

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE IBN KHALDOUN-TIARET.

FACULTE DES SCIENCES DE LA MATIERE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté par:

RANEBI Souhila

Pour l'obtention du diplôme de:

MASTER II

Spécialité: Génie des matériaux

Thème



**TRAITEMENT DE SURFACE DU POLYPROPYLENE PAR
PLASMA FROID POUR METALLISATION
AUTOCATALYTIQUE A L'ARGENT**

Soutenu le : 15 /06/2014

Devant le jury

Mr. HASSAN Madani	M.C.A	Université Ibn Khaldoun-Tiaret	Président
Mr. BENHEBAL Hadj	M.C.B	Université Ibn Khaldoun-Tiaret	Examineur
Mr. BOUADI Mohammed	M.C.A	Université Ibn Khaldoun-Tiaret	Encadreur

Promotion 2013/2014

Remerciements

La première de la chose qui a été créée par le bon dieu était un stylo et son quartas.....

Alors je remercie infiniment ceux qui m'ont appris sa valeur pour développer mon niveau et mon esprit vers le meilleur (mes professeurs).

Je remercie profondément mon encadreur **Mr BOUADI Mohammed** qui m'a poussé à achever ce mémoire, le fruit de nos efforts et nos recherches.

Je remercie les membres de jury : **Mr HASSAN Madani** d'avoir accepté d'être le président et **Mr BENHEBAL Hadj** d'être l'examineur.

Je remercie tous ceux qui m'ont appris un savoir, et ceux qui m'ont aidé moralement et matériellement, et je remercie mes sœurs et mes frères auxquels j'accorde un amour infini.

Je remercie aussi mes précieuses amies qui ont rendu ma vie plus agréable.

Je remercie même ce qu'on m'a fait mal car j'ai appris que les vrais principes ne font qu'endurer l'individu.

Et je remercie mon père qui m'a donné la liberté pour aller loin. Enfin je suis très reconnaissante à ma chère maman qui m'a appris comment se valoriser à tout prix.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La métallisation des matières plastiques est devenue, depuis une quarantaine d'années, un procédé couramment utilisé. Elle est largement employée dans plusieurs domaines qui s'étendent de l'emballage de la nourriture à la microélectronique.

En effet, la technique de métallisation a permis d'allier les performances de légèreté, de flexion et de prix d'un polymère avec les fonctions décoratives, de dureté et de résistance à la rayure d'un revêtement métallique (argent, or, cuivre, nickel ...).

En outre, les polymères ont en commun des propriétés surfaciques rendant difficile les assemblages ; en particulier, une faible tension de surface et une légère rugosité ainsi qu'une grande inertie chimique. Néanmoins, l'étape de traitement de surface permet de pallier ces inconvénients et de mettre au point des systèmes "métal-polymère" de plus en plus performants quelles que soient les fonctions prévues, et les environnements dans lesquels ces fonctions vont s'exercer.

L'étape de traitement de surface peut avoir plusieurs rôles :

- Création de la rugosité, afin d'augmenter la surface de contact à l'interface,
- Création de fonctions chimiques pour favoriser les interactions chimiques à l'interface,
- Modification de la tension de surface.

Insistons ici sur le fait qu'il s'agit de maîtriser un problème difficile, qui consiste à assurer un contact intime et durable entre un revêtement et un substrat dont les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques sont très différentes. Une fois le contact est réalisé, plusieurs avantages peuvent être acquis tels que :

- L'amélioration de la résistance aux agents chimiques (acides, bases, solvants) et autres agents agressifs (huiles, produits de nettoyage ...).
- L'amélioration de la tenue vis-à-vis du milieu extérieur (humidité, température, ...).
- L'amélioration du comportement mécanique (résistance aux chocs, à l'usure, à la rayure...).
- L'amélioration de l'aspect esthétique (emballage, décoration ...).
- La promotion des propriétés spécifiques (barrière aux gaz et à la vapeur d'eau, écoulement des charges électrostatiques, blindage électromagnétique, réflectivité ...).
- Le développement des dispositifs innovants.

Les procédés de métallisation des polymères peuvent être classés en deux types : dépôts chimiques et physiques. Dans le premier cas, le métal est adsorbé sur la surface par le biais de réactions chimiques en phase vapeur ou liquide. L'énergie nécessaire à ces réactions peut être fournie par le chauffage du substrat ou par une source externe telle qu'un laser ou plasma.

INTRODUCTION

Les dépôts physiques se font en phase vapeur. Le métal est soit évaporé sous vide soit projeté avec un gaz vecteur. Le choix de la méthode de dépôt dépend du substrat, du métal et surtout de l'application prévue pour l'assemblage final.

La métallisation autocatalytique (dite encore electroless) des matériaux plastiques couvre un vaste domaine d'applications qui passe par l'agroalimentaire (emballage anti-moisissure et lumière), les isolants thermiques, l'industrie électronique et la décoration [1-4].

La métallisation autocatalytique consiste à réaliser une réaction d'oxydoréduction (rédox) en solution aqueuse entre les ions du métal à déposer et un réducteur puissant. La nature des polymères n'étant pas apte à initier la réaction de réduction, il faut donc la rendre catalytiquement active vis-à-vis de l'opération de métallisation proprement dite. Le principal avantage de cette méthode est sa capacité à revêtir de façon homogène et uniforme les pièces traitées.

Il faut, tout d'abord, soumettre la surface du substrat polymère à un traitement préalable afin d'assurer un contact intime et durable entre ce substrat polymère et un revêtement métallique dont les caractéristiques physiques et mécaniques sont très différentes. Le contact désiré nécessite de se placer dans des conditions telles que la réduction ne se produise pas spontanément, mais seulement en présence d'une surface catalytique. Ensuite, la réaction s'entretient par le dépôt métallique lui-même qui sert de catalyseur d'où le qualificatif "autocatalytique".

Le cuivre [5] et le nickel [6] sont les métaux les plus couramment utilisés et sont employés industriellement. L'argent, quant à lui, pose un problème du fait de ces particularités (fort potentiel rédox, instabilité du bain, etc.). Notons que d'autres auteurs [7] ont tenté d'activer directement un autre polymère (silicone) en greffant directement de l'argent, sans passer par du palladium, pour pouvoir amorcer la réaction autocatalytique.

Notre travail a pour objectif de réaliser une métallisation chimique (métallisation electroless), dite aussi autocatalytique, mais après un traitement, par un procédé physique de la surface du polymère et ce, en vue d'améliorer la tenue à l'adhésion d'un film mince d'argent déposé par la méthode "electroless" avec ou dépourvue du palladium (**Pd**), c'est-à-dire sans l'utilisation du catalyseur habituel (**Pd**) pour activer les surfaces soumises au traitement.

INTRODUCTION

Rappelons rapidement que le dépôt “electroless“ des métaux est basé sur la déposition et la réduction d'ions métalliques d'une solution sur une surface en l'absence d'une source de courant électrique extérieure. Ce dépôt exige l'immersion d'une surface catalytiquement active dans un bain de métallisation electroless contenant des ions complexés du métal à déposer et un agent réducteur. Ce bain nécessite une commande soigneuse de sa température, de son agitation, et de son **pH**, pour aboutir à des métallisations fiables et de haute qualité. La problématique a été posée et le plan de travail va être présenté dans ce qui suit.

Dans le premier chapitre nous exposons la métallisation electroless d'un point de vue théorique global, en mentionnant les principales recherches qui ont traité le sujet ainsi que les plus importantes améliorations qui ont été apportées.

Dans le deuxième chapitre nous présentons l'appareil utilisé au cours de ce travail (Réacteur Plasma) ainsi que la méthode de caractérisation qui est la Spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy), où cette méthode de caractérisation (XPS) fournit des informations sur la constitution chimique des premières monocouches de la surface.

Après la déposition du métal sur la surface du polymère, nous évoquons quelques moyens pour tester l'adhérence et l'adhésion des systèmes “métal-polymère“, notamment le test de quadrillage au Scotch.

Dans le troisième chapitre, seront fournis les résultats obtenus suite aux traitements de surfaces et à leurs caractérisations spectroscopiques. Nous montrerons précisément la possibilité de la métallisation electroless par des films d'**Ag** sur du polymère polypropylène(PP); selon une méthode n'utilisant pas le palladium, c'est-à-dire la mise au point de la possibilité de remplacer le catalyseur usuel **Pd(0)** par l'espèce **Ag(0)** pour lancer le dépôt electroless.

Enfin, ce travail est achevé par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus et met, en relief, la possibilité de métalliser des surfaces de matériaux du polypropylène par dépôts electroless d'**Ag**, selon une méthode d'activation de ces surfaces, avec ou exempte de palladium.

Les principaux avantages qui découlent du traitement physique (plasma) des surfaces de polymères, en vue de leur métallisation “electroless“, seront aussi mentionnés.

CHAPITRE I
DEPOTS CHIMIQUES
AUTOCATALYTIQUES

Introduction

Les dépôts de la métallisation electroless, consistent à réaliser une réaction d'oxydoréduction (rédox) en solution aqueuse entre les ions du métal à déposer et un réducteur puissant.

Cette réaction s'entretient, par la suite, par le dépôt métallique lui-même qui sert de catalyseur. Pour qu'elle puisse s'initier à la surface du matériau isolant à revêtir, il est préalablement nécessaire d'activer le substrat par adsorption d'un catalyseur spécifique.

Les polymères, naturellement peu réactifs (faible énergie de surface), doivent être "activés" superficiellement (nettoyage, traitement conduisant à l'adsorption du catalyseur) avant d'être revêtus d'un matériau conducteur [08], en l'occurrence d'un film métallique, qui est l'argent dans notre cas.

L'industrie électronique est une grande utilisatrice des dépôts d'argent. Une autre application importante est le dépôt sur matières plastiques (époxy, polypropylène, etc.) où la catalysation par l'argent assure la liaison interfaciale "métal- résine" après réduction du catalyseur [09].

Nous aborderons ce chapitre par une étude théorique succincte du phénomène de la métallisation electroless qui sera suivie par une description générale de la métallisation electroless sur les polymères. Pour englober l'essentiel du sujet, nous mentionnerons à chaque étape l'état de l'art.

I.1. Introduction : métallisation des polymères

Le tableau 1.1 résume les grandes lignes des principaux procédés physiques et chimiques de la métallisation des polymères [10]. Dans notre étude nous citons, en bref, les différents procédés de la métallisation des polymères par voie chimique et par voie physique et leurs principales applications.

Le tableau 1.2 résume les principaux procédés de métallisation des polymères par voie chimique en phase liquide pour procéder à des dépôts électrochimiques.

CHAPITRE I: DEPOTS CHIMIQUES AUTOCATALYTIQUES

		Procédés		Applications
Dépôts physiques	Evaporation thermique : Le métal est évaporé sous vide	Classique MBE : Molecular beam epitaxy. ALE : Atomic layer epitaxy. AMBE : accelerated MBE. IVD : Ionized vapour deposition. LAPVD : laser assisted physical vapour deposition.	Chauffage du métal par effet joule. Ultravide. Métal dans cellule de knudsen. Dépôts très purs. Jets moléculaires discontinus : dépôts par couches atomiques. Jets ionisés par bombardement électronique. Métal évaporé par irradiation laser.	Optiques, couches de protection, électronique...
	Pulvérisation cathodique ou sputtering : projection de métal avec gaz vecteur ionique.	Source plasma. IBS : ion beam sputtering. IBAD : ion beam assisted deposition.	Croissance colonnaire. Source Kaufman. qualité cristallographique. Hybride : IBS- évaporation thermique (IBS : Ion Beam Sputtering). Procédé rapide.	Industrie automobile, vitrages, multicouches ...
Dépôt chimiques	Phase vapeur.	MOCVD : métal Organic chemical vapour disposition.	Organométalliques. Variantes des procédés de chauffage.L.A (laser assisted). P. E(plasma echanged).P.A (plasma Assisted).CVD (Chemical Vapour Deposition). Avec catalyseur extrême (Pd) ou non.	Industrie automobile, blindage électromagnétique, connectiques, décoration...
	Phase liquide.	Bain autocatalytique. Procédé électrolytique		

Tableau 1.1 : Procédés de métallisation des polymères.

Activation ionique	Activation colloïdale (classique)	Activation colloïdale (métallisation directe)
Nettoyage (optionnel)	Nettoyage (optionnel)	Nettoyage (optionnel)
Attaque au chrome	Attaque au chrome	Attaque au chrome
Activation au Pd/Sn	Réduction au Cr (VI)	Réduction au Cr (VI)
Accélération/ réduction	Activation Pd/Sn Elimination des hydroxydes d'étain	Activation Pd/Sn «CU- link »
Dépôt électrochimique	Dépôt électrochimique	Dépôt électrochimique

Tableau 1.2 : Différents types de procédés de métallisation des polymères par voie chimique en phase liquide.

Le premier principe de base consiste à rendre la surface du polymère conductrice en procédant à un faible dépôt de palladium et d'étain (**Sn**) suivi d'une étape d'amélioration de la conductivité afin de mettre en œuvre le dépôt électrochimique d'un métal comme le nickel ou le cuivre. L'étape de dépôt **Pd/Sn** est dite "étape d'activation ; elle peut être ionique ou colloïdale, après une attaque au chrome du polymère, pour accroître la rugosité de surface [11].

I.2. Historique

La métallisation electroless, comme nous le savons aujourd'hui, doit beaucoup à la découverte des acides hypophosphoreux et des hypophosphites en 1819 [12]. En 1844 Wurtz [13] a observé pour la première fois la réduction d'une solution de nickel. En 1916, Roux [14] trouva un procédé qui lui permit d'obtenir le dépôt d'enduits de nickel à partir d'une solution d'hypophosphite dans un bain chaud. Il rapporta de plus que tous les objets qu'il a immergés dans le bain se décomposent spontanément en enduits. Cependant, le processus n'a attiré aucune réelle attention jusqu'en 1944 où Brenner et Riddell, travaillant pour produire un tungstène de nickel en enduisant électrolytiquement des tubes des alésages, utilisèrent l'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2) pour favoriser le processus. Ils aboutirent, ensuite, à un résultat surprenant qui est le fait qu'un enduit se dépose sur l'extérieur du tube malgré l'utilisation d'une seule anode. C'est cette découverte accidentelle qui a démontré cette déposition chimique (electroless), et le processus a été édité en détail en 1947 [15].

La métallisation electroless est donc un procédé chimique de réduction n'employant pas une source électrique extérieure. Un certain nombre de métaux peuvent être déposés de cette façon : le cuivre et le nickel sont généralement les plus employés, mais l'or est souvent utilisé dans le domaine de l'électronique [16].

Les processus électrolytiques conventionnels se fondent sur le passage de l'électricité pour la réduction, en métal, du sel métallique. Dans la métallisation electroless, l'électricité est remplacée par un composé réducteur chimique [17-20].

I.3. Dépôts electroless : processus de base

Le terme "métallisation electroless" a été à l'origine adopté par Brenner et Riddell [16] pour décrire une méthode de métallisation des substrats métalliques avec des alliages de nickel ou de cobalt sans l'intervention d'une source extérieure de courant électrique. Au fil des ans, le terme a été plus tard élargi pour entourer n'importe quel processus de déposition du métal sans interruption à partir d'un milieu aqueux [17;21]. La technique de la métallisation electroless est peut-être l'une des méthodes les plus couramment utilisées, car elle présente des avantages distincts tels que dépôts sur des formes complexes, dureté, utilisation de très simples équipements et prix réduit [22]. Elle permet d'innombrables applications telles que l'empêchement de la corrosion et une utilisation intensive dans le domaine de l'électronique, quoiqu'elle se reporte à un nombre limité des métaux et d'alliages, par rapport au dépôt électrolytique. Il est, en principe, plus facile d'obtenir des enduits d'une épaisseur donnée et d'une composition uniforme, en utilisant le processus electroless, puisque le problème d'uniformité de densité de courant du dépôt électrolytique ne se pose pas.

Fondamentalement, la métallisation electroless est un processus autocatalytique qui découle d'une réaction rédox dans une solution aqueuse [19;23;24], pour lequel le substrat est simultanément anode et cathode. La réaction cathodique est le dépôt du métal (généralement **Ni** ou **Cu**), tandis que la réaction anodique est l'oxydation d'une molécule organique, appelée réducteur. Un bain electroless est toujours hors équilibre, l'addition d'une poudre ou d'une paroi conductrice déclenche, en principe, la réaction : c'est une consommation du sel de métal et du réducteur pour former le dépôt. Il nécessite donc une stabilisation cinétique, qui empêche la réaction sur des surfaces que l'on ne veut pas recouvrir. Il s'agit de molécule complexant le cation métallique et d'additifs bloquant l'adsorption sur certaines surfaces [25].

I.3.1. Composition du bain electroless

Les composants principaux d'une solution de bain electroless sont les ions du métal à déposer dans un état approprié d'oxydation, les agents complexant et un agent réducteur. La solution contient également des additifs et des agents tensio-actifs afin d'obtenir la qualité désirée de la couche du métal à déposer [26].

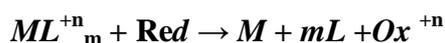
L'hypophosphite de sodium et le formaldéhyde sont utilisés dans la solution comme des agents présents dans les bains pour transformer les ions **de Ni⁺² et de Cu⁺² en Ni⁰ et Cu⁰** respectivement [27]. et en outre, le formaldéhyde transforme les ions **Ag(+)** en **Ag(0)**.

Donc, un bain electroless complet comprend les éléments suivants :

- Sel de métal dissout utilisé comme source de métal: il doit être catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydo-réduction envisagée.
- Agent réducteur comme l'hypophosphite dans le cas des dépôts de **Ni** et le formaldéhyde dans le cas des dépôts de **Cu** ou de **Ag**.
- Sel d'ajustage pour le **pH** qui permet d'optimiser les performances du bain tout au long du dépôt au cours duquel se produisent des réactions chimiques ayant tendance à acidifier la solution.
- Agent complexant de l'ion métallique qui a pour rôle de réduire la concentration en ions métalliques libres dans la solution.
- Des additifs : l'utilisation des additifs dans le bain electroless est extrêmement importante, particulièrement en ce qui concerne les effets sur la croissance et la structure du dépôt [28], mais on doit les ajouter avec précaution et seulement en cas de besoin, vu la complexité du mécanisme des réactions de dépôt. Parmi ces additifs, on trouve des accélérateurs qui augmentent la vitesse du dépôt; des stabilisants qui jouent le rôle de poison au sens catalytique du terme pour empêcher la décomposition spontanée de la solution et qui ne doivent être présents dans les bains qu'à des concentrations infinitésimales; des brillanters et des agents tensioactifs qui agissent sur la qualité du dépôt.

I.3.2. Mécanisme de déposition

Le mécanisme de la technique "métallisation autocatalytique" est basé sur le contrôle de la réduction autocatalytique de complexes métalliques métastables du sel sur la surface du matériau. La réduction "cathodique" d'un métal et l'oxydation "anodique" d'un réducteur se produisent simultanément [22]. La réaction globale de la déposition autocatalytique est toujours :



Où :

ML^{+n}_m : est l'ion du métal M n- valent complexé par m molécules du complexant L, Red /

Ox^{+n} : est la molécule organique qui subit une réaction d'oxydation.

Cette réaction globale est la somme des réactions électrochimiques suivantes [25] :

➤ Anodique



➤ Cathodique:



I.4. Paramètres contrôlant la réaction de déposition

Pour obtenir des revêtements de bonne qualité et à des vitesses importantes de déposition, il faut avoir un bain ayant le maximum de stabilité. La stabilité d'un bain chimique de déposition ne peut être obtenue que par un ajustage précis d'un certain nombre de paramètres tels que le **pH**, la température, l'agitation du bain, l'ajout des additifs...etc.

En réalité, les changements locaux du **pH** peuvent mener à une précipitation désordonnée du métal contenu dans la solution. Pour surmonter cette difficulté, des complexant sont ajoutés au bain de métallisation afin de maintenir l'ion métallique en solution [29]. Le maintien d'un **pH** constant pendant le fonctionnement du bain est assuré, aussi, par l'adjonction de tampons appropriés.

La température joue un rôle primordial en modifiant considérablement la cinétique des réactions électrochimiques et, dans une moindre mesure, le comportement thermodynamique de ces réactions. En règle générale, on n'observe pas de dépôt chimique au-dessous de 40°C (vitesse de dépôt trop faible). Inversement, au-dessus de 95°C, la plupart des bains sont instables et se décomposent spontanément (vitesse de dépôt trop élevée). Dans la zone de fonctionnement normal, la vitesse de dépôt varie de façon quasi-exponentielle avec la température. Ainsi, dans certains bains, une augmentation de la température de 10°C double la vitesse de dépôt.

De ce fait, Gaudiello et Ballard [30] ont signalé que pour la déposition electroless du cuivre, on utilise souvent des systèmes de **Cu(EDTA)**/formaldéhyde et que, pour assurer la stabilité et la déposition désirées, ces systèmes sont typiquement actionnés à hautes températures (> 60° C) et à des niveaux élevés de **pH** (> 11).

L'agitation du bain est un autre point important qui permet d'avoir une meilleure homogénéisation de la température et un apport constant d'espèces chimiques à la surface de la pièce à recouvrir [31].

I.5. Dépôts electroless à base de cuivre

Le cuivrage electroless (ou autocatalytique) est une méthode, très efficace et peu coûteuse, utilisée pour déposer le cuivre sur une surface non conductrice. Il connaît un essor considérable dans l'industrie des cartes électroniques [Printed Circuit Board (PCB)]. Il a été employé avec succès pendant plus de 40 ans et se nomme généralement "trous à travers métallisation" [Plated-Through Hole (PTH)]. Cependant, cette technique a deux inconvénients principaux: le premier réside dans le fait que le réducteur utilisé (le formaldéhyde) s'est avéré un produit cancérigène [32]; tandis que le second est l'instabilité du processus qui est due à une présence importante du cuivre et du réducteur ; ce qui complique le contrôle du processus et nécessite, donc, l'ajout d'une grande quantité de composé de chélation*, posant ainsi des difficultés dans le traitement.

Le processus electroless de cuivre est une série d'étapes successives et obligatoires qui aboutissent à ce dépôt electroless de cuivre. Avant la métallisation electroless réelle du cuivre, des prétraitements des pièces à métalliser sont nécessaires pour s'assurer une bonne homogénéité et une forte adhérence du dépôt electroless de cuivre.

I.5.1. Prétraitements des surfaces des polymères

La métallisation electroless conventionnelle des surfaces des polymères exige, tout d'abord, des prétraitements intensifs de nettoyage des substrats avant leur immersion, généralement, dans des solutions acides chromiques/sulfuriques, qui oxydent la surface du matériau et augmentent sa rugosité. La surface ainsi traitée doit être rendue catalytiquement active. Pour aboutir à l'activation des surfaces, des procédés chimiques et physiques sont employés.

Du point de vue chimique, deux méthodes sont généralement utilisées, la première est un procédé à deux étapes ; tandis que la seconde méthode, habituellement utilisée pour des applications pratiques, est un procédé à une étape [27;33].

L'activation appropriée est l'étape principale dans le processus de cuivrage electroless, en dehors du dépôt electroless lui-même. Cependant, afin d'activer convenablement une

surface, les autres étapes doivent être toutes en bon état de marche [21]. De nombreuses recherches citent ces méthodes d'activation [23;24;33].

Physiquement, le plasma, les radiations VUV et la décharge à barrière diélectrique (DBD : Dielectric Barrier Discharge), sont souvent utilisés pour activer la surface des polymères [19;23;33-35].

I.5.2. Procédés d'activation chimique des surfaces utilisant des solutions à base de sels d'étain et de palladium

Le but de l'activation est de fournir des emplacements catalytiques sur la surface du diélectrique. Les deux méthodes chimiques conventionnelles présentant le prétraitement d'une surface de polymère sont schématisées sur la figure 1.1 (chemin A : procédé à deux étapes; chemin B : procédé à une étape, utilisé dans des laboratoires de recherches). D'après cet organigramme, ces deux procédés ont en commun deux phases (initiale et finale) :

- Le nettoyage et le greffage chimique qui permet l'oxydation de la surface.
- La métallisation electroless.

Phase initiale : **Le Nettoyage.**

Le nettoyage est l'une des étapes principales dans la ligne de prétraitement. Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, l'état de surface du substrat avant le traitement proprement dit, joue un rôle fondamental sur la qualité et l'adhérence des dépôts [36].

Le but de cette phase est d'enlever les contaminants, les sols légers tels que les empreintes digitales, la saleté, et d'autres débris des pièces qui existent sur la surface. Dans ce nettoyage, on utilise habituellement des décapants alcalins doux [08]. Pour oxyder la surface, on effectue un traitement chimique (généralement un mélange d'acide chromique CrO_3 / acide sulfurique H_2SO_4) [27]

* Complexe, souvent organo-métallique, dans lequel un ion métallique central est pris en pince par plusieurs liaisons de coordination.

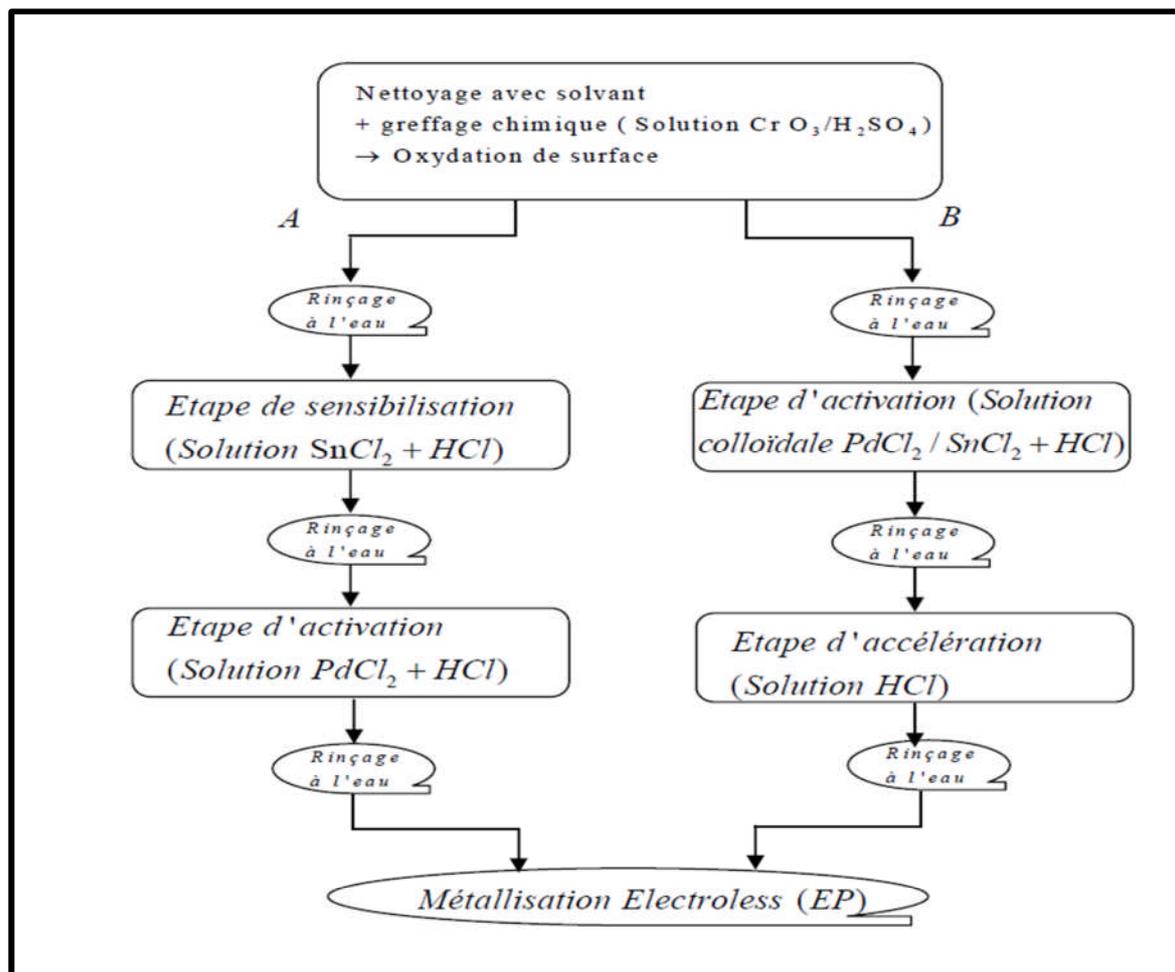
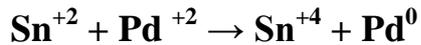


Figure 1.1 : Représentation schématique des procédés conventionnels de métallisation «electroless» utilisant le prétraitement chimique des surfaces et les étapes de sensibilisation/activation (procédé à «deux étapes» : chemin A; et procédé à «une étape» : chemin B) conduisant à l’adsorption du catalyseur. (EP : Electroless Plating).

I.5.2.1. Procédés à deux étapes

La version conventionnelle de l'activation était un procédé en deux étapes qui a été décrit dans les années cinquante par Pearlstein [37]. Les activateurs ou les catalyseurs sont des matériaux qui contiennent, dans la plupart des cas, certains métaux précieux tels que le palladium, le platine ou l'or. La première phase consiste à immerger la substance dans une solution acide (HCl) de chlorure d'étain (SnCl₂) dans laquelle l'ion stanneux (Sn⁺²) sera adsorbé sur la surface du polymère (étape de sensibilisation) [voir la figure 1.1, chemin A]. L'échantillon, après un bon rinçage avec de l'eau distillée, est immergé dans une solution

acide (HCl) de chlorure du palladium (PdCl₂). Sous l'effet des ions Sn⁺², une réduction de l'ion de Pd⁺² au Pd⁰ sera produite selon la réaction suivante :



Les îlots de palladium (Pd⁰) donnent ainsi une surface catalytique propice à l'adsorption chimique pour déposer le nickel, le cuivre ou un autre métal dans un bain de métallisation électroless. Un bain typique d'activation comprendrait ce qui suit [38] :

- Chlorure stanneux : 6 g/l.
- Palladium : 20 à 100 ppm.
- Ion de chlore : 2.5 à 3.5 N.

I.5.2.2. Procédés à une étape

Dès 1963 [39], Radovsky et Ronkese d'IBM ont découvert pour la première fois la possibilité de cuivrage direct par l'intermédiaire d'activation de Pd/Sn. Cette idée est fondamentalement semblable au processus de cuivrage électroless mis en oeuvre par Shipley en 1961 [40] et qui a été employé avec succès dans l'industrie [38]. En d'autres termes, le chlorure de palladium, le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique sont des éléments présents dans une seule solution [31] qui contient :

0.4 g/l de PdCl₂; 4.5 g/l de SnCl₂ et HCl (37%) 5 ml/l [figure 1.1, chemin B]. Cette solution nous produit un hydrosol (solution colloïdale) de palladium-étain et constitue, en fait, une solution des ions complexes et des particules colloïdales dont l'activité et la stabilité dépendent des concentrations en ions chlore et en ions stanneux.

Après le rinçage, le palladium métallique est présent sur la surface du substrat entouré par l'hydroxyde stanneux [41] comme illustré sur la figure 1.2.

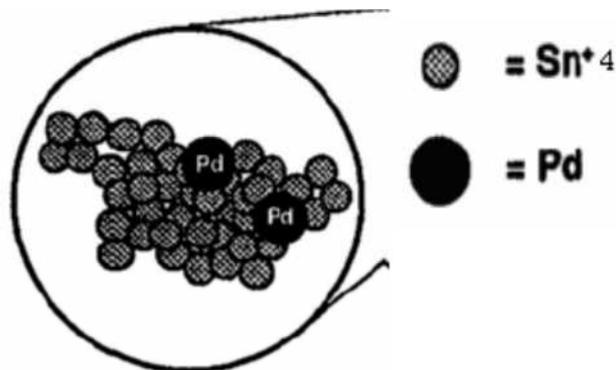


Figure 1.2 : Etape d'activation de la surface : présence de palladium métallique entouré de l'hydroxyde stanneux.

L'excès en hydroxyde stanneux doit être éliminé de la surface de l'échantillon avant que le palladium puisse agir en tant que catalyseur (étape d'accélération). Le rôle d'un accélérateur se limite à enlever l'étain excessif de la surface de la pièce tandis que le palladium demeure intact pour initier le dépôt électroless [38].

Phase finale : La métallisation électroless

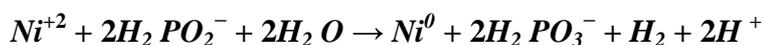
Après rinçage par suite à l'étape d'activation, on aboutit à la phase finale qui consiste en la métallisation proprement dite. Celle-ci se déroule dans le bain électroless. Un film métallique mince se dépose, habituellement de cuivre ou de nickel, et adhère sur la surface du polymère, mais après réduction chimique du catalyseur. Ceci est accompli en employant une solution semi-stable contenant un sel en métal, un réducteur, un complexant pour le métal et un stabilisateur [38]. Après l'immersion de notre échantillon dans un bain électroless de **Ni** par exemple, la déposition du métal commence quelques secondes plus tard (temps de latence : ($\tau \sim 12 \text{ s}$)) et elle continue grâce à la conversion des espèces de Pd^{+2} , déjà chimisorbées sur la surface, aux espèces de Pd^0 . Mais dans le cas où on utilise un bain électroless de **Cu**, la déposition du métal ne se produit pas automatiquement ($\tau \rightarrow \infty$). Ceci vient du fait que le réducteur qui se trouve dans le bain électroless de **Cu** (formaldéhyde : HCOH) n'est pas assez fort pour réduire les espèces de Pd^{+2} qui se trouvent sur la surface de l'échantillon; contrairement au réducteur présent dans le bain électroless de **Ni** (hypophosphite : (H_2PO_2^-)) qui peut réduire rapidement les espèces de Pd^{+2} en Pd^0 . On peut vérifier ce résultat par immersion des substrats, dont la surface est greffée par des espèces de Pd^{+2} , dans des solutions qui contiennent ces réducteurs.

C'est pourquoi, l'utilisation des bains électroless de **Cu** exige l'addition d'une nouvelle étape qui consiste à immerger les surfaces greffées par Pd^{+2} dans une solution qui contient l'hypophosphite, pendant 1 à 3 mn, avant d'être trempées dans le bain électroless de **Cu**. Outre la réduction des espèces Pd^{+2} , cette opération augmente la densité des espèces Pd^0 présentes sur la surface, ce qui se traduit par une augmentation du taux de la métallisation.

Les réactions impliquées sont :



Et



Dans le cas des dépôts du cuivre et du nickel respectivement [34].

- Plusieurs recherches sont menées dans le but d'améliorer le processus de la métallisation électroless par le cuivre en maîtrisant les paramètres cités dans le paragraphe 1.5 Radovsky et Ronkese étaient les premiers chercheurs qui ont proposé un procédé alternatif basé sur le catalyseur colloïdal de palladium [24]. Les applications dues à ce processus ne sont commercialisées que dans les années 80.
- Le processus de DPS «Direct Plating System» a été développé par Okabayashi [42-44]. Ce processus emploie également le catalyseur de Pd comme activateur mais de la vanilline est ajoutée avec le catalyseur, qui sert à raffiner les grains de palladium, afin de rendre la couche déposée du catalyseur plus conductrice. L'ion cuprique est également introduit dans la solution d'accélération qui peut, plus tard, augmenter la conductivité dans le trou. Yang [45], de sa part, a modifié l'idée et a développé un processus appelé Conduction DP.
- Le processus Crimson a été développé par Shipley [40] et est l'un des processus les plus largement répandus [46-48]. La première moitié du processus est également semblable à PTH.
- Un autre processus a été développé par Meyer et coll. [49] où l'activateur est une solution colloïdale organique de palladium employée pour améliorer l'adsorption sur la surface. Cet activateur ne contient pas de composé d'étain et la dimension de ses particules est autour de 10 nm, ce qui fait un ordre de grandeur moins important que celui du colloïde de Pd/Sn. La distance inter-particules est très courte et, par conséquent, la conductivité extérieure est augmentée.
- La compagnie de Mac Dermid a également développé un processus appelé Phoenix [50]. Il consiste à employer l'hypophosphite de sodium en tant que réducteur du cuivre au lieu du formaldéhyde(HCOH).

I.5.3. Procédés d'activation physique des surfaces

Sans prétraitement, l'adhérence entre le cuivre et le polymère est pratiquement nulle. L'adhérence du cuivre au polymère est étroitement liée au prétraitement utilisé. Cependant, le prétraitement par voie humide (chimique) de la surface du polymère a nettement amélioré l'adhérence du cuivre au polymère, mais à cause des solutions chimiques dangereuses et

CHAPITRE I: DEPOTS CHIMIQUES AUTOCATALYTIQUES

polluantes pour l'environnement, un prétraitement attrayant de phase gazeuse (utilisant les plasmas ou l'irradiation VUV) est employé dans la fonctionnalisation des surfaces des polymères [51].

Pratiquement, on passe, par exemple, par les étapes suivantes (figure 1.3, voie B)

- On applique l'ammonisation de la surface de la substance par un traitement plasma ou irradiation VUV sous atmosphère d'ammoniac [gaz NH_3 ou N_2],
- Pour activer directement la surface de la substance, on l'immerge dans une solution acide de PdCl_2 ,
- Après le greffage des espèces Pd^{+2} , on obtient une réduction de ces dernières, en immergeant notre échantillon dans une solution aqueuse qui contient les agents de réduction (hypophosphite ou formaldéhyde) tout en gardant les mêmes conditions de température et de pH dans toute l'expérience [19].

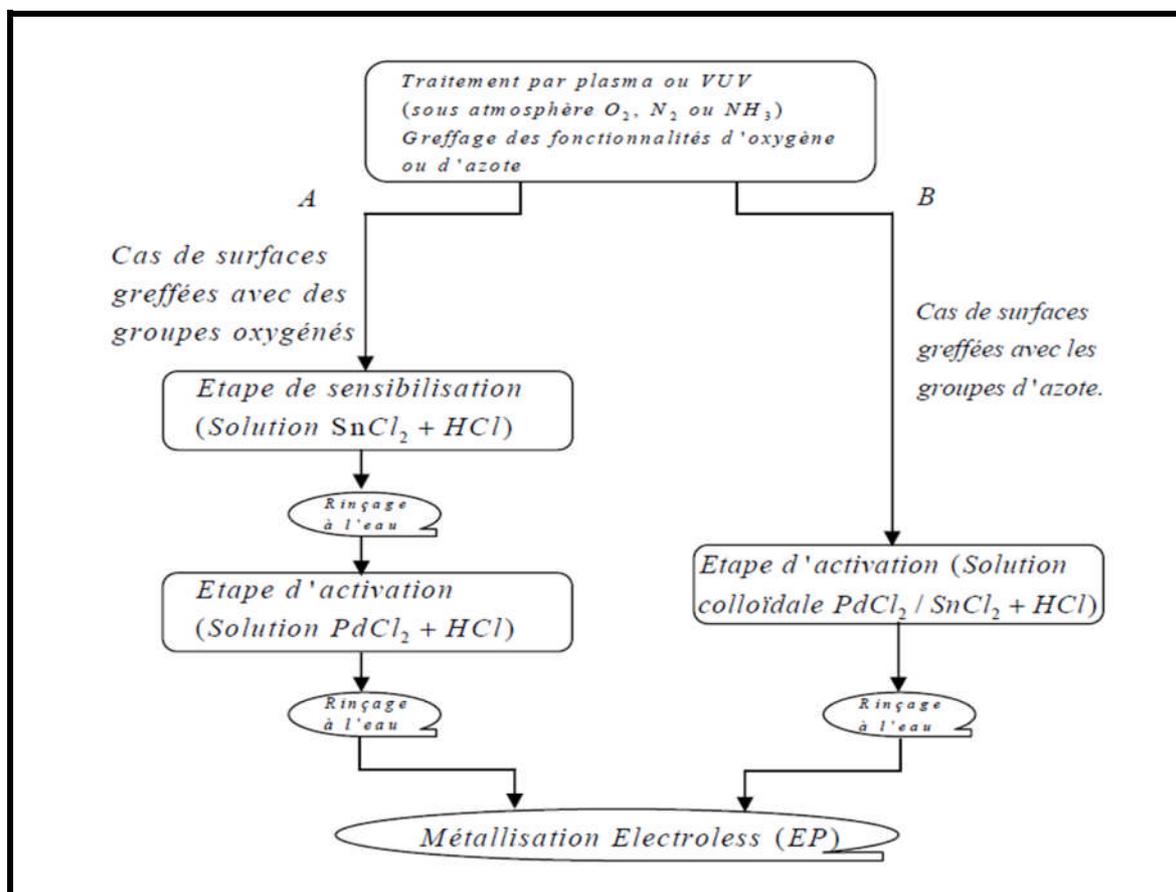


Figure 1.3 : Représentation schématique des procédés de métallisation « electroless » utilisant un prétraitement physique (plasma, VUV), en phase gazeuse, des surfaces ; et les étapes de sensibilisation / activation (procédés à « deux étapes » : voie A) et d'activation directe (procédés à « une étape » : voie B) conduisant à l'adsorption du catalyseur.

D'après les résultats obtenus et les remarques soulevées dans plusieurs articles [23-25; 33-35] plusieurs conclusions peuvent être tirées, à savoir :

- les espèces Pd^{+2} ont une forte affinité chimique envers les fonctionnalités d'azote.

Par contre, cette affinité est moins forte envers les fonctionnalités d'oxygène, quoique le greffage de ces deux fonctionnalités s'effectue à travers les deux traitements physiques : plasma ou VUV. Dans ces conditions, la création des sites de catalyseur à base de Palladium sur la surface du polymère peut être effectuée en utilisant des processus simples impliquant la fonctionnalisation de la surface par des espèces d'azote qui ont une forte affinité chimique envers les espèces de Pd^{+2} .

Par la suite, l'activation de cette surface est effectuée par l'immersion de l'échantillon dans une simple solution acide PdCl_2 (voie **B** de la figure 1.3). Ce greffage des groupes d'azote permet la chimisorption des ions Pd^{+2} sur ces fonctionnalités d'azote et la formation des liaisons covalentes **C-N-Pd**.

- Les espèces Sn^{+2} ont une forte affinité chimique envers les fonctionnalités d'oxygène, mais cette affinité est moins forte envers les fonctionnalités d'azote, quoique les deux fonctionnalités peuvent être greffées à travers les deux traitements physiques : plasma ou VUV. Sous ces conditions, la création des sites de catalyseur à base de Palladium sur la surface exige l'utilisation des processus "sensibilisation / activation" (voie **A** de la figure 1.3). Ceci est dû au fait que la chimisorption des ions Sn^{+2} , par leurs « attachements » aux espèces d'oxygène, aide dans la formation des liaisons covalentes **C-O-Sn-Pd**.

Chimiquement, deux points importants sont à souligner :

1. Les produits chimiques dangereux qui sont employés par convention internationale (les bains d'oxydation tels que le bain chromique/ permanganate, le bain d'acide sulfurique ou de potassium/mélanges acides sulfuriques) pour conditionner la surface de polymère avant les étapes de "sensibilisation / activation", ne sont pas utilisés dans les traitements par plasma et par VUV.
2. L'avantage de cette méthode originale employée dans la fonctionnalisation des surfaces avec les espèces d'azote est d'utiliser une solution de PdCl_2 stable et diluée. Il est à noter que la méthode n'utilisant pas l'étain est plus simple que la méthode conventionnelle à une étape, puisqu'elle laisse supprimer une de ses étapes chimiques nommée "étape d'accélération".

I.5.4. Métallisation electroless du cuivre par l'intermédiaire d'un processus n'utilisant pas l'étain

Les procédés décrits dans cette partie résultent des travaux de Wang et coll. [52] et Yu et coll. [53]. Ils concernent, essentiellement, la métallisation electroless du **Cu** par l'intermédiaire d'un processus d'activation n'utilisant pas l'étain. Wang et coll. ont effectué, efficacement, la métallisation electroless du cuivre via le processus d'activation dépourvu d'étain sur deux types de films fluorés du polyimide (FPI).

Les processus de la modification de la surface du FPI ont été conduits, successivement, via un prétraitement par plasma Ar et la copolymérisation induite par greffage de monomère **VIDz** (1 – vinylimidazole) ou **4VP** (pyridine – 4 – vinyl) sous rayonnement **UV**, ainsi que l'activation de la surface par **PdCl₂**, suivie par la métallisation electroless du cuivre sur les surfaces modifiées de FPI. Les détails de la modification de la surface et les procédés electroless de dépôt sont illustrés dans la figure 1.4.

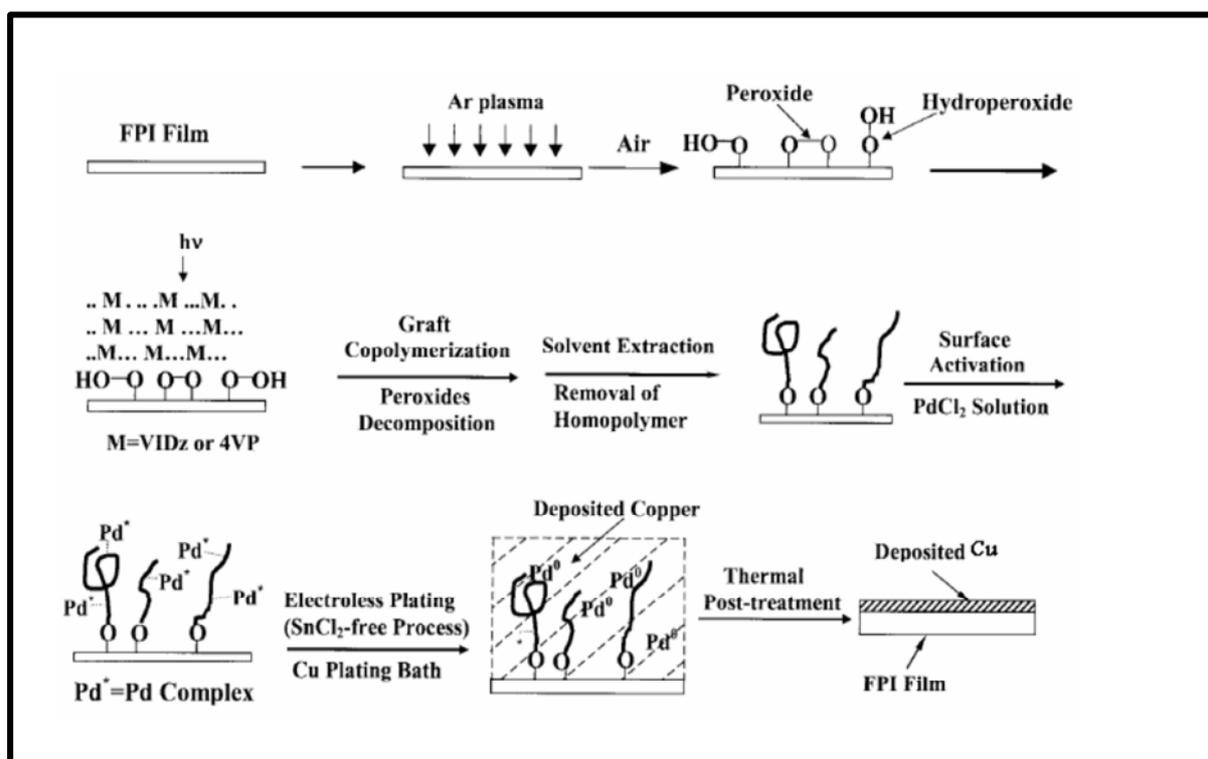


Figure 1.4 : Diagramme schématique illustrant les processus du prétraitement de la surface par plasma Ar et de la copolymérisation induite sous UV pour greffer le film FPI par **VIDz** ou **4VP** et former la surface **VIDz – g – FPI** ou **4VP-g-FPI** respectivement. L'activation de la surface FPI, ainsi modifiée, a été effectuée par un processus (solution **PdCl₂**) indépendant de l'étain (**Sn**) en vue d'un dépôt electroless du cuivre.

CHAPITRE I: DEPOTS CHIMIQUES AUTOCATALYTIQUES

Les films **FPI** modifiés par la greffe ont été activés par l'intermédiaire de l'immobilisation du catalyseur (le palladium), en l'absence de la sensibilisation antérieure par **SnCl₂**, pour le dépôt électroless du cuivre. Le film a été immergé, pour activation, dans une solution contenant 0.1 % en poids de **PdCl₂** et 1.0 % en poids de **HCl** (12M), pendant 10 minutes, puis rincé avec de l'eau distillée. Le film **FPI**, ainsi activé par **PdCl₂**, a été par la suite placé dans un bain électroless de cuivre pendant 15 à 20 minutes. L'épaisseur du cuivre déposé a été déterminée par gravimétrie. Typiquement, une couche de cuivre d'environ 1µm d'épaisseur a été déposée. Les éléments composant la solution dans le bain de la métallisation sont : 0.7 % en poids de **CuSO₄.H₂O**, 2.5 % en poids de tartrate de sodium et de potassium, 0.4 % en poids d'hydroxyde de sodium et 0.4 % en poids de formaldéhyde [52].

Pour Yu et coll. [53], la métallisation électroless du cuivre et du nickel par l'intermédiaire d'une seule étape, a été effectuée efficacement sur la soie, revêtue par le silicium (substrat en soie de silicium), modifiée par le prétraitement par plasma Ar puis par la copolymérisation extérieure induite, sous rayonnement **UV**, par greffe de plusieurs monomères vinyle contenant le nitrogène N : 1-vinylimidazole (**VIDz**), 2-vinylpyridine (**2VP**), et 4-vinylpyridine (**4VP**) (figure 1.5).

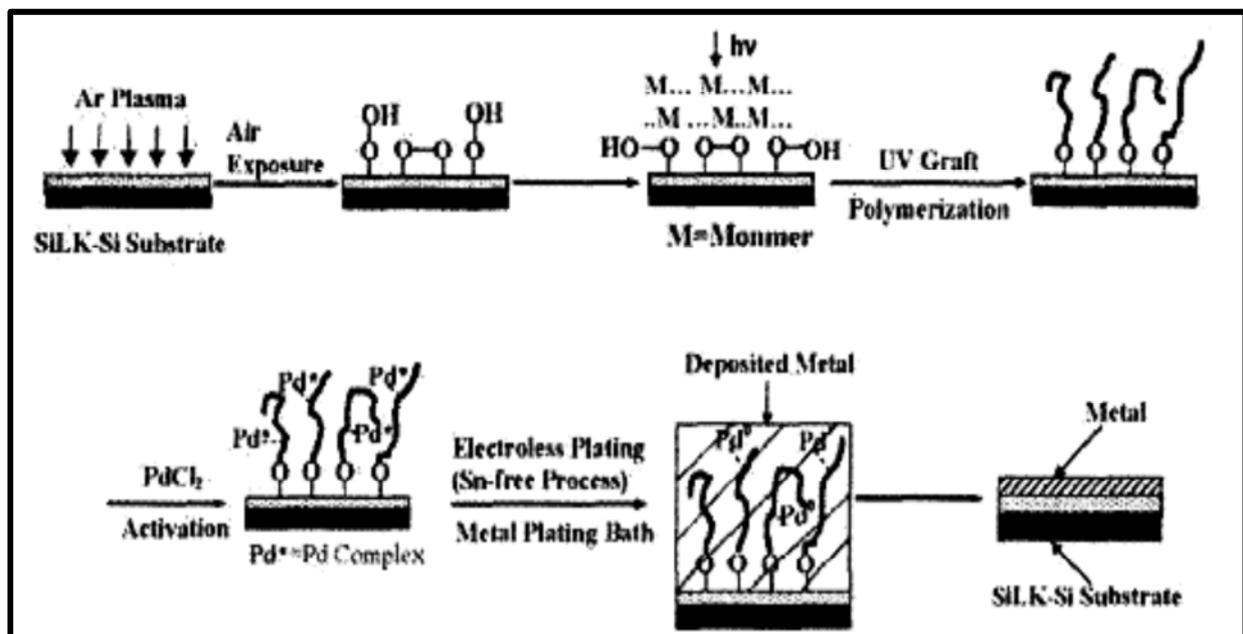


Figure 1.5 : Diagramme schématique illustrant les processus du prétraitement de la surface par plasma Ar et de la copolymérisation induite sous **UV** pour greffer le film de “Soie – Si” à partir de plusieurs monomères vinyle contenant l’azote (N). L'activation de la surface “Soie – Si” ainsi modifiée a été effectuée par un processus (solution **PdCl₂**) indépendant de l’étain (**Sn**) en vue d’un dépôt électroless du cuivre ou du nickel.

Le substrat en soie de silicium traité préalablement par plasma Ar a été immergé dans 20 ml/l de la solution d'éthanol du monomère de vinyle dans un tube de pyrex. La concentration de **VIDz** a été fixée à 30 % du volume; par contre, la concentration de **2VP** et de **4VP** a été fixée à 40 % du volume. Chaque mélange de la solution a été complètement dégazé et scellé sous une atmosphère d'argon. Puis, il a été soumis à l'irradiation **UV** dans un réacteur photochimique rotatoire de Riko (modèle RH 400-10W, construit par Riko Denki Kogyo de Chiba de Tokyo) à **26°C**, pendant 60 mn, après chaque étape de greffe.

Finalement, les recherches contenues dans les articles de Wang et de Yu ont conclu à une forte adhésion entre le métal et le polymère en absence de l'étain.

I.6. Conclusion

Nous avons pu voir au long de ce chapitre, globalement, la grande complexité des procédés electroless utilisés pour métalliser la surface des substrats polymères. En outre, nous avons suivi l'évolution et la simplification des principaux procédés mis en œuvre ces dernières années par les laboratoires académiques et les centres de recherche industrielle.

Il est nécessaire et bénéfique d'élargir le champ d'application de la métallisation autocatalytique à d'autres métaux, outre le cuivre et le nickel et à d'autres polymères, et d'optimiser les paramètres des différentes étapes de la métallisation et, éventuellement, réduire le nombre de ces étapes.

Malgré tout, il est encore nécessaire, pour des raisons autant économiques qu'écologiques, de diminuer d'avantage les opérations préalables à la métallisation electroless ainsi que d'éviter l'utilisation des solutions chimiques polluantes et dangereuses.

Dans ce contexte, notre travail repose sur la métallisation autocatalytique du polymère polypropylène (PP) par l'argent, en passant par un prétraitement de la surface du PP, par un procédé physique qui consiste en un plasma sous atmosphère oxygénée (**O₂**) ou azotée(**NH₃**).

CHAPITRE II
TECHNIQUE DE TRAITEMENT DE
SURFACES ET DE LEURS
CARACTERISATION

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

II. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la métallisation electroless résulte des procédés autocatalytiques, n'utilisant pas de source électrique extérieure. Elle est employée pour déposer certains métaux à partir d'une solution aqueuse, sur une surface solide [54].

Le but de ce travail est d'obtenir une couche métallique d'argent de bonne qualité, homogène et bien adhérente au substrat polymère (le polypropylène). Pour cerner les différents paramètres, deux appareils de technique de traitement et de caractérisation des surfaces sont employés.

Dans le cadre de cet objectif, l'appareil (Réacteur Plasma), ainsi que la technique d'analyse et de caractérisation associée (spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS)), utilisés au cours de ce travail, seront mentionnés. Une fois le métal en question (l'argent) est déposé sur la surface du polymère, plusieurs tests peuvent être employés pour s'assurer de l'adhésion et de l'adhérence du système "polymère-métal". Le principe général du test de quadrillage au Scotch®, employé dans la présente étude, sera brièvement rappelé.

II.1. Appareillage du procédé de traitement de surface

II.1.1. Plasma : Principe de base

Pour modifier et/ou apporter des propriétés spécifiques à une surface donnée, il est fréquent de faire appel à un traitement approprié par greffage de fonctionnalités chimiques ou dépôt de couches minces. La surface réceptrice doit être alors préparée par un traitement préliminaire, d'élimination d'oxydes natifs (ou de nettoyage) et de fonctionnalisation qui sont effectuées essentiellement par voie aqueuse. Avec l'accroissement des contraintes environnementales, il devient indispensable de proposer des alternatives aux procédés classiques de nettoyage et de fonctionnalisation lors des traitements de surface. Parmi les technologies à fort potentiel de développement, on distingue les procédés par plasmas froids [55].

Dans un premier temps, il nous a paru indispensable de préciser, brièvement, la signification du terme "plasma".

Le terme "plasma" a été introduit en physique en 1928 par le physicien américain Langmuir [56] pour désigner, dans les tubes à décharge, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Par la suite, ce mot a été utilisé, surtout en astrophysique, pour désigner un état dilué de la matière, analogue à un gaz, mais qui est

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

constitué de particules chargées, électrons et ions positifs, en proportions telles que le milieu soit globalement neutre. Le plus simple des plasmas est celui d'hydrogène, formé d'électrons et de protons libres en concentrations égales. Ainsi définis, les plasmas sont baptisés le quatrième état de la matière, faisant suite, dans l'échelle des températures, aux trois états classiques : solide, liquide, et gazeux [57;58]. Donc, le plasma désigne un état fluide de la matière dans lequel les molécules gazeuses sont ionisées. Il requiert une décharge électrique qui peut être continue ou discontinue. Le plasma est dit "froid" lorsque la température moyenne du gaz reste voisine de la température ambiante; la température électronique est alors plus élevée et l'équilibre thermodynamique n'est alors pas réalisé; on parle donc de plasma "hors- équilibre". A l'opposé, lorsque l'équilibre est réalisé, il s'agit d'un plasma thermique, ou plasma chaud.

Les principales actions du plasma froid sont : la désorption des produits en surface, le nettoyage de la surface, l'érosion du matériau, le greffage de fonctions chimiques et le dépôt d'un matériau en couches minces. Les réacteurs plasmas industriels discontinus sont généralement à basse fréquence (<100 Hz), radiofréquence (13,56 ou 27,12 MHz), ou micro-onde (0,915 ou 2,45 GHz) [03].

II.1.2. Présentation du réacteur Plasma utilisé

Dans le présent travail, on utilise un réacteur (RIE 80 de Plasma Technology, UK) qui fonctionne en mode Radio-Fréquence (RF) a été utilisé (voir la figure 2.1). Celui-ci comprend:

- Une chambre de réaction,
- Un groupe de pompage permettant d'atteindre un vide limite de 10^{-3} Torr,
- Un générateur RF (13.56 MHz),
- Un système de distribution de gaz que nous avons adapté à l'utilisation du précurseur liquide.

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

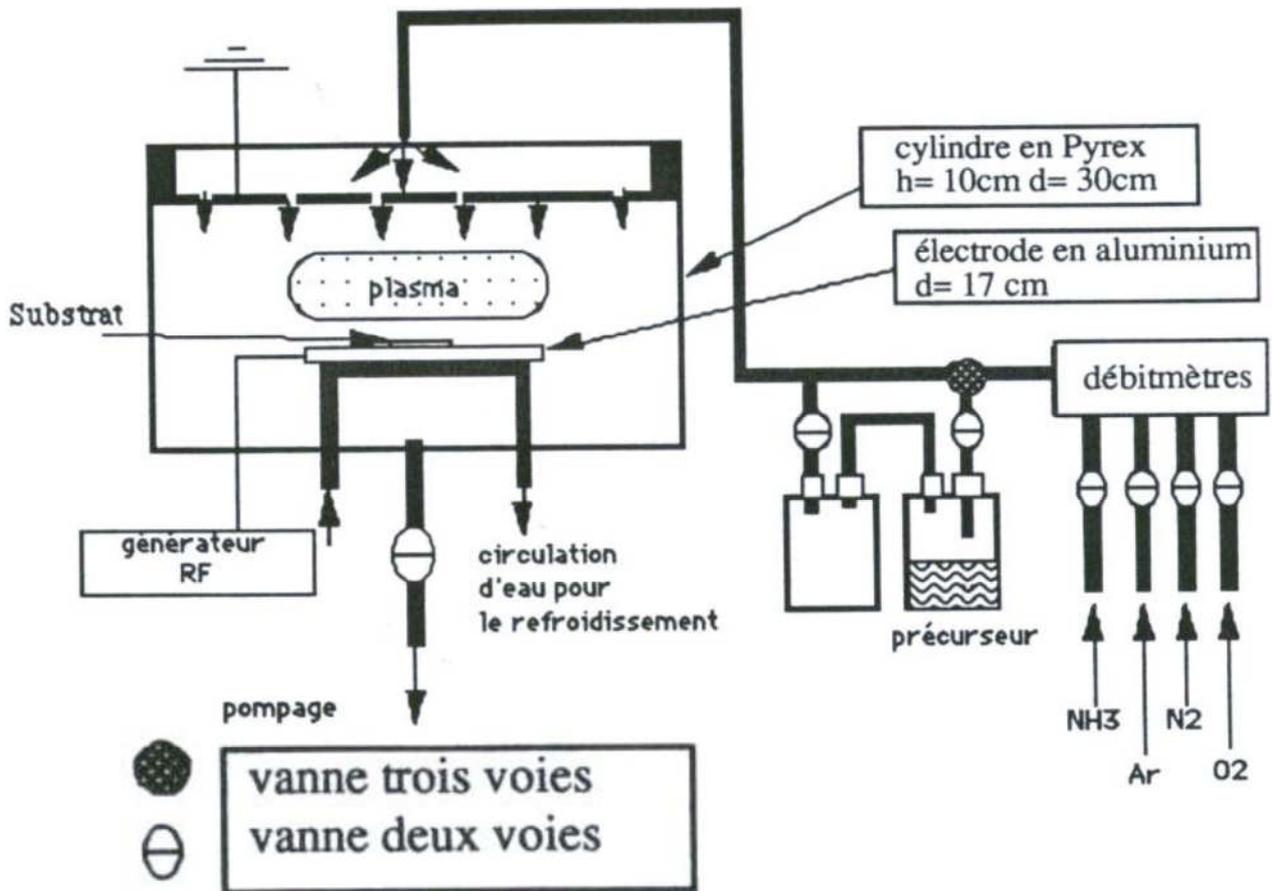


Figure 2.1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les traitements de surface par plasma RF.

Le réacteur employé est de type capacitif. Il est constitué d'un cylindre en pyrex de **10 cm** de hauteur et de **30 cm** de diamètre. Son volume est de **7L** environ. Les électrodes sont en aluminium; l'anode en forme d'arrosoir, est percée de trous permettant un écoulement homogène des gaz à l'entrée dans le réacteur. Elle est reliée à la masse. Son diamètre est de **30 cm**. La cathode, couplée au générateur RF, a un diamètre de **17 cm**. Les deux électrodes sont par ailleurs refroidies en permanence par une circulation d'eau qui permet de limiter leur température à **60°C** maximum.

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

II.1.2.1 – Système de pompage

Le groupe de pompage comprend une pompe primaire à palettes TRIVAC D 40 B (Leybold S.A) en série avec une pompe ROOTS RUVAC WA 251 (Leybold S.A).

La vitesse maximale de pompage est de 210 m³/h., le vide résiduel que l'on peut atteindre est de 10⁻³ Torr (10⁻³ mbar). L'ajustement de la pression à l'intérieur de l'enceinte est réalisé au moyen d'une vanne manuelle de laminage.

II.1.2.2 – Source d'excitation

Pour obtenir le plasma dans le réacteur, on utilise un générateur radio-fréquence (EIN Power, modèle HF 300) débitant une puissance variable entre 0 et 300 W. Un adaptateur d'impédance intercalé entre le réacteur et le générateur permet d'annuler la composante réfléchie de la puissance. Cet adaptateur (modèle SKT 42) est de type capacitif.

II.1.2.3 – Système de distribution des gaz

Ce système comprend trois lignes de gaz principales qui convergent toutes vers l'unique orifice d'entrée de réacteur et qui correspondent à trois fonctions différentes, à savoir:

- Une ligne de gaz à débit non contrôlé, alimentée en azote, servant à la remise à la pression atmosphérique.
- Une ligne de nettoyage à débit contrôlé (débitmètre à billes), alimentée en oxygène, servant au nettoyage du réacteur après chaque dépôt.
- Une ligne de gaz pour les dépôts ou les traitements de surface. Cette ligne, sur laquelle se trouve un mélangeur, regroupe en fait trois lignes de gaz équipées chacune d'un débitmètre massique et d'un potentiomètre de réglage. Le débitmètre associé étant étalonné pour un gaz spécifique, la lecture du débit sur le bâti, se fait alors immédiatement.

Pour les autres lignes, les débitmètres sont étalonnés avec l'azote. Il est donc nécessaire d'utiliser les courbes de calibrage fournies par le constructeur pour connaître le débit du gaz utilisé. Un facteur correctif est alors appliqué selon la nature du gaz.

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

L'entrée des gaz dans le réacteur se fait au travers de l'électrode supérieure qui est percée de trous, ce qui permet une bonne diffusion des gaz dans l'enceinte et une répartition homogène des espèces.

Les gaz utilisés sont des gaz de grande pureté :

- Oxygène, pureté >99.95%
- Argon, pureté >99.95%
- Ammoniac de qualité électronique, pureté > 99.995 %
- Azote, pureté > 99,95%

II.2. Méthode de caractérisation des surfaces

Dans le présent paragraphe, la méthode analytique de surface par la spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS) est brièvement décrite. Cette technique fournit des informations concernant les liaisons chimiques des éléments sur les premières monocouches d'une surface pleine [59].

II.2.1. Spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), appelée aussi ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), a été développée à partir des années soixante par le groupe de Seigbahn [60]. Elle constitue un groupe de techniques dans lesquelles les photoélectrons sont émis de la surface d'un échantillon sous bombardement par un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde appropriée. La méthode est basée sur la mesure de l'énergie de liaison des électrons émis par effet photoélectrique (Einstein 1905) suite au bombardement de la surface par des rayons X [(61-66)], puis, ils sont séparés sur la base de leur énergie cinétique, et détectés par un dispositif de photomultiplicateurs.

L'XPS est la technique d'analyse de surface dont le domaine d'application est le plus vaste et le plus complet. En sciences des surfaces, elle permet l'étude directe de la structure électronique, de la liaison chimique, de la cristallographie, des reconstructions et surstructures des surfaces monocristallines propres et chimisorbées. En sciences des matériaux, ses applications vont de la catalyse à la microélectronique, à l'adhésion, aux composites, à l'épitaxie et aux dépôts de films minces, à la modification et au traitement de surfaces, à la corrosion, à l'étude du vieillissement des polymères, à celle des biomatériaux et implants et de la biocompatibilité.

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

Dans l'industrie électronique, la technique est déjà utilisée en production et en ligne pour le contrôle de la qualité, la détection des contaminations superficielles, la vérification de l'épaisseur et de l'homogénéité des films, l'analyse de défauts et la résolution de problèmes de défaillances [63-68].

II.2.1.1 – Principe de la technique

Dans la spectroscopie de photoélectrons (XPS), nous sommes concernés par un cas spécial de photoémission, c'est à dire, l'éjection d'un électron de cœur par un photon de rayons X d'énergie ($h\nu$) (figure 2.2) qui se trouve dans un système sous ultravide (Ultra-High Vacuum : UHV). L'énergie des photoélectrons émis est alors analysée par un spectromètre d'électrons et les données sont présentées sous forme d'un graphe qu'on appelle : «graphe de l'intensité» [61;65;68-70].

L'énergie de liaison E_L de l'électron au noyau est définie comme la différence d'énergie entre l'état final $E_{F(N-1)}$ et l'état initial $E_{i(N)}$ [71] :

$$E_L = E_{F(N-1)} - E_{i(N)} \quad (1)$$

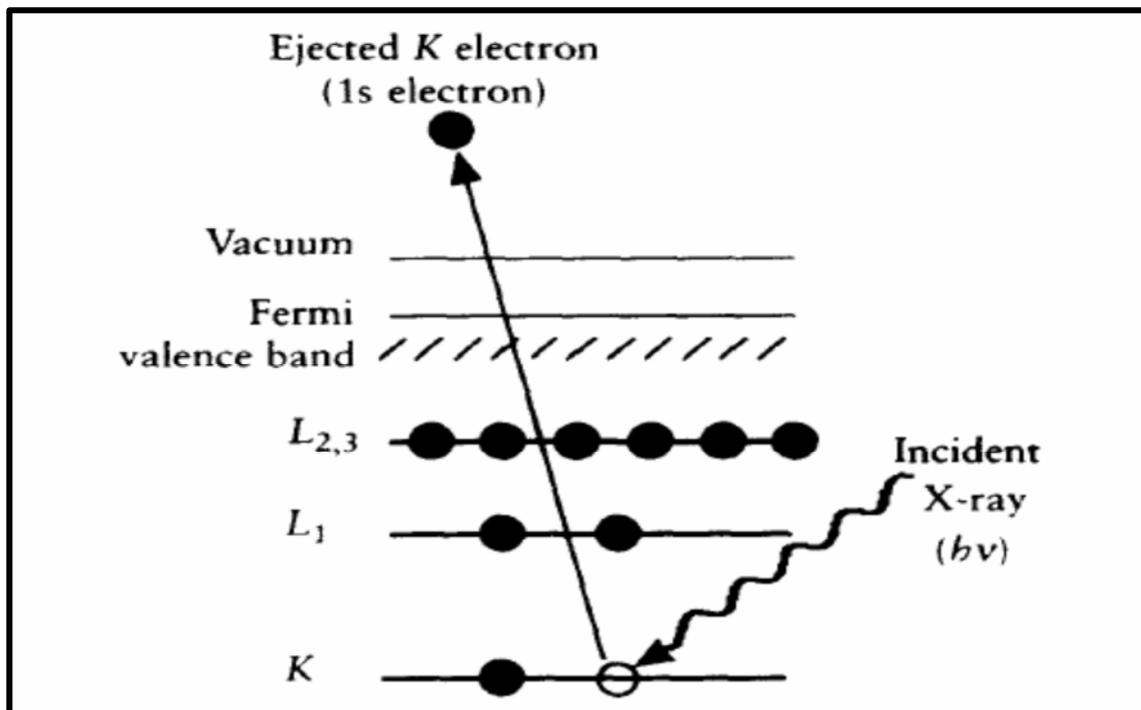


Figure 2.2 : Diagramme schématisé du processus de l'XPS, montrant la photoionisation d'un atome par l'éjection d'un électron 1s.

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

L'équation d'Einstein nous donne la relation entre l'énergie d'excitation $h\nu$, l'énergie cinétique E_C du photoélectron émis et l'énergie de liaison E_L :

$$E_L = h\nu - E_C - W \quad (2)$$

Où :

$h\nu$: l'énergie des photons X.

E_C : l'énergie cinétique.

W : le travail de sortie ou la fonction de travail du spectromètre.

L'énergie cinétique E_C de l'électron est une quantité expérimentale mesurée par le spectromètre, elle dépend de l'énergie des photons de rayons X utilisés et donc, elle ne constitue pas une propriété intrinsèque du matériau. L'énergie de liaison de l'électron E_L est le paramètre qui permet une identification spécifique de l'électron, en termes de son élément parent et de son niveau d'énergie atomique. Puisque chacune des trois quantités du côté droit de l'équation (2) est connue ou mesurable, il est facile alors de calculer l'énergie de liaison de l'électron [68].

II.2.1.2 – Instrumentation

La conception et la construction des spectromètres d'électrons est une opération très complexe et est habituellement laissée à une poignée de spécialistes, bien que beaucoup d'utilisateurs incorporent des modifications mineures pour satisfaire leurs propres exigences. Les divers modules nécessaires pour l'analyse par la spectroscopie d'électrons sont :

- Un spécimen,
- Une source de faisceau primaire (rayons X ou électrons),
- Un analyseur d'énergie d'électrons,
- Un système de détection.

A noter que ces modules sont contenus dans une chambre sous ultravide ; et représentent un système de données qui est devenu une partie intégrante du système de spectromètre [68].

Dans notre étude, le spectromètre utilisé (RIBER de type SIA 200 (figure 2.3) permet de mettre en oeuvre trois méthodes analytiques, à savoir: **PXPS**, **PAES** (Auger Electron Spectrometry) et **PISS** (Ion Scattering Spectrometry). Il comprend un appareillage de base, constitué d'une enceinte sous **UHV (10^{-9} à 10^{-10} Torr)**, d'un analyseur en énergie, cylindrique, de type **MAC 2** dont on peut choisir la résolution, mais qui travaille à résolution constante dans toute la gamme d'énergie cinétique balayée, d'un canon à ions (CI 50) et d'un canon à

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

électrons (CER 610), d'une source de rayons X non-monochromatique filtrée comportant une double anode (Al-Mg). La section du faisceau de rayons X, irradiant la surface des échantillons à analyser, est d'environ 1 cm².

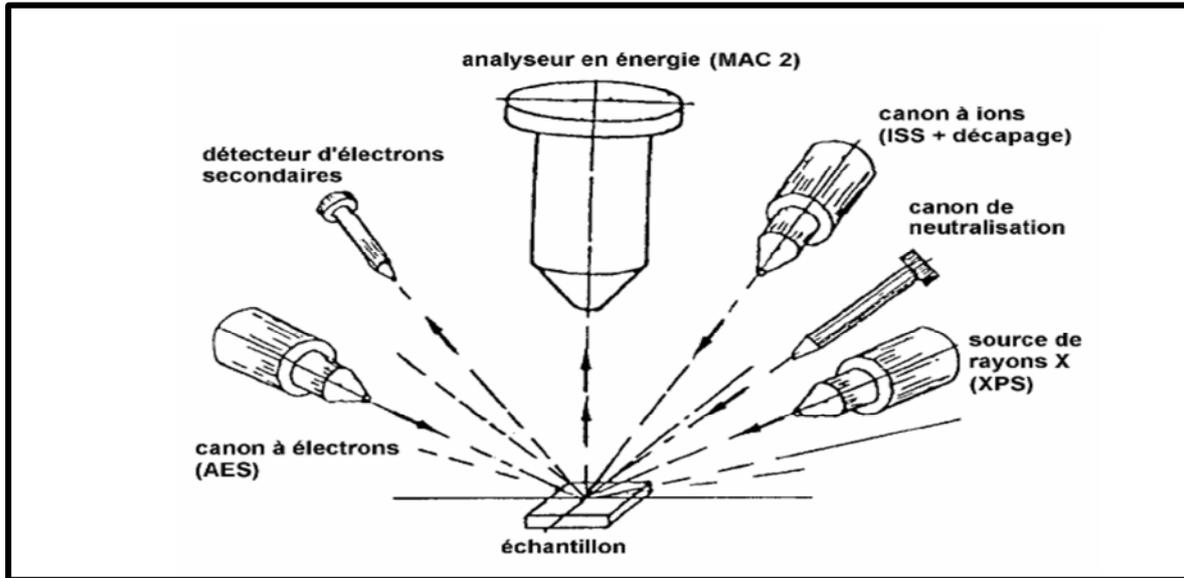


Figure 2.3 : Schéma du spectromètre RIBER montrant tous les composants nécessaires.

II.2.1.3 – la quantification dans l’XPS

L'intensité (I) d'une crête (pic) de photoélectrons d'un solide homogène est décrite sous une forme très simplifiée par la relation suivante:

$$I = J\rho\sigma K\lambda \quad (3)$$

Où :

J : le flux de photons,

ρ : la concentration des atomes ou d'ions dans le solide,

σ : la section transversale (efficace) pour la production de photoélectrons,

K : une constante qui couvre tous les facteurs instrumentaux,

λ : le libre parcours moyen de l'électron.

L'intensité visée sera habituellement prise comme la surface intégrée sous la crête suite à la soustraction d'un fond linéaire ou en forme de S. L'équation ci-dessus peut être employée pour la quantification directe (souvent appelée l'approche du premier principe) mais

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

habituellement des facteurs de sensibilité, qu'on peut déterminer expérimentalement, sont utilisés [68].

Donc, une analyse quantitative ne peut être réalisée correctement qu'en comparant, pour un élément donné, l'intensité mesurée sur l'échantillon à celle mesurée sur un étalon dans les mêmes conditions expérimentales et en utilisant la méthode des rapports pour minimiser l'erreur faite sur l'ensemble des paramètres cités précédemment et pour s'affranchir des constantes instrumentales. Néanmoins, il est possible de déterminer les pourcentages atomiques relatifs des éléments X_i de la surface d'un échantillon à partir des intensités relatives des pics XPS correspondantes. Pour cela, on considère alors que le volume analysé est une couche homogène constituée de différents éléments détectés.

Pour un élément X_i , on peut établir la relation suivante :

$$A_{xi} = T \cdot \sigma_{xi} \sqrt{E_{cxi}} \cdot N_{xi} \quad (4)$$

Où :

A_{xi} : est l'aire mesurée sous le pic de l'élément X_i après soustraction du fond spectral,

T : est le rendement de détection des photoélectrons émis détectés (transmission de l'analyseur),

σ_{xi} : est la section efficace d'absorption photoélectrique relative au niveau $C 1s$ pour la radiation incidente utilisée,

E_{cxi} : est l'énergie cinétique des photoélectrons émis de l'élément X_i

$\sqrt{E_{cxi}}$: est l'approximation du libre parcours moyen des photoélectrons,

N_{xi} : est le pourcentage de l'élément X_i

D'où :

$$N_{X_i} = \frac{A_{X_i}}{T \cdot \sigma_{X_i} \cdot \sqrt{E_{c_{X_i}}}}$$

Ce qui donne

$$\% \text{ relatif de l'élément } X_i = \frac{N_{X_i}}{\sum_i N_{X_i}} \quad (5)$$

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

La somme (Σ_i) porte sur tous les éléments (i) qui peuvent co-exister avec l'élément recherché (X_i) dans le volume analysé ($\sim 1\text{cm}^2$ x quelques nm). Le pourcentage obtenu est un pourcentage atomique.

Donc, l'**XPS** est une excellente méthode qui sert à déterminer la composition chimique relative d'une surface. Cette méthode permet de pénétrer la surface de l'échantillon à une profondeur de 5 nm environ. Elle donne les énergies de liaison des atomes présents sur la surface, donnant ainsi une signature spécifique de l'espèce atomique présente. Elle est assez sensible pour produire des signaux qui fournissent une image quantitative et qualitative de la composition extérieure de la surface sur un grand nombre d'éléments. Les techniques d'analyse par ordinateur convertissent ces signaux en pourcentages atomiques.

II.3. Adhésion – Adhérence

L'adhésion est un phénomène par lequel deux matériaux forment une région de contact qui peut soutenir ou transmettre l'effort. Il y a une variété de mécanismes ou de facteurs qui contribuent à l'adhésion entre deux matériaux. Ceux-ci incluent les forces interfaciales de Van der Waals qui mènent à l'adsorption, l'interdiffusion des molécules à travers l'interface, l'enclenchement mécanique et les interactions électrostatiques, ainsi de suite [72].

Afin d'éviter les confusions qui existent entre les termes d'adhésion et d'adhérence il est utile de donner les définitions suivantes :

- L'**adhésion** est l'ensemble des forces électrostatiques mises en jeu à l'interface d'un assemblage de matériaux. Le niveau d'analyse est microscopique. On note aussi que, l'**ASTM** (American Society of Testing and Materials) définit l'adhésion comme « condition dont laquelle deux surfaces sont liées soit par des forces de valence, soit par ancrage mécanique soit par tous les deux » [73],
- L'**adhérence** est une mesure des forces nécessaires à la décohésion d'un assemblage.

C'est une vision à l'échelle macroscopique. Le travail d'adhérence reflète donc, outre le travail d'adhésion, les différentes pertes, principalement sous forme de déformation, des matériaux [10].

Dans le cas de la métallisation des polymères par une couche métallique (l'argent dans la présente étude), plusieurs tests peuvent être effectués pour s'assurer de l'adhérence de la couche métallique à la surface du polymère et donner le nouveau système "polymère-métal". Néanmoins, avant d'évoquer l'opération du test qui nous permettra d'évaluer l'adhérence, il

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

est préférable d'essayer d'éclaircir quelques mécanismes de la métallisation des polymères, d'après ce qui a été cité dans la référence de Faupel et coll. [74].

II.3.1. Mécanismes de la métallisation

Les mécanismes de formation d'une interface "métal-polymère" dépendent des procédés de métallisation. Ils découlent généralement d'une compétition entre plusieurs possibilités de comportement de l'atome du métal à déposer vis-à-vis de la surface (figure 2.4).

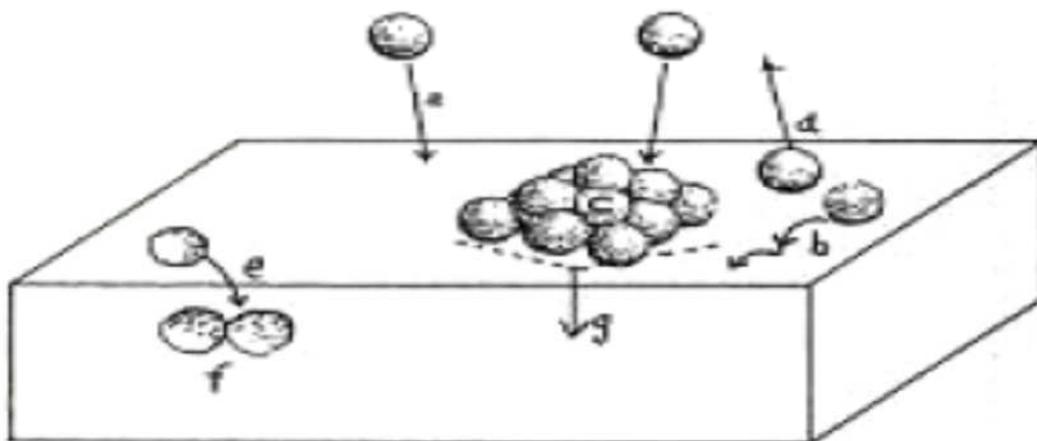


Figure 2.4 : Processus en compétition lors de la métallisation d'un substrat polymère.

La formation de l'interface peut s'effectuer en trois étapes: adsorption (figure 2.4 a), nucléation et croissance (figure 2.4 b et c) et diffusion (figure 2.4 e et f) [74].

➤ Nucléation et croissance de la couche métallique

Plusieurs processus sont en compétition, en l'occurrence : déplacement aléatoire du métal sur la surface du polymère (b), diffusion dans le polymère (e), formation d'agrégats à la surface (c) ou dans le polymère (f), réémission dans le vide (d). La nucléation correspond à un ancrage d'atomes métalliques à la surface du polymère, soit par liaisons chimiques, soit par adsorption. Elle intervient soit de façon aléatoire soit sur des sites privilégiés (interactions chimiques, ancrage mécanique). Les critères de sélection des processus de nucléation et de croissance sont à la fois les paramètres des procédés (température, vitesse des atomes métalliques, ionisation...) et les caractéristiques des matériaux (réactivité de la surface du polymère, énergie de surface...).

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

➤ Diffusion

La diffusion du métal dans une surface de polymère est limitée quand des interactions entre le métal et le polymère existent. L'étude menée par Petit-Boileau [10] montre qu'après comparaison entre les comportements du cuivre et de l'aluminium vis-à-vis du PET (polyéthylène téréphtalate) semi cristallin, on constate, par microscope électronique à balayage (SEM) de l'interface "métal-polymère", que le cuivre se diffuse largement sous la surface et y forme des amas (figure 2.5. (c)). L'aluminium au contraire, reste en surface et il en résulte une interface nette (figure 2.5 (a)). Pour un couple "polymère-métal" donné, la structure du polymère est un paramètre important comme l'est également la méthode de métallisation. Dans le cas de l'interface "Al-PET", plus la cristallinité du polymère est grande, plus la diffusion de l'aluminium est faible et vice versa (figure 2.5 (a) et (b)). Comme dans le cas **Cu-PET**, des précipités d'aluminium peuvent se former sous la surface d'un PET de faible taux de cristallinité montrant une grande diffusion [10].

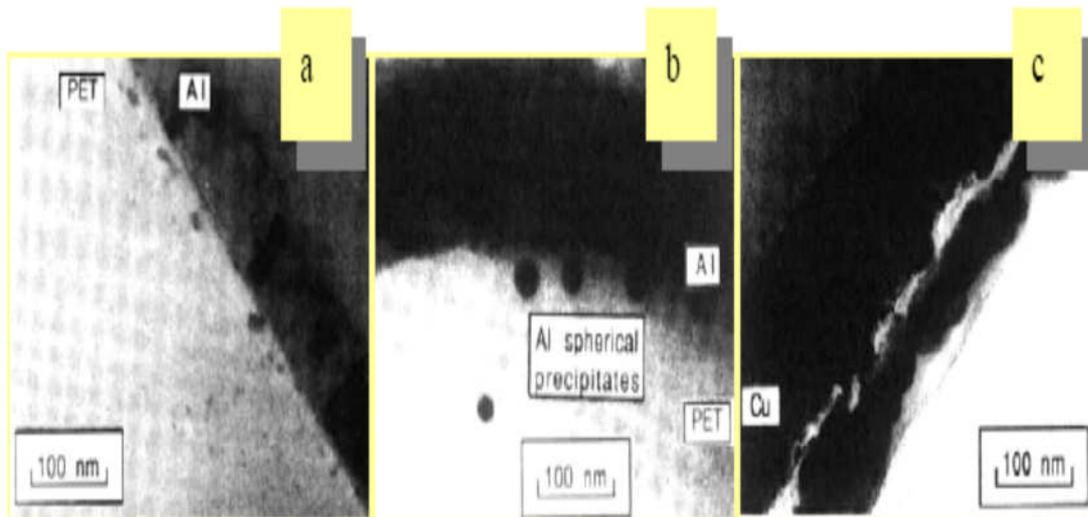


Figure 2.5 : Morphologie de l'interface Al – PET dont le taux de cristallinité est élevé (a) ou faible (b) et de l'interface **Cu-PET** à taux élevé de cristallinité (c). (*Micrographes SEM*)

II.3.2. Types de tests

Les tests d'adhérence peuvent être classés en deux catégories : qualitatifs et quantitatifs. Ils varient du simple test de scotch – utilisé dans notre étude – aux tests compliqués qui exigent des spécimens usinés par précision et un service de test très cher [08;73;75]. Le test de fragmentation mis au point par Goepfert [08] est un travail de recherche qui reflète clairement, la complexité et le coût de ce service.

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

II.3.3. Test au Scotch®

Ce test consiste à effectuer un quadrillage régulier du revêtement métallique à l'aide d'une lame de rasoir et à appliquer à la surface du système «revêtement / substrat» à tester, un ruban de Scotch® (Scotch® Masking tape de 3M : 250-3710) mis au point pour cet essai. Ce quadrillage, qui découpe des carrés de 1 mm de côté, concerne toute l'épaisseur du revêtement. Le ruban de Scotch® est alors décollé en effectuant une traction manuelle sur l'amorce dans une direction à 180° par rapport à la surface de l'échantillon. L'appréciation des performances d'adhérence est basée sur une observation visuelle et sur le décompte du pourcentage de carrés, de film mince, arrachés par le Scotch®. La classification de l'adhérence, normalisée en six catégories, est donnée par le tableau 2.1.

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES SURFACES ET DE LEURS CARACTERISATION

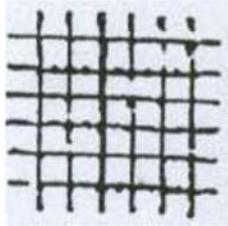
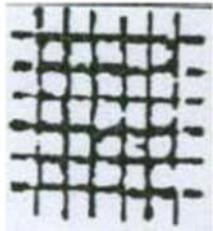
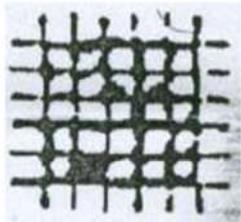
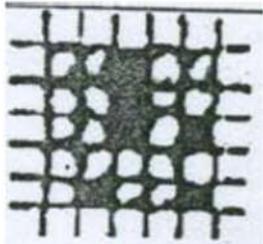
Classification	Description	Surface de la partie quadrillée pour laquelle un écaillage s'est produit (exemple pour six incisions parallèles)
0	Les bords des incisions sont parfaitement lisses : aucun des carrés du quadrillage ne s'est détaché.	-
1	Détachements de petites écailles du revêtement aux intersections des incisions, qui affecte 5% de la partie quadrillée.	
2	Le revêtement s'est détaché le long des bords et/ou aux intersections des incisions. Ce détachement affecte nettement plus de 5% jusqu'à environ 15% de la partie quadrillée.	
3	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en larges bandes et/ou s'est détaché en partie ou en totalité en divers endroits des quadrillages. Une surface quadrillée représente nettement plus de 15% et jusqu'à environ 35% est affectée.	
4	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en larges bandes et/ou quelques carrés se sont détachés en partie ou en totalité. Une surface représentant nettement plus de 35% et jusqu'à environ 65% est affectée.	
5	Tous les degrés d'écaillages qui ne peuvent pas être classés selon la classification 4.	

Tableau 2.1 : Classification normalisée, par ruban adhésif, de l'adhérence du dépôt.

CHAPITRE III
EXPERIMENTATION ET
RESULTATS

Introduction

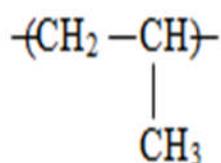
On rappelle que les principales étapes pour initier la réaction de métallisation portent sur :

(i) la préparation de la surface, (ii) sa sensibilisation et (iii) son activation ; avant le dépôt métallique proprement dit à l'aide d'un bain adéquat.

Dans ce contexte, on s'est intéressé, au greffage par voie plasma de fonctions réactives (fonctions oxygénées ou azotées) sur lesquelles sont adsorbées (en fait chimisorbées), dans un premier cas, des espèces palladiées (immersion de la pièce traitée dans une solution acide de chlorure de palladium PdCl_2) [76-79].

La préparation de la surface consiste en sa fonctionnalisation qui se fait, dans ce travail, essentiellement, par un traitement physique qui est un plasma froid hors équilibre thermodynamique, et qui sert à remplacer le traitement chimique (sulfochromique). La température globale du plasma reste proche de la température ambiante et le milieu compte de nombreuses espèces (électrons, radicaux, ions, molécules excitées, rayonnement UV, etc.).

Dans le cas des polymères, les espèces actives vont attaquer la surface pendant que le rayonnement UV va attaquer les liaisons de type C-C ou C-H [80]. Les substrats faisant l'objet de la présente étude sont des substrats du polypropylène qui ne présente aucune fonction oxygénée ou azotée :



Polypropylène (formule semi-développée du radical monomère)

Ces substrats sont élaborés par Goodfellow (Cambridge, UK)

III.1. Méthodes expérimentales

Préalablement au traitement de surface, les substrats sont nettoyés dans un bain d'éthanol sous ultra-sons. Ils sont ensuite séchés sous courant d'azote sec.

Les traitements plasma sont effectués au sein le réacteur plasma Radio Fréquence opérant à 13,56 MHz en mode capacitif (réacteur RIE 80 Plasma Technology, UK).

Les échantillons soumis à la décharge électrique sont placés sur l'électrode reliée au générateur RF. Les conditions expérimentales sélectionnées sont les suivantes : pression de travail : 100 mTorr ; débit du gaz réactif : 100 sccm ; densité de puissance délivrée par le générateur : 0,5 W.cm⁻².

L'«activation» des surfaces avant métallisation est conduite dans deux milieux réactionnels gazeux différents (**O₂** et **NH₃**). Dans le premier cas, les substrats PP traités plasma sous atmosphère **O₂** sont successivement soumis : à une immersion pendant 2 min dans une solution contenant 0,1 g.L⁻¹ de chlorure d'étain (**SnCl₂**) et 0,1.mL.L⁻¹ d'acide (**HCl**) concentré (étape de sensibilisation), à un rinçage dans l'eau distillée pendant 1 min, à une immersion pendant 2 min dans une solution contenant 0,1 g.L⁻¹ de chlorure de palladium (**PdCl₂**) et 3,5.mL.L⁻¹ d'**HCl** concentré (étape d'activation proprement dite), et enfin à un nouveau rinçage dans l'eau distillée (Figure 3.1, voie a).

Dans le second cas, les substrats traités plasma sous atmosphère **NH₃** sont uniquement soumis à une immersion pendant deux minutes dans une solution contenant 0,1 g.L⁻¹ de **PdCl₂** et 3,5. mL.L⁻¹ d'**HCl** concentré et à un rinçage dans l'eau distillée (étape directe d'«activation») (Figure 3.1, voie b). Les échantillons PP ainsi «activés» ont été métallisés dans des solutions soigneusement élaborées dans le laboratoire [81].

La métallisation à l'Ag est réalisée à température ambiante et à **pH** 10 dans un bain au formaldéhyde (formaldéhyde (**HCHO**): 0,02 M.L⁻¹, **NH₃**: 1M.L⁻¹ et nitrate d'argent **AgNO₃** : 20 g.L⁻¹). Le formaldéhyde présent dans le bain de métallisation est requis pour réduire les **Ag(+)** à l'état **Ag(0)**.

La caractérisation des substrats traités est réalisée par spectroscopie photoélectronique (XPS) en utilisant l'instrument Riber SIA 200 équipé d'une source de rayons X (Al K_α) non monochromatisée. Les analyses sont effectuées sous l'ultravide (10⁻⁷ à 10⁻⁸ Torr) à un angle de 65° par rapport à la surface des échantillons. L'analyse XPS permet d'identifier la

composition chimique de l'extrême surface analysée (quelques nm), mais aussi leur degré (ou état) d'oxydation et leur environnement chimique.

Les spectres sont référenciés par rapport au signal C 1s à 285 eV (énergie de liaison caractéristique des liaisons C-C et C-H). Les concentrations atomiques relatives des éléments détectés sont déterminées à partir des aires sous les pics XPS. Pour évaluer les déplacements chimiques sous les pics, on compare les valeurs trouvées à celles identifiées dans des tables fournies par le constructeur. L'adhésion des films métalliques à leurs substrats est étudiée à l'aide d'un test de pelage au Scotch[®] (Norme ASTM D3359-97).

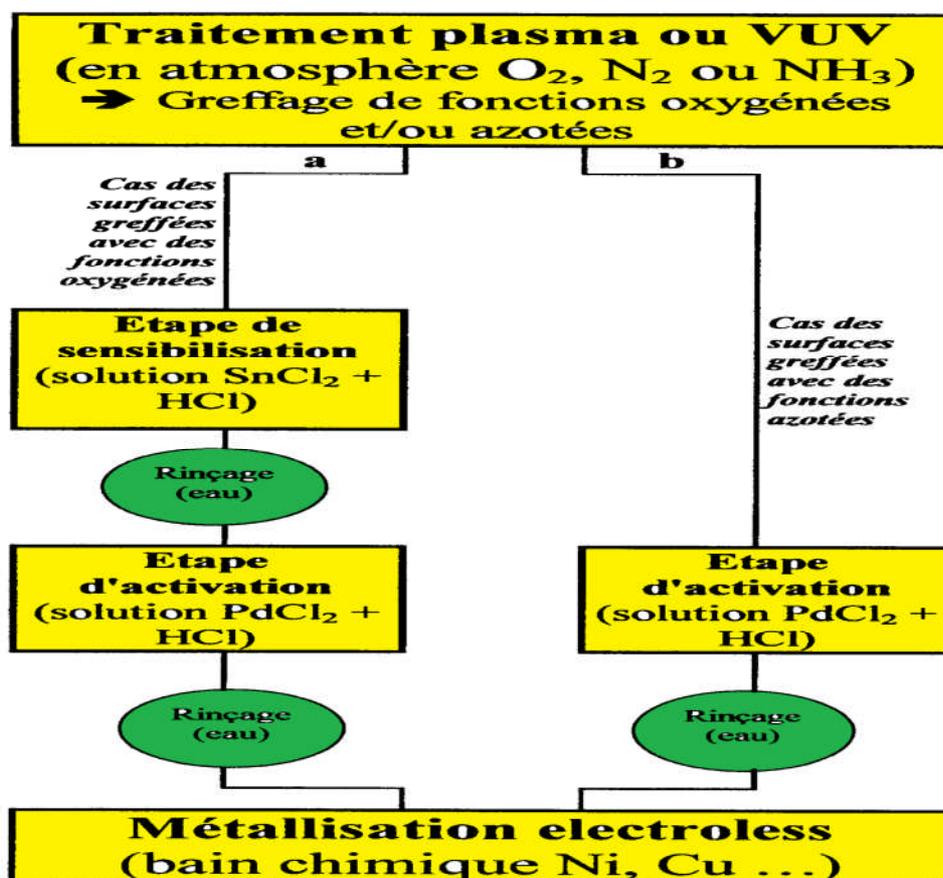


Figure 3.1: Représentation schématique des procédés de métallisation « electroless » utilisant un prétraitement physique (plasma, laser) en phase gazeuse des surfaces et des étapes de sensibilisation / activation (procédés à « deux étapes » / voie de gauche) et d'activation directe (voie de droite) conduisant à l'adsorption du catalyseur.

Notons que le procédé classique qui a été développé pour les dépôts du nickel et du cuivre (Figure 3.2) a été adapté au cas de l'argent. Ce procédé est le suivant : les échantillons sont nettoyés à l'éthanol, puis traités par immersion dans une solution sulfochromique ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) à chaud (dans un bain à 80°C pendant quatre minutes) et rincés à l'eau distillée.

La sensibilisation de la surface via l'immersion de la pièce dans une solution acide (HCl) de SnCl_2 (immersion pendant 5 minutes à température ambiante dans une solution de 2 g.L^{-1} de SnCl_2) a suivi le traitement précédent. Après rinçage à l'eau distillée, la phase d'activation de la pièce sensibilisée a été effectuée directement avec $\text{Ag}(0)$ via son immersion dans une solution de nitrate d'argent (immersion pendant 4 minutes à température ambiante dans une solution de 2 g.L^{-1} d' AgNO_3) en raison du fort potentiel rédox de l'argent, la réaction rédox entre les espèces Ag^+ et Sn^{2+} (présents grâce à la sensibilisation) peut se faire directement et, par conséquent, l'étape d'activation par $\text{Pd}(0)$ n'est plus nécessaire. Ainsi, dans ce travail, l'activation avec le palladium métallique $\text{Pd}(0)$ ne se fait qu'à titre comparatif, car il est considéré comme étant le catalyseur universel [07; 76;82-84].

En effet, l'argent a un fort potentiel rédox ($E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = +0,80 \text{ V/ENH}$) [85] de sorte qu'il peut être facilement réduit. En effet, la différence entre les potentiels rédox est suffisamment grande ($E^\circ \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = +0,15 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = +0,80 \text{ V/ENH}$) pour que la réaction soit thermodynamiquement et cinétiquement possible.

Après rinçage à l'eau distillée, la phase finale de la métallisation proprement dite, de la pièce sensibilisée puis activée, a été effectuée par immersion dans le bain considéré (solution contenant le formaldéhyde comme réducteur et l'ammoniac (NH_3) comme complexant). Le complexant est toujours ajouté à la solution d' AgNO_3 , puis on y ajoute en dernier l'agent réducteur afin de retarder, au maximum, les effets d'instabilité du bain. Le rinçage à l'eau distillée vient clore ce processus de métallisation.

Ce travail consiste à analyser les possibilités alternatives au procédé « classique » de métallisation à l'argent décrit auparavant. Dans la figure 3.2, qui illustre les voies couramment utilisées (méthodes conventionnelles) conduisant à la métallisation électroless des matériaux polymères, on fait d'abord appel à un pré-conditionnement des surfaces (dégraissage solvant, 'décapage' alcalin, etc.) dont la nature dépend du matériau considéré. Ce procédé est suivi d'une opération dite de décapage chimique via l'utilisation de solutions très oxydantes (solutions sulfochromiques, solutions de permanganates de potassium, etc.). Le rôle de ces solutions est de réaliser une oxydation des surfaces, ce qui permet d'augmenter leur énergie superficielle, et donc leur mouillabilité, et de créer une microrugosité qui doit faciliter un encreage mécanique du métal déposé.

L'opération suivante consiste à effectuer une activation de la surface du matériau ainsi prétraitée de façon à la rendre catalytiquement active vis-à-vis de la réaction conduisant au dépôt métallique electroless proprement dit. Cette opération est réalisée selon deux procédés.

Comme indiqué précédemment, le procédé à deux étapes (Figure 3.2, voie a) inclut d'abord une phase de sensibilisation de la surface via l'immersion de la pièce dans une solution acide de chlorure d'étain SnCl_2 , puis une phase d'activation via l'immersion de la pièce sensibilisée dans une solution acide de PdCl_2 [76-79]. En revanche, le procédé dit à une étape (Figure 3.2, voie b) implique l'utilisation d'une solution colloïdale contenant à la fois SnCl_2 et PdCl_2 [07;6;82-84]. On admet généralement que les particules colloïdales formées sont constituées d'un cœur en alliage Sn/Pd enrobé d'un manteau en étain $\text{Sn}(2+)$ qui doit être en partie éliminé lors d'une opération dite d'accélération en milieu acide (solution HCl), préalablement à l'immersion de l'échantillon dans le bain de métallisation.

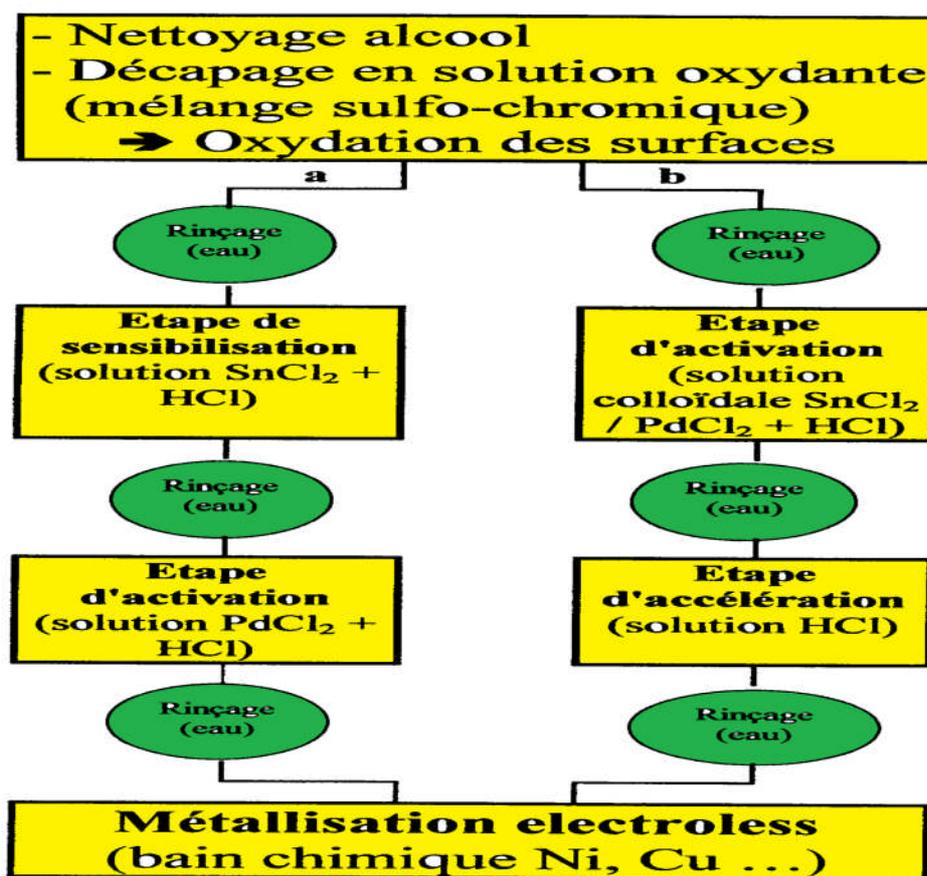


Figure 3.2 : Représentation schématique des procédés de métallisation « autocatalytiques » conventionnels utilisant le prétraitement chimique des surfaces et les étapes de sensibilisation/activation (procédé à « deux étapes »/voie a et procédé à « une étape »/voie b) conduisant à l'adsorption du catalyseur.

III.3. Traitements de surface alternatifs

Le traitement sulfochromique est remplacé par le traitement plasma pour les échantillons PP dans le réacteur plasma RF. Le plasma se crée entre deux électrodes, l'une inférieure (« la cathode ») et l'autre supérieure (« l'anode »). Les conditions opératoires sont : un débit de gaz de 50 ml/min sous une pression de 100 mTorr et à une puissance de 120 W pendant une minute de traitement. Les gaz injectés sont O_2 ou NH_3 selon la nature des fonctions (oxygénées ou azotées) que l'on veut majoritairement greffer. La durée de traitement choisie (une minute) nous assure de ne pas dégrader, outre la mesure, la surface par le plasma.

L'adhérence des films métalliques est testée de manière empirique. Lorsque le dépôt apparaît très facile à enlever par cette méthode, on considère qu'il est non-adhérent.

III.4. Résultats et discussion

La pertinence de chaque étape du procédé de métallisation electroless des échantillons PP par de l'argent est étudiée (annexe).

Des échantillons de PP ne présentant aucune fonction oxygénée ou azotée en surface ont été nettoyés et ont subi l'étape de sensibilisation ($SnCl_2$) avant d'être plongés dans un bain electroless à base d' $AgNO_3$ le plus commun possible [01]. L'agent réducteur (le formaldéhyde) est très efficace pour déposer l'argent. L'agent complexant des ions $Ag(+)$ est NH_3 [01]. L'absence des fonctions oxygénées en surface du PP rend donc impossible la fixation des ions stanneux Sn^{2+} et donc, à fortiori, la fixation de l'argent via sa réduction par les ions Sn^{2+} lors de la réaction rédox :



Cette constatation nous a conduit à un traitement plasma O_2 préalable pour greffer des fonctions oxygénées à la surface du PP en vue d'une métallisation classique à l'argent [86]. Pour greffer des fonctions azotées, il a été procédé à un traitement plasma NH_3 . On rappelle qu'une solution sulfochromique chaude (à 80°) a, aussi, été utilisée pour greffer des fonctions oxygénées.

III.4.1. Incorporation des fonctions oxygénées en surface

Les analyses XPS des échantillons ainsi traités montrent que la proportion d'oxygène (ou concentration atomique relative) est de 8 % après une immersion de 4 minutes dans la solution sulfochromique. Le pic du C1s ne présente pas d'épaule (Figure 3.3, graphique b), le traitement sulfochromique ne permet donc pas de greffer une fonction oxygénée en particulier. Le pic C1s est plus large, après ce traitement, que le pic C1s du PP de référence (Figure 3. 3, graphique a).

D'autre part, le traitement plasma O_2 permet aussi l'oxydation de la surface et un traitement plasma O_2 d'une minute fait monter la proportion en oxygène à 19 %. Le traitement plasma O_2 permet donc de greffer plus de fonctions oxygénées que le traitement sulfochromique et pour une durée de traitement d'une minute seulement. La nature des fonctions chimiques n'a donc pas été modifiée par rapport aux traitements précédents puisqu'on note l'absence d'épaule (Figure 3.3, graphique c).

Le plasma O_2 introduit donc aussi, de manière générale, une grande diversité de fonctions oxygénées, ce qui est révélé par la présence des pics plus larges, mais aucune fonction n'est plus importante que l'autre.

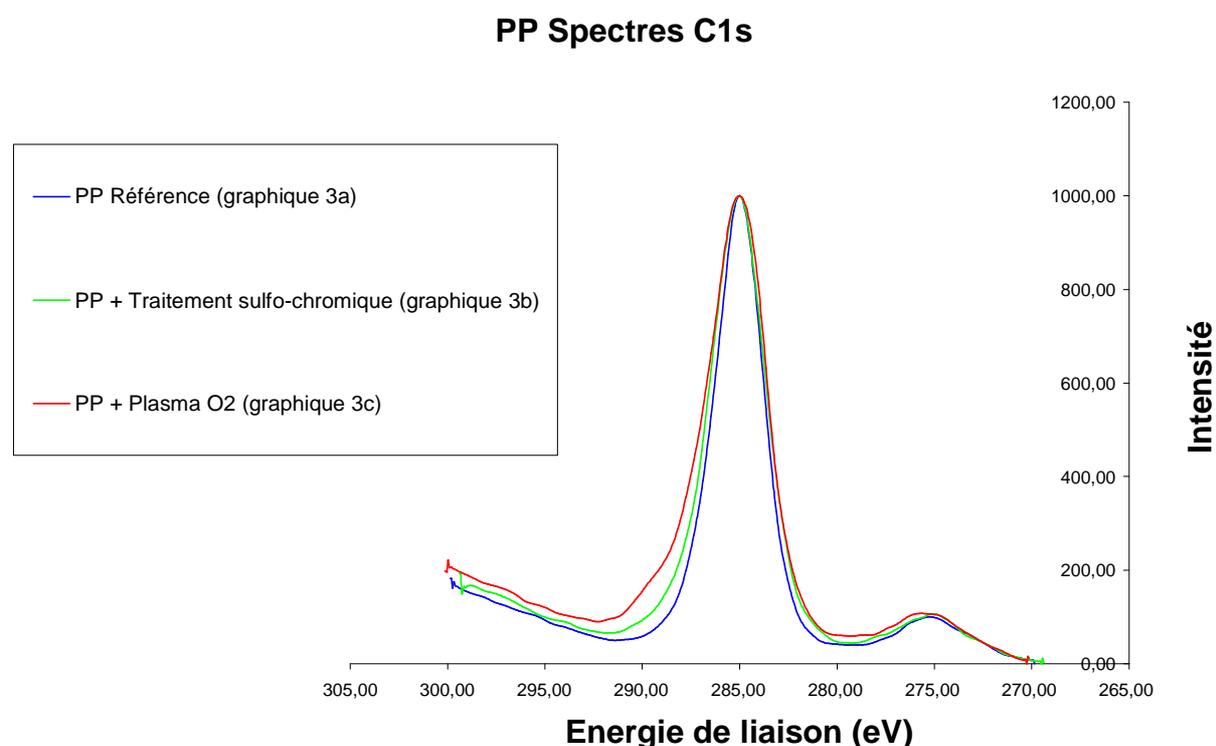
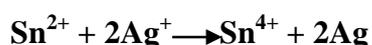


Figure 3.3: Spectres (XPS) du pic C 1s après différents traitements des échantillons PP.

III.4.2. Incorporations des fonctions azotées en surface

Le greffage de fonctions azotées par le plasma NH_3 est l'étape nécessaire pour une activation directe de la surface via le procédé alternatif [87]. Après analyse XPS, on remarque que le pourcentage d'azote est de 4,9 % pour le PP (on note aussi une incorporation d'oxygène de l'ordre de 13,4 %). On rappelle que le PP de référence ne contient ni d'azote ni oxygène. Cependant, après l'étape de sensibilisation (SnCl_2), on constate qu'on a des proportions en Sn^{2+} sensiblement équivalentes, à savoir les étapes: PP + traitement sulfochromique de 4 minutes + SnCl_2 (4,3 %) ; et puis PP + traitement plasma O_2 d'une minute + SnCl_2 (3,9 %), alors que la concentration en oxygène était différente. Les déplacements chimiques des pics $3d^{5/2}$ (correspondant à **Sn**) indiquent également l'incorporation de Sn^{2+} .

L'étape d'activation permet de rendre la surface catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction des ions métalliques. Après cette étape, la métallisation à l'argent s'effectue dans une solution d' AgNO_3 [01], et on peut vérifier par analyse XPS le pourcentage d'argent incorporé. Pour des échantillons de PP + traitement sulfochromique + SnCl_2 + AgNO_3 (activation), le pourcentage d'argent est de 2,8 %. Alors que pour des échantillons PP + traitement plasma O_2 + SnCl_2 + AgNO_3 (bain), ce pourcentage d'argent est de 4,7 %. On remarque que, globalement, plus la proportion en Sn^{2+} est importante, plus la proportion en argent catalytique est importante. La réaction rédox avec les ions Sn^{2+} a donc bien lieu. En effet, le déplacement chimique des pics correspondants à l'orbitale $3d^{5/2}$ (aux alentours de 368,2 eV) indique plutôt un degré d'oxydation $\text{Ag}(0)$, selon la réaction envisagée :



Comme la métallisation est effective, on considère avoir incorporé de l'argent catalytique pour la métallisation autocatalytique proprement dite à l'argent. Lors de l'activation au $\text{Pd}(0)$, les échantillons de PP + traitement plasma NH_3 + PdCl_2 , analysés par XPS, donnent les concentrations atomiques suivantes :

C (82 %), **O** (12,4 %), **N** (4,3 %) et **Pd** (1,3 %). Il s'agit de concentrations en Pd^{2+} suffisantes pour l'action catalytique du $\text{Pd}(0)$ [80]. Après réduction du $\text{Pd}(2+)$ en $\text{Pd}(0)$ (immersion dans une solution d'hypophosphite: H_2PO_2^-), on obtient les proportions suivantes : **C** (79,8 %), **O** (9,5 %), **N** (5,9 %), **Cl** (3,9 %) et **Pd** (1,5 %). La relative

augmentation en **Pd** par rapport aux résultats précédents est due à la reproductibilité des expériences qui n'est pas parfaite.

En examinant le déplacement chimique du pic correspondant au **Pd** sur les échantillons PP traités après immersion dans l'hypophosphite, on s'aperçoit que celui-ci correspond plus à un degré d'oxydation (II).

Les différentes étapes de la préparation des échantillons, avant la métallisation, ont montré des incidences sur l'aspect et l'adhérence des dépôts. Une couche brillante d'argent homogène a toujours été obtenue à partir des bains contenant du formaldéhyde.

En effet, le traitement plasma **O₂** (1 min) donne des dépôts brillants sur les deux faces mais qui adhèrent mal. La présence d'un dépôt sur la face non traitée (face en contact avec l'électrode) reste difficile à expliquer. Une analyse XPS de la face non traitée révèle, cependant, une proportion en oxygène de 13 % (contre 19 % pour la face traitée). Le traitement plasma **O₂** permet donc une fonctionnalisation partielle de la face dite « non traitée », ce qui explique la présence d'un dépôt d'argent.

Quand on utilise le mélange sulfochromique, on obtient des dépôts brillants qui adhèrent bien. Cette différence pourrait être due à un effet d'ancrage mécanique lié à la rugosité plus importante créée par le traitement sulfochromique [01], alors que le traitement plasma **O₂** greffe faiblement l'oxygène sur les échantillons PP.

Pour l'incorporation des fonctions azotées, Charbonnier et al. [27] ont montré qu'un plasma **NH₃** incorpore majoritairement des fonctions de type amine qui sont plus susceptibles de greffer le **Pd²⁺**. Effectivement, avec le formaldéhyde comme réducteur, des dépôts d'argent ont été obtenus sur la face traitée mais avec une faible adhérence. Ce problème d'adhérence peut provenir de la faible proportion en azote (4,3 %) greffé sur la surface des échantillons PP. En outre, on note la sélectivité du dépôt, c'est-à-dire que l'argent ne métallise que sur la face traitée.

Lors de la sensibilisation, le traitement de surface (sulfochromique ou plasma **O₂**) n'a pas d'influence notable sur le pourcentage de **Sn²⁺** greffé. Par conséquent, le problème des dépôts qui n'adhèrent pas n'est donc pas un problème d'adhésion chimique entre **O** et **Sn²⁺**.

En effet, le pourcentage de **Sn²⁺** greffé est quasiment le même pour les échantillons PP + traitement plasma **O₂** + **SnCl₂**, et pour les échantillons PP + traitement sulfochromique +

SnCl₂. La meilleure explication au fait que les dépôts adhèrent mieux avec les échantillons PP + traitement sulfochromique + **SnCl₂**, doit donc bien être trouvée du côté de l'ancrage mécanique obtenu qui est plus important suite au traitement par le mélange sulfochromique que suite au traitement par le plasma **O₂**.

Pour chercher l'effet de l'activation à l'**AgNO₃** (méthode classique à l'argent) sur la métallisation, un essai comparatif a été réalisé avec et sans l'activation. Puisque le formaldéhyde est à l'origine de dépôts de qualité identique avec un traitement de surface par plasma **O₂** ou par mélange sulfochromique, le traitement plasma **O₂** a été choisi car il est plus pratique d'utilisation. La procédure est la suivante : échantillons PP + traitement plasma **O₂** + **SnCl₂** + **AgNO₃** (activation) + bain de métallisation (**NH₃** : 1,3 M.L⁻¹; **AgNO₃**: 7,5g.L⁻¹). Aucune différence notable n'a été observée concernant la brillance des dépôts, leur homogénéité et leur adhérence.

D'autre part, les dépôts d'**Ag** réalisés sur les échantillons PP + traitement plasma **NH₃** + activation au **Pd(0)** + bain de formaldéhyde, ont mal adhérents. On rappelle que la quantité de **Pd²⁺** réduite en **Pd(0)** après traitement par l'hypophosphite semblait très faible sur les échantillons PP (pas d'épaulement à 334,7 eV pour le pic 3d^{5/2} du **Pd**). L'hypophosphite n'a donc pas assez réduit le **Pd²⁺** en **Pd(0)**. Par conséquent, la force du réducteur formaldéhyde permettrait de compenser cette réduction trop faible. Cette hypothèse, même si elle permet d'expliquer la présence, ou non, d'un dépôt, ne permet cependant pas d'expliquer les problèmes d'adhérence rencontrés après un traitement par plasma **NH₃**.

Concernant la composition du bain de métallisation, le formaldéhyde est connu pour être un réducteur fort [01]. En conséquence, dans la gamme de préparation du bain de métallisation, une concentration de 0,02 g.L⁻¹ donne un laps de temps suffisant (quelques minutes entre l'ajout final du formaldéhyde et la décomposition du bain). Le complexant utilisé avec le formaldéhyde étant le **NH₃**. A noter que lorsqu'on ajoute le complexant (**NH₃**) à la solution d'**AgNO₃**, il se forme un précipité marron qui disparaît quand la quantité de complexant ajoutée est en excès par rapport à l'**AgNO₃**. Ce précipité est supposé être de l'**Ag₂O**.

La réaction serait [01] :



Quel que soit le prétraitement de surface utilisé (aucun traitement, traitement plasma O_2 , traitement mélange sulfochromique), la métallisation des échantillons PP se déroule dans les mêmes conditions, c'est-à-dire que la composition du bain et le dépôt sont obtenus à température ambiante et dans un intervalle de temps identique (2 à 3 minutes). Il n'y a donc pas d'effet visible du prétraitement de surface sur la stabilité du bain.

Des échantillons PP ont été prétraités (aucun traitement, traitement plasma O_2 , traitement plasma NH_3), puis sensibilisés au SnCl_2 (sauf après traitement NH_3), puis activés à l' AgNO_3 (échantillons sans traitement et avec traitement plasma O_2) ou au Pd (échantillons avec traitement plasma NH_3) avant d'être plongés dans le bain de métallisation et comparés à des échantillons identiques n'ayant subi aucune activation.

Comme il a été souligné précédemment, l'étape d'activation à l' AgNO_3 n'est pas nécessaire pour métalliser la surface des échantillons après que celle-ci ait été sensibilisée à SnCl_2 . On peut supposer donc que l'étape d'activation se fait directement dans le bain de métallisation où les ions Sn^{2+} présents à la surface réagissent avec les ions Ag^+ du bain pour former une « couche » d' Ag catalytique. Peu d'argent en surface suffit à rendre la surface catalytique.

Dans tous les cas de figure, les bains se décomposent à température ambiante au bout de deux à trois minutes. Il été également observé que les pourcentages atomiques d' Ag ou de $\text{Pd}(0)$ greffés à la surface des échantillons pouvaient être différents d'un échantillon à l'autre suivant le traitement de surface envisagé.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le procédé electroless est un procédé de métallisation multi-étapes largement utilisé dans de nombreux secteurs industriels. On a pu voir, globalement, au cours du premier chapitre toute la complexité des procédés electroless utilisés pour métalliser les surfaces des substrats polymères. En outre, on a montré toute l'évolution et la simplification des procédés mis en œuvre ces dernières années par les laboratoires académiques et les centres de recherche industrielle. Par ailleurs, on a illustré les principales modifications apportées par différentes techniques de traitement de surface, et on a mis en évidence le développement de nouvelles approches de la métallisation electroless des surfaces polymères. Ces surfaces doivent subir un traitement approprié qui mène à l'amélioration de la qualité et de la tenue des interfaces "métal-polymère".

Les préparations de surface sont un sujet d'investigation très large pour lequel de nombreux travaux ont été menés, plus particulièrement en ce qui concerne l'utilisation des procédés plasma et irradiation VUV en vue de la préparation de surface de polymères avant la métallisation proprement dite. Le procédé proposé de traitement des surfaces de polymères (traitement physique en particulier) offre de nombreux avantages sur les plans économique et écologique. En effet, celui-ci permet de diminuer le nombre d'opérations avant la métallisation et évite l'utilisation de plusieurs solutions chimiques dangereuses et polluantes (solutions sulfo-chromiques, solutions acides de chlorure d'étain, solvants organiques ...) couramment employées dans les procédés conventionnels.

La présentation de l'appareil et la méthode de caractérisation utilisés au cours de ce travail est mentionnée dans le deuxième chapitre. Dans lequel on a aussi évoqué les différents moyens utilisés pour tester l'adhésion des systèmes "métal-polymère", en particulier le test de quadrillage au Scotch.

Le présent travail a traité de la métallisation autocatalytique argent (**Ag**) de substrats de polypropylène (PP). On a rappelé d'abord le principe des procédés conventionnels (opérant uniquement en phase liquide) de conditionnement des surfaces polymères qui conduisent à rendre ces dernières catalytiquement actives vis-à-vis de la réaction de métallisation proprement dite. Ensuite un procédé physique d'activation des surfaces a été décrit. Le procédé utilisé consiste à greffer par voie plasma sous atmosphère **O₂** ou **NH₃** des fonctions oxygénées ou azotées, respectivement, sur lesquelles sont chimisorbées des espèces catalytiques **Ag(+)** ou **Pd (2+)** via une immersion dans une solution de nitrate d'argent (**AgNO₃**) ou d'hypophosphite de sodium (**NaH₂PO₂**), respectivement.

CONCLUSION

Pour mieux cerner, globalement, les principaux points de la conclusion, on devrait attirer l'attention que les résultats qui découlent de ce travail :

-révèlent que la métallisation autocatalytique à l'argent du polymère polypropylène (PP) est possible, essentiellement, après un traitement plasma approprié, malgré les difficultés spécifiques à ce métal.

- montrent l'intérêt des traitements plasma pour greffer des fonctions spécifiques (oxygénées ou azotées dans notre cas) à la surface du PP.

- permettent de constater, globalement, que le traitement de surface du PP, par voie plasma, a permis d'obtenir des dépôts métalliques d'Ag dont l'aspect et l'adhérence sont satisfaisants.

- expliquent, dans une grande majorité, les phénomènes observés, notamment grâce à l'XPS.

- révèlent que les traitements plasma O₂ permettent de greffer plus d'oxygène que le traitement sulfochromique, sans modifier les fonctions chimiques ainsi greffées. En outre, le traitement plasma est plus pratique du point de vue utilisation.

- soulignent que le pourcentage d'argent déposé sur les échantillons PP est plus important après un traitement plasma O₂ qu'après un traitement sulfochromique. En outre, l'adhérence des dépôts d'argent est meilleure pour les échantillons PP activés à l'Ag(0) que pour ceux activés à Pd(0).

- mettent en évidence que les traitements des échantillons par plasma O₂ conduisent à des dépôts d'Ag brillants, homogènes et assez bien adhérents.

- confirment, sur les échantillons PP, le rôle catalyseur de l'argent vis-à-vis de la métallisation de la surface des polymères par ce même métal. En conséquence, et outre se passer lors de l'activation, du catalyseur Pd(0), on peut aussi se passer de l'étape d'activation à l'AgNO₃, puisque l'AgNO₃ est un composant du bain de métallisation et que l'Ag(+) est lui-même un catalyseur.

- réduisent le nombre d'étapes de préparation de la surface des échantillons avant l'étape finale qui porte sur la métallisation proprement dite.

- renforcent l'idée sur l'intérêt écologique et économique des procédés plasma (procédés physiques) de traitement de surface lors de la métallisation autocatalytique des polymères, en évitant l'emploi d'un certain nombre de bains chimiques polluants et dangereux (solutions sulfochromiques, solutions contenant des sels d'étain, etc.).

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [01] G.O.Mallory and J.B.Hajdu (Eds), 'Electroless Plating : Fundamentals and Applications', American Electroplaters and Surface Finishers, Orlando (FL), 1990.
- [02] J.J.Kuzmik, in 'Electroless Plating : Fundamentals and Applications', (G.O.Mallory and J. B. Hajdu, Eds), American Electroplaters and Surface Finishers, Orlando (FL), pp. 377-399, 1990
- [03] F.E.Stone, in 'Electroless Plating : Fundamentals and Applications', (G.O.Mallory and J.B.Hajdu, Eds), American Electroplaters and Surface Finishers, Orlando (FL), pp. 331-375, 1990.
- [04] Y. Shacham-Diamand, V.Dubin, M. Angual, Thin Solid Films, no. 262, pp.93-103, 1995.
- [05] M.Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert, D. Léonard, M. Bouadi, ' Surf. Coat. Technol, no. 200, pp. 5478-5486, 2006.
- [06] M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert, D. Léonard, F. Bessueille, M. Bouadi, 'Thin Solid Films', no. 575, pp.1623-1633, 2006.
- [07] R. Sard, J. Electrochem. Soc., no. 117, pp.864-870, 1970.
- [08] Y. Goepfert. (Ingénieur ENSEEG (INPG)) Thèse N° d'ordre : 223/2004 année 2004, pour l'obtention de diplôme de doctorat. Sujet : « Métallisation electroless de matériaux polymères: fonctionnalisation et activation des surfaces. Caractérisation spectrométrique et mécanique » Directeurs de thèse : M. Charbonnier et M. Romand. Université Claude Bernard – Lyon 1, France.
- [09] Y. Badé; "Cuivrage", Ingénieur Electrochimiste du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM). Techniques de l'Ingénieur. M 1 605-2.
- [10] S. Petit-Boileau, Pour obtenir le grade de Docteur de l'université Paris 6. Sujet : «Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre ». Spécialité : Génie des Procédés et Hautes Technologies. Thèse soutenue le jeudi 22 mai 2003.
- [11] O. Holder, Thèse N° d'ordre : 02 INSAL 0023 Année 2002 pour obtenir le grade de docteur. Sujet: Nano-Structural and Physico-Chemical Analysis of Pd-Sn Colloidal Solution Applied to the Metallization on Polymers. Présentée devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- [12] G. Orgill, "surface treatment. Hard case".IEE: Manufacturing Engineer, October 1996.
- [13] A. Wurtz, C. R. Acad. Sci. 18 (1844) 702.
- [14] A. Roux, Société Aluminium Français, US Pat. 120 7218 (5.12.1916).

- [15] A. Brenner, Riddell G.E., J. Res. Nat. Bur. Std.; Ibid., 39, 385 (1947).
- [16] H. Kind, Geissler M., Schmid H., Michel B., Kern K. and Delamarche E.; “Patterned Electroless Deposition of Copper by Microcontact Printing Palladium (II) Complexes on Titanium-Covered Surfaces”; Langmuir The ACS Journal of Surfaces and Colloids August 8, 2000, Volume 16, Number 16.
- [17] R.C. Alkire and D.M. Kolb, “Advances in Electrochemical Science and Engineering”, Volume 7. “Fundamental and Practical Aspects of the Electroless Deposition Reaction” pages 225. © 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [18] Integrated Pollution Prevention and Control Draft. Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics Draft. April 2004; Chapter 2, page 54. EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE-GENERAL JRC JOINT RESEARCH CENTRE Institute for Prospective Technological Studies Technologies for Sustainable Development European IPPC Bureau. Internet: <http://eippcb.jrc.es>; [Email: eippcb@jrc.es](mailto:eippcb@jrc.es)
- [19] M. Romand, M. Charbonnier and Y. Goepfert, Adhes. Interface 4 (2003) 10.
- [20] M. Schwartz; Encyclopedia of Parts and Finishes• Second Edition; © 2002 by CRC Press LLC, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C
- [21] G.O. Mallory, Hajdu J.B., “Electroless Plating: Fundamentals And Applications“ Chapter 1: The Fundamental Aspects Of Electroless Nickel Plating. Pages 3.Sponsored and published by A.E.S.F (American Electroplaters and Surface Finishers Society). © 1990 William Andrew Publishing.
- [22] Li-Qun Wu, Nanping Xu and Jun Shi; “Preparation of a Palladium Composite Membrane by an Improved Electroless Plating Technique”. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 342-348.
- [23] M. Charbonnier, M. Romand, H. Esrom and R. Seeböck; “Functionalization of polymer surfaces using excimer VUV systems and silent discharges”. Application to electroless metallization”J. Adhesion, 2001; Vol. 75, pp 381-404 © 2001 OPA (Overseas Publishers Association) N.V.
- [24] M. Romand, M. Charbonnier and Y. Goepfert; “Plasma and VUV pretreatments of polymer surfaces for adhesion enhancement of electrolessly deposited Ni or Cu films”. Metallization of Polymers 2. Edited by Edward Sacher, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2002.
- [25] H.J. Mathieu, E. Bergmann, R.Gras; Traité des Matériaux 4: « Analyse et Technologie des surfaces ».Chapitre16: Revêtement à partir d’une phase ionique. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 2003 – ISBN : 2-88074-454-7.

- [26] R. Jagannathan, M. Krishnan; "Electroless plating of copper at a low level of PH". IBM J. Res. Develop., Vol. 37 No. 2 March 1993.
- [27] M. Charbonnier, Y. Goepfert., Romand, in: K.L. Mittal, Ed. Polyimides and Other High Temperature Polymers, Vol 2, VSP, Utrecht, The Netherlands, 2003, pp 289-314.
- [28] J.W. Dini Electrodeposition : "The Materials Science of Coatings and Substrates". Chapter 7: "Additives" Page 195. © 1993; William Andrew Publishing.
- [29] G.O. Mallory, Hajdu J.B Plating: Fundamentals And Applications". Chapter 12: "Fundamental Aspects of Electroless Copper Plating". Pages 291. Sponsored and published by A.E.S.F (American Electroplaters and Surface Finishers Society). © 1990 William Andrew Publishing.
- [30] G. Gaudiello and G.L. Ballard; IBM J. Res. Develop. Vol. 37 No. 2 March 1993 "Mechanistic insights into metal-mediated electroless copper plating employing hypophosphite as a reducing agent".
- [31] P. Jesso et S. Alpèrine, « Techniques de l'Ingénieur, Dépôts Chimiques Autocatalytiques de Nickel Pur ». M1566-2.
- [32] C.C. Wan Proc. Natl. Sci. Counc. ROC (A) Vol. 23, No. 3, 1999. pp. 365-368: "A Review of the Technology Development of Direct Metallization".
- [33] M. Charbonnier, M. Romand, M. Alami and D. Tran minh; "Surface modification of poly (tetrafluoroethylene) in RF glow-discharge (H₂, He, Ar, O₂, NH₃) plasmas. XPS characterization". Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Vol. 2, pp 3-7 Ed. K.L. MITTAL © VSP 2000.
- [34] M. Charbonnier, M. Romand, E. Harry and M. Alami; "Surface plasma functionalization of polycarbonate: Application to electroless nickel and copper plating" Volume 31, Number 1, January 2001, pp 57-63(7) Publisher: Kluwer Academic Publishers.
- [35] H. Esrom, R. Seeböck, M Charbonnier, M. Romand; "Surface activation of polyimide with dielectric barrier discharge for electroless metal deposition". Volume 125, Number 1, March 2000, pp. 19-24(6) Publisher: Elsevier Science.
- [36] J. Machet, Professeur à l'Université de Limoges ; Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques M 1 663 -12 ; « Dépôts ioniques ». . "Electroless
- [37] F. Pearlstein, Met. Finish. **53** (1958) 59.
- [38] G.O. Mallory, J.B. Hajdu, "Electroless Plating: Fundamentals and Applications", Chapter 14: "Plating on plastic". Pages 387. Sponsored and published by A.E.S.F (American Electroplaters and Surface Finishers Society). © 1990 William Andrew Publishing.

[39] D. A. Radovsky and B. J. Ronkese (1963) Method of electroplating on a dielectric base. U.S. Patent 3, 099,608. (113).

[40] C.R. Shipley (1961) Method of electroless deposition on a substrate and catalyst solution therefore. U.S. Patent 3, 011,920.

[41] G.O. Mallory, J.B. Hajdu, "Electroless Plating: Fundamentals And Applications" Chapter 13: Electroless Copper In Printed Wiring Board Fabrication. Pages 346. Sponsored and published by A.E.S.F (American Electroplaters and Surface Finishers Society). © 1990 William Andrew Publishing.

[42] K. Okabayashi (1991) Method for directly electroplating a dielectric substrate and plated substrate so produced. U.S. Patent 5, 071,517.

[43] K. Okabayashi (1993, 1) Simplified method for direct electroplating of dielectric substrates. U.S. Patent 5, 262,042.

[44] K. Okabayashi (1993, 2) Simplified method for direct electroplating of acrylic or epoxy containing dielectric substrates. U.S. Patent 5, 268,088.

[45] M. S. Yang (1993b) Introduction of Conduction DP. PCB Information (in Chinese), 80, 64-70.

[46] J. J. Bladon (1990a) Pretreatment for electroplating process. U.S. Patent 4, 895,739.

[47] J. P. Burrell (1993) Electroplating process. U.S. Patent 5, 238,550.

[48] M. Gulla, D. F. Foust and G. K. Philipose (1989) Electroplating process. U.S. Patent 4, 810,333.

[49] H. Meyer, R. J. Nichols, Schroer D. and L. Stamp (1994) The use of conducting polymers and colloids in the through hole plating of printed circuit boards. *Electrochimica Acta*, 39, 1325-1329.

[50] R. S. Pai (1991) The Phoenix. PCB Information (in Chinese), 45, 83-90.

[51] J. Ge, M.P.K. Turunen, M. Kusevic, J.K. Kivilahti; (Received 25 March 2003; accepted 18 August 2003) *J. Mater. Res.*, Vol. 18, No. 11, Nov 2003; "Effects of surface treatment on the adhesion of copper to a hybrid polymer material".

[52] W. C. Wang, R. H. Vora, E. T. Kang and K. G. Neoh *Polymer Engineering and Science*, February 2004, Vol. 44, N° 2. "Electroless Plating of Copper on Fluorinated Polyimide Films Modified by Surface Graft Copolymerization with 1-Vinylimidazole and 4-Vinylpyridine".

- [53] W. H. Yu, E.T. Kang, K.G. Neoh, Y. Zhang, S.S. Ang and A.O. Tay Andrew, "Electroless plating of copper and nickel via Sn-free process on dielectric silk surface" 2002 Electronics Packaging Technology Conference.
- [54] R.F. Bunshah, Hand Book of Hard Coatings Deposition Technologies : Properties and Applications; University of California, Los Angeles, California; Chapter 8: "Wear and Corrosion Resistant Hard Coatings For Non-Cutting Tool Applications" page 450. Copyright © 2001 by Noyes Publications.
- [55] T. Belmonte, "Procédés assistés par plasma pour la préparation des surfaces". Matériaux et procédés, page 28, SPI n° 37 - Février 2004.
- [56] I. Langmuir, Proc. Acad. Sci., US, 14, 627 (1928).
- [57] J.L. Delcroix, A. Bers, " Physique des plasmas 1" © 1994. InterEditions, 7.rue de l'Estrapade. 75005 Paris et CNRS Editions, 20/22, rue Saint-Amand. 75015 Paris.
- [58] A. Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication". IEEE Press, New York, 1994.
- [59] H.J. Mathieu, Y. Chevolut, L. Ruiz-Taylor, D. Léonard, "Engineering and Characterization of Polymer Surfaces for Biomedical Applications" Advances in Polymer Science, Vol. 162 © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [60] K. Seigbahn, ESCA, Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Uppsala, Almquist and Wiksells, 1967.
- [61] H. Bubert and H. Jenett, "Surface and thin film analysis: Principles, Instrumentations and Applications". Pages 6, Copyright© 2002 Wiley – VCH Verlag GmpH.**characterization" : Surfaces, Interfaces, Thin Films"; pages 282, Butxetworth-Heinemann**, Boston, London, Oxford, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington. Copyright Q 1992 by Butxetworch-Heinemann, a division of Reed Publishing (CUSA) Inc Au rights r a d.
- [62] C.R. Brundle and C.A. Evans, Jr. "Encyclopedia of Materials characterization" : Surfaces, Interfaces, Thin Films"; pages 282, Butxetworth-Heinemann, Boston, London, Oxford, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington. Copyright Q 1992 by Butxetworch-Heinemann, a division of Reed Publishing (CUSA) Inc Au rights r a d.
- [63] C.R. Brundle and C.A. Evans, Jr. "Encyclopedia of Materials Characterization" Chapter 5: Electron Emission Spectroscopies. Copyright © 1992 by Butxetworch-Heinemann, a division of Reed Publishing (CUSA) Inc Au rights r a d.
- [64] H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras; Traité des Matériaux 4 : « Analyse et Technologie des surfaces ». Chapitre 3: « Spectroscopie des Photoélectrons ». Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 2003 – ISBN : 2-88074-454-7.

- [65] S. Patai and Z. Rappoport; *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver*; Copyright © 1999 John Wiley & Sons, Ltd. Chapter 5: “The photoelectron spectroscopy of organic derivatives of gold and silver”. Page 104.
- [66] E. Paterson and R. Swaffield; Chapter 6: “X-ray photoelectron spectroscopy”. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Edited by M. J. Wilson. Published in 1994 by Chapman & Hall, London. ISBN0 412 533804.
- [67] D. Tran Minh, Professeur Université Claude Bernard – Lyon 1 ; « Analyse de surface par ESCA. Analyse élémentaire et applications » © Techniques de l’Ingénieur, traité : Analyse et Caractérisation. Référence P2626.
- [68] D. Watts, J. Wolstenholme *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* Copyright © 2003 by John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester. West Sussex PO19 8SQ, England.
- [69] M. Chaudhury, A.V. Pocius; *Adhesion Science and Engineering - 2-Surfaces, Chemistry and Applications*; 2002 Elsevier Science; Chapter 6 page 261.
- [70] G.A. Somorjai “*Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*”; Chapter 5: *Electrical Properties of Surface*; page 386. Wiley, April 1994.-1666.
- [71] A. Denis, Pour obtenir le grade de docteur. Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée. Thèse N° d’ordre: 2705 présentée à L’université Bordeaux1, école doctorale des sciences chimiques. Sujet : « Elaboration, Cristallogenèse et Caractérisation physico-chimique des Nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN ». Soutenue le 9 Octobre 2003.
- [72] M. Chaudhury, Pocius A.V.; *Adhesion Science and Engineering - 2-Surfaces, Chemistry and Applications*; 2002 Elsevier Science; Chapter 2, page 76.
- [73] F. Faupel, V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgner, A. Thran and M. Keine; “*Fundamental Aspects of Polymer Metallization*”; Invited keynote paper given at the 2nd Int. Workshop on polymer Metallization, Montreal 2001, in: *Metallization of polymers 2*, ACS Symposium Series, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [74] D.A. Dillard, A.V. Pocius; “*Adhesion Science and Engineering -1 The Mechanisms of Adhesion*”; Chapter 6: *Mechanical testing of adhesive joints*, 193-195. Elsevier 2002
- [75] J.W Dini, *Electrodeposition : “The Materials Science of Coatings and Substrates”*. Chapter 3: “*Adhesion*” Pages 46 et 48. © 1993; William Andrew Publishing.
- [76] H. Tong, L. Zhu, M. Li, C. Wang, *Electrochimica Acta*, no.48, pp.2473-2477, 2003
- [77] R.L.Cohen, J. F. D’Amico, K.W.West, *J. Electrochem. Soc.*, no. 118, pp. 2042, 1971.
- [78] J. F. D’Amico, M. A.de Angelo, *J. Electrochim. Soc.*, no. 119, pp.956, 1972.

- [79] R.L.Meek, J. Electrochem. Soc. , no. 122, pp. 1478, 1975.
- [80] M. Charbonnier, M. Romand, G. Streamsdoefer, A. Fares-Karam, Recent Res. Devel. Macromol. Res., no. 4, pp. 27-43, 1999.
- [81] Y. Goepfert, Métallisation electroless des matériaux : fonctionnalisation et activation des Surfaces – caractérisation spectrométrique et mécanique, 2004.
- [82] R. L.Cohen, K. W. West, J. Elechem. Soc., no. 120, pp. 502, 1973.
- [83] N. Feldstein, M. Schlesinger, N. E. Hedgecock, S. L. Chow, J. Electrochem. Soc, no. 121, pp.738, 1974.
- [84] J. Horkans, J. Kim, C. Mc Grath, L. T. Romankiw, J. Eectrochem. Soc., no. 134, pp. 300, 1987.
- [85] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Inorganic Chemistry : principles of structure and Reactivity, Harpen Collins College Publishers, 1993.
- [86] J. E. Gray, P. R. Norton, R. Alnouno, C. L. Marolda, M. A. Valvano, K. Griffiths, Biomaterials, no. 24, pp. 2759-2765, 2003.
- [87] M. Charbonnier, M. Romand, U. Kogelschatz, H. Esrom, R. Seebock, ‘Metallized Plastics : fundamental and applied aspects’, no.7, pp. 3-26, 2001.

Annexe : différentes étapes du traitement de surface des échantillons PP et dépôt d'Ag.

traitement plasma		sensibilisation	activation			Bain(AgNO ₃)		Dépôt d'Ag
Plasma oxygène	Plasma ammoniac		AgNO ₃	PdCl ₂	Hypophosphite	Formaldéhyde	NH ₃	
		oui				oui	oui	non
oui						oui	oui	non
oui		oui	oui			oui	oui	oui, dépôt face traitée (adhésion faible)
oui		oui				oui	oui	oui, dépôt face traitée (adhésion faible)
	oui			oui	oui	oui	oui	oui, dépôt face traitée (adhésion faible)
Sulfo		oui				oui	oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces
		oui					oui	non
oui		oui	oui				oui	dépôt sur 2 faces qui ne tient pas
	oui			oui			oui	non
	oui			oui	oui		oui	non
oui							oui	non
oui		oui	oui				oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces
Sulfo							oui	non

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Représentation schématique des procédés conventionnels de métallisation «electroless» utilisant le prétraitement chimique des surfaces et les étapes de sensibilisation/activation (procédé à «deux étapes» : chemin A, et procédé à «une étape» : chemin B) conduisant à l'adsorption du catalyseur. (EP : Electroless Plating).

Figure 1.2 : Etape d'activation de la surface : présence de palladium métallique entouré de l'hydroxyde stanneux.

Figure 1.3 : Représentation schématique des procédés de métallisation « electroless » utilisant un prétraitement physique (plasma, VUV), en phase gazeuse, des surfaces; et les étapes de sensibilisation / activation (procédés à «deux étapes» : voie A) et d'activation directe (procédés à « une étape » : voie B) conduisant à l'adsorption du catalyseur.

Figure 1.4 : Diagramme schématique illustrant les processus du prétraitement de la surface par plasma Ar et de la copolymérisation induite sous UV pour greffer le film FPI par **VIDz** ou **4VP** et former la surface **VIDz – g – FPI** ou **4VP-g-FPI** respectivement. L'activation de la surface FPI, ainsi modifiée, a été effectuée par un processus (solution **PdCl₂**) indépendant de l'étain (**Sn**) en vue d'un dépôt electroless du cuivre.

Figure 1.5 : Diagramme schématique illustrant les processus du prétraitement de la surface par plasma Ar et de la copolymérisation induite sous UV pour greffer le film de “Soie – Si” à partir de plusieurs monomères vinyle contenant l'azote (**N**). L'activation de la surface “Soie – Si” ainsi modifiée a été effectuée par un processus (solution **PdCl₂**) indépendant de l'étain (**Sn**) en vue d'un dépôt electroless du cuivre ou du nickel.

Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les traitements de surface par plasma **RF**.

Figure 2.2 : Diagramme schématique du processus de l'XPS, montrant la photoionisation d'un atome par l'éjection d'un électron **1s**.

Figure 2.3 : Schéma du spectromètre RIBER montrant tous les composants nécessaires.

Figure 2.4 : Processus en compétition lors de la métallisation d'un substrat polymère.

Figure 2.5 : Morphologie de l'interface Al – PET dont le taux de cristallinité est élevé (a) ou faible (b) et de l'interface Cu–PET à taux élevé de cristallinité (c).
(*Micrographes SEM*)

Figure 3.1: Représentation schématique des procédés de métallisation « electroless » utilisant un prétraitement physique (plasma, laser) en phase gazeuse des surfaces et des étapes de sensibilisation / activation (procédés à « deux étapes » / voie de gauche) et d'activation directe (voie de droite) conduisant à l'adsorption du catalyseur.

Figure 3.2 : Représentation schématique des procédés de métallisation « autocatalytiques » conventionnels utilisant le prétraitement chimique des surfaces et les étapes de sensibilisation/activation (procédé à « deux étapes »/voie de gauche) et procédé à «Une étape »/voie de droite) conduisant à l'adsorption du catalyseur.

Figure 3.3: Spectres (XPS) du pic C 1s après différents traitements des échantillons PP.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Procédés de métallisation des polymères.

Tableau 1.2 : Différents types de procédés de métallisation des polymères par voie chimique en phase liquide.

Tableau 2.1 : Classification normalisée, par ruban adhésif, de l'adhérence du dépôt.

Annexe : différentes étapes du traitement de surface des échantillons PP et dépôt d'Ag.