

Interaction rayonnement laser-matière et applications potentielles des lasers à excimères

V. Baudinaud et M. Autric*

*Aerospatiale, Centre Commun de Recherches Louis Bleriot, 12 rue Pasteur, 92152 Suresnes
Cedex, France*

** Institut de Mécanique des Fluides UM 34 CNRS, Pôle Scientifique et Technologique de
Luminy, 13288 Marseille Cedex 9, France*

ABSTRACT

This paper concerns investigations conducted by AEROSPATIALE Suresnes and I.M.F. Marseille on UV radiation-matter interaction processes, on specific phenomena related to these short wavelengths and on the potential applications interesting the industrial partners namely these ones concerning the machining of special materials (ceramics, composites...).

I. GENERALITES SUR L'INTERACTION RAYONNEMENTS-MATERIAUX

I.1. Phénoménologie de l'interaction rayonnements-matériaux

D'une façon générale, un rayonnement laser intense induit sur un matériau solide de nombreux phénomènes complexes et interdépendants. Ces phénomènes sont de nature : optique, thermique, mécanique, électromagnétique, radiative.

L'existence et l'importance relative de chacun de ces phénomènes dépendent de nombreux paramètres tels que :

- les densités de puissance et d'énergie du rayonnement laser exprimés respectivement en W/cm^2 et J/cm^2 ;
- la nature et l'état de surface du matériau ;
- la nature de l'ambiance aérodynamique régnant autour de l'échantillon : présence ou non d'un gaz environnant, valeur de la pression de ce gaz ;
- la longueur d'onde du rayonnement laser incident.

Si nous essayons de faire une description chronologique d'un processus d'interaction rayonnement-matière, nous distinguons plusieurs phases.

Dans une première phase, au tout début de l'interaction, une partie plus ou moins importante de l'énergie incidente est réfléchiée par la surface soit directement (réflexion spéculaire) soit de façon diffuse. Ces deux quantités sont étroitement liées à la nature et à l'état de surface de l'échantillon. La quantité d'énergie restante est alors absorbée par le matériau et contribue à son échauffement. Lorsque la surface atteint sa température de changement d'état (fusion en l'occurrence, sur les métaux et alliages), une mince couche fondue se forme. Les qualités optiques du matériau (absorptivité, indice de rugosité...) ainsi que leur évolution en fonction de la température, jouent un rôle prépondérant dans la phase de chauffage.

Dans une deuxième phase, une partie de l'énergie sert à augmenter la température du bain fondu jusqu'à sa vaporisation; une autre partie continue à être conduite dans le solide, participant ainsi aux effets thermiques. Une dernière partie de l'énergie continue à être diffusée.

Lorsque la vaporisation du matériau est effective et stationnaire, la température de surface reste constante. Un équilibre se crée alors entre l'énergie incidente, l'énergie nécessaire à la vaporisation et les pertes par conduction dans l'épaisseur du solide. Ceci a pour conséquence une diminution du couplage thermique. La vapeur est alors éjectée perpendiculairement à la surface (sous vide) ou suivant l'axe du faisceau (pression atmosphérique) et la mise en mouvement correspondante exerce une impulsion de recul, une fraction de l'énergie étant transmise dans l'épaisseur du matériau sous forme d'une onde de pression. Lorsque l'interaction a lieu en atmosphère raréfiée, ces effets mécaniques sont principalement dus à l'éjection de la vapeur et/ou du plasma au dessus d'un certain seuil d'intensité qu'il importe de connaître avec le maximum de précision. Lorsque l'échantillon est placé en présence d'un gaz résiduel, il faut prendre en compte la pression de ce gaz et les phénomènes hydrodynamiques liés à la valeur de cette pression.

Ceci constitue la phase de vaporisation et la mise en mouvement de la vapeur. Deux régimes distincts doivent être pris en compte :

Pour des intensités et densités d'énergie relativement basses, la vapeur du matériau ne devient jamais suffisamment chaude et dense pour interagir de façon significative avec le rayonnement incident. Le système tend vers un état stationnaire où toute l'énergie contribue à la vaporisation de la matière. Les phénomènes à prendre en compte sont dans ce cas, la conduction de chaleur dans le solide, les changements d'états (fusion-vaporisation), l'éjection de matière, l'expansion du jet et la pression qui en résulte. On peut alors parler de "régime de vapeur transparente".

A plus forte intensité et densité d'énergie, au delà d'une valeur seuil, on doit considérer une vapeur dense et chaude qui absorbe le rayonnement, s'excite et conduit à la formation d'un plasma plus ou moins absorbant.

A ce stade de l'interaction, les mécanismes suivants conduisant à la formation du plasma doivent être considérés :

- d'une part, la production d'électrons primaires. Il s'agit principalement, hormis la présence naturelle d'électrons dans le milieu, de l'arrachement par effet thermoionique sur les défauts de surface et l'arrachement par effet photoélectrique ;

- d'autre part, la photoionisation de la vapeur. Lorsque la température de la vapeur est suffisamment élevée pour avoir une population suffisante d'atomes excités et l'énergie des photons assez importante pour permettre l'extraction d'un électron, on peut avoir une réaction d'ionisation du type $A^* + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$. Ce mécanisme d'ionisation par absorption directe de photons est particulièrement important dans

rayonnement laser incident. Le plasma se développe à la surface, se détend dans le milieu environnant, axialement et radialement, dans la direction opposée à celle du rayonnement incident (si la pression du milieu est suffisante) ou perpendiculairement à la surface (sous vide).

Les phénomènes à prendre en compte dans cette phase "plasma" sont la conduction de chaleur dans le solide, le changement d'état, l'éjection de vapeur, son ionisation et son évolution en plasma (cinétique réactionnelle), le coefficient de transmission du rayonnement à travers le plasma. Les principaux processus cinétiques à prendre en compte sont l'excitation par collision et désexcitation, l'ionisation par collision et recombinaison, l'ionisation d'un atome excité et recombinaison enfin l'excitation, ionisation par collisions entre atomes et ions.

Tous ces effets que nous venons de présenter sont étroitement liés aux différents régimes hydrodynamiques créés en amont de la surface de l'échantillon. De façon très succinctes, présentons les résultats d'expériences concernant la caractérisation de l'écoulement créé en amont du matériau (2) (visualisation du front lumineux du plasma et des fronts de choc par caméra électronique ultra-rapide et dispositifs de striescopie et ombroscopie).

Ces expériences ont permis de mettre en évidence trois domaines principaux : lorsque la pression du gaz ambiant est comprise entre 10^3 Pa et 10^5 Pa, les ondes qui se développent sont bien décrites par le modèle dit d'onde de détonation entretenue par laser (ou modèle LSD). Dans ce cas, front de choc et front d'absorption sont confondus et se développent en direction du laser. Le plasma est fortement absorbant et fait très rapidement écran au rayonnement incident. Pour des intensités laser moins importantes, front de choc et d'absorption sont distincts. Le plasma moins absorbant. On peut envisager dans ces conditions un meilleur couplage avec l'échantillon. Ce mécanisme est correctement décrit par un modèle d'onde de combustion entretenue par laser (LSC).

Dans le cas de l'utilisation d'une impulsion courte, le dépôt d'énergie est quasi-instantané, le plasma n'est pas entretenu. Il se développe alors à des vitesses caractéristiques des ondes de souffle sphériques.

Lorsque la pression du gaz ambiant est réduite $1-10^3$ Pa, la vapeur s'ionise, se détend, comprime le gaz; une onde quasiment sphérique se développe. Ses caractéristiques correspondent à celles des ondes de souffle. Celle-ci est transparente au rayonnement.

Lorsque la pression est inférieure à 1 Pascal, on obtient une détente libre dans le vide. Des particules et électrons sont éjectés très rapidement de la surface. Des visualisations ont montré que le plasma absorbant, dans le cas où il se forme, reste confiné au voisinage de la surface.

I.2. Spécificités des lasers à excimères

Les lasers à rayonnement ultra-violet présentent, par rapport à ce schéma général d'interaction, certaines particularités. Rappelons que l'énergie des photons dans le proche ultra-violet s'étend de 4 à 7 eV (5 eV pour 248 nm ; 0,12 eV pour 10,6 μ m). Ces photons particulièrement énergétiques entraînent des réactions spécifiques dans les systèmes solides, liquides, gazeux. On peut observer par exemple sur les polymères dont les énergies de liaison sont relativement faibles, un phénomène dit de photoablation, processus que les modèles thermiques classiques n'expliquent plus. En effet, les effets thermiques sont nettement réduits par rapport aux longueurs d'onde traditionnelles.

De plus, les valeurs de l'absorptivité de certains matériaux (métaux en l'occurrence Fe, Cu, ...) sont beaucoup plus importantes (Exemple pour le cuivre, quasiment nulle à 10,6 μ m, 80 % à 248 nm).

Enfin la possibilité de mieux focaliser un faisceau UV et donc d'obtenir de plus petites surfaces d'interaction, permet une résolution spatiale plus élevée.

D'où l'intérêt d'utiliser ce rayonnement pour les applications dans le domaine des microtechniques et nanotechnologies.

II. ABLATION PAR LASER A EXCIMERES

D'une façon générale, les processus d'interaction rayonnement UV-matière peuvent être regroupés dans deux catégories principales :

- Les interactions de type thermique : cas de l'irradiation d'un métal. Les effets sont assez semblables à ceux observés dans le cas d'une irradiation par rayonnement infrarouge.
- Les interactions de type photochimique : cas de l'irradiation d'un polymère.

II.1. Modèle photochimique

En 1984, B.J. Garrison et R. Srinivasan (3) ont élaboré un modèle microscopique du processus de photoablation. Les photons incidents ont une énergie supérieure à celle des liaisons intermoléculaires du matériau. La rupture des liaisons, due à l'absorption d'une impulsion laser, est simulée en considérant que chaque monomère subit une excitation vers un état attractif (ou répulsif) qui induit une augmentation du volume occupé par les monomères et engendre l'ablation.

En mesurant l'énergie absorbée par le matériau pendant l'irradiation, on remarque qu'elle reste pratiquement constante au-delà du seuil d'ablation et ce, malgré l'augmentation de la fluence laser. Ceci implique que les effets thermiques s'ils existent, sont confinés presque exclusivement dans le volume ablaté.

Des expériences d'imagerie ultra-rapide de la photoablation ont montré que ce phénomène se produisait couche par couche et qu'il débutait quelques nanosecondes après le début de l'impulsion.

Finalement la surface irradiée est ablatée sans affecter ses zones voisines à une vitesse moyenne de 1 à 2.10^5 cm/s. Le matériau ablaté s'évacue, couche par couche, dans un angle solide de 30° .

Ce modèle permet d'expliquer la très bonne qualité d'ablation, de gravure, de découpe, de la plupart des polymères et des matériaux organiques, par les lasers à excimères.

II.2. Modèle thermique

Dans ce modèle, l'énergie d'interaction entre les atomes (ou les molécules) est supérieure à celle des photons incidents. Il est par conséquent logique qu'un unique photon ne puisse faire passer l'atome dans un état excité (en rompant la liaison interatomique ou intermoléculaire).

L'énergie du photon est donc stockée sous forme de chaleur : plusieurs photons doivent être absorbés pour que l'énergie accumulée soit suffisante pour briser une liaison. L'ablation correspond ici plutôt à une "évaporation" qu'à une explosion du matériau. Ce modèle reprend les hypothèses admises habituellement pour les lasers traditionnels (CO_2 , Nd-YAG impulsions, monocoupe et répétitifs).

II.3. Autres modèles

- Modèle de l'interface mouvante (4) :

Afin de reproduire les courbes d'ablation obtenues avec précision en utilisant la technique de la microbalance à quartz piézo-électrique, S. Lazare et V. Granier de l'Université de Bordeaux ont élaboré un nouveau modèle qui tient compte du caractère dynamique de la photoablation et de l'absorption de la radiation incidente par les produits d'ablation.

Une interface mouvante due aux produits éjectés conditionne en partie le mécanisme de l'ablation. Celle-ci commence lorsque l'intensité atteignant l'interface, compte tenu de l'écrantage par les produits ablatés, est supérieure à une valeur seuil.

Le modèle est applicable sur la plupart des polymères, pour des impulsions du domaine de la nanoseconde. Les valeurs du coefficient d'absorption et de la constante de vitesse sont plus grandes à 193 nm qu'à 248 nm, traduisant un accroissement de l'efficacité de l'ablation et de l'effet d'écran aux longueurs d'onde les plus courtes.

- Modèle à coefficient d'absorption variable (5) :

Ce modèle prend en compte les variations temporelles du coefficient d'absorption en fonction de l'état de la surface irradiée.

- Modèle à profondeur d'ablation incrémentée (6) :

L'énergie de rupture des liaisons doit excéder une valeur seuil. La profondeur d'ablation incrémentée représente la profondeur ablatée par impulsion après de nombreuses impulsions. Cette profondeur est proportionnelle à la densité d'énergie et ne dépend pas directement du coefficient d'absorption.

- Théorie du perçage par laser U.V. (7) :

Elle n'est pas caractérisée par un mécanisme photochimique ou thermique. La profondeur d'ablation est une fonction linéaire de la fluence et il n'apparaît pas de fluence seuil.

II.4. Conclusions sur les modèles

Il existe beaucoup de modèles de photoablation surtout pour les polymères. Chaque modèle est applicable avec certains paramètres et pour certains matériaux. Cependant, aucun modèle généraliste n'a été élaboré.

Pour d'autres matériaux que les polymères, les particularités propres aux ablations par laser U.V. (photons très énergétiques permettant des ablations avec peu d'effets thermiques, certains types de dépôts...) ne sont pas modélisées. Il reste donc beaucoup de travail à effectuer dans ce domaine.

II.5. Orientation actuelle des études

Ce paragraphe rapporte quelques expériences spécifiques réalisées pour aider à la compréhension des mécanismes d'interaction. Il s'agit de :

a) Imagerie ultra-rapide (8)

Certains travaux d'I.B.M. effectués au Thomas Watson Research Center par l'équipe de R. Srinivasan et B. Braren concernent l'analyse temporelle de l'ablation au moyen de caméras ultra-rapides : il s'agit d'imager la "plume" composée des produits de l'ablation et d'évaluer la cinétique d'éjection de celle-ci. Le temps d'incubation mesuré avant l'évacuation est de plusieurs centaines de nanosecondes mais les produits d'ablation sont totalement éjectés au bout de 6 μ s. Un front d'onde, se traduisant par un contraste et conduisant des produits carbonés a été observé par B. Braren.

Cette technique d'imagerie du processus d'ablation nous permet une meilleure approche des mécanismes mais l'interprétation de tels résultats est souvent sujette à controverses (nature des fronts d'onde, des contrastes, etc...).

b) Mesures de couplages optiques

Des mesures de couplages optiques ont été réalisées par Aérospatiale Suresnes et E.T.C.A Arcueil.

Des mesures de réflectivité moyenne en fonction de la densité d'énergie incidente, ont été obtenues sur des échantillons de Carbone de Silicium SiC.

De telles courbes permettent de distinguer les régimes de vaporisation et d'ionisation. Dans ces travaux en cours, des mesures temporelles des coefficients de réflexion et de pression engendrées sur Al et SiC donnent des indications précieuses sur les processus.

Des expériences de visualisations ultra-rapides des produits ablatés ainsi que des travaux de caractérisation des panaches plasmas par interférométrie et spectroscopie d'émission sont également en cours à Aérospatiale et IMF Marseille. Toutes ces études (imagerie, interférométrie, spectroscopie, bilans optiques et thermiques, mesures mécaniques) permettront de mieux connaître le bilan phénoménologique d'énergie dans l'interaction.

III. APPLICATIONS POTENTIELLES DES LASERS A EXCIMERES

III.1. Généralités

Ci-dessous est repris et actualisé un tableau présentant des applications potentielles des sources à excimères (B. Braren(8))

Cette liste n'est pas exhaustive.

PROCEDE		APPLICATIONS
Découpe	F	Micro-usinage : Matériaux nobles et chers
Perçage	F,L	Tous matériaux chers
	P	Plastiques
Traitement de surface	F,L	Micro-perçage : Métaux nobles
	F	Durcissement, Fabrication alliages, Glaçage, vitrification
Marquage	F,L	Semi-conducteurs, Recuit des semi-conducteurs
	F,P	Métaux, fils électriques
Ecriture	P,L	Plastiques, Composants électroniques
	F,P	Avec masques: couches de Si, Condensateurs, Verres
Ecriture	F	Couches épaisses résistantes
	P,L	Circuits hybrides
Ecriture	F,L	Céramiques, Verres

Ablation	F	Dénudage de fils, Composants électroniques
	F	Pistes de Silice, Remise en état d'un masque
Dépôt	F	Laser Chemical Vapour Deposition
	F,P	Supra conducteurs chauds, Remise en état de masques, composants
Dopage	L	Si avec Bore
Lithographie	F,L	Ecriture directe ou fabrication de modèles

F : Application Future L : Application Limitée P : Application Présente

III.2. Applications sur les céramiques

L'utilisation de certaines céramiques sont prévues, par Aérospatiale, comme matériaux de structures (parties chaudes d'aéronefs).

Jusqu'à présent, un nombre restreint de procédés conventionnels permettait l'usinage de céramiques avec une qualité et une précision suffisantes.

Les lasers I.R. sont devenus une alternative intéressante pour le perçage et la découpe. Mais les zones voisines de l'irradiation sont théoriquement affectées et cela entraîne la perte de certaines propriétés mécaniques (fissuration, diminution de la résistance à l'usure etc...).

Les restrictions évoquées ci-dessus n'existent plus avec l'utilisation de lasers à excimères pour l'usinage de céramiques. Le laser excimère, caractérisé par des impulsions brèves et énergétiques et une grande possibilité de focalisation, permet une irradiation de zones très étroites D'autre part les zones périphériques ne sont pas affectées par des gradients thermiques. De plus les modifications de la stoechiométrie du bord de découpe sont minimales ; cette remarque vaut aussi pour toutes les piézo-céramiques.

Beaucoup de travaux sont en cours en Europe et aux Etats Unis pour maîtriser les procédés d'usinage de céramiques. Les paramètres ne sont pas toujours bien contrôlés, les processus d'interaction pas parfaitement connue d'autant plus que les densités de puissance mise en jeu sont élevées (0.5 GW/cm²). De telles densités de puissance nous font penser que l'ablation se réalise en régime de vapeurs énergétiques voire de plasmas. Nous retiendrons que les cinétiques d'ablation sont lentes, ce qui entraîne des vitesses de découpe et perçage faibles. Elles varient beaucoup d'une céramique à l'autre et, pour une céramique donnée, évoluent suivant les procédés de frittage. L'arrivée dans les laboratoires et sur le marché de sources excimères de puissance à taux de répétition élevée devrait permettre de traiter ce problème.

Des études sont également en cours sur le traitement de surface à bas flux (reformation de surface). Les premiers résultats obtenus notamment en Allemagne (Erlangen) sont prometteurs.

III.3. Applications sur les matériaux composites

Les matériaux composites sont très utilisés dans l'aéronautique. Certaines applications futures dépendront en partie des techniques d'usinage.

Les lasers à excimères, qui ont montrés tous leurs avantages pour les procédés de photoablation de polymères nous paraissent avoir un intérêt considérable pour les applications de micro-usinage de certains composites. Aérospatiale a réalisé des essais sur du Kevlar (carbone-résine) : on observe une très grande précision de l'usinage, sans délaminage ou décohésion des bords de découpe. Néanmoins l'aspect de ce dernier peut rester fibreux. En effet sans optimisation particulière des paramètres laser, la résine peut s'ablater plus vite que la fibre.

Dyer et Al ont présenté en 1990 (10) des travaux sur l'ablation de composites carbone-Peek. Les comportements en ablation de la matrice et de la fibre sous irradiation ont été observés. Pour des fluences inférieures aux fluences seuil d'ablation de la fibre, on observe une ablation sélective du Peek, laissant les fibres non endommagées. Ils ont également montré qu'il existe une fluence optimale pour laquelle les profondeurs d'ablation de la fibre et de la résine sont identiques. Cette étude réalisée en G. B. semble être une démarche intéressante. Cependant peu de résultats ont été publiés à ce jour sur ce sujet et concernant des composites carbone-epoxy, Kevlar-epoxy ou céramiques-céramiques.

IV. CONCLUSION

Les généralités sur les processus d'interaction laser matière et sur leurs applications pouvant intéresser l'industrie aéronautique à moyen terme ont été présentées dans cette communication.

Certes de nombreux efforts restent encore à faire sur la modélisation de ces phénomènes complexes. Du point de vue des applications, la réalisation de sources laser à excimères plus puissantes, fiables et de bonnes qualités optiques permettra sans aucun doute d'étendre le champ d'investigation.

V. REFERENCES

- 1 Autric M., Montagne J.E., "Les lasers et leurs applications" Rapport SGDN/STS/ST/7, Avril 1991.
- 2 Ghrab M., Autric M., et Al, 4th Inter. Conf. of Fluid Mechanics, Alexandrie 28-30 Avril 1992.
- 3 Garrion B.J., Srinivasan R., Appl. Phys. Lett. 44, 849, 1984.
- 4 Granier V., "Photoablation et modifications de surfaces des polymères à l'aide du rayonnement U.V. lointain", Thèse Univ. de Bordeaux, 1989, n° 334.
- 5 Kuper S., Stuke M., J. Appl. Phys. B 44, 109, 1987.
- 6 Mahan G.D., et Al, Appl. Phys. Lett. 53, 2377, 1988.
- 7 Sauerbrey R., Petit G.H., Appl. Phys. Lett. 55, 421, 1989.
- 8 Braren B., Casey K., Srinivasan R., Appl. Phys. 68 (4), 1990.
- 9 Braren B., "Excimer laser interaction with materials". Course notes. The International Congress on Optical Science and Engineering, 12-15 Mars 1990, The Hague.
- 10 Dyer P., Lau S., "XeCl Laser Ablation of Peek and its Carbon fiber composite", CLEO, 1990, Anaheim, U.S.A.