

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} : MERABET Khadidja

M^{elle} : BOUHADER Amel

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Génie des matériaux

Sujet :

**Modification de surface du polyimide
par une méthode physique de décharge
électrique (Plasma froid)**

Soutenu le : 10 juin 2015

Devant le jury:

- | | | |
|------------------------|-----|-----------|
| • M .A.KADARI | MCA | Président |
| • M .N.OULD HAMADOUCHE | MCB | Examineur |
| • M .M.BOUADI | MCA | Encadreur |

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- *A mes chers parents.*
- *A la mémoire de mon frère Ismail.*
- *A mon meilleur exemple ma sœur Nacéra.*
- *A ma chère sœur : bakhta.*
- *A mes frères :Mohammed, AEK et Brahim.*
- *A mon binôme Amel.*
- *A tous mes amis et surtout : Fatima , Siham et Khadidja.*

MERABET Khadidja

Dédicace

Je dédie ce modeste mémoire :

*A mes chers parents Mr **Bouhader abd alhamid** et M^m **Ben ismail Khaira** qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études. Sans eux,*

Je n'aurais certainement pas fait d'études longues. Ce mémoire représente donc l'aboutissement du soutien et des encouragements qu'ils m'ont prodigués tout au long de ma scolarité.

A mes chères sœurs : Mokhtaria, Amina, fatima, asmaa

A mes frères : Kada et Rabeh

A mon binôme Khadidja qui m'accompagnee durant tout le déroulement de ce projet avec beaucoup de sagesse de perfection.

A ma famille Bouhader et ben ismail à tous les personnes qui mon encouragé et se sont données la peine de me soutenir durent cette formation.

A tous mes chers enseignants qui sont prodigués tous au long de cinq ans que se soit mes professeur de chimie ou de physique sans aucune exception.

A tous mes amis et surtout : Fafa, nadia, khalida, hanane

A tous mes collègues de génie des matériaux et chimie des polymères et couche minces.

M^{elle} Bouhader Amel

Remerciements

On tient à remercier premièrement **ALLAH** qui nous donné la foi et la volonté, et qui nous a fait venir à ce monde pour qu'on puisse apporter un utile dans notre vie.

Il est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toutes nos gratitude et reconnaissances à Monsieur M. **BOUADI**, Enseignant à l'Université de Tiaret, qui a dirigé ce travail, de nous avoir et proposer ce sujet aussi passionnant et intéressant .Sa disponibilité permanente et son aide nous ont été d'un soutien dont nous lui avons particulièrement reconnaissant .Sa compétence et ses conseils nous ont été d'un grand secours.

On tient à remercier tout les enseignants qui nous en aider et soutenu durant notre parcours pour arriver jusqu'ici et avoir ce niveau.

Nous remercions Mr **.N.OULD HAMADOUCH**, Enseignant à l'université de Tiaret qui a accepter d'examiner ce travail.

Nous remercions aussi Mr **.A.KADARI** Enseignant à l'université de Tiaret pour avoir accepter de présider le jury de ce mémoire.

On tient à remercier tous ceux qui nous ont aidés de loin ou de près afin de pouvoir réaliser odest travail.

Enfin, on tient à adresser tous nos remerciements à nos familles, nos collègues et amis.

On tient à remercier tout les enseignants qui nous en aider et soutenu durant notre parcours pour arriver jusqu'ici et avoir ce niveau.

On adresse nos remerciements aux membres jury qui nous en fait l'honneur d'évaluer ce travail, on remercie :

Mr .A.KADARI, Mr .N.OULD HAMADOUCH

Nos vifs remerciements s'adressent également à notre encadreur **Mr/ Mohammed BOUADI** d'avoir accepté de nous encadré, d'avoir donné l'inspiration qui a servi a la réalisation de ce Projet, pour réussir et arriver à ce stade.

Nos remercie a tous les gaunnes de laboratoire de physique et de chimie pour son aide.

Enfin on tient à remercier tous ceux qui nos aides de loin ou de prés afin de pouvoir réaliser

Ce modeste travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
CHAPITRE I : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS.....	04
I. Introduction.....	04
I.2. Polymères.....	05
I.2.1. Propriétés des polymères.....	05
I.2.2. Présentation du matériau étudié.....	06
I.3. Métallisation des polymères.....	08
I.3.1. Historique.....	11
I.4. Dépôts electroless : processus de base.....	11
I.4.1. Composition du bain electroless.....	12
I.4.2. Mécanisme de déposition.....	14
I.5. Paramètres contrôlant la réaction de déposition.....	15
I.6. Dépôt electroless d'argent.....	15
I.7. Prétraitements des surfaces des polymères.....	17
I.7.1. Procédés d'activation chimique des surfaces utilisant des solutions à base de sels d'étain et de palladium.....	17
I.7.2. Procédés d'activation physique des surfaces.....	22
I.7.3. Métallisation directe.....	24
I.8. Métaliation electroless d'argent par l'intermédiaire d'un processus n'utilisant pas l'étain.....	26
I.9. Conclusion.....	28
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS	
II.1. Introduction	29
II.2. Appareillage du procédé de traitement de surface.....	30
II.2.1. Plasma : principe de base.....	30
II.2.2. Présentation du réacteur Plasma utilisé.....	31
II.2.2.1. Système de pompage.....	32
II.2.2.2. Source d'excitation.....	32

II.2.2.3. Système de distribution des gaz.....	32
II.3. Méthode de caractérisation des surfaces.....	33
II.3.1. Spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS).....	33
II.3.1.1. Principe de la technique.....	34
II.3.1.2. Instrumentation.....	36
II.3.1.3. La quantification dans l’XPS.....	37
II.4. Adhésion – Adhérence.....	39
II.4.1. Mécanismes de la métallisation.....	40
II.4.2. Types de tests.....	41
II.4.3. Test au Scotch®.....	42

CHAPITRE III : EXPERIMENTATION ET RESULTATS

III.1. Introduction.....	44
III.2. Principaux procédés actuels.....	46
III.2.1. Méthodes classiques de dépôt electroless sur substrats isolants.....	46
III.2.2. Procédés alternatifs.....	47
III.2.3. Le cas particulier d’argent.....	49
III.2.3.1. Traitement sulfo-chromique.....	50
III.2.3.2. Etapes de sensibilisation et d’activation.....	50
III.2.3.3. Bain de métallisation.....	51
III.2.4. Matériau et méthode.....	52
III.2.4.1. Substrat.....	52
III.2.4.2. Etapes du procédé des dépôts electroless.....	53
III.2.4.3. Formulation du bain de métallisation.....	54
III.2.5. Traitements de surface alternatifs.....	54
III.2.6. Caractérisation par XPS.....	55
III.3. Résultats et discussion.....	58
III.3.1. Etapes de préparation de la métallisation electroless à l’argent.....	58
III.3.1.1. Constatation générales.....	58
III.3.1.2. Incorporation de fonctions en surface.....	59
III.3.1.2.1. Incorporation de fonctions oxygénées.....	59
III.3.1.2.2. Incorporation de fonctions azotées.....	60
III.3.1.3. Sensibilisation.....	61
III.3.1.4. Activation.....	61

III.3.1.4.1. Activation à l'AgNO ₃	61
III.3.1.4.2. Activation au Pd(0).....	62
III.3.2. Aspect et adhérence des dépôts.....	63
III.3.2.1. Influence de traitement de surface	63
III.3.2.1.1. Incorporation de fonctions oxygénées	63
III.3.2.1.2. Incorporation de fonctions azotées.....	63
III.3.2.2. Influence de l'activation.....	64
III.3.2.2.1. Activation à l'AgNO ₃	64
III.3.2.2.2. Activation au Pd(0).....	64
III.3.3. Stabilité des bains de formaldéhyde.....	64
III.3.3.1. Influence de traitement de surface.....	65
III.3.3.2. Influence de l'activation.....	65
CONCLUSION GENERALE.....	68

BIBLIOGRAPHIE

Liste des figures

Figure 1.1 : Formule chimique du Kapton®

Figure 1.2 : 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 1.3 : Etape d'activation de la surface : présence de palladium métallique entouré de l'hydroxyde stanneux.

Figure 1.4 : 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 1.5 : Représentation schématique des différentes étapes du processus de FUTURON. Le polymère ABS (Acrylonitrile – Butadiène – Styène) est représenté comme des boules de butadiène (jaune) dispersées dans une matrice d'acrylonitrile-styrène (grise).

Figure 1.6 : 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 de l'argent.

Figure 1.7 : 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 3.1 : Spectre XPS général du polyimide en énergie cinétique obtenu qui ensuite converti en un spectre en énergie de liaison

Figure 3.2 : Spectre (XPS) du pic C1s après différents traitements des échantillons PI

Figure 3.3 : Spectre (XPS) du Pd 3d après un traitement plasma NH_3 + PdCl_2 sur les échantillons des polyimides après une immersion dans l'hypophosphite

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.

Tableau 3.1 : Différentes étapes du traitement de surface des échantillons PI et dépôt d'argent

Abréviation

- ABS** : Acrylonitrile – Butadiène – Styrène
- ADN**: acide disoxyribo nucleique
- DBD**: Dielectric Barrier Discharge
- DIT**: diiodotyrosine
- EP**: Electroless Plating
- FPI** :polyimide fluorés
- HF** :acide flurohydrique
- RF** : type de plasma
- PEBD** : polyéthylène à base densité
- PEHD** : polyéthylène a haute densité
- PET** : polyéthylène téréphtalate
- PTFE** : polytetafluoroéthylène
- PI** : polyimide
- 4VP** : pyridine – 4 – vinyl
- RF** : radio fréquence
- SEM** : microscope électronique à balayage
- TMDA**: trimethylenediamine
- XPS**: X-Rayon Photoelectron Spectroscopy.

INTRODUCTION GENERALE

Certains matériaux polymères ne possèdent pas les propriétés de surface idéalement adaptées à leur utilisation dans différents domaines. Ceci est lié essentiellement à leur caractère hydrophobe et apolaire, c'est-à-dire, à une surface chimiquement inerte qui limite leur application. Ces polymères ont une faible tension superficielle ainsi qu'une valeur de l'angle de contact élevée avec l'eau et d'autres liquides polaires. Les surfaces apolaires non traitées présentent souvent des problèmes d'adhérence [1]. La nécessité d'avoir un matériau polymère aux propriétés spécifiques a entraîné le développement de techniques de traitements de surface. Des méthodes chimiques ou physiques ont été mises au point pour favoriser l'adhésion de revêtements ainsi que la mouillabilité et l'impression des polymères par un changement de morphologie et de propriétés chimiques de surface [2]. Parmi ces traitements, nous citons le traitement par l'ozone, le traitement par rayonnement et les traitements par décharges électriques. Ces derniers qui englobent tous les traitements par décharges plasmas froids (décharge couronne et décharges à barrière diélectrique) [3], offrent beaucoup de potentialités ; ils peuvent modifier l'énergie de surface, et par conséquent le pouvoir d'adhésion du matériau à d'autres matériaux [2]. L'action d'un plasma sur un polymère provoque la coupure de certaines liaisons et crée des radicaux libres qui conduisent à la modification de la structure chimique de la surface sans affecter les propriétés du volume [1].

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 ...).

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 :

INTRODUCTION GENERALE

- 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. 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. Notre travail a pour objectif de réaliser une métallisation chimique (métallisation electroless), dite aussi autocatalytique, mais après un traitement 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" dépourvue du palladium (Pd), c'est-à-dire sans l'utilisation du catalyseur habituel (Pd) [4] pour activer les surfaces soumises au traitement.

Les principaux résultats que nous avons obtenus ont été rassemblés dans ce mémoire que nous avons structuré en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous exposons la métallisation electroless d'un point de vue théorique global, et son application aux matériaux polymères 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 ((XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy)). 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 le substrat de polyimide (le Poly (etherimide) (Kapton HN)) classé comme (PI), 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 polyimide, par dépôts electroless d'argent après prétraitement physique des surfaces considérées et selon une méthode d'activation de ces surfaces, exempte de palladium. Les principaux avantages qui découlent des traitements physiques des surfaces de polyimide, en vue de leur métallisation "electroless", seront évidemment mentionnés.

I.1. Introduction :

Les dépôts de la métallisation electroless, consistent à réaliser une réaction d'oxydoréduction (redox) 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 [5], en l'occurrence d'un film métallique qui est l'argent dans notre cas.

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 de l'argent sur les polyimides. Pour englober l'essentiel du sujet, nous mentionnerons à chaque étape l'état de l'art.

I.2. les polymères :

Les matériaux organiques y compris les polymères, constituent l'une des quatre grandes classes des matériaux avec les matériaux métalliques, les céramiques et les verres, Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles.

Le terme polymère désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, de produits constitués de macromolécules caractérisées par la répétition du même groupe d'atomes appelé motif constitutif ou monomère [6]. Ces derniers sont des molécules organiques dont le noyau principal est constitué d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères siliconés) possédant quatre électrons de valence [7]. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) représente le degré de polymérisation. Si ce degré est élevé, on parle de hauts polymères, par contre s'il est faible, le composé est une oligomère [8]. Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN (acide désoxyribonucléique), les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC (polychlorure de vinyle), le PTFE (polytetafluoroéthylène), les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides(PI)...

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

I.2.1. Propriétés des polymères :

a/ Propriétés mécaniques :

En général, les polymères formés à partir de chaînes linéaires non réticulées et flexibles sont souples (à certaines températures) tandis que les polymères très réticulés, formant un réseau tridimensionnel sont plus rigides. Les premiers donnent lieu à des polymères thermoplastiques, les seconds à des polymères thermodurcissables.

CHAPITRE I : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

- **Polymère Thermoplastique** : se ramollit lorsqu'on le chauffe au dessus d'une certaine température, mais qui redevient solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP....
- **Polymère Thermodurcissable** : commence par se ramollir (s'il n'est pas déjà mou) sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour atteindre un état solide qu'il conservera sous forme irréversible. Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalith...
- **Elastomères** : ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le taux de réticulation est faible. Au delà de leur Tg (température de transition vitreuse), les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui eut dépassé 1000%, Les pontages assurent la mémoire de l'état initial.

b/Propriétés physiques :

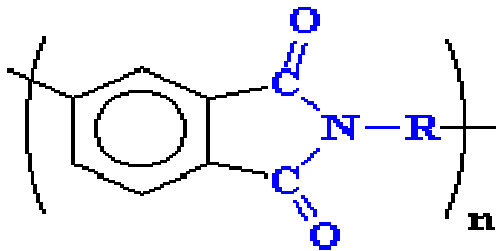
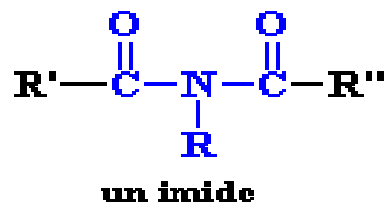
Comme on le verra ultérieurement, la densité, Tf (température de fusion), Tg sont modifiées par l'architecture moléculaire. De façon intuitive, on comprend par exemple que la densité diminue avec la ramification des molécules en augmentant l'espace entre les chaînes principales. Ainsi le PE linéaire non ramifié présente une haute densité (PEHD) et donc un point de fusion 20°C plus élevé que le PE ramifié basse densité (PEBD).

I.2.2. Présentation du matériau étudié :

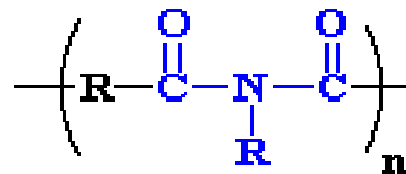
Les Polyimides sont une classe de polymères thermiquement stables qui sont souvent basés sur de raides squelettes aromatiques. Elles sont parmi les polymères les plus résistants à la chaleur et sont largement utilisés dans les matières plastiques à haute température, comme des adhésifs, des photos réserves, des diélectriques, des matériaux non linéaires optiques, des matériaux de la membrane de séparation, entre autres. En outre, les polyimides sont utilisés dans une large gamme d'applications, y compris les domaines de l'aéronautique, de la défense, et opto-électronique; ils sont également utilisés dans les alignements à cristaux liquides, des composites, des dispositifs électroluminescents, matériaux électrochromes, piles à combustible à électrolyte polymère, mémoires polymères, fibres optiques, etc.

CHAPITRE I : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

Un polyimide est un polymère qui contient principalement un groupe imide. Donc si on fait polymériser la molécule que nous venons de citer, le produit obtenu sera, vous le supposez bien, un polyimide. Les polyimides prennent en général une forme parmi deux possibles. La première de ces formes est une structure linéaire dans laquelle les atomes du groupe imide font partie de la chaîne linéaire. La seconde structure est une structure hétérocyclique dans laquelle le groupe imide est une partie d'une unité cyclique dans la chaîne du polymère indiqué dans la figure ci-après :



aromatic heterocyclic polyimide



linear polyimide

Les applications des polyimides sont très nombreuses, pour des usages très précis pour lesquels leurs propriétés apparaissent indispensables. Ces applications se trouvent surtout [9] :

- Dans l'isolation électrique, sous forme de films rubanés souples, et sous forme rigide, pour la fabrication et pour le développement de circuits imprimés souples.
- Dans l'industrie aéronautique, pour des panneaux et des éléments de structure, entretoises, composites et nids d'abeille, avec renforcements en résine époxy, voire une matrice complète en polyimides.
- En mécanique, notamment dans les compresseurs à gaz, par exemple : segments de piston soupapes, vannes et joints d'étanchéité.
- Dans l'automobile, pour véhicules spéciaux, quand une haute résistance thermique est nécessaire (paliers, éléments coulissants). En microélectronique, un avantage

significatif du polyimide vis-à-vis de la fabrication des composants électroniques, réside dans son procédé de mise en œuvre relativement simple.

Dans notre cas, nous avons travaillé sur le Kapton-HN® de DuPont Teijin, représenté sur la figure 1.1. Sa structure hautement aromatique lui confère des caractéristiques tout à fait particulières, notamment une très haute température de transition vitreuse (entre 360 et 400 °C), donc une très large plage thermique d'utilisation allant de 269°C à 400 °C (le Kapton® ne brûle pas et ne fond pas), une faible constante diélectrique ($\epsilon_r=3.1$), une très bonne résistance électrique et une densité relativement faible de 1.53 [10].

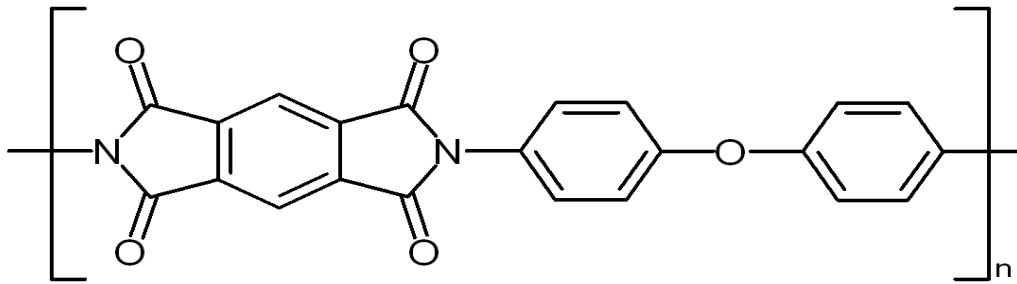


Figure1.1 : Formule chimique du Kapton® [10]

En effet des équipements standards des chaînes de production de la microélectronique sont employés pour le dépôt de films de polyimide. Ces derniers sont utilisés comme couche de passivation, ou comme couche isolantes entre différents niveaux métalliques d'un composant d'un circuit intégré.

I.3. métallisation des polymères :

Le tableau 1.1 résume les grandes lignes des principaux procédés physiques et chimiques de la métallisation des polymères [11]. Dans notre étude nous à garder, en bref, les différents procédés de la métallisation des polymères par voie chimique et par voie physique et leurs principales applications.

CHAPITRE I : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

		Procédés		Applications
Dépôts Physiques	<p>Evaporation thermique : Le métal est évaporé sous vide.</p> <p>Pulvérisation Cathodique Ou Sputtering: Projection de métal avec gaz vecteur ionique.</p>	<p>Classique</p> <p>MBE : Molecular Beam Epitaxy.</p> <p>ALE : Atomic Layer Epitaxy.</p> <p>AMBE: Accelerated MBE.</p> <p>IVD: Ionized Vapour Deposition.</p> <p>LAPVD: Laser Assisted Physical Vapour Deposition</p> <p>Source Plasma.</p> <p>IBS: Ion Beam Sputtering.</p> <p>IBAD: Ion Beam Assisted Deposition</p>	<p>Chauffage du métal par effet joule.</p> <p>Ultravide. Métal dans cellule de Knudsen. Dépôts très purs.</p> <p>Jets moléculaires discontinus : Dépôts par couches atomiques.</p> <p>Jets ionisés par bombardement électronique.</p> <p>Métal évaporé par irradiation laser.</p> <p>Croissance colonnaire. Source Kaufmam. Qualité cristallographique.</p> <p>Hybride : IBS-évaporation thermique (IBS : Ion Beam Sputtering).</p> <p>Procédé rapide.</p>	<p>Optiques, couches de protection, électroniques...</p> <p>Industrie automobile, vitrages, multicouches...</p>
Dépôts Chimiques	<p>Phase vapeur.</p> <p>Phase liquide.</p>	<p>MOCVD: Metal Organic Chemical Vapour Deposition.</p> <p>Bain electroless. Procédé électrolytique</p>	<p>Organométalliques. Variantes des procédés de chauffage. L.A (Laser Assisted). P.E (Plasma Enhanced). P.A (Plasma Assisted). CVD (Chemical Vapour Deposition).</p> <p>Avec catalyseur extrême (Pd) ou non.</p>	<p>Industrie automobile, blindage électromagnétique, connectiques, décoration...</p>

Tableau 1.1 : Procédés de métallisation des polymères

CHAPITRE I : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

Connues depuis les années soixante, les différentes méthodes de la métallisation des polymères par voie chimique en phase liquide peuvent être résumées dans le tableau 1.2:

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 (Pd) 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 l'argent. [12]. Actuellement, la métallisation des polymères s'effectue généralement en 3 étapes :

La 1^{ère} étape est une étape de modification de la surface qui apporte, tout d'abord, une rugosité de surface afin d'améliorer l'adhérence de la couche métallique par ancrage mécanique. Cette modification permet également d'augmenter la mouillabilité de la surface du polymère, notamment par apport de groupements hydrophiles incorporant généralement des oxygènes ou des azotes et ce, afin de faciliter l'activation de la surface. En effet, il faut que le polymère possède des groupements favorisant l'adsorption de l'agent métallique activant. Par exemple, si l'agent métallique est le palladium, la chimisorption de celui-ci n'est possible que sur des éléments azotés. Quel que soit le prétraitement, rugosité et apport de liaisons C-O et/ou C-N à la surface du polymère à métalliser sont obligatoires.

La 2^{ème} étape est une étape d'activation de la surface qui consiste à déposer des particules métalliques en surface du polymère modifié. Ces particules jouent, par la suite, le rôle de catalyseur pour la métallisation. Ainsi, il faut maintenir à la surface du polymère des cations métalliques qui seront par la suite réduits.

La dernière étape met en œuvre un bain de métallisation dans lequel les polymères activés sont immergés. Dans ce bain, la croissance métallique est catalysée par les particules

métalliques déposées à l'étape précédente. Le bain de métallisation est une solution stable contenant au moins un cation métallique et son complexant, un réducteur et un stabilisateur, généralement en milieu alcalin.

I.3.1. Historique :

La métallisation electroless, comme nous le savons aujourd'hui, doit beaucoup à la découverte des acides hypophosphoreux et des hypophosphites en 1819 [13]. En 1844 Wurtz [14] a observé pour la première fois la réduction d'une solution de nickel. En 1916, Roux [15] 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 1947 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 [16]. Ce processus fut développé commercialement durant les années 50 et 60.

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 [17].

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 [18; 19 ; 20; 21].

I.4. Dépôts electroless : processus de base :

Le terme "métallisation electroless" a été à l'origine adopté par Brenner et Riddell dans les années quarante [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 [18; 22]. 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 [23]. 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 redox dans une solution aqueuse [24 ; 25; 26], 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 [27].

I.4.1.Composition du bain électroless :

Les composants principaux d'une solution de bain electroless sont les ions du métal à déposer dans un état approprié d'oxydation, les agents complexants 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 [28].

Généralement, on a trois types de bains electroless:

- **Bain electroless de nickel**

Pour préparer 1 L de solution, ont été dissous dans 800 mL d'eau ultra pure, 36 g de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $29 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide lactique qui agit ici à la fois comme complexant pour le nickel et comme tampon pour le pH. 10 g de NaH_2PO_2 ont ensuite été ajoutés pour jouer le rôle de réducteur dans la solution. Le pH a ensuite été ajusté à 5 par ajout de soude très concentrée. Le volume de la solution est ensuite complété à 1 L dans une fiole jaugée. Le bain a été utilisé à une température de 85°C pour une durée variant de 20 s à 5 minutes.

- **Bain electroless d'argent**

Pour 50 ml de solution, 0.5 g d'AgNO₃ ont été dissous dans 31 mL d'eau ultra pure et 19 mL d'hydroxyde d'ammonium (25 % m/m). Juste avant utilisation, 40 µL de formaldéhyde (37 % mL/L) ont été ajoutés. Le bain a été utilisé à température ambiante pour une durée de 5 minutes.

- **Bain electroless de cuivre**

Pour 100 mL de solution, 3 g de CuSO₄, 14 g de tartrate de sodium et potassium et 4 g de NaOH ont été dissous dans de l'eau ultra pure. Juste avant utilisation, 10 mL de formaldéhyde (37 % mL/L) ont été ajoutés. Le bain a été utilisé à température ambiante pour une durée de 5 minutes. .

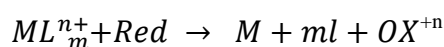
Donc, différemment de l'électrodéposition [29], un bain electroless complet comprend les éléments suivants :

- 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.
- 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 [30], 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.4.2. Mécanisme de déposition :

Le mécanisme de la technique “métallisation electroless“ 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 [23]. La réaction globale de la déposition autocatalytique est toujours :



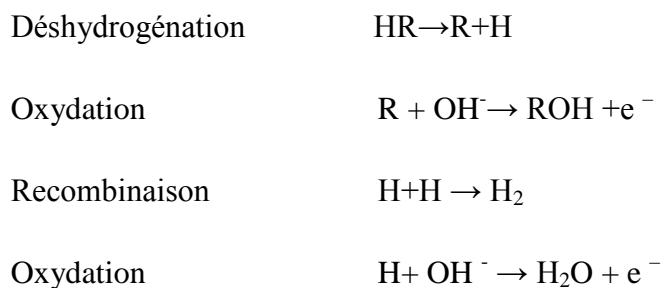
Où :

ML_m^{n+} : est l'ion du métal M n-valent complexer par m molécules du complexant L,

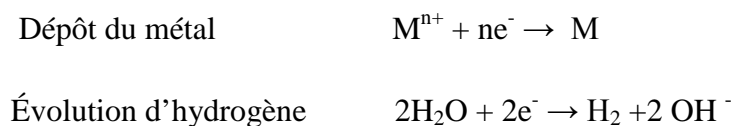
Red / Ox^{+n} : est la molécule organique qui subit une réaction d'oxydation.

Cette réaction globale est la somme des réactions électrochimiques suivantes [28] :

- Anodique



- Cathodique:



I.5. 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 complexants sont ajoutés au bain de métallisation afin de maintenir l'ion métallique en solution [30]. 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 d'environ 1°C double la vitesse de dépôt.

De ce fait, Gaudiello et Ballard [31] 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 [32].

I.6. Dépôt electroless d'argent :

On procède au dépôt électrolytique d'argent et d'or depuis la première moitié du dix neuvième siècle. Plus récemment, des traitements concernant les métaux que l'on appelle métaux du groupe platine (palladium, rhodium, ruthénium et platine) ont également été développés. Des couches minces inférieures à 1 µm sont utilisées pour donner une apparence de valeur à une large gamme d'articles à moindre coût. Il permet également d'obtenir une résistance à l'oxydation et à la corrosion. D'autres propriétés techniques spécifiques telles que

CHAPITRE I : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

la conductivité, la dureté et la résistance à l'usure ont amené leur utilisation massive dans les industries électrique et électronique.

Au cours des années, de nombreux autres bains ont été proposés [33], tels que ceux impliquant nitrate, de l'iodure, la thiourée, un thiocyanate, un sulfamate, et thiosulfate. Les usages de placage d'argent sont nombreux. Ceux-ci incluent des miroirs et des dépôts pour la vaisselle en raison des toits à effet décoratif ainsi que la résistance à la corrosion dans son contact avec les aliments. Il existe un certain nombre d'utilisations industrielles. Ceux-ci incluent, mais ne sont pas limités, des applications de composants électroniques, des roulements, des joints de gaz chaud, pour ne citer que ça. L'argent peut être plaqué en utilisant soit des méthodes d'électrodéposition ou des méthodes electroless.

- Propriétés de bain :

Les bains electroless d'argent sont très instables et donc de courte durée. Il est souhaitable de stabiliser les bains de dépôt sans courant, de nickel et de cuivre. Dans le cas de l'argent cela devient impératif. En effet, si le bain peut être rendu plus stable, il sera d'autant plus utile. Il a été trouvé [35] qu'une petite quantité de 3-iodotyrosine ou 3,5-diiodotyrosine ajouté à un bain (appelé bain d'DIT) peut fonctionner en tant que stabilisant. Il semble y avoir une forte indication que la réaction progresse le placage autocatalytique avec une combinaison d'une réaction cathodique d'un cation, c-à-d : $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$, et une oxydation anodique de l'agent réducteur : $R^{-} \rightarrow O + ne^{-}$. Ici, il est supposé que l'ion de métal est réduit en métal cathodiquement sur la surface qui est activée par un catalyseur. Cet état de choses est valable pour l'argent ainsi que pour d'autres métaux sur lequel la réaction autocatalytique se produira.

Donc toute précipitation de l'oxyde d'argent est évitée parce que le placage autocatalytique d'argent est effectué dans une solution basique. L'agent complexant est ajouté à la solution. Pas du tout surprenant est le fait que la stabilité de bain et la vitesse de dépôt sont sensiblement affectées par le pH du bain. Par conséquent, les paramètres influant sur le pH du bain ont été étudiés [36], et on a constaté, par exemple, que le pH varie avec l'addition de nitrate d'argent. Le changement est plus constaté lorsque les valeurs de pH sont inférieures à 10,5.

I.7. 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 [33 ; 36].

L'activation appropriée est l'étape principale dans le processus d'argenture 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 [32]. De nombreuses recherches citent ces méthodes d'activation [31;38]. 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 [33 ; 35 ; 38]

I.7.1. Procédés d'activation chimique des surfaces utilisant des solutions à base 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 1.2** (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 [38]. Le but de cette phase est d'enlever les contaminants, les sols légers tels que les empreintes digitales, la saleté, et

CHAPITRE I : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

d'autres débris des pièces qui existent sur la surface. Dans ce nettoyage, on utilise habituellement des décapants alcalins doux [5]. Pour oxyder la surface, on effectue un traitement chimique (généralement un mélange d'acide chromique Cr_2O_3 / acide sulfurique H_2SO_4) [30].

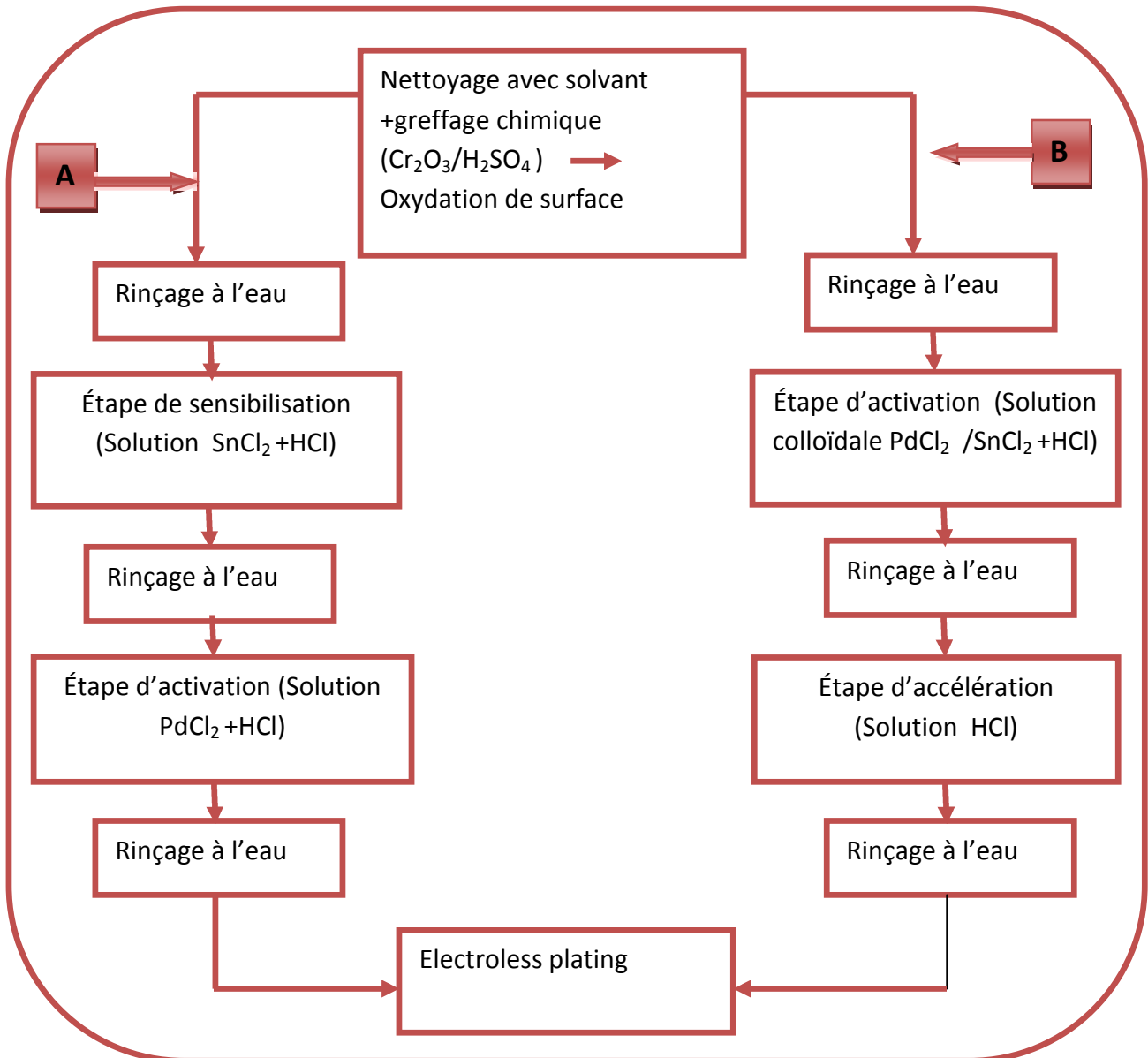


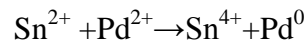
Figure 1.2 : Représentation schématique des procédés conventionnels de métallisation «electroless» utilisant le prétraitement chimique des surfaces et les étapes de sensibilisation/activation (procédé à «deux étapes» : chemin A, et procédé à «une étape» : chemin B) conduisant à l'adsorption du catalyseur. (EP : Electroless Plating).

- 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 [39]. 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 1.2**, chemin A]. L'échantillon, après un bon rinçage avec de l'eau distillée, est immergé dans une solution

CHAPITRE I : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

acide (HCl) de chlorure de 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 ou le cuivre dans un bain de métallisation electroless. Un bain typique d'activation comprendrait ce qui suit [36] :

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

– Procédés à une étape

Dès 1963 [40], Radovsky et Ronkese d'IBM ont découvert pour la première fois la possibilité d'argenture directe par l'intermédiaire d'activation de Pd/Sn. Cette idée est fondamentalement semblable au processus d'argenture electroless mis en œuvre par Shiplay en 1961 [41] et qui a été employé avec succès dans l'industrie [44]. En d'autres termes, le chlorure de palladium, le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique sont des éléments présents dans une seule solution [35] qui contient : 0.4 g/l de PdCl₂; 4.5 g/l de SnCl₂ et HCl (37%) 5 ml/l [figure 1.2, 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 [42] comme illustré sur la figure 1.3.

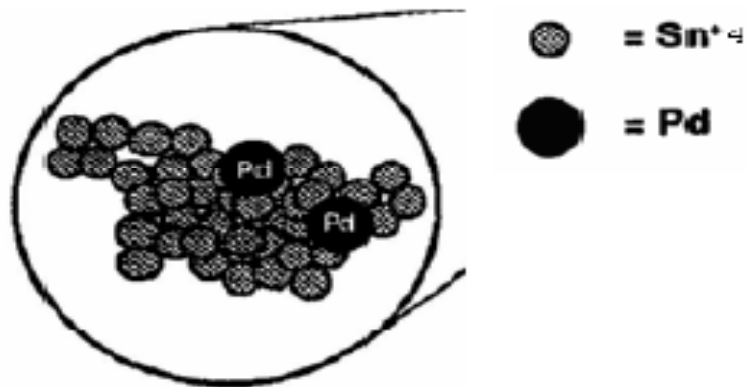


Figure 1.3 : Etape d'activation de la surface : présence de palladium métallique entouré de l'hydroxyde stanneux.

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 electroless [35].

Phase finale : La métallisation electroless

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 electroless. Un film métallique mince se dépose, habituellement de cuivre, de nickel ou d'argent, 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 [35]. Après l'immersion de notre échantillon dans un bain electroless de Ni par exemple, la déposition du métal commence quelques secondes plus tard (temps de latence : $\tau \sim 12$ s) et elle continue grâce à la conversion des espèces de Pd^{+2} , déjà chimisorbées sur la surface, en espèces de Pd^0 . Mais dans le cas où on utilise un bain electroless 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 electroless 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 electroless 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.

I.7.2. Procédés d'activation physique des surfaces :

Sans prétraitement, l'adhérence entre l'argent et le polymère est pratiquement nulle. L'adhérence d'argent 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 d'argent au polymère, mais à cause des solutions chimiques dangereuses et 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 [32]. Pratiquement, on passe, par exemple, par les étapes suivantes (**figure 1.4**, 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],
- 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 [20].

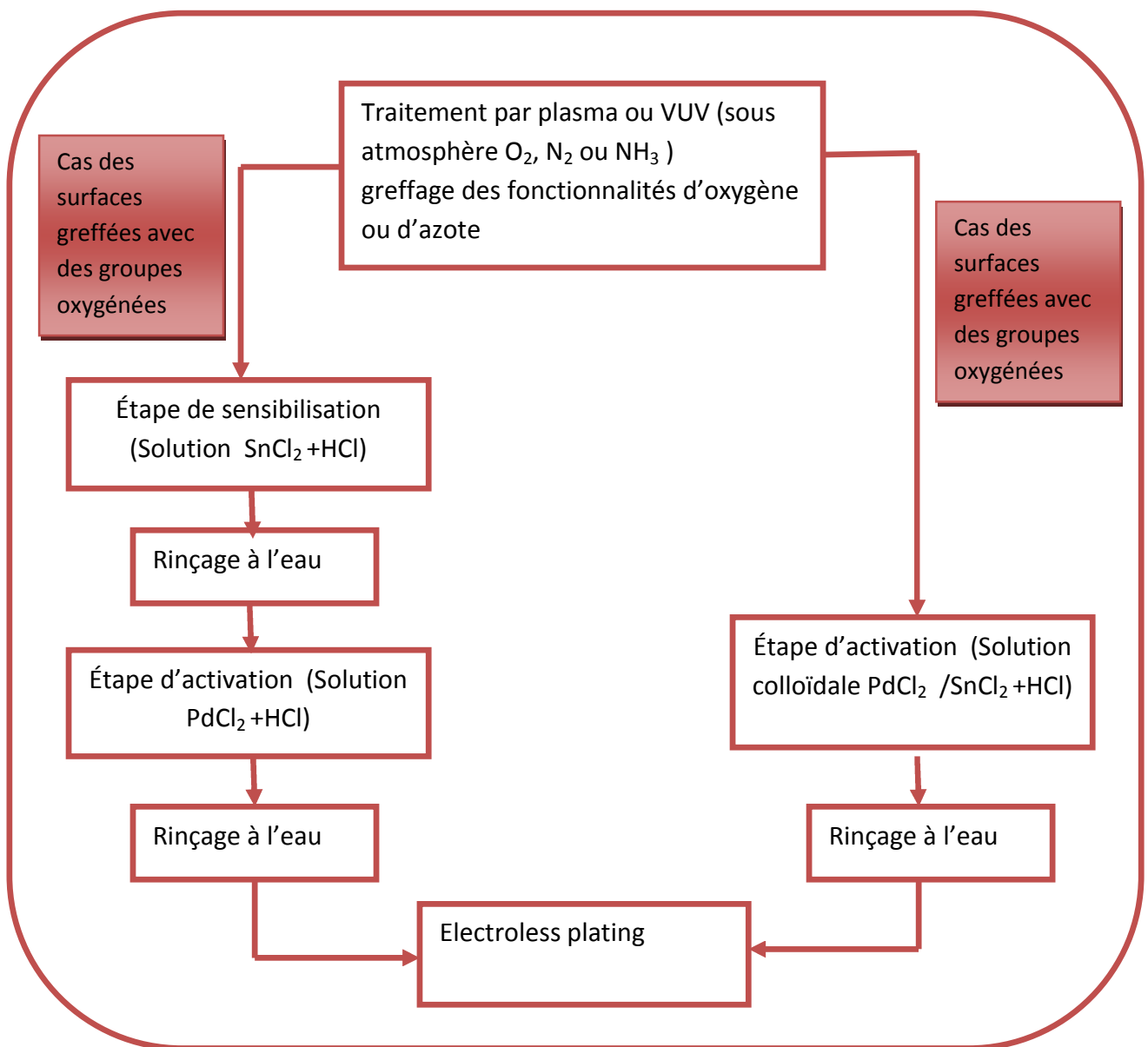


Figure 1.4: Représentation schématique des procédés de métallisation « electroless » utilisant un prétraitement physique (plasma, VUV), en phase gazeuse, des surfaces ; et les étapes de sensibilisation / activation (procédés à «deux étapes» : voie A) et d'activation directe (procédés à « une étape » : voie B) conduisant à l'adsorption du catalyseur

D'après les résultats obtenus et les remarques soulevées dans plusieurs articles [24 - 28], 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 : 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 1.4**). Ce greffage des groupes d'azote permet la chimisorption des ions Pd^{+2} sur ces fonctionnalités 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 : 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 1.4**). 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 physique 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.7.3. Métallisation directe :

Cette partie est choisie, volontairement et à titre comparatif, pour décrire les différentes étapes du procédé FUTURON appliqué à la métallisation directe du polymère ABS (Acrylonitrile – Butadiène – Styène), et qui résulte des travaux de Holder Olaf dans le cadre de sa thèse de doctorat [12]. Les étapes de ce procédé sont successivement représentées sur **la figure 1.5** :

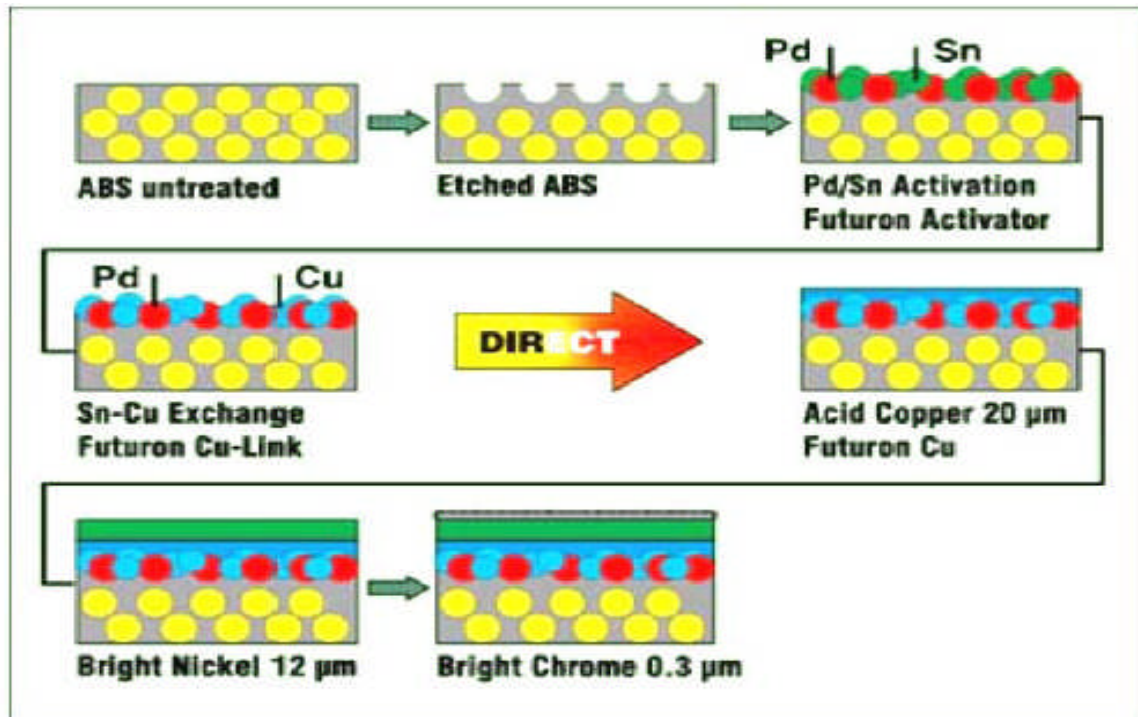


Figure 1.5 : Représentation schématique des différentes étapes du processus de FUTURON. Le polymère ABS (Acrylonitrile – Butadiène – Styrène) est représenté comme des boules de butadiène (jaune) dispersées dans une matrice d'acrylonitrile-styrène (grise).

D'après cette figure, la métallisation directe du polymère ABS passe par les étapes suivantes :

- Attaque chimique, à l'acide chromique, de l'ABS pour accroître la rugosité superficielle du substrat. Ce polymère est un polymère biphasé contenant des sphères de butadiène enrobées dans une matrice d'acrylonitrile-styrène. L'acide agit par dissolution du butadiène.
- Etape d'activation qui consiste à déposer les colloïdes (Pd/Sn) sur le polymère par immersion de la plaque dans la solution colloïdale. Par chauffage de la solution, les colloïdes (Pd/Sn) sont formés jusqu'à la consommation totale du Palladium.
- Etape d'échange "Ag –Link" : l'idée de base consiste à remplacer partiellement les atomes de Sn par des atomes de métal afin d'améliorer la conductivité électrique de la surface. Ainsi, le polymère activé est immergé dans une solution basique contenant des ions d'Ag⁺. Ces ions doivent être réduits par Sn⁺² issus de la couche stabilisatrice des colloïdes. L'argent Ag qui sera réduit par Sn⁺² n'étant pas stable

dans cet environnement, il se dépose, après réduction, sous la forme d'Ag métallique à la surface des colloïdes.

- Métallisation : cette étape se fait par voie électrochimique où un film continu de cuivre est déposé sur la surface d'ABS. Un front de progression de revêtement Ag se développe selon un mécanisme non encore établi.

I.8. Métallisation electroless d'argent par l'intermédiaire d'un processus n'utilisant pas l'étain

Les procédés décrits dans cette partie résultent des travaux de Wang et coll. [43] et Yu et coll. [44]. Ils concernent, essentiellement, la métallisation electroless d'argent par l'intermédiaire d'un processus d'activation n'utilisant pas l'étain. Wang et coll. ont effectué, efficacement, la métallisation electroless d'argent 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 d'argent 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 1.6**.

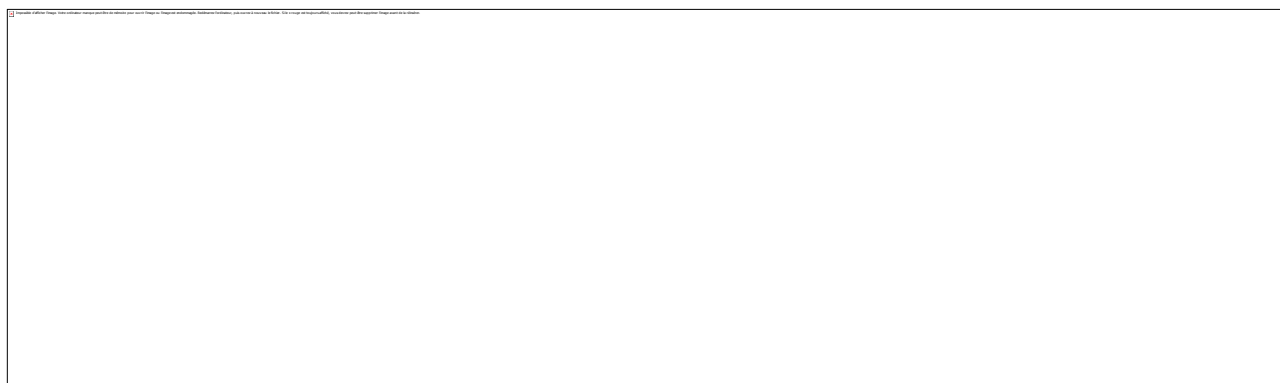


Figure 1.6 : Diagramme schématisant les processus du prétraitement de la surface par plasma Ar et de la copolymérisation induite sous UV pour greffer le film FPI par VIDz ou 4VP et former la surface VIDz – g – FPI ou 4VP-g-FPI respectivement. L'activation de la surface FPI, ainsi modifiée, a été effectuée par un processus (solution PdCl₂) indépendant de l'étain (Sn) en vue d'un dépôt electroless de l'argent.

CHAPITRE I : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

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 SnCl_2 , pour le dépôt électroless du cuivre. Le film a été immergé, pour activation, dans une solution contenant 0.1 % en poids de PdCl_2 et 1.0 % en poids de HCl (12M), pendant 10 minutes, puis rincé avec de l'eau distillée. Le film FPI, ainsi activé par PdCl_2 , 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 $1\mu\text{m}$ d'épaisseur a été déposée. Les éléments composant la solution dans le bain de la métallisation sont : 0.7 % en poids de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 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 [43].

Pour Yu et coll. [44], la métallisation électroless du cuivre, du nickel et d'argent 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 1.7).

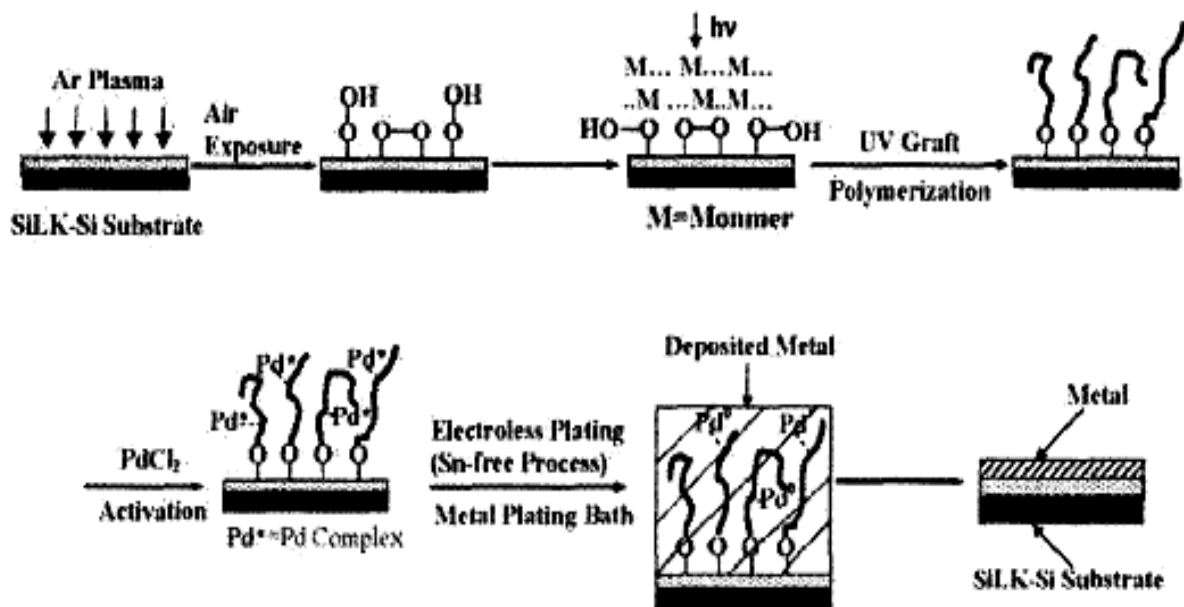


Figure 1.7 : Diagramme schématique illustrant les processus du prétraitement de la surface par plasma Ar et de la copolymérisation induite sous UV pour greffer le film de "Soie - Si" à partir de plusieurs monomères vinyle contenant l'azote (N). L'activation de la surface "Soie - Si" ainsi modifiée a été effectuée par un processus (solution PdCl_2) 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.9. 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. 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.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

II.1. Introduction :

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la métallisation électroless 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 [47]. Le but de ce travail est d'obtenir une couche métallique de l'argent de bonne qualité, homogène et bien adhérente au substrat polyimide. Pour cerner les différents paramètres, des appareils et techniques de traitements et de caractérisations 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 polyimide, plusieurs tests peuvent être employés pour s'assurer de l'adhésion et de l'adhérence du système "polyimide - métal". Le principe général du test de quadrillage au Scotch®, employé dans la présente étude, sera brièvement rappelé.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

II.2. Appareillage du procédé de traitement de surface :

II.2.1. 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 [48]. 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 [49] 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 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 [50;51]. 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) [3].

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

II.2.2. Présentation du réacteur Plasma utilisé :

Dans le présent travail, il a été utilisé un réacteur (RIE 80 de Plasma Technology, UK) qui fonctionne en mode Radio- Fréquence (RF) (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 qui a été adapté à l'utilisation du précurseur liquide.

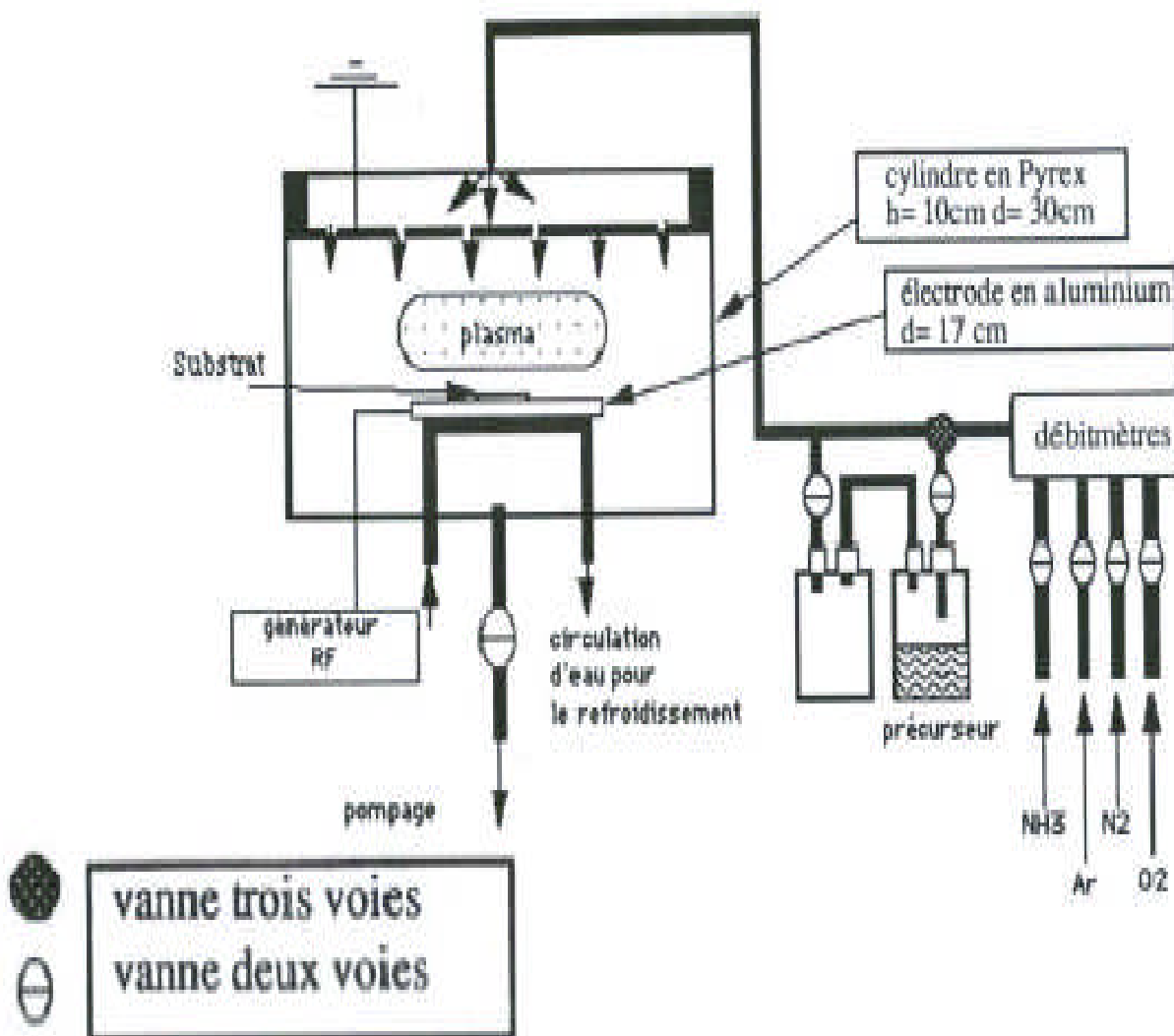


Figure 2.1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les traitements de surface par plasma RF.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

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.

II.2.2.1 – 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.2.2.2 – 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.2.2.3 – 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

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

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. L'entrée des gaz dans le réacteur se fait au travers 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 %
- Hydrogène, pureté >99,95%

II.3. 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 [52].

II.3.1. 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 [54]. 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 [(52 ; 55 - 57)], 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

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

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.

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 [(53 ; 58 ; 59)].

II.3.1.1 – 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» [55 ; 56 ; 59-61].

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 $E_{i(N)}$ [62] :

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

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

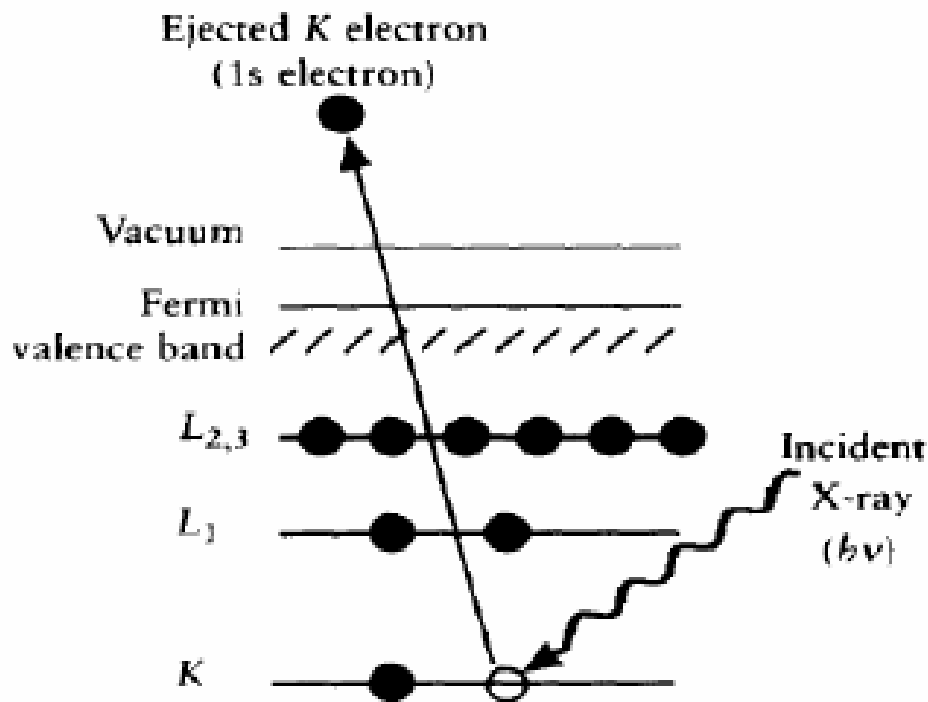


Figure 2.2 : Diagramme schématisé du processus de l'XPS, montrant la photoionisation d'un atome par l'éjection d'un électron 1s.

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

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

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 [59].

II.3.1.2 – 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 [59].

Dans notre étude, le spectromètre utilisé (RIBER de type SIA 200 (**figure 2.3**)) permet de mettre en œuvre trois méthodes analytiques, à savoir: l'XPS, l'AES (Auger Electron Spectrometry) et l'ISS (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 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.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

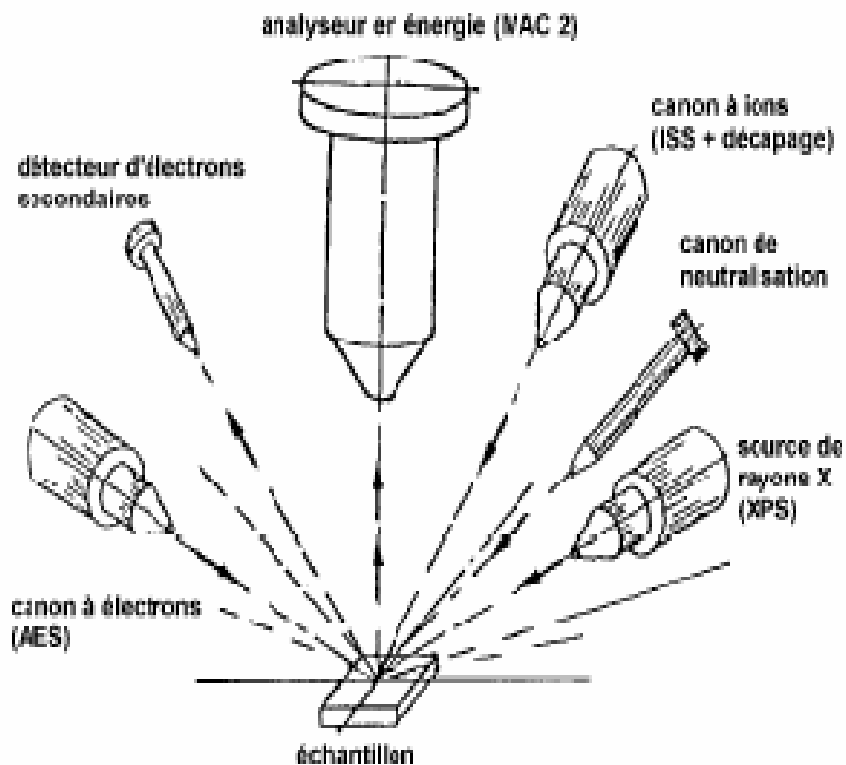


Figure 2.3 : Schéma du spectromètre RIBER montrant tous les composants nécessaires

II.3.1.3 – 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:

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

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,

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

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 habituellement des facteurs de sensibilité, qu'on peut déterminer expérimentalement, sont utilisés [59].

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 :

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

Où :

A_{X_i} : 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_{X_i} : est la section efficace d'absorption photoélectrique relative au niveau C 1s pour la radiation incidente utilisée,

$E_{C_{X_i}}$: est l'énergie cinétique des photoélectrons émis de l'élément X_i ,

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

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

D'où :

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

$$N_{Xi} = \frac{A_{Xi}}{T \sigma_{Xi} \sqrt{EC_{Xi}}} \quad (5)$$

Ce qui donne :

$$\% \text{ relatif de l'élément } x_i = \frac{N_{Xi}}{\sum_i N_{Xi}}$$

La somme (\sum_i) porte sur les éléments (i) se trouvant dans le volume analysé qui peuvent co-exister avec l'élément recherché (X_i) dans le volume analysé ($\sim 1\text{cm}^2 \times$ 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.4. 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 [63]. 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 électromagnétiques 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 » [64],

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

- 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 [2]. 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 permettra d'évaluer l'adhérence, il 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. [65].

II.4.1. 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 vis-à-vis de la surface (**figure 2.4**).

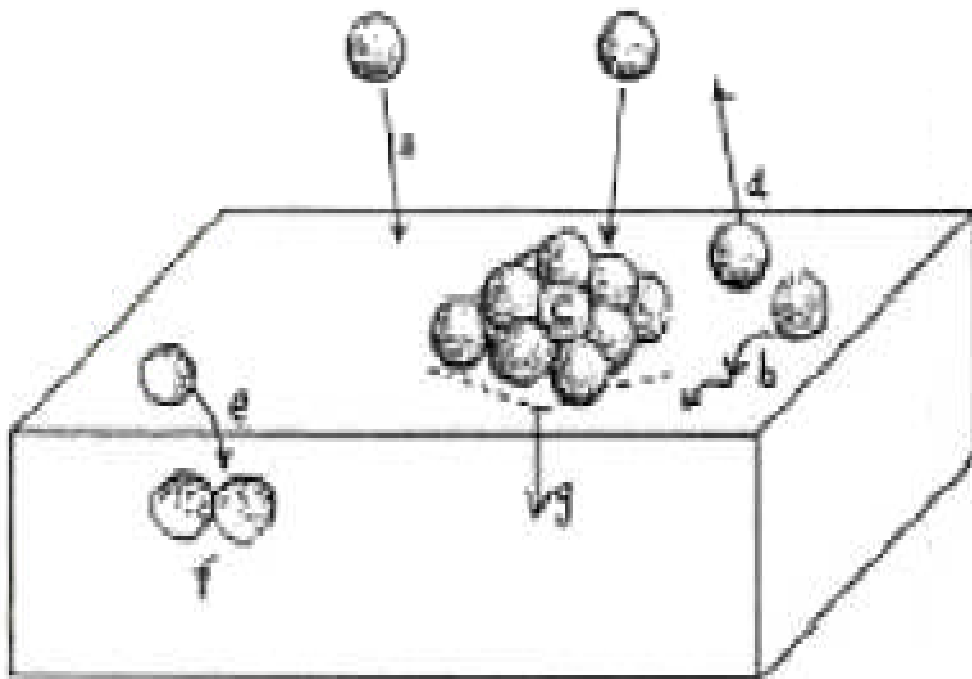


Figure 2.4 : Processus en compétition lors de la métallisation d'un substrat polymère.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

La formation de l'interface peut s'effectuer en trois étapes: adsorption (**figure 2.6 a**), nucléation et croissance (**figure 2.4 b et c**) et diffusion (**figure 2.4 e et f**) [65].

- **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...).

- **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 [67] 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. L'aluminium au contraire, reste en surface et il en résulte une interface nette. 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. 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 [6].

II.4.2. 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 [5 ; 64 ;67]. Le test

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

de fragmentation mis au point par Goepfert [5] est un travail de recherche qui reflète clairement, la complexité et le coût de ce service.

II.4.3. Test au Scotch®

Ce test consiste à effectuer un quadrillage régulier du revêtement 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 : TECHNIQUES DE TRAITEMENTS DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS

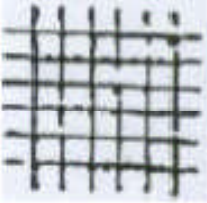
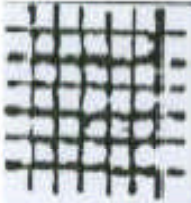
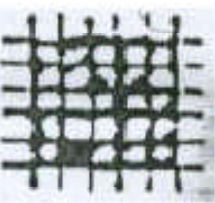
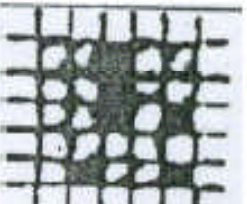
Classification	Description	Surface de la partie quadrillée pour laquelle un écaillage s'est produit (exemple pour six incisions parallèles)
0	Les bords des incisions sont parfaitement lisses : aucun des carrés du quadrillage ne s'est détaché.	-
1	Détachements de petites écailles du revêtement aux intersections 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.

III.1. Introduction :

Il existe de nombreuses techniques de métallisation, que ce soit par voie sèche (évaporation thermique, pulvérisation ionique...) ou par voie humide (électrodéposition, procédé electroless...).

Les dépôts métalliques electroless sur les polymères couvrent un vaste domaine d'applications qui passe par l'agroalimentaire (emballage anti-moisissure et lumière), les isolants thermiques, l'industrie électronique etc.... [68].

La métallisation electroless consiste à réaliser une réaction rédox en solution aqueuse entre les ions du métal à déposer et un réducteur puissant. Il ne s'agit donc pas d'électrochimie car on n'applique aucun potentiel. Tout l'art du dépôt repose sur la formulation des bains et nécessite de se placer en équilibre métastable c'est-à-dire dans des conditions telles que la réduction ne se produise pas spontanément mais seulement en présence d'une surface catalytique. Cette réaction, dite aussi autocatalytique, s'entretient par le dépôt métallique lui-même qui sert de catalyseur. Seuls les métaux du groupe VIII et IB ont cette capacité (Cu, Ni, Au, Ag...) [68]. Le principal avantage de cette méthode est sa capacité à revêtir de façon homogène et uniforme les pièces traitées, surtout si la solution est agitée constamment au cours du dépôt.

De nombreux procédés existent déjà pour la métallisation electroless, certains sont même employés industriellement comme pour le nickel et le cuivre qui sont les deux métaux les plus couramment utilisés et les plus étudiés. Le cas de l'argent est quant à lui beaucoup plus problématique car le contrôle de sa métallisation n'est pas aussi bien maîtrisé que pour les métaux précédents du fait de ses particularités (fort potentiel redox, instabilité du bain...). La surface des polymères n'étant pas apte à initier la réaction de réduction, il faut donc la rendre catalytiquement active. Les principales méthodes pour initier la réaction de métallisation tournent autour d'un « squelette » commun qui passe par des étapes de préparation de la surface, de sensibilisation et d'activation avant le dépôt métallique proprement dit à l'aide d'un bain adéquat. La composition de ce dernier contient toujours les mêmes composants, à savoir [68] :

CHAPITRE III : EXPERIMENTATION ET RESULTATS

- Le sel du métal à déposer qui doit être catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydo-réduction envisagée.
- Un agent réducteur puissant (hydrazine, hypophosphite, formaldéhyde...)
- Un agent complexant de l'ion métallique qui a pour rôle de réduire la concentration en ions M^{n+} libres dans la solution afin, par exemple, d'éviter le dépôt d'hydroxydes de métal en milieu basique car se sont des dépôts contaminants.
- Un tampon de 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
- Des stabilisants qui jouent le rôle de poison au sens catalytique du terme pour empêcher si nécessaire la décomposition spontanée de la solution.
- Eventuellement des brillanters et des agents tensio-actifs qui agissent sur la qualité du dépôt.

La principale problématique posée par le sujet est le genre de méthode utilisée et son cheminement lors du traitement de surfaces pour aboutir à une métallisation electroless de qualité (en terme d'adhérence, d'esthétique...). De nombreux facteurs jouent un rôle dans cette problématique complexe. Les plus évidents sont par exemple le type de polymère utilisé, le traitement préalable ou non de la surface, sa sensibilisation, son activation, la concentration des différents composés du bain, la force du réducteur, la température, le pH, etc....

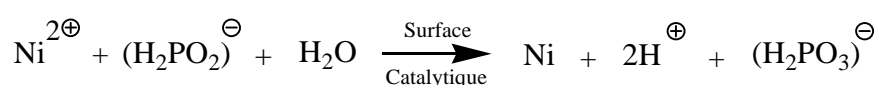
La technique XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) permet d'identifier la composition chimique à l'extrême surface (quelques nm) des échantillons ainsi que l'état d'oxydation des éléments. La caractérisation des différentes surfaces traitées par le procédé electroless et de l'influence de certains paramètres considérés sera donc faite par XPS.

Les étapes des principaux procédés actuels, et en développement, de la métallisation electroless (Cu et Ni) seront évoquées dans un premier temps. Nous verrons ensuite dans quelles conditions les procédés actuels peuvent s'appliquer à l'argent. Nous étudierons les étapes qui précèdent la métallisation (traitement de surface, sensibilisation, activation), et leur influence sur l'aspect et l'adhérence des dépôts. Une discussion sur le travail effectué viendra clore cette étude.

III.2. Principaux procédés actuels :

III.2.1. Méthodes classiques de dépôt electroless sur substrats isolants :

Dans le cas où le substrat sur lequel on veut réaliser la métallisation electroless présente déjà une surface catalytique, on peut représenter le mécanisme réactionnel complexe par la réaction suivante dans le cas d'un dépôt de nickel en milieu acide (agent réducteur hypophosphite) [5] :



La métallisation des matériaux non catalytiques est possible à condition de pouvoir amorcer la réaction redox. Pour le dépôt sur des métaux dont le potentiel redox est inférieur à celui du métal à déposer, la réaction se produit par déplacement chimique et s'entretient par autocatalyse. Pour des matériaux de type polymères, on ne peut pas lancer directement la réaction autocatalytique. Il est donc nécessaire de rendre la surface catalytique vis-à-vis de la réaction. Pour cela on utilise un métal actif du groupe VIII B [68] comme le cuivre [66]. Parmi les métaux envisageables, le plus efficace est le palladium métallique à degré d'oxydation zéro : Pd(0). Ce dernier va amorcer le dépôt du métal que l'on veut déposer et la réaction autocatalytique va pouvoir avoir lieu. Néanmoins, greffer directement du Pd(0) sur des polymères n'est pas évident. Les procédés courants sont basés sur l'utilisation d'espèces stanneuses (Sn^{2+}) dont les affinités avec à la fois le palladium et les fonctions oxygénées présentes ou greffées à la surface des polymères vont lui permettre de jouer le rôle d'intermédiaire. On voit donc ici s'organiser l'ossature d'un processus à étapes de la métallisation electroless.

- Procédé à deux étapes :

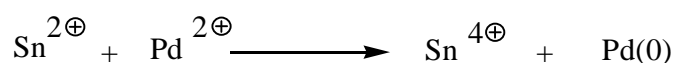
On rappelle que c'est le procédé industriel le plus ancien. Après un nettoyage, un traitement sulfo-chromique et un rinçage à l'eau distillée, il consiste à immerger les substrats non catalytiques vis-à-vis de la réaction de dépôt envisagée dans une solution acide (HCl) diluée de chlorure d'étain (II) (étape de sensibilisation) puis, après rinçage à l'eau distillée, dans une

CHAPITRE III : EXPERIMENTATION ET RESULTATS

solution acide (HCl) de chlorure de palladium (étape d'activation) [69]. Une vision simplifiée du processus industriel mène aux étapes suivantes :

- Etape de nettoyage
- Traitement sulfo-chromique qui aboutit à l'oxydation de la surface et permettra une meilleure adhérence.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Etape de sensibilisation ($\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$)
- Rinçage à l'eau distillée
- Etape d'activation ($\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$)
- Rinçage à l'eau distillée
- Immersion dans le bain de métallisation electroless

Le dépôt electroless débute après un temps d'initiation qui correspond au temps mis par le Pd(0) pour être catalytiquement actif. La réaction envisagée est :



III.2.2. Procédés alternatifs :

Comme nous venons de le voir, il y a plusieurs étapes dans le processus de métallisation electroless et chacune d'entre elles a fait l'objet d'études pour tenter de les améliorer. En effet les solutions acides de SnCl_2 utilisées dans le processus à deux étapes évoluent par oxydation/hydrolyse au cours du temps et nécessitent un contrôle industriel constant. Quand au traitement sulfo-chromique, il est très agressif et pose des problèmes de rejet dans l'environnement. Des méthodes alternatives sont donc apparues pour tenter de palier à l'une ou l'autre de ces difficultés.

Il faut noter cependant que ces méthodes n'éliminent pas toutes les étapes classiques. Elles ont toutes la particularité d'éliminer l'étape de traitement sulfo-chromique qui est l'étape la plus contraignante (dangérosité et impact sur l'environnement). D'autres éliminent en plus l'étape de sensibilisation mais aucune ne permet de se passer de l'étape d'activation car sans le catalyseur Pd(0), ou autre, en surface, la réaction autocatalytique ne peut pas être lancée.

CHAPITRE III : EXPERIMENTATION ET RESULTATS

Cette dernière remarque est vraie pour le cuivre et le nickel et nous étudierons par la suite dans quelle mesure elle est également valable pour l'argent.

La méthode alternative sur laquelle nous avons travaillé au cours de cette étude est l'utilisation de plasmas. Ici, l'activation des surfaces est effectuée en tirant partie de l'affinité spécifique des espèces stannées vis-à-vis de l'oxygène et des espèces palladiées vis-à-vis des fonctions azotées.

Les traitements par plasma peuvent avantageusement remplacer l'étape de nettoyage par voie chimique conventionnelle (solution sulfo-chromique chaude). Ils peuvent aussi augmenter la réactivité de greffage de groupements fonctionnels appropriés. Dans les travaux déjà réalisés [70], les différents groupements présents à la surface d'un polycarbonate ont été comparés par XPS après différents traitements. Il s'avère que l'on retrouve la présence d'oxygène après un traitement sulfo-chromique mais également après un traitement par plasma sous air. Quand on traite avec un plasma à l'azote et à l'ammoniac, on a la présence d'azote à la surface mais aussi d'oxygène dû aux restes de dioxygène, à la vapeur d'eau encore présente dans le réacteur, mais également aux contaminations par le milieu extérieur quand l'échantillon est retiré du réacteur. Ces échantillons ont été ensuite placés dans une solution de SnCl_2 , dans un mélange SnCl_2 et PdCl_2 , ou dans du PdCl_2 seul, afin de tester les différentes affinités avec les fonctions créées à la surface du polymère. Il apparaît que les surfaces riches en oxygène ne peuvent se lier qu'avec les espèces Sn^{2+} , donc pas avec Pd^{2+} . Par contre, les surfaces riches en azote se lient directement avec Pd^{2+} mais pas avec Sn^{2+} . Quant aux surfaces présentant à la fois des fonctions oxygénées et azotées, elles ont tendance à ne chimisorber que le Pd^{2+} . On voit donc se dessiner les affinités évoquées plus haut.

Ces résultats ont abouti à des développements intéressants. En effet, il apparaît que le traitement par plasma à l'air permet d'obtenir un décapage de la surface et un greffage de fonctions oxygénées comme avec la solution sulfo-chromique. Il ne reste plus qu'à faire ensuite l'étape de sensibilisation/activation. Quant au traitement au plasma azoté (N_2 , NH_3), il permet non seulement de se passer du traitement sulfo-chromique mais aussi de l'étape de sensibilisation puisque les espèces palladiées peuvent se greffer directement à la surface par l'intermédiaire de fonctions azotées. On n'a plus besoin de Sn^{2+} pour faire le lien entre la surface et le Pd^{2+} et on passe directement à l'étape d'activation. Les ions Pd^{2+} sont ensuite

réduits par les espèces présentes dans le bain en Pd(0). La réaction de catalyse avec le métal à déposer peut alors s'amorcer et s'auto-entretenir par autocatalyse.

Ces procédés fonctionnent bien avec le cuivre et le nickel, et le but de ce travail est de savoir s'ils peuvent s'appliquer aux spécificités de la métallisation électroless à l'argent et quel serait alors le traitement plasma le plus approprié.

Pour traiter la surface des polymères, il existe plusieurs types de plasma :

- Le « corona-discharge » qui opère à pression atmosphérique.
- Le plasma à décharge luminescente (glow-discharge) qui opère à pression réduite.

On utilisera plutôt ce dernier car le « corona-discharge » a tendance à voir son efficacité fluctuer et ne permet pas toujours d'avoir des surfaces uniformément traitées.

Les espèces excitées du plasma émettent en se désexcitant des radiations UV qui peuvent « modifier » la surface, ce que peuvent faire aussi les radicaux qui se trouvent dans le gaz ionisé. On retrouve ainsi l'idée de décapage et de fonctionnalisation que l'on avait avec la solution sulfo-chromique.

III.2.3. Le cas particulier de l'argent :

Le dépôt d'argent est intéressant pour de nombreuses applications, en particulier dans l'industrie électronique de pointe et la médecine. Si des méthodes industrielles sont utilisées pour les dépôts électroless de cuivre et de nickel, les spécificités de l'argent rendent les choses un peu plus complexes. En effet, l'argent est un métal très noble, c'est à dire que son haut potentiel redox ($E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80 \text{ V}$) [71] fait en sorte qu'il peut être facilement réduit. Il n'existe effectivement pas moins de quatorze produits commerciaux susceptibles de pouvoir réduire l'argent dans le cas d'un bain électroless. On rappelle qu'un couple (M^{n+}/M) dont l'oxydant M^{n+} est plus fort que H^+ a un potentiel redox positif : $E^{\circ}_{\text{M}^{n+}/\text{M}} > 0$.

Une autre particularité de l'argent est le fait qu'en raison de son fort potentiel, la réaction d'oxydo-réduction entre les espèces Ag^+ et Sn^{2+} (sensibilisation) peut se faire directement sans l'intervention du catalyseur Pd(0) [68]. En effet, la différence entre les potentiels est suffisamment grande pour que la réaction puisse se faire ($E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = + 0,15 \text{ V}$ et $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} =$

+ 0,80 V). On peut remarquer que ce n'était pas le cas pour le cuivre ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0,34 \text{ V}$) et le nickel ($E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = - 0,23 \text{ V}$) [71]. En effet, le nickel a un potentiel inférieur à celui de l'étain et le cuivre a un potentiel à peine supérieur à ce dernier. La réaction est donc thermodynamiquement possible en théorie pour le cuivre mais la cinétique la rend inutilisable en pratique.

En tenant compte de ces particularités, nous allons voir en quoi les méthodes que nous avons décrites précédemment peuvent s'appliquer à l'argent en suivant les étapes du processus classique chimique (traitement sulfo-chromique ; sensibilisation ; activation) et nous finirons par la dernière étape qui consiste à décrire le prétraitement alternatif physique, de la surface des polymères, aboutissant à la métallisation electroless à l'argent.

III.2.3.1. Traitement sulfo-chromique :

Comme pour la métallisation au cuivre et au nickel, l'utilisation d'une solution sulfo-chromique pour nettoyer et oxyder la surface du polymère est souvent utilisée dans le cas de la métallisation à l'argent. Les problèmes que pose cette étape étant toujours les mêmes ; des recherches ont été effectuées pour substituer cette étape par une autre moins agressive [72]. On retrouve ainsi les traitements par plasma dont on a déjà cité. Une étude a été réalisée sur du polyuréthane avec un plasma sous air à pression réduite [72]. La métallisation electroless a été réalisée avec une solution commerciale. On n'a donc pas de précision sur le bain utilisé. Néanmoins, le traitement par plasma a oxydé la surface évitant ainsi le traitement par l'acide. Il est à noter que cette étude a été réalisée dans le but de montrer l'activité bactéricide de l'argent quand on le dépose sur des cathéters de polyuréthane.

III.2.3.2. Etapes de sensibilisation et d'activation.

On peut remarquer dans l'étude citée ci-dessus que les auteurs n'ont pas utilisé de plasma à atmosphère azotée. Pourtant nous avons vu dans le cas du cuivre et du nickel que cela permettait d'éviter l'étape de sensibilisation et de passer directement à l'étape d'activation. Ceci s'explique par le fait qu'en raison du fort potentiel rédox de l'argent, l'étape d'activation par Pd(0) n'est plus nécessaire comme nous l'avons vu précédemment. Dans l'optique de se passer de l'étape de sensibilisation, des auteurs ont essayé de mettre en évidence la réaction directe d'oxydo-réduction entre l'Ag et certains polymères que l'on veut métalliser.

Prenons par exemple le travail effectué par Tong et coll. [73] dans le cas d'un dépôt d'argent sur la silicone. La surface a été préalablement nettoyée. Ensuite les auteurs ont procédé à une étape d'activation mais au lieu de greffer du palladium, ils ont tenté de greffer directement de l'argent sur la silicone pour pouvoir amorcer la réaction autocatalytique. Pour ce faire, ils ont plongé la silicone dans un bain à 0,005 mol/L d'AgNO₃ et 0,006 mol/L d'HF. En analysant l'échantillon, ils ont alors observé une rugosité à la surface due à un dépôt d'argent non uniforme. Ce dépôt provient de la réaction d'oxydo-réduction partielle entre la silicone et les ions Ag⁺. L'échantillon a été ensuite plongé dans un bain : d'AgNO₃, NH₃, acide acétique, et l'hydrazine (NH₂NH₂). Dans ce dernier composé, l'hydrazine est un agent réducteur couramment utilisé pour la métallisation electroless. On note que nous sommes à pH=10.2 qui correspond au pH optimal de l'étude. Les auteurs soulignent que le dépôt se fait à partir des particules d'argent que l'on a réduit lors de l'étape d'activation avec l'HF. Cette réaction autocatalytique se fait de manière « arborescente » dans toutes les directions à partir des particules d'Ag et par diffusion d'ions Ag(NH₃)₂⁺. Au final, on obtient une couche uniforme d'argent même si les auteurs ont également noté par XPS la présence de carbone et d'oxygène due à un phénomène d'adsorption de l'acide acétique.

III.2.3.3. Bain de métallisation :

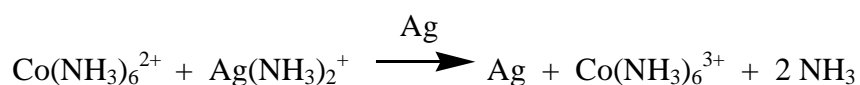
L'utilisation de stabilisants peut en partie résoudre le problème de l'instabilité du bain dans le cas de la métallisation electroless à l'argent.. Jusqu'ici nous n'avons cité que des agents réducteurs classiques tels que les ions hypophosphites (H₂PO₂⁻) ou l'hydrazine (NH₂NH₂).

Certains auteurs ont essayé de jouer sur le rôle de l'agent réducteur du bain. Vaskelis et coll. [75,76] se sont ainsi intéressés à un agent réducteur à base de complexe de cobalt Co (II) avec des ligands de types amines. Les ligands utilisés étaient NH₃, ethylenediamine (En), trimethylenediamine (TMDA), Glycine.

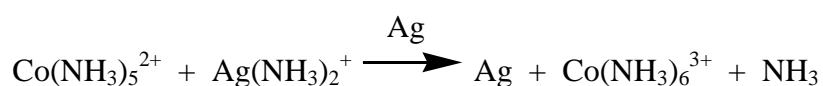
En effet, le couple Co(III)/Co(II) a un potentiel redox de l'ordre de +1,86 V [71] lorsque les ions sont sous forme hydratée mais ce potentiel peut devenir négatif avec des ligands aminés (valeur non précisée), ce qui fait qu'il peut réagir avec l'argent. Ainsi, des essais ont été effectués sur des plaques en verre que l'on a préalablement dégraissées et traitées par une solution sulfo-chromique. Ils ont ensuite procédé à une étape de sensibilisation au SnCl₂ classique avant d'activer la surface avec une solution d'AgNO₃. Les échantillons ont été

ensuite plongés dans un bain (AgNO_3 , CoSO_4 , ligands) avec bullage d'argon pour éviter l'oxydation du Co (II) par l'air.

Avec le ligand NH_3 , les auteurs ont observé un dépôt uniforme avec des vitesses de $3 \mu\text{m/h}$ à 50°C pour un pH optimal de 10-11. On note que la vitesse n'était que de $1 \mu\text{m/h}$ à température ambiante et que le pH obtenu est sensiblement le même que dans les études précédentes. Le pH apparaît donc comme un facteur important de la métallisation électroless à l'argent. La réaction envisagée est la suivante :



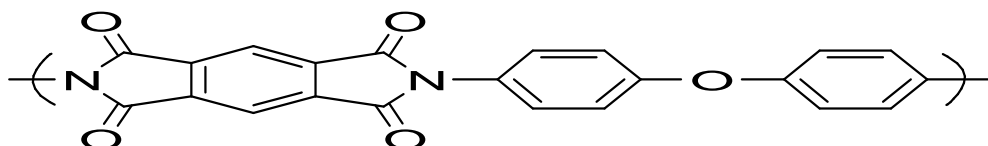
ou



III.2.4. Matériau et méthode :

III.2.4.1. Substrat :

On note qu'au cours de ce travail, les essais ont été effectués sur du polyetherimide (PI) de type Kapton®. Le PI a été choisi en raison des nombreux travaux réalisés à partir de ce polymère [77]. Il ne présente que des fonctions oxygénée et azotée (**figure ci- après**) :



Polyetherimide Kapton® (PI)

III.2.4.2. Etapes du procédé des dépôts électroless :

La méthode classique de dépôt électroless comporte une séquence bien définie d'étapes dont : nettoyage à l'éthanol, traitement sulfo-chromique à chaud ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), rinçage à l'eau distillée, sensibilisation (immersion dans une solution acide (HCl) de SnCl_2), rinçage à l'eau distillée, activation (immersion dans une solution acide (HCl) de PdCl_2), rinçage à l'eau distillée, réduction du Pd^{2+} en $\text{Pd}(0)$ (immersion dans un bain d'hypophosphite H_2PO_2^-), rinçage à l'eau distillée et enfin immersion dans un bain de métallisation [5]. Ce procédé « classique », qui a été développé pour les dépôts du nickel et du cuivre, peut être adapté au cas de l'argent.

Le procédé « classique à l'argent » est alors le suivant :

- Nettoyage de l'échantillon à l'éthanol
- Traitement sulfo-chromique à chaud (immersion dans un bain à 80°C pendant 4 minutes)
- Rinçage à l'eau distillée
- Sensibilisation (immersion pendant 5 minutes à température ambiante dans une solution 2 g/l de SnCl_2)
- Rinçage à l'eau distillée
- Activation (immersion pendant 4 minutes à température ambiante dans une solution 10 g/l d' AgNO_3). On remarque qu'ici l'activation ne se fait pas avec $\text{Pd}(0)$ mais directement avec $\text{Ag}(0)$. Dans la partie bibliographique, on a en effet noté qu'on pouvait activer directement avec une solution d' AgNO_3 car la réaction d'oxydo-réduction entre le couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et le couple Ag^+/Ag est à la fois thermodynamiquement et cinétiquement possible
- Rinçage à l'eau distillée
- Immersion dans le bain de métallisation avec un réducteur (formaldéhyde) et un complexant (NH_3). Le bain consiste en une solution d'un volume de 50 ml. La préparation du bain se fait toujours dans un ordre précis. Le complexant est 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.

- Rinçage à l'eau distillée

Même si ce n'est pas nécessaire d'utiliser une activation au Pd(0), celui-ci est considéré comme le catalyseur « universel » de la métallisation électroless et sert donc de référence dans notre étude. Dans ce cas, les étapes d'activation et de réduction se feront toujours selon le même procédé :

- Activation (immersion pendant 4 minutes dans une solution acide de PdCl₂ à 1 g/l et à 35 ml/l d'HCl)
- Rinçage à l'eau distillée
- Réduction du Pd²⁺ en Pd(0) (immersion pendant 4 minutes dans un bain d'hypophosphite de sodium à 50 g/l)
- Rinçage à l'eau distillée

III.2.4.3. Formulation du bain de métallisation :

- **Bains au formaldéhyde :**

Formaldéhyde : 0.02 M/l, NH₃ : 1 M/l, AgNO₃ : 20 g/l.

III.2.5. Traitements de surface alternatifs :

Le traitement sulfo-chromique peut être remplacé par un traitement plasma froid hors équilibre thermodynamique. Il s'agit d'un gaz partiellement ionisé obtenu par une décharge électrique sous vide primaire. Le milieu dont la température globale reste proche de la température ambiante compte de nombreuses espèces différentes (électrons, radicaux, ions, molécules excitées, rayonnement UV, ...) permettant de fonctionnaliser la surface des échantillons qui y sont introduits. Dans les cas des polymères, les espèces actives vont attaquer la surface pendant que le rayonnement UV va casser les liaisons de type C-C ou C-H [78].

Le plasma se crée entre deux électrodes, l'une inférieure (« cathode ») et l'autre supérieure (« anode »). Les conditions opératoires sont :

- Pression : 100 mTorr
- Débit : 50 ml/min. Les gaz injectés sont O₂ ou NH₃ selon la nature des fonctions (oxygénées ou azotées) que l'on veut majoritairement greffer.

- Puissance : 120 W
- Temps de traitement : 1 min car il s'agit des conditions habituellement mises en œuvre [78] et qui nous assurent de ne pas dégrader outre mesure la surface par le plasma.

Les échantillons sont placés sur la « cathode », face que l'on souhaite traiter vers le haut. Les échantillons sont préalablement lavés à l'éthanol et séchés avec un gaz sec (N₂). Quand l'échantillon est placé, on fait d'abord un vide préalable jusqu'à environ 2 mTorr. Le gaz est ensuite injecté. On règle la pression à 100 mTorr et on déclenche la décharge. L'observation de la couleur caractéristique de la décharge luminescente permet de vérifier le bon fonctionnement du procédé de traitement.

III.2.6.Caractérisation par XPS :

Le principe de base consiste à bombarder la surface du matériau avec des rayons X d'énergie connue. Les atomes peuvent être ionisés et les photoélectrons ainsi émis ont une certaine énergie cinétique égale à :

$$E_c = E(RX) - E(\text{liaison})$$

On mesure cette énergie cinétique et on peut ainsi remonter jusqu'à l'énergie de liaison et à l'élément auquel elle correspond. Chaque pic photoélectronique correspond à un niveau énergétique et donc à une orbitale atomique. Tous les éléments naturels du tableau périodique peuvent être observés sauf l'hydrogène et l'hélium car la probabilité d'ionisation est trop faible. On utilise le plus souvent comme rayonnement d'excitation les raies K α de l'aluminium et du magnésium qui permettent la meilleure résolution en énergie. Dans ces conditions, le domaine d'énergie dans lequel se fait l'analyse s'étend de 0 à 1254 eV ou de 0 à 1487 eV pour l'aluminium ou le magnésium respectivement. Si on compare le libre parcours moyen des électrons dans un matériau en fonction de leur énergie cinétique [72], on constate que la profondeur d'extraction des photoélectrons détectés se situe entre 0,5 et 5 nm d'où le fait que la technique est particulièrement bien adaptée à l'analyse de surface.

De plus, l'énergie de liaison des photoélectrons caractéristiques d'un atome donné varie en fonction de son environnement chimique, c'est-à-dire en fonction de l'électronégativité des

CHAPITRE III : EXPERIMENTATION ET RESULTATS

différents atomes auxquels il est lié. Dans ces conditions, la mesure du déplacement en énergie d'un pic d'un élément, par rapport à sa position déterminée dans un matériau de référence, permet en principe de savoir à quel(s) autre(s) élément(s) il est lié, on parle alors de déplacement chimique.

Une fois le photoélectron émis, l'atome ionisé va se désexciter en émettant un rayon X ou un électron issu des couches plus superficielles. On parle alors d'électron Auger. Les pics correspondant aux électrons Auger sont également observés dans les spectres XPS.

On travaille dans l'ultravide (10^{-7} à 10^{-9} Torr). Les spectres obtenus sont traités grâce à un logiciel conçu à cet effet. La résolution en énergie des spectres est de 2 eV. Le porte-échantillons peut contenir quatre échantillons d'1 cm². La position d'analyse de chaque échantillon est repérée avec un microscope électronique. Pour avoir un positionnement optimal par rapport au canon à électrons et au tube à rayons X, le porte-échantillons est incliné pour former un angle de 65° entre le détecteur et la surface de l'échantillon.

On fait d'abord un spectre général qui balaye une plage en énergie cinétique entre 100 et 1500 eV. Le spectre en énergie cinétique obtenu est ensuite converti en un spectre en énergie de liaison. On repère ensuite le pic de référence (C1s) dont l'énergie de liaison est fixée par convention à 285 eV. La différence que l'on observe entre cette valeur théorique et la valeur mesurée correspond à l'effet de charge. Le spectre est alors corrigé en fonction de cet effet de charge. On peut alors identifier les éléments présents (analyse qualitative). La figure 3.1 montre le spectre XPS général du polyimide de référence (avant traitement).

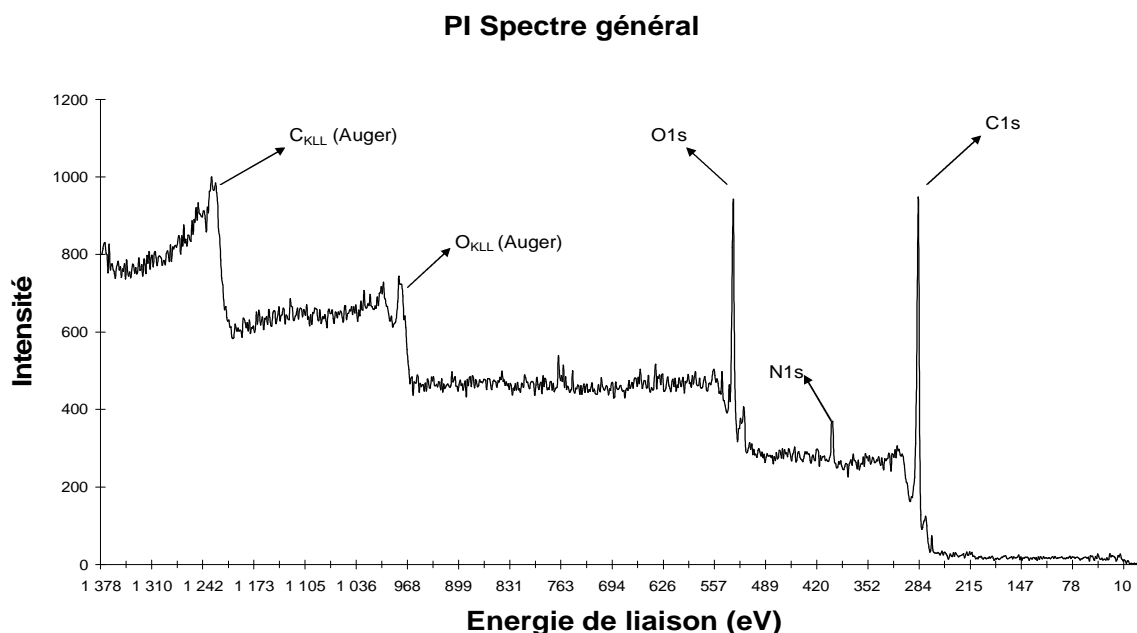


Figure 3.1 : Spectre XPS général du polyimide en énergie cinétique obtenu qui est ensuite converti en un spectre en énergie de liaison

Une analyse quantitative est également possible. Pour ce faire, on fait l'acquisition des spectres correspondant aux photoelectrons sélectionnés, et on calcule l'aire (A) de chacun des pics. On ne peut pas calculer directement la concentration d'un élément à partir de l'aire du pic correspondant. Il faut tenir compte de plusieurs facteurs de corrections. Certains d'entre eux sont difficiles à calculer. On va donc se limiter à calculer une concentration relative en tenant compte de trois facteurs de correction que l'on peut estimer. Premièrement, chaque niveau électronique considéré n'a pas la même probabilité de se voir ionisé par le bombardement des rayons X d'énergie fixe (section efficace σ). Il faut ensuite tenir compte du libre parcours moyen λ des photoélectrons. Plus celui-ci est élevé, et plus la profondeur d'information sera grande. Il faut ensuite tenir compte de l'efficacité du détecteur lui-même (T). Ces trois facteurs principaux sont exprimés dans la formule suivante qui permet de calculer les pourcentages relatifs :

$$(A_i / \sigma_i \lambda_i T_i) / \sum_j (A_j / \sigma_j \lambda_j T_j)$$

Pour évaluer les déplacements chimiques des pics, on compare les valeurs trouvées à celles identifiées dans des tables fournies par le constructeur. La différence en eV nous renseigne alors sur l'environnement chimique.

Le travail envisagé consiste principalement à s'intéresser aux différentes étapes du procédé electroless appliqué à l'argent et à leur influence sur l'aspect et l'adhérence des dépôts. L'analyse XPS permettra d'évaluer les différents éléments incorporés mais aussi leur degré d'oxydation et leur environnement chimique.

III.3. Résultats et discussion :

III.3.1. Etapes de préparation de la métallisation electroless à l'argent :

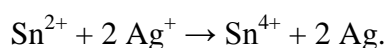
Nous étudions d'abord la pertinence de chaque étape du procédé de métallisation electroless dans le cas spécifique de la métallisation à l'argent. Le tableau 3.1 décrit l'ensemble des essais effectués sur les échantillons de polyetherimide (PI)

III.3.1.1. Constatations générales :

Le PI est un polymère oxygéné rendant ainsi possible en théorie une sensibilisation directe par le SnCl_2 sans passer par une étape de traitement de surface préalable. En effet, lorsqu'on analyse un échantillon de PI par XPS (**figure 3.1**), on voit très clairement la présence de carbone (77.6%), d'oxygène (17.3%) et d'azote (5.1%). Cela correspond aux proportions stoechiométriques de la molécule [79]. Quand on observe le pic C1s (**figure 3.2**), on remarque un épaulement vers 288 eV qui correspond au C de la fonction imide [79]. La résolution de l'appareil (pic large) ne permet pas d'identifier la nature des autres fonctions oxygénées éventuellement présentes. En effet, les déplacements chimiques sont trop faibles [79] pour pouvoir observer des pics séparés.

De plus, il est difficile de dire si toutes les différentes natures de fonctions oxygénées présentes à la surface sont capables de fixer Sn^{2+} .

Des échantillons de PI 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 [68]. L'agent réducteur choisi est le formaldéhyde qui est très efficace pour déposer l'argent malgré une stabilité de bain courte. L'agent complexant des ions Ag^+ est l'ammoniac [68]. Par conséquent, la présence d'un dépôt sur un échantillon de PI confirme que la quantité et la nature des fonctions oxygénées présentes naturellement à la surface de ce polymère est suffisante pour greffer les ions Sn^{2+} et réduire ensuite l'argent par l'étape d'oxydo-réduction :



Il est à noter qu'un simple morceau de PI trempé dans le bain ne donne aucun résultat, ce qui indique que l'étape de sensibilisation est comme attendu nécessaire. Les premières constatations nous indiquent que, comme attendu, un traitement préalable pour greffer des fonctions oxygénées à la surface du PI n'est pas nécessaire pour une métallisation « classique » à l'argent.

III.3.1.2. Incorporation de fonctions en surface :

III.3.1.2.1. Incorporation de fonctions oxygénées :

Pour greffer des fonctions oxygénées, on peut utiliser une solution sulfo-chromique chaude. Les analyses XPS d'un échantillon de PI ainsi traité montrent que la proportion d'oxygène est de 18% pour une immersion de 1 minute et de 19% pour une immersion de 4 minutes dans la solution sulfo-chromique. La proportion en oxygène n'est donc pas significativement augmentée par le traitement sulfo-chromique dans les conditions choisies. On observe dans ces deux cas de figure des épaulements sur le pic du C1s, respectivement à 288.17eV et à 288.287 eV (**Figure 3.1**). Il n'y a donc pas d'évidence d'une modification significative de la nature des fonctions oxygénées présentes en surface. On note également que le spectre est légèrement plus large que le spectre 2a. On augmente donc la diversité des fonctions oxygénées greffées.

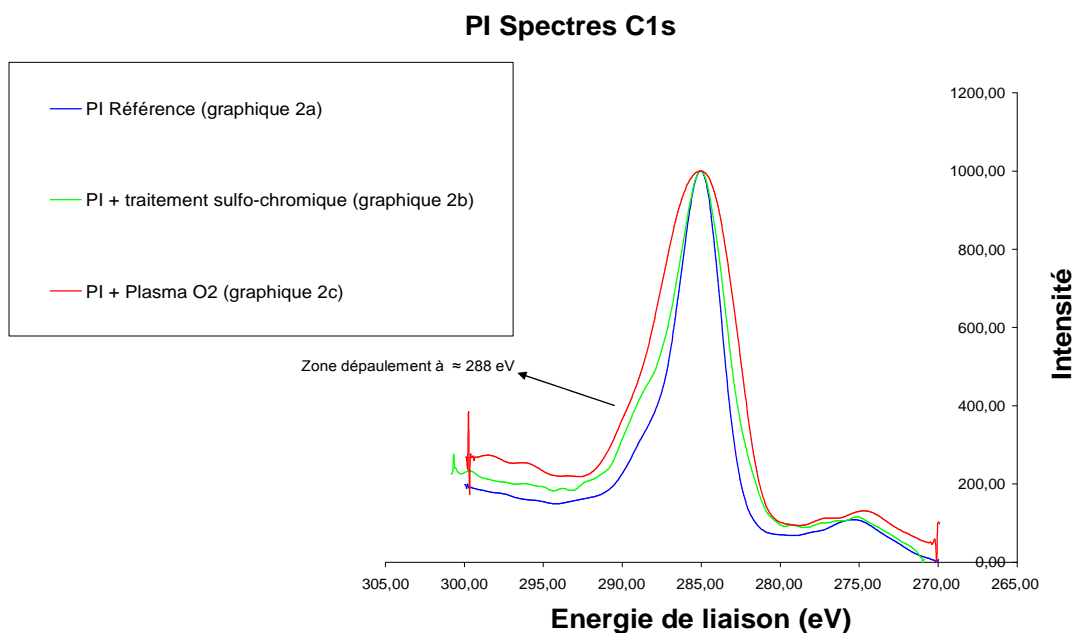


Figure 3.2. : Spectres (XPS) du pic C1s après différents traitements des échantillons PI

Comme déjà indiqué, un traitement plasma O₂ permet également l’oxydation de la surface. Un traitement plasma O₂ d’une minute fait monter la proportion en oxygène à 33% . Le traitement O₂ permet donc de greffer plus de fonctions oxygénées que le traitement sulfo-chromique dans les conditions qui ont été testées. On observe un épaulement du pic C1s à 288.524 eV (**figure 3.2**). La nature des fonctions chimiques n’a donc pas été modifiée par rapport aux traitements précédents. C’est un résultat attendu car le plasma O₂ introduit de manière générale une grande diversité de fonctions oxygénées, mais aucune n’est plus qu’une autre. En effet, les pics sont plus larges, indiquant qu’on a encore augmenté la diversité des fonctions oxygénées greffées.

III.3.1.2.2. Incorporation de fonctions azotées :

Même si greffer des fonctions oxygénées (par plasma O₂ ou par un mélange sulfo-chromique chaud) est le traitement de surface le plus classique, nous avons indiqué qu’on peut également greffer des fonctions azotées par plasma. C’est l’étape nécessaire pour une activation directe de la surface par le Pd(0) via le procédé alternatif [77]. Après analyse XPS, on remarque que le pourcentage d’azote est de 10.5% pour le PI. On rappelle que le PI de référence contient 5.1% d’azote.

III.3.1.3. Sensibilisation

Après l'étape de sensibilisation, on constate qu'un échantillon de PI simple incorpore 3.5% de Sn^{2+} . On a vu ci-dessus grâce à l'XPS que l'on a greffé légèrement plus d'oxygène en faisant un traitement sulfo-chromique et encore plus avec un traitement plasma O_2 . On retrouve la même logique avec le Sn^{2+} incorporé comme le montrent les pourcentages relatifs issus des analyses XPS : PI + SnCl_2 (3.5%), PI + traitement sulfo-chromique 4 minutes + SnCl_2 (4.7%), PI + plasma O_2 + SnCl_2 (6.7%). Les déplacements chimiques des pics $3d^{5/2}$ (respectivement 487,595 eV, 486,949 eV et 487,064 eV) indiquent que nous avons bien du Sn^{2+} .

III.3.1.4. Activation

Dans un procédé de métallisation classique avec des métaux de type Cu ou Ni, l'étape d'activation permet de rendre la surface catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction des ions métalliques. Cette étape d'activation se fait normalement avec le catalyseur « universel » Pd(0). Nous avons vu dans la partie bibliographique que la métallisation à l'argent s'effectuait plutôt avec une solution d' AgNO_3 pour l'étape d'activation [68].

III.3.1.4.1. Activation à l' AgNO_3

On peut vérifier par analyse XPS le pourcentage d'argent incorporé. Le pourcentage est de 2.3% pour PI + SnCl_2 + AgNO_3 (activation). Pour PI + traitement sulfo-chromique + SnCl_2 + AgNO_3 (activation), il est de 4.3 % et pour PI + plasma O_2 + SnCl_2 + AgNO_3 (activation) il est de 6.8%. On constate que globalement, plus la proportion en Sn^{2+} est importante, plus la proportion en argent catalytique est importante. La réaction d'oxydo-réduction avec les ions Sn^{2+} a donc bien lieu.

D'autre part, le déplacement chimique des pics correspondants à l'orbitale $3d^{5/2}$ (aux alentours de 368.2 eV) indique un degré d'oxydation Ag(0), ce qui est conforme à ce que l'on attend. Comme la métallisation est effective, nous considérerons avoir incorporé de l'argent catalytique pour la métallisation électroless.

III.3.1.4.2. Activation au Pd(0)

Un échantillon de PI + traitement plasma NH_3 + PdCl_2 analysé par XPS donne les concentrations atomiques suivantes : C (73.5%), O (19.1%), N (6.5%), Pd (0.8%). Il s'agit de concentrations en Pd^{2+} suffisantes pour l'action catalytique du Pd(0) [78].

Après réduction par l'hypophosphite, on obtient les proportions suivantes : C (69.2%), O (20.8%), N (8.6%), Pd (1.4%). La relative augmentation en Pd par rapport aux essais précédents est due à la reproductibilité des essais qui n'est pas parfaite.

Cependant, il a été démontré que, grâce aux propriétés catalytiques de l'Ag(0) vis-à-vis de la réaction électroless, l'activation de la surface nécessite pas l'utilisation des espèces conventionnelles (le palladium et l'étain) [74].

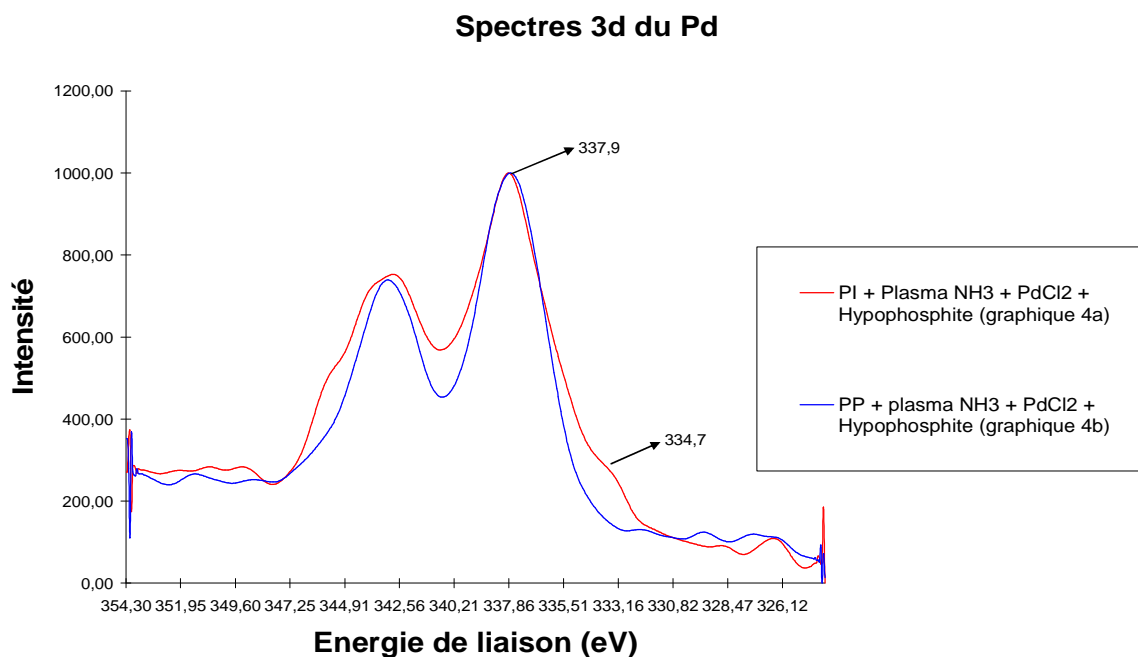


Figure 3.3 : Spectres XPS du Pd 3d après un traitement plasma NH_3 + PdCl_2 sur les échantillons des polyimides après une immersion dans l'hypophosphite

En examinant les déplacements chimiques des pics correspondants au Pd sur les échantillons de PI traités après immersion dans l'hypophosphite, on s'aperçoit que ceux-ci correspondent plus à un degré d'oxydation (II). En effet le pic correspondant à l'orbitale $3d^{5/2}$ est à 337.9 eV (**figure 3.3**). Néanmoins, on remarque un épaulement dans le pic à 334.7 eV. Cette valeur correspond au Pd(0). On n'a donc réduit que partiellement le Pd^{2+} en Pd(0). La

proportion de Pd(0) doit être donc relativement faible. A titre de comparaison, des échantillons de polypropylène (PP) activés par le palladium, après immersion dans l'hypophosphite, ont montré des pics de Pd(II) similaires que sur le PI. Cependant, il existe des différences qui sont dues à la nature chimique du PP qui ne contient ni atomes d'oxygène, ni atomes d'azote (**figure 3.3**).

III.3.2.Aspect et adhérence des dépôts :

Nous venons d'étudier les différentes étapes de la préparation d'un échantillon avant la métallisation. Nous allons maintenant nous intéresser aux incidences de ces étapes préparatoires sur l'aspect et l'adhérence des dépôts.

Dans le cas des dépôts réalisés à partir des bains contenant du formaldéhyde, une couche brillante d'argent homogène a toujours été obtenue.

Il est en effet connu qu'un dépôt de Ni contient du phosphore puisque on utilise de l'hypophosphite comme réducteur [5].

III.3.2.1. Influence du traitement de surface :

III.3.2.1.1. Incorporation de fonctions oxygénées :

La qualité des dépôts obtenus (les deux faces sont métallisées) avec le formaldéhyde comme réducteur ne dépend généralement pas du type de prétraitement (plasma O₂, mélange sulfo-chromique, aucun traitement). On a parfois une très légère amélioration de la brillance pour les essais réalisés suite au traitement par plasma O₂, mais ce n'est pas toujours clairement observé.

Quand on utilise le mélange sulfo-chromique, 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 sulfo-chromique [68].

III.3.2.1.2. Incorporation de fonctions azotées :

Le PI contient de l'azote en surface. Pourtant le procédé PI + PdCl₂ + Hypophosphite ne permet pas la métallisation. Néanmoins, il convient de s'interroger sur la nature des fonctions azotées incorporées. En effet, Charbonnier et coll. [80] 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 ont été obtenus sur la face traitée mais avec une faible adhérence. On note la sélectivité du dépôt, c'est-à-dire que l'argent ne métallise que sur la face traitée. Tout dépend en fait de la quantité de Pd(0) greffé en surface. En revanche on n'a aucun problème d'adhérence sur du PI + plasma NH₃ + PdCl₂ + hypophosphite. On retrouve également la sélectivité sur la face traitée.

III.3.2.2. Influence de l'activation :

III.3.2.2.1. Activation à l'AgNO₃

Pour comparer l'effet de l'activation à l'AgNO₃ (méthode classique à l'argent) sur la métallisation, il a été réalisé un essai comparatif avec et sans activation. Le formaldéhyde étant à l'origine de dépôts de qualité identique avec un traitement de surface plasma O₂ ou sulfo-chromique, le plasma O₂ a été choisi car il est plus pratique d'utilisation.

La procédure est la suivante : PI + plasma O₂ + SnCl₂ + AgNO₃ (activation) + bain avec NH₃ : 1.3 M/l, AgNO₃ : 7.5 g/l. Il n'a été observé aucune différence notable de la brillance du dépôt ni de son homogénéité ou de son adhérence.

III.3.2.2.2. Activation au Pd(0)

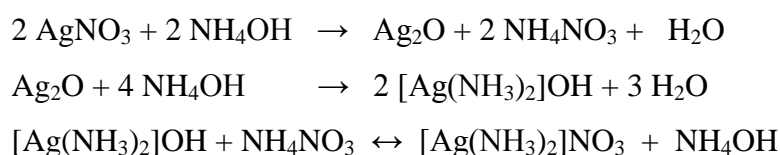
Nous avons indiqué que les échantillons de PI activés au Pd(0) suite au traitement plasma NH₃ donnaient des dépôts de qualité identique à ceux obtenus avec une activation à l'AgNO₃. La quantité de Pd(0) semble donc être suffisante pour pouvoir permettre la métallisation.

III.3.3. Stabilité des bains de formaldéhyde

Le formaldéhyde est connu pour être un réducteur fort [68]. Dans la phase de préparation du bain de métallisation, une concentration de 0.02M/l constitue un bon compromis et donne

un laps de temps de travail suffisant (quelques minutes entre l'ajout du formaldéhyde et la décomposition du bain).

Le complexant utilisé avec le formaldéhyde est le NH_3 . A noter que lorsqu'on ajoute le NH_3 à la solution d' AgNO_3 , il se forme un précipité marron qui disparaît quand la quantité de complexant ajoutée est en excès par rapport à l' AgNO_3 . Ce précipité est supposé être de l' Ag_2O . La réaction serait [68] :



III.3.3.1 Influence du traitement de surface

Quelque soit le traitement de surface utilisé (aucun, plasma O_2 , mélange sulfo-chromique), la métallisation des échantillons de PI se déroule dans les mêmes conditions. En effet, le dépôt et la décomposition du bain sont dans tous les cas obtenus à température ambiante dans un intervalle de temps identique entre les deux (2-3 minutes). Il n'y a donc pas d'effet visible du traitement de surface sur la stabilité du bain dans le cas du formaldéhyde.

III.3.3.2 Influence de l'activation

Des échantillons de PI ont été traités (aucun traitement, plasma O_2 , plasma NH_3), sensibilisés (sauf après plasma NH_3), puis activés à l' AgNO_3 (échantillons sans traitement ou plasma O_2) ou au $\text{Pd}(0)$ (échantillon traité au plasma NH_3) avant d'être plongés dans le bain et comparés à des échantillons identiques mais sans activation.

Comme nous l'avons souligné précédemment, l'étape d'activation à l' AgNO_3 n'est pas nécessaire pour métalliser la surface après que celle-ci ait été sensibilisée. On peut donc supposer 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. Cette idée impliquerait que le bain doit fournir la base catalytique, entraînant ainsi une perte de stabilité du bain. Cette perte devrait être toutefois très faible (peu d'argent en surface suffit à rendre la surface catalytique).

CHAPITRE III : EXPERIMENTATION ET RESULTATS

Dans tous les cas de figure, les bains se décomposent à température ambiante au bout de 2-3 minutes. Le fait d'activer la surface ou pas n'a donc pas, comme attendu, d'influence sur la stabilité du bain.

Le formaldéhyde donne des dépôts semblables sur du PI quelque soient les étapes de traitement de surface ou d'activation.

CHAPITRE III : EXPERIMENTATION ET RESULTATS

traitement plasma		sensibilisation	activation			Bain (AgNO ₃)		NH ₃	Dépôt
Plasma oxygène	Plasma ammoniac		AgNO ₃	PdCl ₂	Hypophosphite	Formaldéhyde			
		Oui	Oui			Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces
		Oui				Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces
						Oui		oui	Non
Oui						Oui		oui	Non
Oui		Oui	Oui			Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces (léger plus joli traitée)
Oui		Oui				Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces (léger plus joli traitée)
				oui		Oui		oui	Non
				oui	oui	Oui		oui	Non
	Oui			oui	oui	Oui		oui	oui, dépôt brillant sur face traitée
	Oui			oui		Oui		oui	Non
	Oui					Oui		oui	Non
		Oui		oui	oui	Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces
		Oui		oui		Oui		oui	Non
Oui		Oui		oui	oui	Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces (équivalent)
Sulfo		Oui				Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces
Sulfo							oui	oui	Non
Sulfo		Oui					oui	oui	dépôt brillant sur 2 faces

Tableau 3.1 : Différentes étapes du traitement de surface des échantillons PI et dépôt d'argent

CHAPITRE III : EXPERIMENTATION ET RESULTATS

traitement plasma		sensibilisation	activation			Bain (AgNO ₃)		NH ₃	Dépôt
Plasma oxygène	Plasma ammoniac		AgNO ₃	PdCl ₂	Hypophosphite	Formaldéhyde			
		Oui	oui			Oui		oui, dépôt	

CHAPITRE III : EXPERIMENTATION ET RESULTATS

									brillant sur 2 faces
		Oui				Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces
						Oui		oui	Non
Oui						Oui		oui	Non
Oui		Oui	oui			Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces (léger plus joli traitée)
Oui		Oui				Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces (léger plus joli traitée)
				oui		Oui		oui	Non
				oui	oui	Oui		oui	Non
	Oui			oui	oui	Oui		oui	oui, dépôt brillant sur face traitée
	Oui			oui		Oui		oui	Non
	Oui					Oui		oui	Non
		Oui		oui	oui	Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces
		Oui		oui		Oui		oui	Non
Oui		Oui		oui	oui	Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces (équivalent)
Sulfo		Oui				Oui		oui	oui, dépôt brillant sur 2 faces
Sulfo							oui	oui	Non
Sulfo		Oui					oui	oui	dépôt brillant sur 2 faces

Le travail présenté dans ce document est consacré au développement d'un procédé physique de traitement de surface conduisant à la métallisation electroless (métallisation chimique dite aussi autocatalytique) des substrats polymères par l'argent par une méthode dépourvue de palladium, et à la caractérisation chimique des interfaces "métal-polymère" formées.

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 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 des différents appareils et les différentes méthodes de caractérisation utilisées au cours de ce travail sont mentionnées 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.

Dans ce contexte, notre objectif était d'étudier les modifications induites par les différents traitements sur la surface du polymère poly (ethermide) (Kapton HN) classé

comme (PI). On a effectué la métallisation electroless par des films d'argent sur les différents substrats de polymères par une méthode indépendante du Palladium. Pour se faire, il est nécessaire de remplacer le catalyseur usuel Pd(0) par les espèces Ag(0) qui sont autocatalytiques et donc capables de lancer la réaction electroless. Cette propriété autocatalytique des espèces Ag(0) permet de développer une voie simplifiée et moins coûteuse de la métallisation electroless.

En outre, les résultats de ce travail :

- confirment l'intérêt des traitements physiques (Plasma ou Irradiation VUV) pour greffer des fonctions spécifiques à la surface des polymères. Dans notre cas des fonctions oxygénées ou azotées.
- mettent en évidence le rôle précis de l'agent réducteur (le formaldéhyde) présent dans le bain de métallisation d'Ag.
- soulignent la possibilité de la métallisation à l'argent du film polyimide obtenue, 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 de polyimide.
- indiquent que malgré quelques différences l'adhérence est satisfaisante.
- révèlent que les traitements plasma O₂ permettent de greffer plus d'oxygène que le traitement sulfochromique, sans modifier la nature des fonctions chimiques ainsi greffées.
- révèlent que le pourcentage d'argent déposé sur les échantillons « polyimide » est plus important après un traitement plasma O₂ qu'après un traitement sulfochromique.
- prouvent que, l'adhérence des dépôts d'argent est meilleure pour les échantillons polyimide activés à l'Ag(0) que pour ceux activés à Pd(0).
- mettent en relief que des dépôts métalliques ont pu être obtenus dont l'aspect et l'adhérence sont satisfaisants.
- démontrent, sur les échantillons PI, 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), il est aussi possible

CONCLUSION GENERALE

de 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.

- renforcent l'idée sur l'utilité des procédés physiques (décharges plasmas) dans les prétraitements de surface lors de la métallisation électroless des matériaux plastiques, en évitant l'emploi de certains bains chimiques dangereux et polluants, d'où l'intérêt écologique et économique de ces procédés.

- [1] : [Soukehal, 2006] Soukehal H., "Photogreffage de l'acétat de vinyle sur les films de polyéthylène basse densité :Synthèse et caractérisation" Thèse de magistère Université de Batna (2006) .
- [2] : [Ziari, 2008] Ziari Z. «Etude de l'effet d'un traitement par plasma froid sur les propriétés de surface d'un film de polymère» Thèse de doctorat Université de Constantine (2008).
- [3] : [Benoist, 1992] Benoist.P., G.Legeay, R.Morello, F.Poncin-Epaillard " Préparation de surface de polymère par plasma froid pour métallisation par galvanochimie" Eur. Polym. J. Vol. 28 (1) (1992), 1383-1393.
- [4] : [Charbonnier, 2006] Charbonnier.M ,Romand .M ,Goepfert.y ,léonard .D, Bessueille.F, Bouadi. M « Thin Solid Films »,n.575,pp.1623-1633,2006.
- [5] : [Goepfert, 2004] Goepfert Y. (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.
- [6] : [Teraoka, 2002] Teraoka.I., Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [7] :Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation
- [8] : [Moingeon,2006] Moingeon.F. , ; Thèse de Doctorat ; option chimie; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [9] : [Wilson, 1990] Wilson. D., H.D. Stenzenberger, P.M. Hergenrother, *Polyimides*, Chapman Hall, New York, 1990
- [10] : [Sroog, 1991] Sroog.C. E., *Polyimides, Progress in Polymer Science*, 1991, 16, 561-694
- [11] : [Petit, 2003] Petit-Boileau S., 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
- [12] : [Holder, 2002] Holder O., 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.
- [13]: [Orgill, 1996] Orgill G., "surface treatment. Hard case".IEE: Manufacturing Engineer, October 1996.
- [14]: [Wurtz, 1844] Wurtz A., C. R. Acad. Sci. 18 (1844) 702
- [15] : [Roux, 1916] Roux A., Société Aluminium Français, US Pat. 120 7218 (5.12.1916).
- [16] : [Brenner, 1947] Brenner A., Riddell G.E., J. Res. Nat. Bur. Std.; Ibid., 39, 385 (1947).
- [17]: [Kind, 2000] Kind H., 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.

[18]: [Alkire, 1995] Alkire R.C. and Kolb D.M., “Advances in Electrochemical Science and Engineering”, Volume 7. “Fundamental and Practical Aspects of the Electroless Deposition Reaction” pages 225. © 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH.

[19]: [Gerald, 1994]Gerald.A.V., Nenad, Krulik, Singh, Rajwant, United States Patent 5318621 : Plating rate improvement for electroless silver and gold plating,1994.

[20]: [Romand, 2003] Romand M., Charbonnier M. and Goepfert Y., Adhes. Interface 4 (2003) 10.

[21]: [Schwartz, 2002] Schwartz M.; Encyclopedia of Parts and Finishes• Second Edition; © 2002 by CRC Press LLC, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.

[22]: [Mallory, 1990, 2] Mallory G.O., 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.

[23]: [Li-Qun, 2000] 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.

[24]: [Charbonnier, 2001] Charbonnier M., Romand M., Esrom H. and Seeböck R.; “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.

[25]: [Romand, 2002] Romand M., Charbonnier M. and Goepfert Y.; “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.

[26] : [Mathieu, 2003, 1] Mathieu H.J., Bergmann E., Gras R.; *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.

[27]: [Jagannathan, 1993] Jagannathan R., Krishnan M.; “Electroless plating of copper at a low level of PH“. IBM J. Res. Develop., Vol. 37 No. 2 March 1993.

[28]: [Charbonnier, 2003, 1] Charbonnier M., Goepfert Y., Romand M., Proceedings of the 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina, Italy, June 22-27, 2003. Full paper CD, R. d’Agostino, P.Favia, F. Fracassi, F. Palumbo, Eds. (www.ispc16.org).

[29]: [Dini, 1993,1] Dini J.W. Electrodeposition : “The Materials Science of Coatings and Substrates“. Chapter 7: “Additives” Page 195. © 1993; William Andrew Publishing.

[30]: [Mallory, 1990] Mallory G.O., Hajdu J.B. “Electroless 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.

[31]: [Gaudiello, 1993] Gaudiello G. and Ballard G.L.; IBM J. Res. Develop. Vol. 37 No. 2 March 1993 “Mechanistic insights into metal-mediated electroless copper plating employing hypophosphite as a reducing agent”

- [32]: [Jesso, M1566-2] Jesso P. et Alpèrine S., « Techniques de l'Ingénieur, Dépôts Chimiques Autocatalytiques de Nickel Pur ». M1566-2.
- [33]: [Wan, 1999] Wan C.C. Proc. Natl. Sci. Coun. ROC (A) Vol. 23, No. 3, 1999. pp. 365-368: "A Review of the Technology Development of Direct Metallization".
- [34]: [Charbonnier, 2000] Charbonnier M., Romand M., Alami M. and Tran minh D.; "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.
- [35]: [Mallory, 1990, 1] Mallory G.O., Hajdu J.B., "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.
- [36]: [Charbonnier, 2001, 1] Charbonnier M., Romand M., Harry E. and Alami M.; "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.
- [37]: [Esrom, 2000, 1] Esrom H., Seeböck R., Charbonnier M., Romand M.; "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
- [38]: [Machet, M 1663-12] Machet J., Professeur à l'Université de Limoges ; Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques M 1 663 -12 ; « Dépôts ioniques ».
- [39]: [Pearlstein, 1958] Pearlstein F., Met. Finish. 53 (1958) 59.
- [40]: [Radovsky, 1963] Radovsky D. A. and Ronkese B. J. (1963) Method of electroplating on a dielectric base. U.S. Patent 3,099,608. (113).
- [41]: [Shiplay, 1961] Shiplay C.R. (1961) Method of electroless deposition on a substrate and catalyst solution therefore. U.S. Patent 3,011,920
- [42]: [Mallory, 1990, 3] Mallory G.O., Hajdu J.B., "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.
- [43]: [Wang, 2004] Wang W. C., Vora R. H., Kang E. T. and Neoh K. G. 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".
- [44]: [Yu, 2002] Yu W. H., Kang E.T., Neoh K.G., Zhang Y., Ang S.S. and Tay Andrew A.O., "Electroless plating of copper and nickel via Sn-free process on dielectric silk surface" 2002 Electronics Packaging Technology Conference.
- [45]: [Natarajan, 1971] Natarajan S. R and K. Krishman, Met. Finish., 50 (2), 51 (1971).
- [46]: [Kubota, 1986] Kubota A, and N. Koura, J. Met. Finish. Soc. Jpn., 37, 131, 694 (1986).
- [47]: [Bunshah, 2001] Bunshah R.F., 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.

[48] : [Belmonte, 2004] Belmonte T., “Procédés assistés par plasma pour la préparation des surfaces“. Matériaux et procédés, page 28, SPI n° 37 - Février 2004.

[49]: [Langmuir, 1928] Langmuir I., Proc. Acad. Sci., US, 14, 627 (1928).

[50] : [Delcroix, 1994] Delcroix J.L., Bers A., “ Physique des plasmas 1” © 1994. InterEditions, 7. rue de l’Estrapade. 75005 Paris et CNRS Editions, 20/22, rue Saint-Amand. 75015 Paris.

[51]: [Grill, 1994] Grill A., “Cold Plasma in Materials Fabrication“. IEEE Press, New York, 1994.

[52]: [Mathieu, 2003, 2] Mathieu H.J., Chevolut Y., Ruiz-Taylor L., Léonard D., “Engineering and Characterization of Polymer Surfaces for Biomedical Applications” Advances in Polymer Science, Vol. 162 © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.

[53]: [Brundle, 1992] Brundle C.R. and Evans C.A., Jr. “Encyclopedia of Materials Characterization”. Chapter 6: X-Ray Emission, pages 338-339. Techniques. Copyright © 1992 by Butxetworch-Heinemann, a division of Reed Publishing (CUSA) Inc Au rights r a d.

[54]: [Seigban, 1967] Seigbahn K., ESCA, Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Uppsala, Almquist and Wiksells, 1967.

[55]: [Bubert, 2002] Bubert H. and Jenett H., “Surface and thin film analysis: Principles, Instrumentations and Applications”. Pages 6, Copyright© 2002 Wiley – VCH Verlag GmpH

[56]: [Patai, 1999] Patai S. and Rappoport Z.; 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

[57]: [Paterson, 1994] Paterson E. and swaffield R.; 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. ISBN 0 412 53380 4.

[58] : [Tran, P2626] Tran Minh D., 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.

[59]: [Watts, 2003] Watts J.F., Wolstenholme J. “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

[60]: [Chaudhury, 2002, 1] Chaudhury M., Pocius A.V.; Adhesion Science and Engineering - 2- Surfaces, Chemistry and Applications; 2002 Elsevier Science; Chapter 6 page 261.

[61]: [Somorjai, 1994] Somorjai G.A. “Introduction to Surface Chemistry and Catalysis”; Chapter 5: Electrical Properties of Surface; page 386. Wiley, April 1994.

[62] : [Denis, 2003] Denis A., 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, Cristallogénèse et Caractérisation physico-chimique des Nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN ». Soutenue le 9 Octobre 2003.

[63]: [Nicholas, 1996] Nicholas P., Cheremisinoff Ph.D.; “Polymer Characterization. Laboratory Techniques and Analysis”, page 73; Copyright© 1996 by Noyes Publications Westwood, New Jersey, U.S.A.

- [64]: [Dini, 1993] Dini J.W, Electrodeposition : "The Materials Science of Coatings and Substrates". Chapter 3: "Adhesion" Pages 46 et 48. © 1993; William Andrew Pub
- [65]: [Faupel, 2001] Faupel F., Zaporojtchenko V., Strunskus T., Erichsen J., Dolgner K., Thran A. and Keine M.; "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.
- [66]: [Charbonnier, 2006] Charbonnier M., Goepfert Y., Léonard D., Bouadi M., « Surf. Coat. Technol. », 200, pp 5478-5486, 2006.
- [67]: [Petit, 2003] Petit-Boileau S., 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.
- [68]: [Mallory, 1990] Mallory J.B., J.B. Hadju, *Electroless Plating : Fundamentals and Applications* (American Electroplaters and surface Finishers Society Inc, Orlando, FL, 1990).
- [69]: [Briggs, 1990] D. Briggs, M. Seah, Eds., *Practical Surface Analysis, Vol I : Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley and sons, Chichester, 1994).
- [70]: [Charbonnier, 2001] Charbonnier M., M. Romand, E. Harry, M. Alami, *J. Appl. Electrochemistry*, **31**, (2001) 51-63.
- [71]: [Huheey, 1993] Huheey J.E., E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of structure and reactivity* (HarperCollins College Publishers, 1993).
- [72]: [Gray, 2003] Gray J.E., P.R. Norton, R. Alnouno, C.L. Marolda, M.A. Valvano, K. Griffiths, *Bio materials*, **24**, (2003) 2759-2765.
- [73]: [Tong, 2003] Tong H., L. Zhu, M. Li, C. Wang, *Electrochimica Acta*, **48**, (2003) 2473-2477.
- [74]: [Gout, 2014] Gout S., Coulm J., Léonard D., Bessueille F., *Applied Surface Science* **307**, 716-723, 2014.
- [75]: [Vaskelis, 2002] Vaskelis A., J. Jaciauskiene, A. Jagminiene, E. Norkus, *Solid State Sciences*, **4**, (2002) 1299-1304.
- [76]: [Vaskelis, 1996] Vaskelis A., A. Jagminiene, R. Juskenas, E. Matulionis, E. Norkus, *Surface and Coatings Technology*, **82**, (1996) 165-168.
- [77]: [Charbonnier, 2001] Charbonnier M., M. Romand, U. Kogelschatz, H. Esrom, R. Seebock, *Metallized Plastics 7 : Fundamental and Applied Aspects*. (2001) 3-26.
- [78]: [Charbonnier, 1999] Charbonnier M., M. Romand, G. Stremmsdoerfer, A. Fares-Karam, *Recent Res. Devel. Macromol. Res.* **4**, (1999) 27-43.
- [79]: [Beamson] Beamson G., D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers* (John Wiley and sons, Chichester)
- [80]: [Charbonnier, 2003] Charbonnier M., Y. Goepfert, M. Romand, *Polyimides and Other High Temperature Polymers*, Vol 2, 289-314 (VSP Utrecht, The Netherlands, 2003).

