. Il n'y a aucune rupture de liaison chimique.

Entre 870 °C et 1470 °C la forme stable de la silice est la tridymite. La maille est hexagonale, avec quatre atomes de silicium et huit atomes d'oxygène. La transition cristobalite/tridymite est reconstructive. Ce qui signifie qu'il y a rupture et réorganisation des liaisons chimiques, si le changement des conditions physique (pression P, température T) est trop rapide, la phase initiale peut conserver sa structure hors de son domaine de stabilité, expliquant l'existence de phases métastables. La tridymite possède également des

formes métastables :

- La tridymite β entre 117 °C et 163 °C,
- La tridymite α jusqu'à 117 °C.

La tridymite possède elle aussi une structure en couche, dans chaque couche les tétraèdres sont disposés selon une structure hexagonale

Le quartz est la forme stable de la silice entre -163 °C et 870 °C. Il possède aussi deux formes :

- Le quartz α entre -169 °C et 573 °C,
- Le quartz β entre 573 °C et 870 °C.

A 573 °C en passant de la forme α à la forme β les atomes de silicium subissent une rotation de 6 °52' autour de l'axe hélicoïdal. Cette température est un palier critique lors de la fabrication des céramiques. Les chaines de tétraèdres forment des spirales. A côté de ces formes cristallines, la silice à l'état vitreux peut être obtenue en refroidissant la silice fondue rapidement.

La figure B.1 présente les configurations du cristal de cristobalite, de tridymite et une des formes du quartz.

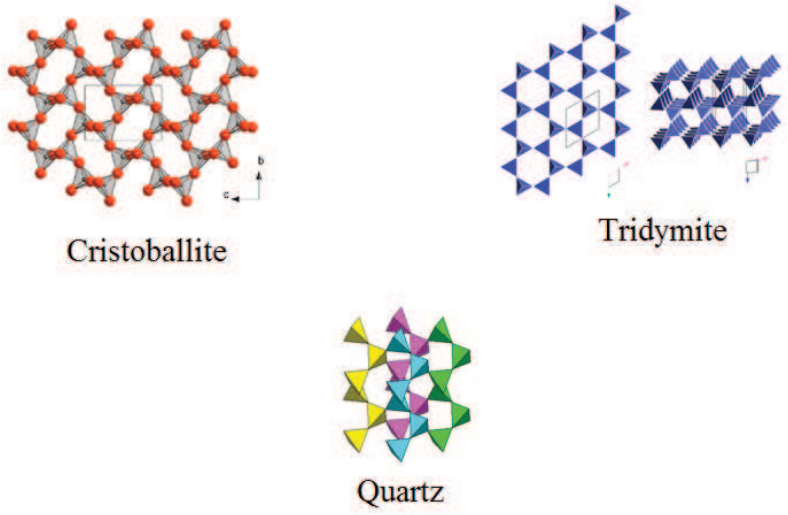


Figure B.1 – Les différentes formes stable de la silice cristalline

Annexe C

Principe de la spectroscopie XPS

Les spectres XPS sont obtenus par irradiation d'un matériau par un faisceau de rayon X tout en mesurant simultanément l'énergie cinétique et le nombre d'électrons qui s'échappent de la surface sur une épaisseur allant de 1 à 10 nm sous conditions ultra-vide (UHV).

Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie.

La figure C.1 représente le diagramme énergétique du phénomène. Où E_B représente l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné. Cette énergie est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie [41] :

$$E_B = h\nu + E_c \tag{C.1}$$

Avec hν l'énergie des photons X incidents et E_c l'énergie cinétique mesurée.

Tout électron des couches électroniques de coeur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à hν peut être extrait. Le spectre des énergies de liaisons des électrons de coeur est spécifique d'un atome ce qui permet son identification et son dosage dans un composé donné. Tous les atomes possédant des niveaux de coeur (tous sauf l'hydrogène) sont détectables.

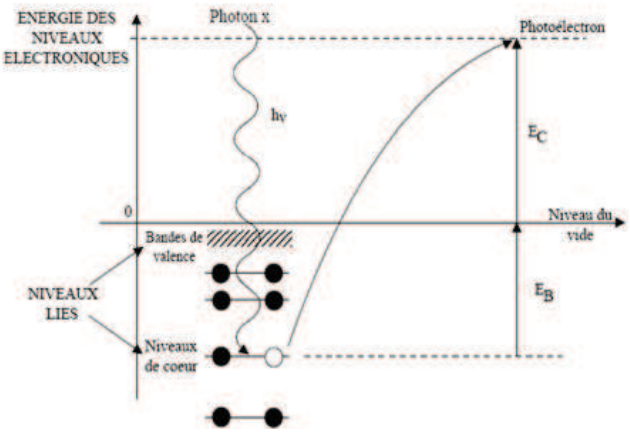


Figure C.1 – Diagramme énergétique de la photoémission

Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen λ. Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée : λ dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (composition, densité). Le transfert des électrons dans la matière suit une loi d'absorption exponentielle et 98 % du signal provient d'une profondeur inférieure à $3\lambda\sin\theta$ (figure C.2). La spectroscopie XPS est donc une méthode d'analyse de surface. Enfin, compte tenu des faibles doses utilisées pour les photons incidents, les dégradations induites en surface des échantillons sont donc relativement limitées : la spectroscopie XPS est une méthode non ou très faiblement destructive.

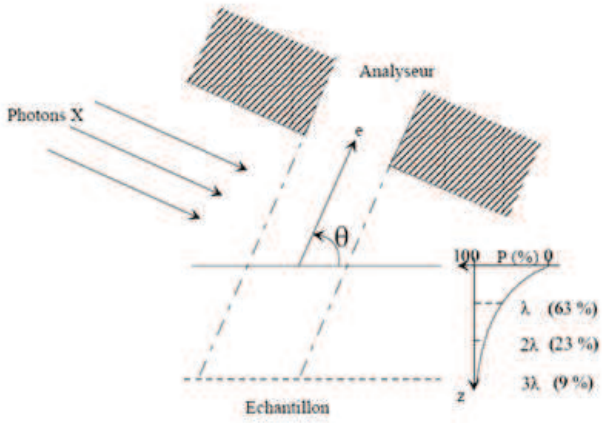


Figure C.2 – Evolution du signal XPS en fonction de la profondeur

Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison (binding energy) et l'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée

à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre [41]. Lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux de coeur réagissent à la modification de l'environnement électronique par rapport à l'atome isolé, avec en particulier des variations d'énergies d'orbitales de 0,1 à quelques eV. Cette variation est appelée déplacement chimique car elle dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur. Elle caractéristise la nature et le nombre de coordinats entourant l'atome émetteur. Les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques, l'identification de composés, la détermination des degrés d'oxydation.

L'intensité I d'un pic photoélectrique permet de réaliser la quantification d'un élément ou d'une espèce chimique émettrice et de déterminer les stoechiométries [1] avec une exactitude pouvant être meilleure que 5%. La spectroscopie XPS est une méthode d'analyse quantitative.

Cette intensité, mesurée sur un spectre particulier après soustraction du bruit de fond, dépend de la concentration atomique N de l'élément considéré (dans le cas d'une couche homogène d'épaisseur infinie) selon la relation :

$$I = KN\sigma\lambda(1 - exp(-\frac{z}{\lambda sin(\theta)}) \tag{C.2}$$

Avec :

- K est une constante qui dépend de l'appareillage et notamment de la fonction de transmission de l'appareil qui nécessite d'être connue dans la gamme d'énergie étudiée,
- σ est la section efficace de photo-ionisation (probabilité d'ionisation du niveau de coeur considéré),
- λ libre parcours moyen de l'électron. Dans une première approche, pour les énergies cinétiques supérieures à 100 eV, il est admis que le libre parcours moyen de l'électron varie comme la racine carrée de l'énergie cinétique :

$$\lambda = \sqrt{E_c} \tag{C.3}$$

- θ et z sont respectivement l'angle d'analyse et la profondeur d'analyse.

[1] Proportion des éléments dans une formule chimique

Annexe D

Franges d'interférences

Soit une lame d'air enfermée entre deux lames de verre faisant un angle α entre elles, cette configuration est appelée coin d'air (figure D.1).

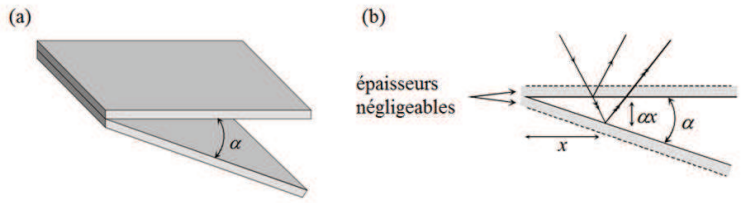


FIGURE D.1 – Configuration du coin d'air (a) et coin d'air idéalisé (b)

Les hypothèses suivantes sont faites :

- L'angle α est faible, de l'ordre du degrè[1]
- les reflexions ne s'effectuent que sur les faces en regard
- les lames de verres sont d'épaisseur négligeable et assimilées à un plan dans la suite

Source étendue à l'infini

Dans ce cas d'une source à l'infini, les franges d'interférences sont localisées à l'intersection des rayons émergents correspondant à un même rayon incident. En admettant que la surface de localisation est un plan passant par l'arrête du dièdre, ce plan est confondu avec les plans limitant le coin d'air. Les franges se dessinent alors sur le coin. Dans cette configuration, la différence de marche s'écrit :

$$\delta \approx \alpha x + \frac{\lambda}{2} \tag{D.1}$$

Les franges d'interférences sont les courbes sur lesquelles la différence de marche δ reste constante. Les franges sont donc des segments de droite x=constante parallèles à l'arête

[1]Pour une longueur de fissure de 2cm, l'angle α correspondant est d'environ 0.2 degrès

du coin d'air.

L'état d'interférence est directement relié à l'épaisseur de la lame. C'est pourquoi on parle de franges d'égale épaisseur : le long d'une frange donnée, l'épaisseur reste constante, il s'agit donc en quelque sorte de lignes de niveaux.

En lumière monochromatique, si les franges ne sont pas équidistantes cela signifie que l'épaisseur de la lame ne varie pas linéairement avec l'épaisseur. Lorsque les franges se rapprochent, la courbure des lames augmentes (figure D.2). En observant les franges, il est donc possible de deviner le profil d'épaisseur de la lame. Si l'épaisseur de la lame est importante, les interférences ne sont alors plus visibles à l'oeil nu (figure D.2).

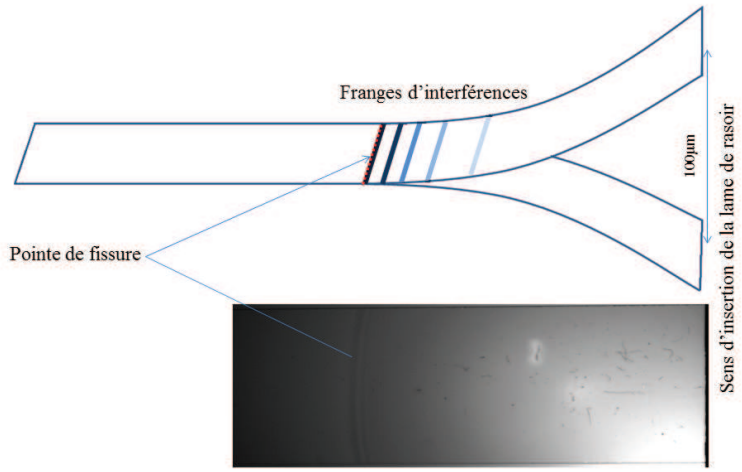


Figure D.2 – Franges d'interférences

Annexe E

Théorie de Hertz et théorie JKR

La plupart des théories du contact dans le cas de deux surfaces rugueuses modélisent les aspérités par des "bosses" de formes sphériques ou elliptiques sur lesquelles les théories du contact de Hertz sont appliquées. Le contact de Hertz analyse les contraintes au point de contact entre deux solides de surfaces lisses.

Deux sphères de rayon R_1 et R_2 (figure E.1) sont considérées. Les sphères sont en contact au point O. La distance qui sépare les points A_1 et A_2 est :

$$h = |A_1 - A_2| = \frac{x^2}{2R_1} + \frac{y^2}{2R_2} \tag{E.1}$$

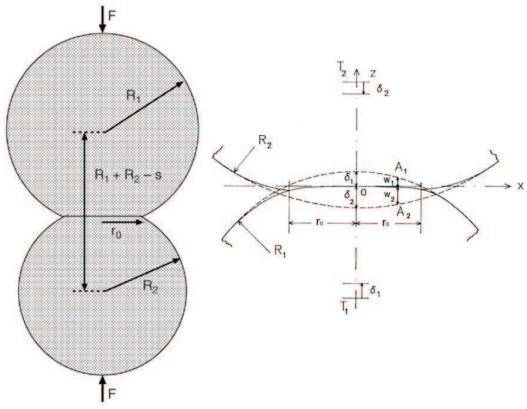


FIGURE E.1 – Contact entre deux sphères élastiques

Lorsque les sphères sont en contact sous la force extérieure F, le contact s'effectue sur une surface finie. Cette surface augmente à mesure que la charge augmente. La distance séparant les deux points A_1 et A_2 devient alors :

$$h' = h - (\delta_1 + \delta_2) - (w_1 + w_2) \tag{E.2}$$

Où δ correspond au déplacement des solides et w aux déplacements élastiques des surfaces dans la zone de contact.

Deux cas se présentent, soit A_1 et A_2 sont en contact, ce qui revient à dire $h' = 0$ donc :

$$\underbrace{w_1 + w_2}_{\text{deplacement élastique}} = \underbrace{\delta_1 + \delta_2}_{\text{deplacement des sphères}} - h \tag{E.3}$$

Alors :

$$w_1 + w_2 = \delta - \frac{x^2}{2R_1} + \frac{y^2}{2R_2} \tag{E.4}$$

Le second cas de figure correcpond à $h' > 0$:

$$w_1 + w_2 > \delta - \frac{x^2}{2R_1} + \frac{y^2}{2R_2} \tag{E.5}$$

Les hypothèses du modèle de Hertz sont les suivantes :

- petites déformations,
- les solides sont considérés comme des semi espace infini,
- les surfaces sont continues et non conformes,
- pas de frottement.

La résolution du problème élastique donne, dans le cas où R_1=R_2, les expressions suivantes pour la distribution de pression p(r) et le déplacement élastique w(r) :

$$p(r) = \sqrt{1 - \frac{r^2}{r_0^2}} \tag{E.6}$$

$$w(r) = \frac{1 - \nu^2}{E} . \frac{p_0 \pi}{4 r_0} . (2 r_0^2 - r^2) \tag{E.7}$$

Avec :

$$r = x^2 + y^2 \tag{E.8}$$

ν le coefficient de poisson et E le module d'Young.

Cette expression du déplacement de la surface est valable pour les deux solides. Donc après avoir posé :

$$\frac{1}{E'} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \tag{E.9}$$

En remplaçant dans l'expression des déplacements des surfaces E.5, on obtient :

$$\frac{p_0 \pi}{4 r_0 E'} . (2 r_0^2 - r^2) = \delta - \frac{1}{2R} r^2 \tag{E.10}$$

Une égalité entre deux polynômes du second degré en r est alors obtenue, en identifiant les coefficients, les valeurs du diamètre de la zone de contact r_0 et le déplacement δ sont déterminées :

$$r_0 = p_0 \pi \frac{R}{2E'} \tag{E.11}$$

et

$$\delta = \frac{p_0 \pi r_0}{2E'} \tag{E.12}$$

La charge totale est reliée à la distribution de pression par l'équation suivante :

$$F = \int_{r_0}^{0} 2\pi r dr = \frac{2}{3} p_0 \pi r_0^2 \tag{E.13}$$

D'où la dimension de la zone de contact obtenue :

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3FR}{4E'}} \tag{E.14}$$

Dans la théorie précédente de Hertz, aucune force d'adhésion n'est prise en compte. Johnson, Kendall et Roberts [60] prennent en compte les phénomènes l'adhésion dans la zone de contact.

Comme précédemment, l'expression de la déformation élastique et de la distribution de pression sont :

$$w_1 + w_2 = \delta - \frac{r^2}{2R} \tag{E.15}$$

$$p(r) = \sqrt{1 - \frac{r^2}{r_0^2}} \tag{E.16}$$

L'énergie libre totale du système s'écrit :

$$U_T = U_E + U_E \tag{E.17}$$

Avec U_E l'énergie élastique emmagasinée et U_S l'énergie de surface due aux forces d'adhésion.

La détermination de U_E, $\frac{\partial U_E}{\partial r_0}$, U_S et $\frac{\partial U_S}{\partial r_0}$ donne accès à l'expression de la dimension des zones de contact suivant :

$$r_0^3 = \underbrace{\frac{3R}{4E'}}_{Hertz} \cdot \underbrace{(F + 3\pi\gamma R + \sqrt{6\pi\gamma RF + (3\pi\gamma R)^2})}_{\text{Adhésion}} \tag{E.18}$$

La séparation des sphères aura lieu lorsque :

$$F = -\frac{2}{3} R\gamma\pi \tag{E.19}$$

Bibliographie

[1] Des nanosciences aux nanotechnologies : " le collage moléculaire, une technique attractive". Technical report, Clefs, CEA, 52, 2005.

[2] G. Kissinger and W. Kissinger. Void-free silicon-wafer-bond strengthening in the $200 - 400\,^{\circ}\mathrm{C}$ range. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 36 :149–156, 1993.

[3] R. Stengl, T. Tan, and U. Gösele. A model for the silicon wafer bonding process. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28, 10 :1735–1741, 1989.

[4] C. Ventosa and C. Morales. Mechanism of thermal silicon oxide direct wafer bonding. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12 :375–379, 2009.

[5] U.K. Weldon, V.E. Marisco, Y.J. Chabaland, A. Agerwalda, D.J. Eglesham, Y. Candano, S.B.Christman, and E.E. Chaban. A mechanistic study of silicon wafer bonding. *Electrochemical Society Proceedings*, PV 9736 :229–248, 1998.

[6] H. Fan, J. G Xu, and K.Y. Sze. Energy-rate consideration inwafer bonding. *Finite Elements in Analysis and Design*, 42 :709 – 714, 2006.

[7] W.P. Maszara, G. Goetz, and A. Caviglia. Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator. *Journal of Applied Physics*, 64 :4943–4950, 1988.

[8] G. Liao. Effect of surface characteristic on room-temperature silicon direct bonding. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 158 :335–341, 2010.

[9] O. Lindig and W. Pannhorst. Thermal expansion and length stability of zerodur in dependence on temperature and time. *Applied Optics*, 24 :2330–3334, 1985.

[10] K.L. Johnson. *Contact Mecanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.

[11] Dassault Systemes Simulia Corp. Abaqus analysis user's manual. Technical report, Providence, RI, 2011.

[12] V.N. Burlayenko and T Sadowski. Fe modeling of delamination growth in interlaminar fracture specimens. *Budownictwo i Architektura*, 2 :95–109, 2008.

[13] A. Plöbl and G. Kräuter. Wafer direct bonding : tailoring adhesion between brittle materials. *Material Science and Engineering*, R25 :1–88, 1999.

[14] G. Galilei. Discorsi e dimostrazioni matematiche. *Intorno a due nuove scienze (Giornata prima), Elzevier, Leiden*, 1638.

[15] J.T. Desaguliers (1725). History of tribology. *Longman, London*, 1979.

[16] J.A. Dziuban. *Bonding in microsystem technology*. Springer, 2006.

[17] T.W. Martin and Z. S. Derewenda. The name is bond Ů h bond. *Nature Structural Biology*, 6, 403 :403–406, 1999.

[18] M. Ashby, H. Shercliff, and D. Cebon. *Materials engineering science proprocess ans design*. Butterworth-Heinemann, 2007.

[19] O. Rayssac. *Etude du collage par adhérence moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage*. PhD thesis, University of Grenoble, 1999.

[20] Q.Y.Tong and U. Gösele. Semiconductor wafer bonding : recent developments. *Material Chemistry and Physics*, 37 :101–127, 1994.

[21] C. Gui and M. Elwenspoek. The effect of surface roughness on direct wafer bonding. *Journal of Applied Physics*, 85 :7448–7454, 1999.

[22] U. Gösele and Q.Y. Tong. Semiconductor wafer bonding : science and technology. *The Electrochemical Society Proceedings Series, ed. Wiley Inter-science*, 1999.

[23] K. Reinhardt and W. Kern, editors. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd Edition*. Wiliam Andrew, 2008.

[24] S.I Lai, H.Y. Lin, and C.T. Yu. Effect of surface treatment on wafer direct bonding process. *Material Chemistry and Physics*, 83 :265–272, 2004.

[25] W. Kern and D.A. Puotinen. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Rev*, 31 :187–206, 1970.

[26] X. Zhang, B. Olbrechts, and J-P. Raskin. Oxygen plasma and warm nitric acid surface activation for low-temperature wafer bonding. *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (12) :1099–1105, 2006.

[27] U. Gösele, S. Hopfe, S. Li, S. Mack, T. Martini, M. Reiche, E. Schmidt, H. Stenzel, and Q.Y. Tong. What determine the lateral bonding speed in silicon wafer bonding ? *Applied Physics Letters*, 67 :863–865, 1995.

[28] K. Gutjahr, T. Martini, and U. Gösele. Concept of wafer debonding. *Electrochemical Society Proceedings*, 97 :72–78, 1998.

[29] J.H Anderson and K.A Wickersheim. Near infrared characterization of water and hydroxyl groups on silica surfaces. *Surface Science*, 2 :252–260, 1964.

[30] K. Klier and A.C. Zettlomoyer. Water at interface : Molecular structure and dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58, 2, 1977.

[31] R. F. Lake and H. W. Thompson. Far infrared studies of hydrogen bonding in alcohols. *Proceedings of the Royal Society A*, 294 :469–477, 1966.

[32] R. K. Iler. *The chemistry of Silica*. Wiley, 1979.

[33] J. Del Bene and J.A. Pople. Theory of molecular interactions. i. molecular orbital studies of water polymers using a minimal slater-type basis. *The Journal of Chemical Physics*, 52 :4858–4866, 1970.

[34] C. Ventosa, F. Rieutord, L. Libralesso, C. Morales, F. Fournel, and H. Moriceau. Hydrophilic low-temperature direct wafer bonding. *Journal of Applied Physics*, 104 :123524–1, 123524–6, 2008.

[35] H. H. Yu and Z. Suo. A model of wafer bonding by elastic accomodation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46.5 :829–844, 1998.

[36] Z. Tang. Modeling the formation of spontaneous wafer direct bonding under low temperature. *Microelectronic Engineering*, 85 :1754–1757, 2008.

[37] C.Y. Hui, Y.Y. Lin, J.M. Baney, and E.F. Kramer. The mechanics of contact and adhesion of periodically rough surfaces. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 39 :1195–1214, 2001.

[38] K.L. Johnson. The adhesion of two elastic bodies with slightly wavy surfaces. *International Journal of Solids and Structures*, 32 :423–430, 1995.

[39] D. Murphy. *Fundamentals of Light Microscopy and Digital Imaging*. Wiley-Liss, 2001.

[40] Y.Yuan and T.R. Lee. *Surface Science Techniques, Contact Angle and Wetting Properties*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.

[41] J.F. Watts and J. Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley, 2003.

[42] Y. Bertholet, F. Iker, J.P. Raskin, and T. Pardoen. Steady-state measurement of wafer bonding cracking resistance. *Sensors and Actuators A*, 110 :157–163, 2004.

[43] O. Vallin, K. Jonsson, and U. Lindberg. Adhesion quantification methods for wafer bonding. *Materials Science and Engineering R*, 50 :109–165, 2005.

[44] J. Cognard. The mechanics of the wedge test. *The Journal of Adhesion*, 20 :1–13, 1986.

[45] P. P. Gillis and J. J. Gilman. Double-cantilever cleavage mode of crack propagation. *Journal of Applied Physics*, 35, 647, 1964.

[46] L. Cangémi. *Frottement et adhérence : modèle, traitement numérique et application à l'interface fibre/matrice*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille II, 1997.

[47] Y. Monnerie. *Fissuration des matériaux composites : Rôle de l'interface fibre/matrice*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille II, 2000.

[48] M. Schryve. *Adhésion cicatrisante et frottement*. PhD thesis, Université de Provence Aix-Marseille I, 2008.

[49] A.A. Griffith. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 221 :163–198, 1921.

[50] M.L. Williams. On the solids distribution at the base of stationary crack. *Journal of Applied Mechanics*, 79 :109–144, 1957.

[51] G.R. Irwin. Analyses of stress and strains near the end of a crack traversing a plate. *Journal of Applied Mechanics*, 79 :361–364, 1957.

[52] D.S.Dugdale. Yielding of steel sheets containing slits. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 8 (2) :100–104, 1960.

[53] G.I.Barenblatt. The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture. *Advances in applied mechanics*, 7 :55–129, 1962.

[54] A. Hillerborg, M. Modéer, and P.E. Petersson. Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements. *Cement and Concrete Research*, 6 :773–782, 1976.

[55] A. Needleman. A continuum model for void nucleation by inclusion debonding. *Journal of Applied Mechanics*, 54 :525–531, 1987.

[56] A. Needleman. An analysis of tensile decohesion along an interface. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 38 (3) :289–324, 1990.

[57] P.H. Geubelle and J. Baylor. Impact-induced delamination of laminated composites : A 2d simulation. *Composites Part B*, 29(5) :589–602, 1998.

[58] V. Tvergaard and J.W. Hutchinson. The relation between crack growth resistance and fracture process parameters in elastic-plastic solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 40 (6) :1377–1397, 1992.

[59] H. Hertz. On the contact of rigid elastic solids. *Journal für die reine und angewandte Mathematik 92*, page 156, 1882.

[60] K. L. Johnson, K. Kendall, and A.D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society A*, 324 :301–313, 1971.

[61] B.V. Derjaguin, V.M. Muller, and Y.P. Toporov. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 53(2) :314–326, 1975.

[62] R.S. Bradley. The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids. *Philosophical Magazine Series 7*, 13(86) :853–862, 1932.

[63] D. Tabor. The hardness of solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 58 :145–179, 1977.

[64] D. Maugis. Adhesion of spheres : The JKR-DMT transition using a dugdale model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 150 :243–269, 1992.

[65] D.S. Rimai, L.P. DeMejo, and K.L. Mittal. *Fundamentals of adhesion and interfaces*. VSP, 1995.

[66] M. Raous, L. Cangémi, and M. Cocu. A consistent model coupling adhesion, friction and unilateral contact. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 177 :383–399, 1999.

[67] M. Fremond. Adhérence des solides. *Journal de Mécanique théorique et appliquée*, 6, 3 :383–407, 1987.

[68] B. Halphen and Q. Son Nguyen. Sur les matériaux standard généralisés. *Journal de Mécanique*, 14 :39–63, 1975.

[69] J.J. Moreau. *On unilateral constraints, friction and plasticity, New Variational Techniques in Mathematical Physics*. G. Capriz and G. Stampachia, 1974.

[70] M. Kenane and M. Benzeggagh. Measurement of mixed-mode delamination fracture toughness of unidirectional glass/epoxy composites with mixed-mode bending apparatus. *Composite Science and Technology*, 57 :597–605, 1997.

[71] E.M. Wu and R.C Reuter. Crack extension in fiberglass reinforced plastics. *T and M Report, University of Illinois*, 275, 1965.

[72] JR. Reeder, K. Song, P.B. Chunchu, and D.R Ambur. Postbuckling and growth of delaminations in composite plates subjected to axial compression. In *43rd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, Denver, Colorado, 1746*, 2002.

[73] D.V. Kubair and S.M. Spearing. Cohesive zone model for direct silicon wafer bonding. *Journal of physics D, applied physics*, 40, 10 :3070–3076, 2007.

[74] T. Diehl. Modeling surface bonded structures with abaqus cohesive element beam type solution. In *ABAQUS User's conference*, 2004.

[75] V Ranatunga. Finite element modeling of delamination crack propagation in laminated composites. *Proceedings of the World Congress on Engineering 2011 Vol III WCE*, 2011.

[76] F. Lebon, R. Rizzoni, and S. Ronel-Idrissi. Asymptotic analysis of some non-linear soft thin layers. *Computers & Structures*, 82, 23 :1929–1938, 2004.

[77] F. Cavillon. *Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons*. PhD thesis, Université de LILLE 1, 2004.