

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



MEMOIRE

Présenté par :

ROUINA Mokhtaria

Pour l'obtenir le diplôme de

MASTER II

Filière : Physique

Spécialité : Génie des Matériaux

Thème

**ETUDE DE LA METALLISATION DES POLYMERES PAR LE
NICKEL APRES TRAITEMENT PAR UNE METHODE PHYSIQUE**

Soutenu le : 02 Juin 2016

Devant le jury composé de :

M.A.KADARI	MCA	Président
M.D.SENOUCI	MCB	Membre
M.M.BOUADI	MCA	Encadreur

ANNEE UNIVERSITAIRE 2015/2016

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le **Dieu**, notre créateur de nous avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail.

Veillez bien monsieur recevoir mes remerciement pour le grand honneur que vous m'avez fait d'accepter l'encadrement de ce travail.

A Mon Encadreur **Mr M.BOUADI**

Votre compétence, votre encadrement ont toujours suscité mon profond respect.

Je vous remercie pour votre accueil et vos conseils. Veuillez trouvez ici, l'expression de mes gratitude et de ma grande estime.

Je voudrais en particulier remercier :

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

- **Mr .D .SENOUCI** Enseignant à l'université de Tiaret pour avoir accepter d'être membre du jury de travail

Mes remerciements sont aussi à tous mes professeurs, enseignants et toutes les personnes qui m'ont soutenus jusqu'au bout, et qui n'ont pas cessé de me donner des conseils très importants en signe de reconnaissance.

DEDICACE

Que ce travail témoigne de mes respects :

✓ **A mes parents :**

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux.

✓ **A mes tantes Fatima, Torkia.**

✓ **A mes sœurs : Khalida, Amina, Ikram , Meriem .**

✓ **A mes amis : Linda, Fatima ,Sanaa ,Chahinaz .**

Liste des tableaux

Tableau 2.1: Comparaison des énergies de liaisons des différentes interactions.

Tableau 3.1 : Procédés de métallisation des polymères.

Tableau 3.2 : Différents types de procédés de métallisation polymères par voie chimique en phase liquide.

Tableau 4.1 : Classification normalisée par ruban adhésif de l'adhérence du dépôt.

Liste des figures

Figure 1.1: Classification des architectures macromoléculaires.

Figure 1.2 : Formule chimique du polyimide.

Figure 2.1: Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique.

Figure 2.2 : Décharge couronne.

Figure 2.3: Décharges à barrière diélectrique

Figure 2.4 : Schéma des interactions plasma-surface espèces de la phase plasma.

Figure 2.5: Réactions du plasma sur une surface polymère.

Figure 3.1: Représentation schématique de procédés conventionnels de métallisation « electroless » utilisant le prétraitement chimique des surfaces et les étapes de sensibilisation/activation (procédé à « deux étapes » chemin A, procédé à « une étape » : chemin B) conduisant à l'adsorption du catalyseur. (EP Electroless plating).

Figure 3.2: Etape d'activation de la surface : présence de palladium métallique entouré de l'hydroxyde stanneux.

Figure 3.3 : Représentation schématique des procédés de métallisation « electroless » utilisant un prétraitement physique (plasma, VUV), en phase gazeuse, des surfaces ; et les étapes de sensibilisation/activation (procédés à « deux étapes : voie A) et d'activation directe (procédé à « une étape » : voie B) conduisant à l'adsorption du catalyseur.

Figure 3.4 : 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 3.5 : Diagramme schématique illustrant les processus du prétraitement de la surface par plasma Ar et de la copolymérisation induite sous UV pour greffer le film de “Soie – Si” à partir de plusieurs monomères vinyle contenant l'azote (N). L'activation de la surface “Soie – Si” ainsi modifiée a été effectuée par un processus (solution PdCl₂) indépendant de l'étain (Sn) en vue d'un dépôt electroless du cuivre ou du nickel.

Figure 4.1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les traitements de surface par plasma RF.

Figure 4.2: Exemple de spectre XPS (source Al K α) film de ZnGa₂O₄/ MgO .

Figure 4.3 : Diagramme énergétique de la photo émission.

Figure 4.4: Schéma du principe de caractérisation par XPS.

Figure 4.5 : Schéma du spectromètre RIBER montrant tous les principaux composants nécessaires.

Figure 4.6 : Processus en compétition lors de la métallisation d'un substrat polymère.

Figure 4.7: Spectre de survol de SiO₂.

Figure 4.8: Déplacement chimique - spectres Si2p (silicium oxydé) et C1s (PET).

Figure 4.9: Exemple de décomposition de spectre XPS O1s : pérovskite La_{1-x} Sr_x Co_{1-y} Fe_y O₃.

Figure 5.1 : Méthodes de métallisation electroless étape (voie (b) / cas des surfaces greffées avec des fonctions azotées) et à deux étape (voie (a)/ces des surface greffées avec des fonctions oxygénées) après fonctionnalisation par plasma ou rayonnement VUV.

Figure 5.2 : Méthodes conventionnelles de métallisation electroless des substrats polymères impliquant un décapage chimique des surfaces et leur "activation" catalytique via leur « activation » catalytique par des procédés à 2 étapes (voie (a)) ou à une étape (voie (b)).

Figure 5.3 : Spectres XPS caractéristiques de la surface d'un substrat de polyimide (Kapton[®] HN), après (a) nettoyage (éthanol), (b) fonctionnalisation par plasma NH₃ puis "activation" (immersion dans une solution acide de PdCl₂ (c) ou successivement dans des solutions acides de SnCl₂ et de PdCl₂ (d). Les spectres sont décalés en énergie pour améliorer leur lisibilité. L'échelle en énergie correspond au spectre (a).

Figure 5.4 : Spectres XPS caractéristiques de la surface d'un substrat de polyimide (Kapton[®] HN), après (a) nettoyage (éthanol), (b) fonctionnalisation par plasma O₂, puis

"activation" (immersion dans une solution acide de PdCl_2 (c) ou successivement dans des solutions acides de SnCl_2 et de PdCl_2 (d).

Figure 5.5 : Métallisation electroless (EL) de la surface de substrats polymères dans des bains de placage Ni ou Cu. Représentation des étapes du procédé impliquant le dépôt par spin-coating d'un film d'acétate de palladium et la réduction des espèces $\text{Pd}(2+)$ ainsi obtenues en $\text{Pd}(0)$ via des voies chimique (a), photochimique (b) et thermique (c).

Figure 5. 6 : Spectre XPS Pd 3d $3/2,5/2$ d'un substrat de PI revêtu d'un film d'acétate de palladium (PdAc) avant (a) et après (b) et (c) un traitement thermique à 230°C respectivement pendant 5 et 10 s

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES POLYMERES	
I.1.Introduction	3
I.2.Définition d'un polymère	3
I.3.Différentes classes de polymères	3
I.3.1.Classification selon l'origine	3
I.3.2.Classification selon l'architecture.....	3
I.3.3.Classification selon la structure chimique	4
I.3.4.Classification selon le comportement thermique	5
I.4. Applications des polymères.....	5
I.5.Présentation du matériau étudié	6
I.5.Conclusion	7
CHAPITRE II : TRAITEMENT DE SURFACE DES POLYMERES	
II.A. Considérations Générales	
II.A.1.Introduction	8
II.A.2. Adhésion d'un métal sur des polymères.....	9
II.A.3.Les traitements chimiques	9
II.4. L'ancrage spécifique : l'interpénétration	10
II.A.5.Méthodes électrochimiques	11
II.A.5.1. Interface " Electrode /Electrolyte".....	11
II.A.5.2. Courant dans un Electrolyte.....	12
II.A.5.3. Electrode modifiée	13
II.A.6. Nickelage chimique à partir de l'hypophosphite	14
II.A.7.Influence des différents paramètres sur la qualité des dépôts Ni-P	14
II.A.7.1. L'influence de la teneur en phosphore des dépôts Ni-P	14
II.A.7.2. Des dépôts Ni-P obtenus sur des plaques de cuivre pur	15
II.B. Procédé physique de traitement de surface	
II.B.1. Définition d'un plasma	16

II.B.1.1. Le plasma	16
II.B.1.2. La classification des plasmas	17
II.B.2. Les interactions" plasma-surface"	19
II.B.2.1. Interactions des radicaux et des neutres avec la surface	21
II.B.2.2. Interactions des ions négatifs et des électrons avec la surface	21
II.B.2.3. Interactions des photons avec la surface	21
II.B.2.4. Interactions des atomes excités métastables	22
II.B.3. Modification et fonctionnalisation de surface des polymères.....	22
II.B.4. Conclusion	23

CHAPITRE III : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS.

III.1. Introduction	24
III.2. Métallisation des polymères	24
III.3. Dépôts électroless : processus de base	28
III.3.1. Composition du bain électroless	28
III.3.2. Mécanisme de déposition électroless	30
III.4. Paramètre contrôlant la réaction de déposition	31
III.5. Prétraitement des surfaces des polymères	31
III.5.1. Procédés d'activation chimique des surfaces utilisant des solutions à base d'étain et de palladium	32
III.5.2. Procédés d'activation physique de surfaces	36
III.6. Conclusion.....	39

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEURS CARACTERISATIONS.

IV.1. Introduction	40
IV.2. Appareillage des procédés de traitement de surface	41
IV.2.1. Plasma : Principe de base.....	41
IV.2.2. Présentation du réacteur Plasma utilisé.....	42
IV.2.2.1. Système de pompage	44
IV.2.2.2. Source d'excitation	44
IV.2.2.3. Système de distribution des gaz.....	44
IV.3. Méthode de caractérisation des surfaces	45
IV.3.1. Introduction	45

IV.3.1.1.Principe de la spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)	46
IV.3.1.2.Instrumentation	48
IV.3.1.3 Analyse quantitative	49
IV.4.Adhésion – Adhérence	50
IV.4. 1.Mécanismes de la métallisation	51
IV.4.2.Types de tests	52
IV.4.3.Test au Scotch®	53
IV .5. Spectres	55
IV .5.1. Analyse élémentaire (spectre général)	55
IV.5.2. Analyse chimique	56

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Introduction	57
V.2. Méthodes expérimentales	58
V.3. Prétraitements des surfaces de polymères : méthodes conventionnelles	60
V.4. Prétraitements des surfaces polymères : développements alternatifs	62
V.4.1. Chimisorption du catalyseur Pd (2+) sur des surfaces fonctionnalisées	62
V.4.2. Thermo et photo-décomposition d'un précurseur organo-palladié	64
V.5.Conclusion	68
CONCLUSION GENERALE	69

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les propriétés de surface d'un matériau ont toujours une grande importance tant sur le plan scientifique que sur le plan des applications pratiques. Sur le plan thermodynamique, la surface possède une énergie libre en excès qui conditionne sa réactivité superficielle et le succès d'une opération d'assemblage par collage, par exemple. L'aspect esthétique du produit final influence souvent sa valeur marchande. La surface est le lieu de phénomènes produisant des évolutions majeures du matériau et conditionnant sa durée de vie : formation de fissures par fatigue thermomécanique, dégradation par corrosion, interactions mécaniques avec un autre matériau solide responsables du frottement et de son usure... Les propriétés du matériau découlent de son histoire (élaboration et mise en forme) et elles sont très souvent significativement différentes en volume et en extrême surface. La mesure des propriétés d'extrême surface est donc à la fois un problème important et difficile, nécessitant le plus souvent des techniques spécifiques. Ces problèmes sont particulièrement notables pour les polymères, matériaux peu denses et aux molécules relativement mobiles à température ambiante, donc plus sensibles à l'environnement que la plupart des alliages métalliques courants. Ce travail expose donc le traitement et l'analyse des surfaces de polymères.

Tout d'abord, des généralités seront présentées, en particulier les définitions du matériau polymère. Nous commenterons ensuite l'aspect dynamique des surfaces de polymères. Nous nous focaliserons enfin sur les propriétés de surface de polymères du point de vue physico-chimique, et sur leurs possibles modifications par des traitements chimiques ou physiques.

Les traitements de surface sont une étape indispensable dans la fabrication des matériaux polymères, qu'il s'agisse de films, de fibres, ou de produits à intégrer dans un ensemble. Beaucoup de polymères sont inertes et hydrophobes. L'objet du traitement de surface est de modifier cette surface pour augmenter sa mouillabilité, son aptitude au soudage, ses propriétés tribologiques (frottement, usure), sa résistance à l'environnement, son adhésion vis-à-vis de métaux ou de polymères, tout en gardant les propriétés désirables en volume. Le traitement doit, par exemple, permettre d'enlever les couches de contaminants...

Dans cette étude le traitement physique, de la surface des polymères, par plasma froid vise à changer les caractéristiques physico-chimiques des surfaces traitées, en les fonctionnalisant par des plasmas appropriés. Les surfaces ainsi modifiées sont destinées à une métallisation dans des bains chimiques adéquats. Le métal se trouvant dans le bain convenablement préparé se dépose sur la surface traitée par un procédé d'oxydoréduction auto catalytique (Electroless).

INTRODUCTION GENERALE

Le polymère de référence sur qui porte le traitement est le polyimide (PI); le plasma utilisé est un gaz d'oxygène ou d'azote ; tandis que la métallisation est réalisée par le nickel (Ni) et, à titre de comparaison, le cuivre(Cu) .L'adhésion est évaluée à partir d'un test au scotch®

Les différentes modifications de la surface seront suivies et analysées essentiellement par une technique physique de caractérisation des surfaces de matériaux. Cette technique est la spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS).

CHAPITRE I :

LES POLYMERS

I.1.Introduction :

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

I.2.Définition d'un polymère :

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère). Ces motifs sont, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Dans la macromolécule suivante :

.....A-A-A-A-A-A-A..... = $[-A-]_n$ l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils long et souples ». Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule :

$[-A-]_n$ s'appellent polymérisation. Ainsi, l'éthylène $CH_2=CH_2$ (monomère) conduit par polymérisation par ouverture de la double liaison au polyéthylène (polymère) : $[-CH_2-CH_2-]_n$.

La macromolécule peut comporter jusqu'à 50 000 atomes de carbone, et pour de nombreux polymères commerciaux la masse molaire peut atteindre $1\ 000\ 000\ g.mol^{-1}$. Certaines macromolécules deviennent ainsi visibles à l'œil nu (matériaux réticulés par exemple). La synthèse d'un polymère peut être assimilée à un jeu de construction dans lequel on dispose de pièces élémentaires mono, di-fonctionnelles ou de fonctionnalités strictement supérieures à 2. On appelle fonctionnalité le nombre de liaisons que la pièce est capable d'établir avec une autre pièce. Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère. Sinon, ce sont des copolymères : bipolymères, terpolymères sont les plus communs. Polymères organiques : c'est à dire ceux réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique : C, H, O, et N principalement ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, Br, I) ou le soufre, le phosphore...Il existe d'autres polymères où l'atome de carbone est remplacé par Si (silicones).

I.3.Différentes classes de polymères :

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation, comme base de la classification.

I.3.1.Classification selon l'origine:

Les polymères classés selon l'origine peuvent être: des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine... ; des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose ; des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [1]

I.3.2.Classification selon l'architecture:

Selon Tomalia [2], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques (figure 1.1).

CHAPITRE I : LES POLYMERES

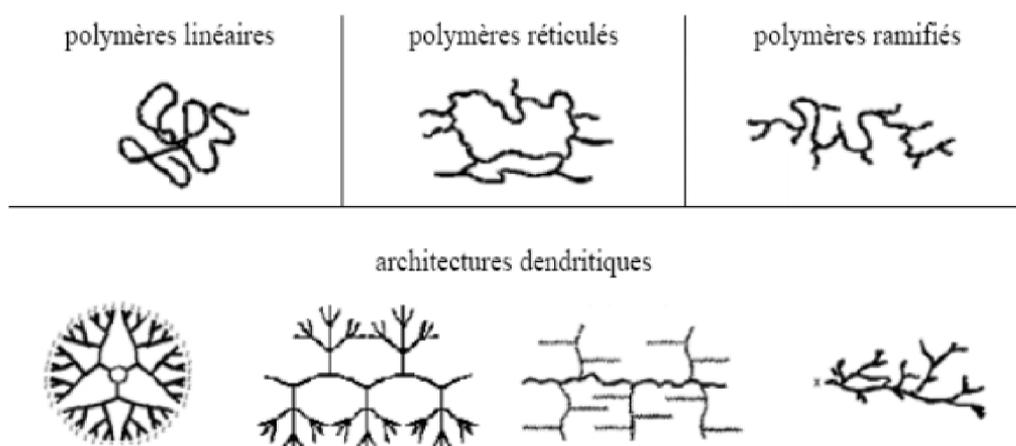


Figure 1.1: Classification des architectures macromoléculaires.

I.3.2.1. Les polymères d'architecture linéaire :

Sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels).

I.3.2.2. Les polymères d'architectures ramifiées :

Découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques. L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou « crosslinked polymères ». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés. Les systèmes dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des dendrimères à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry" [3]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Buhleier et al. [4] ont décrit la première synthèse de dendrimères (qu'ils ont appelé « arborols »), suivi par Tomalia [5] et Newkome [6].

II.3.3. Classification selon la structure chimique:

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

II.3.3.1. Les homopolymères:

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optiques, sont dûes à la structure chimique des monomères et à la longueur des

chaînes [7]. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, dont on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

II.3.3. 2.Les copolymères:

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

II.3.4. Classification selon le comportement thermique:

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

II.3.4.1.Les thermoplastiques:

Ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [8].

II.3.4.2.Les thermodurcissables:

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas, les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement ; cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [9].

II.3.4.3.Les élastomères:

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [10] .

I.4. Applications des polymères:

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Les familles les plus utilisées sont:

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité ;
- Les polyéthylènes (PE) utilisés comme emballages transparents, pièces, rigides ;
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS): pièces rigides, fibres;
- Les polyesters saturés: cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères; et les polyesters insaturés: films, fibres textiles, matériaux composites
- Les polyimides (PI) utilisés dans l'industrie automobile, entre autres ;

CHAPITRE I : LES POLYMERES

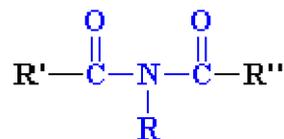
- les polyuréthanes (PU).

Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

I.5. Présentation du matériau étudié :

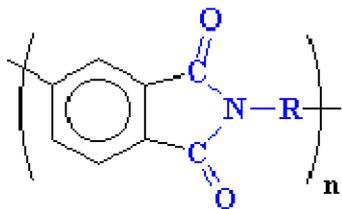
Les polyimides sont des polymères colorés (souvent ambrés) qui comportent des groupes imide dans leur chaîne principale. Les polyimides sont surtout connus pour leur thermostabilité. Les polyimides sont un groupe très intéressant de polymères incroyablement résistants mécaniquement, chimiquement et également thermiquement. Leur résistance est si grande que ces matériaux remplacent souvent le verre et des métaux comme l'acier dans des applications industrielles très exigeantes. Ils sont aussi utilisés dans la construction de nombreux appareils électroménagers, ainsi que pour les plats de cuisson pour micro-onde et pour les emballages de nourriture à cause de leur stabilité thermique, leur résistance aux huiles, graisses, corps gras et leur transparence aux radiations micro-onde. Ils peuvent aussi être utilisés pour les plaques des circuits intégrés, l'isolation, les fibres de vêtement de protection, les composites et les colles.

Un groupe imide est un groupe dans une molécule dont la structure générale ressemble à ça:

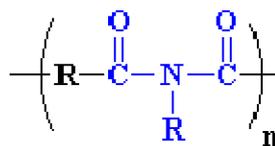


un imide

La seconde structure est une structure hétérocyclique dans laquelle le groupe imide est une partie d'une unité cyclique dans la chaîne du polymère



polyimide aromatique hétérocyclique



polyimide linéaire

Le Kapton est un film de polyimide (polymère à base d'imide) qui peut rester stable dans une plage étendue de température, de $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

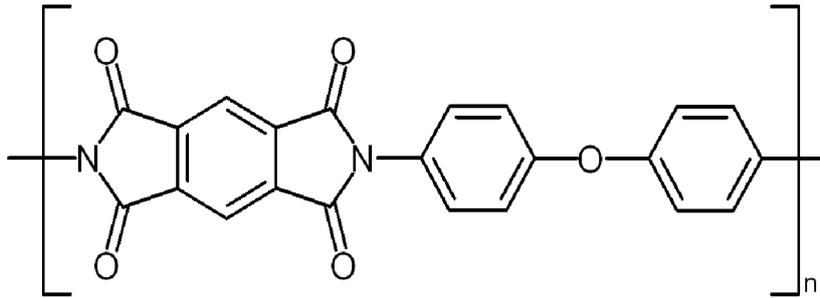


Figure 1.2 : Formule chimique du polyimide.

I.6. Conclusion

Les matières plastiques occupent une place très importante dans tous les secteurs de l'activité industrielle et commerciale. Elles sont arrivées en force, indistinctement dénommées « plastiques », mais toutes différentes comme le sont les métaux. On apprécie qu'elles puissent être souples ou rigides, transparentes ou opaques, colorées dans la masse, légères, imputrescibles. Selon les exigences, on a su les rendre ininflammables ou faire qu'elles disparaissent discrètement après usage. Les plastiques nous ont habitués à trop de qualités pour regretter qu'ils ne les possèdent toutes. Ces nouveaux matériaux, se substituant facilement aux autres, conduisent certains utilisateurs à confondre leurs caractéristiques fondamentales, alors quelles sont, dans la plupart des cas, très différentes.

CHAPITRE II :

TRAITEMENT DE SURFACE DES POLYMERES

II.A. Considérations générales :

II.A .1. Introduction :

L'expression « Traitements de surface » sous-entend l'ensemble des traitements réalisés à la surface d'une pièce, généralement de l'ordre de quelques microns, qui confèrent aux produits des propriétés de surface différentes de celles qui existent dans la masse.

Les matières plastiques sont très largement utilisées aujourd'hui pour un grand nombre d'applications, comme les métallisations. Cependant, toutes ne subissent pas un traitement de métallisation. Mais d'ailleurs, pourquoi métallise-t-on les matières plastiques ? Les raisons en sont multiples. En effet, d'un point de vue économique, choisir une matière plastique telle que l'ABS (L'**acrylonitrile –butadiène- styrène** ou **ABS**), par exemple par rapport à une pièce métallique, permet de réduire la masse de l'objet à métalliser, les coûts énergétiques liés aux différentes étapes de transformation, de polissage mécanique, ainsi qu'à son transport. De plus, une pièce en ABS présente un aspect brillant après moulage et requiert, par conséquent, des épaisseurs moins élevées qu'une pièce en zamak (Le zamak est un alliage de zinc, d'aluminium et de magnésium et parfois de cuivre) pour laquelle il faut combler les porosités de surface.

II.A.2. Adhésion d'un métal sur des polymères :

La métallisation des polymères est un procédé largement utilisé dans l'industrie. La qualité d'une pièce métallisée réside notamment en l'adhésion du film métallique sur le substrat polymère et ce quelle que soit la technique de métallisation utilisée. Avant de commencer, il est important de faire la distinction entre les deux termes "adhésion" et "adhérence" qui peuvent prêter à confusion. Le terme adhésion désigne l'ensemble des interactions présentes à l'interface intervenant lorsque deux surfaces sont mises en contact. Ces forces interfaciales peuvent être des forces de valence et/ou résulter d'actions d'ancrage. L'adhésion correspond à l'ensemble des interactions physiques ou chimiques qui ont lieu à l'interface de deux phases.

Le terme adhérence quant à lui représente l'ensemble des forces ou énergies nécessaires pour séparer deux corps via des essais mécaniques. La notion d'adhérence prend en compte les forces d'adhésion ainsi que l'ensemble des dissipations énergétiques au sein des matériaux de l'assemblage [11 ; 12].

II.A.3. Les traitements chimiques :

Ils représentent une part importante des pré-traitements de préparation de surface et sont notamment utilisés dans l'industrie de métallisation des polymères.

En plus d'éliminer la contamination de surface et de créer de la rugosité, les traitements chimiques peuvent introduire des groupements fonctionnels en surface du substrat. Le principe des traitements chimiques, appliqués dans le cas de surfaces polymères, est d'attaquer avec une solution chimique la surface afin de créer des sites d'ancrage. L'utilisation d'acide fort est notamment utilisée. Habituellement, une solution oxydante est utilisée, composée d'acide sulfurique, H_2SO_4 , et d'acide chromique, Cr_2O_3 (toxique). Ce traitement, permet d'oxyder fortement la surface et de créer des radicaux polaires (hydrophiles) comme les groupes hydroxyles. L'attaque chimique rend la surface rugueuse ce qui conduit à une augmentation considérable de l'aire de surface. Des sites d'ancrage mécanique sont ainsi créés et l'adhésion métal-polymère s'améliore [13 ; 14]. Ce type de traitement, le plus utilisé, est notamment applicable aux polymères ABS, ABS/PC [14], les plus utilisés dans l'industrie de PEEK (Le PEEK appartient à la famille des polyaryléthercétone (PAEK)) [15].

II.A.4. L'ancrage spécifique : l'interpénétration

L'inter-diffusion se manifeste, dans le cas des matériaux polymères par l'interdigitation des chaînes moléculaires, présentant un gradient de composition chimique et dans le cas des métaux par la formation d'un gradient de composition chimique, voire d'un alliage à l'interface. L'interdiffusion conduit à la formation d'une interphase dépendant de la compatibilité de la structure des matériaux notamment dans le cas des polymères. En effet, une diffusion du cuivre dans le polymère à l'interface lors du dépôt métallique par PVD (**dépôt physique en phase vapeur**) est possible.

Des études ont montré que la diffusion d'un métal dans un polymère dépendait des conditions de dépôt lors de la métallisation. La diffusion du métal dans le polymère n'est pas observée pour les dépôts réalisés à température ambiante. De plus, il semblerait qu'une vitesse de dépôt faible soit favorable à cette diffusion [16; 17]

- Les liaisons interatomiques et intermoléculaires

Les liaisons interatomiques proviennent des interactions entre les électrons formant les liaisons covalentes, ioniques et métalliques, ces interactions sont dites "fortes". Ces liaisons présentent des énergies supérieures à celle des interactions intermoléculaires. Les liaisons intermoléculaires peuvent être de deux types : Van der Waals ou liaison hydrogène. Ces liaisons sont issues de la présence en surface de charges opposées des matériaux. La polarité et la densité des charges dépendent de la nature des matériaux formant l'assemblage. L'énergie de ces interactions est relativement faible. Le tableau 2.1 donne des ordres de grandeur des énergies des quelques liaisons.

Type de liaison		Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	Distance d'interaction(Å)
Liaisons interatomiques	Ionique	335 - 1050	1,5 - 2, 4
	Covalente	63 - 920	1,5 - 2, 4
	Hydrogène	8 - 42	2,6 - 3
Liaisons intermoléculaires	Dispersion (London)	4 - 42	
	Orientation (Keesom)	4 - 21	2,8 - 5
	Induction (Debye)	≈ 2	

Tableau 2.1: Comparaison des énergies de liaisons des différentes interactions.

II.A.5.Méthodes électrochimiques :

II.A.5.1. Interface Electrode /Electrolyte:

Dans tous processus électrochimiques, on relève plusieurs types des phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction. Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



Comme illustré par **la figure.2.1.**

Le potentiel d'équilibre de la solution est défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 \frac{RT}{NF} \log \frac{C_{Ox}}{C_{red}} \quad (2)$$

Avec E_0 constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique) caractéristique du système considéré, F constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4$ C / mol).

CHAPITRE II : TRAITEMENT DE SURFACE DES POLYMERES

N nombre d'électrons, R constante des gaz parfaits (8,31 J / K / mol), T température absolue, C_{Ox} et C_{red} les concentrations des espèces Ox et Red d'une solution.

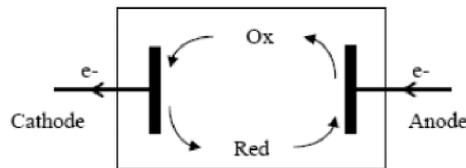
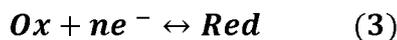


Figure 2.1.: Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique.

Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsque le courant I dans la solution est nul dès lors qu'il existe un courant dans la solution, le potentiel $E \neq E_{eq}$ et le système Ox / Red devient complet...

II.A.5.2. Courant dans un Electrolyte. Dans le cas général, pour tout système



Les réactions électrochimiques reliant les nombres de mole N_{ox} ou N_{red} produites ou consommées aux électrodes à la charge électrique totale Q transférée à travers l'interface électrode/solution sont données par la loi de Faraday :

$$N_{ox} = N_{Red} = \frac{Q}{nF} \quad (4)$$

Le courant électrique I traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus. Ces deux grandeurs sont reliées par l'expression classique suivante :

$$\frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} = K_a c_{Red}^* - K_c c_{ox}^* \quad (5)$$

A (Cm^2) aire de l'électrode, I (A) intensité du courant, j (A/Cm^2), densité du courant, K_a et K_c (Cm/s) constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction, C_{Ox}^* et C_{Red}^* les concentrations respectives ($mole/cm^3$) de Ox et Red à la surface de l'électrode.

CHAPITRE II : TRAITEMENT DE SURFACE DES POLYMERES

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape très importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/électrolyte. Une dispersion de particules solides dans une solution aqueuse constitue un système biphasé.

Pour des raisons techniques, les revêtements métalliques assurent une protection aux polymères et leurs confèrent de nouvelles propriétés de résistance mécanique, à la corrosion, à la chaleur, aux ultraviolets, et aux solvants. De plus, il est intéressant d'utiliser les propriétés diélectriques des thermoplastiques et la conductibilité des différentes couches métalliques déposées par voie chimique et/ou électrolytique pour de nombreuses applications telles que les circuits imprimés ou le blindage électrostatique et électromagnétique.

D'un point de vue esthétique, la métallisation des matières plastiques a aussi pour but, dans le secteur de la décoration et de la parfumerie, de donner un aspect final métallique coloré.

II.A.5.3. Electrode modifiée :

Le dépôt chimique de nickel sur un substrat conducteur ou isolant est une technique très utilisée dans diverses activités industrielles. Les différents procédés de dépôt sont relativement complexes et dépendent de plusieurs facteurs tels que le pH, la température, la composition des bains de nickelage et la nature du substrat. Au cours des différentes étapes, des produits toxiques tels que l'acide sulfochromique sont toujours utilisés. Afin de remplacer ces produits et répondre aux contraintes environnementales, plusieurs procédés respectueux de l'environnement ont été élaborés.

Le dépôt de nickel chimique constitue actuellement le processus de métallisation le plus utilisé dans l'industrie pour multiples substrats. En effet, les revêtements à base de nickel chimique présentent des propriétés paramagnétiques, une très bonne résistance à la corrosion et une dureté très importante. Les premiers dépôts de nickel chimique ont été réalisés par Wurtz en 1844 [18]. Au fil des années, la connaissance des principes du nickelage chimique a nettement évolué. En 1916, Roux a déposé le premier brevet sur un procédé de dépôt métallique [19]. Par la suite, Brenner et Riddell [20] ont montré que le processus de dépôt de nickel chimique peut être amorcé en modifiant la surface des métaux non catalytiques par des dépôts de métaux catalytiques, comme le palladium ou le rhodium.

II.A.6. Nickelage chimique à partir de l'hypophosphite :

La réaction qui conduit à la formation d'un dépôt de nickel chimique à partir d'hypophosphite est décrite par l'équation bilan suivante [18] :



Cette dernière réaction entraîne une diminution du pH ce qui favorise la formation de phosphore dans le dépôt selon : $\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$ (2).

Le pH joue un rôle très important dans le processus de nickelage chimique. Lorsque le pH augmente, le dépôt est accéléré, la stabilité du bain diminue ainsi que la teneur en phosphore du dépôt. Ce paramètre est alors réajusté en continu par addition de soude ou d'ammoniaque. La réaction (1) montre aussi que la concentration des ions orthophosphates H_2PO_3^- augmente au cours de la formation du dépôt métallique. Cette augmentation peut entraîner la formation d'un précipité d'orthophosphate de nickel. Pour s'affranchir de cette réaction, des agents complexants du nickel sont ajoutés au milieu réactionnel.

II.A.7. Influence des différents paramètres Sur la qualité des dépôts Ni-P :

Les différentes méthodes de nickelage chimique montrent l'existence d'un certain nombre de paramètres qu'il faut étudier afin de maîtriser leur influence sur les propriétés des dépôts formés.

II.A.7.1. L'influence de la teneur en phosphore des dépôts Ni-P :

L'influence de la teneur en phosphore des dépôts Ni-P, obtenus par réduction chimique ou électrodéposition, sur leurs propriétés physicochimiques et mécaniques a été largement étudiée [21–28]. Ainsi, Albert et al. [21] ont examiné l'effet de la concentration en phosphore sur les propriétés magnétiques des dépôts de nickel formés par électrodéposition et par dépôt chimique. Cette concentration est changée par addition de NaH_2PO_2 dans les bains d'électrodéposition et en faisant varier le pH des bains de dépôt chimique. Le moment magnétique des dépôts ainsi formés diminue avec l'augmentation de la teneur en phosphore. Par ailleurs, Bagley et Turnbull [22] ont étudié l'influence de la teneur de cet élément sur la micro-dureté d'un dépôt Ni-P formé par dépôt chimique. Ce paramètre atteint une valeur maximale lorsque le pourcentage massique de phosphore est de l'ordre de 15 %.

Une étude similaire a été réalisée par Marshall et al. [23; 24]. Selon ces derniers auteurs, les dépôts à forte teneur en phosphore présentent la micro-dureté la plus élevée et la présence de cet

élément affecte également la structure cristalline du dépôt et favorise l'apparition d'une phase amorphe pour des pourcentages massiques compris entre 4 et 8 % [25]. Cette transformation cristalline a été aussi observée par d'autres auteurs [26,27]. Abrantes et al. [26] ont déposé du nickel chimique sur un substrat en acier au carbone. Afin d'étudier l'influence du pourcentage massique de phosphore dans le dépôt formé, ces auteurs ont fait varier la concentration de l'agent réducteur (ion hypophosphite) dans le bain chimique. Pour les dépôts préparés à partir de solutions à faible concentration en ions hypophosphites, inférieure à 23 g.L^{-1} , les spectres de diffraction des rayons X montrent la présence de nickel cristallisé dans le système cubique à face centrée. L'augmentation de la teneur en agent réducteur et, par conséquent, du pourcentage massique de phosphore dans le dépôt entraîne pour les concentrations intermédiaires (comprises entre $23,0$ et $40,3 \text{ g.L}^{-1}$), l'apparition d'une structure pour laquelle la proportion volumique de la phase inter-cristalline augmente par rapport à celle de la phase cristalline. Cette structure se transforme en une solution de nickel amorphe sursaturée en phosphore pour les concentrations les plus élevées en ions hypophosphites. Hu et Bai [27] ont mis aussi en évidence l'effet de l'augmentation de la teneur en phosphore sur la morphologie, la structure cristalline, la micro-dureté et le facteur de rugosité.

II.A.7.2. Des dépôts Ni-P obtenus sur des plaques de cuivre pur :

Les teneurs étudiées, exprimées en pourcentages massiques, varient de 0 à 28 %. Les dépôts contenant 4 à 12 % de phosphore présentent une faible structure cristalline. Pour les pourcentages les plus élevés, supérieurs à 17 %, les observations microscopiques montrent des dépôts beaucoup plus lisses et une transformation progressive vers une structure amorphe. Les mesures de micro-dureté de ces dépôts mettent en évidence une augmentation de cette dernière avec le pourcentage massique en phosphore. L'augmentation de dureté observée est due à la diminution de la taille des grains provoquée par le co-dépôt du phosphore. Ainsi, l'augmentation du nombre de joints de grains, qui entraîne une augmentation du nombre d'obstacles au déplacement des dislocations, se traduit par l'accroissement de cette propriété mécanique. Cependant, une anomalie est observée lorsque le phosphore atteint un pourcentage de 20 %. Elle se traduit par une diminution brusque de la micro-dureté des dépôts formés. Cette diminution est vraisemblablement liée à la présence de soufre dans les dépôts avec un pourcentage massique voisin de 2 % [26]. En utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique, Los et al. [28] ont déterminé la rugosité de ces dépôts à partir de la mesure de la capacité de double couche. Le facteur de rugosité atteint une valeur maximale lorsque le phosphore est présent à un

CHAPITRE II : TRAITEMENT DE SURFACE DES POLYMERES

pourcentage de 8 %. Les micrographies du dépôt correspondant montrent des fissures importantes entre les grains sphériques de nickel.

Une étude plus récente réalisée par Yoon et al. [29] a permis d'évaluer l'effet de la teneur en phosphore sur la morphologie et les propriétés électriques d'un alliage Ni-P déposé sur un substrat de cuivre. Deux pourcentages massiques en phosphore ont été étudiés (7 % et 10 %). Dans les deux cas, les observations au microscope électronique à balayage montrent que les dépôts ont une structure amorphe. Par ailleurs, ces auteurs [29] ont montré que l'augmentation de la teneur en phosphore entraîne un accroissement de la résistivité électrique des alliages formés. D'autres paramètres de dépôt tels que le pH, la température du bain et la température du traitement thermique influent sur les propriétés de l'alliage nickel-phosphore.

II.B. Procédé physique de traitement de surface :

II.B.1. Définition d'un plasma

II.B.1. 1.Le plasma :

Plasma, le mot plasma signifie 'ce qui est moulé' ou 'ce qui est formé'. De nos jours, le terme plasma désigne un fluide ou un gaz partiellement ou totalement ionisé. Cet état a été décrit pour la première fois par le physicien britannique William Crookes en 1879 comme "un monde où la matière peut exister dans un quatrième état". Un demi-siècle plus tard, en 1928, le physicien américain Irving Langmuir, a défini ce quatrième état de la matière par le terme "plasma" par analogie avec le plasma sanguin [30; 31]. Un plasma est un gaz partiellement ionisé et électriquement neutre. Le plasma est constitué d'un grand nombre d'espèces chimiques : des ions (chargés négativement et en majorité positivement), des électrons, des radicaux, des photons, des espèces neutres, excitées et métastables. Les plasmas ont des propriétés différentes (propriétés de transport, conductibilité électrique, etc.) de celles des gaz parfaits de par la présence des particules chargées (ions et électrons) [32]. Le plasma constitue plus de 99 % de la matière de l'univers connu. De nombreux types de plasmas existent à l'état naturel, les aurores boréales, le soleil, les étoiles, les éclairs, les couronnes et vents solaires en sont des exemples. Les plasmas existent aussi à l'état artificiel créés par un champ électrique avec les plasmas basse pression, le réacteur à fusion nucléaire par exemple.

II.B.1.2. La classification des plasmas :

Les plasmas peuvent être classifiés en trois catégories : les plasmas froids, les plasmas thermiques et les plasmas chauds. Cette classification peut être réalisée via les différentes catégories :

- **Les plasmas chauds.** En général, ces plasmas dévient de l'équilibre thermodynamique. La température des électrons est très élevées (10^7 K) et les milieux sont totalement ionisés. Le soleil est un plasma chaud.

Les plasmas thermiques. Le plasma est en équilibre thermodynamique ce qui implique que toutes les espèces dans le plasma (électrons, ions, espèces neutres et excitées) sont à la même température. Ces plasmas fonctionnent à hautes températures : de 4000 K pour les éléments faciles à ioniser comme le césium jusqu'à 20000 K pour ceux plus difficilement ionisable comme l'hélium.

- **Les plasmas froids.** Ils sont couramment générés par des radiations incidentes de champs électriques continu ou alternatif (radio fréquence (RF) ou micro-ondes (MO)). On parle alors de décharges. L'application d'un champ électrique fort sur un gaz neutre assure l'ionisation de ce gaz en volume et les particules chargées créées sont accélérées par un champ électrique. Les électrons sont les principales espèces à être accélérés par le champ à cause de leur faible masse. Ils deviennent très énergétiques. Les électrons atteignent de hautes températures (10^5 - 10^6 K). Cependant, les ions, plus lourds, entrent en collision avec d'autres molécules du gaz et échangent alors leur énergie. C'est pourquoi la température du plasma reste « froide » et ne dépasse pas 1000 K. Ces plasmas sont hors équilibre thermodynamique. L'énergie transmise aux particules est redistribuée au cours de nombreuses collisions pour entretenir l'état « gaz ionisé ». Les électrons créés par le champ électrique entrent en collision avec les molécules de gaz. Il se produit alors une ionisation ou une dissociation avec création de radicaux. Ces plasmas sont généralement faiblement ionisés (degré d'ionisation 10^{-6} à 10^{-3}). Il est évident que les plasmas chauds et thermiques ne peuvent pas être utilisés pour la modification de surface des polymères car ils les détruisent. C'est pourquoi dans la suite du mémoire il ne sera fait référence qu'au plasma dit « froid ». Dans le domaine des traitements de surface par plasma, on distingue les plasmas à pression atmosphérique et les plasmas sous vide partiel.

CHAPITRE II : TRAITEMENT DE SURFACE DES POLYMERES

• Plasmas à pression atmosphérique

Ces types de plasma sont généralement des décharges couronnes ou décharges à barrières diélectriques. Ils se développent industriellement car ils permettent de s'affranchir de l'utilisation de pompes à vide qui sont souvent coûteuses et encombrantes dans des chaînes industrielles.

• Les décharges couronnes sont utilisées depuis plusieurs années pour le traitement de films plastiques (**figure 2.2**). Une décharge couronne se produit lorsqu'un courant continu se crée entre deux électrodes, portées à un haut potentiel, par l'ionisation locale d'un gaz. Il y a alors un champ électrique non homogène qui se crée sur un petit volume. Techniquement, l'amorçage du plasma est créé par un arc électrique entre deux électrodes. Cet arc induit un flux continu de gaz ionisé qui bombarde la surface plastique. Cependant, travailler à pression atmosphérique engendre des instabilités de charges. De plus, les densités de courant élevées provoquent l'élévation de température des gaz ce qui peut localement dégrader la surface. Pour pallier à ces instabilités de charges, un autre type de plasma à pression ambiante a été développé à savoir les plasmas par décharge à barrière diélectrique (**figure 2.3**). C'est un plasma froid hors équilibre généré à la pression atmosphérique entre deux électrodes l'une étant recouverte d'un matériau diélectrique. Pour éviter l'instabilité des charges et l'augmentation locale de la température, un courant alternatif est appliqué.

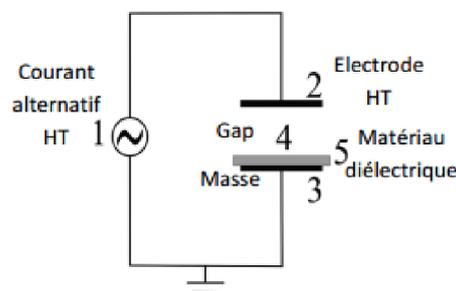
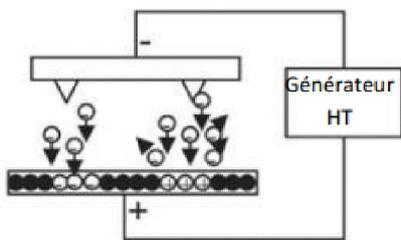


Figure 2.2 : Décharge couronne.

Figure 2.3: Décharge à barrière diélectrique

Au vu des problèmes qu'impose le plasma à pression atmosphérique lors de traitements de surface, le plasma sous vide reste à ce jour la technique de choix pour la modification de surface par plasma.

• Plasmas sous vide

Ces plasmas se font en réacteur fermé et sous vide (de 10^{-3} à 1000 Pa). L'équipement comprend un bloc de pompage, une enceinte étanche (en verre ou en alliage métallique) et une source d'excitation. Les plus courantes sont les sources d'onde électromagnétique RF et MO. Il y a des

CHAPITRE II : TRAITEMENT DE SURFACE DES POLYMERES

différences significatives entre les deux. Les gammes de fréquences de fonctionnement sont différentes : les décharges RF fonctionnent à des fréquences comprises entre 1 et 100 MHz (en général 13,56 MHz) alors que les décharges MO fonctionnent à des fréquences comprises entre 0,3 et 10 GHz. La longueur d'onde du champ électromagnétique pour une décharge RF est supérieure au mètre (beaucoup plus grand que les dimensions du réacteur) alors qu'il n'est que d'une dizaine de cm pour des décharges MO. De plus, les plasmas RF et MO ne se créent pas de la même manière. La modification d'une surface se fait de la façon suivante : les électrons créés par le champ électromagnétique entrent en collision avec les molécules de gaz et peuvent transférer leur énergie. Il se produit alors une ionisation ou une dissociation avec création de radicaux. Ces espèces excitées vont diffuser dans l'enceinte du réacteur et à la surface du substrat. A ce stade, plusieurs types de réaction peuvent intervenir à la surface : implantation, transfert d'énergie, création de liaisons ou destruction de liaisons.

A basse pression, les décharges sont plus stables et les réactions dans le plasma sont plus faciles à contrôler qu'à pression atmosphérique. Les électrons créés par le champ électromagnétique sont très énergétiques et ionisent les particules du gaz. Si la pression est un peu trop élevée (supérieure à 200 mTorr), les électrons sont moins énergétiques et il y aura peu d'ionisations. Si la pression est trop basse (quelques mTorr), les électrons seront très énergétiques mais il y aura moins de particules en volume et donc moins de réaction à la surface. C'est donc un compromis à trouver pour que le plasma soit efficace.

II.B.2. Les interactions plasma-surface :

Lors d'un traitement de surface, des réactions élémentaires à la surface d'un matériau ont lieu, ces interactions plasma/surface (ici plasma/polymère) développées dans ce paragraphe (**Figure (2.4)**) représentent les différentes interactions plasma-surface (transfert d'énergie) ainsi que les espèces présentes du plasma (radicaux, ions, photons) [33]

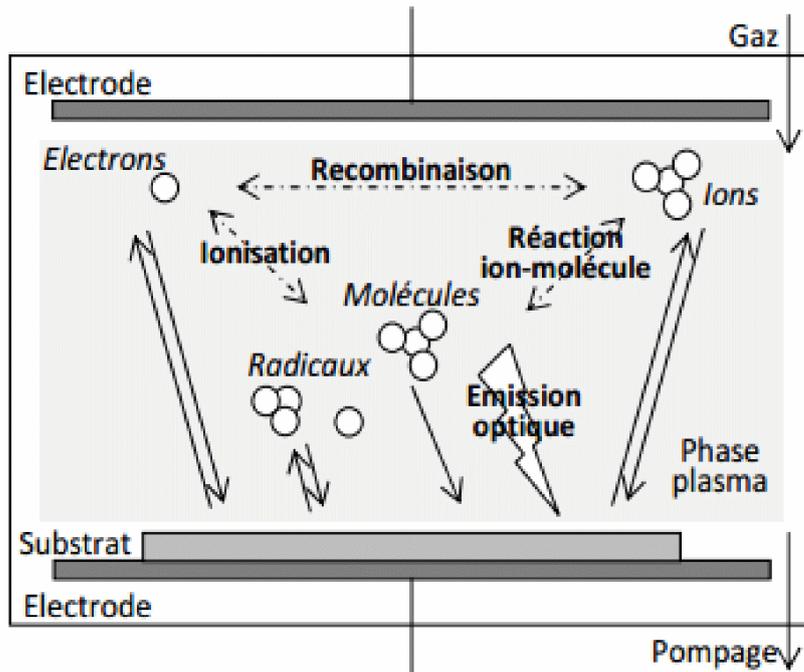


Figure 2.4 : Schéma des interactions plasma-surface et espèces de la phase plasma.

Dans le plasma, les ions ont des énergies moyennes proches de la température ambiante du gaz, l'accélération des ions s'effectue au travers de la gaine, définie par la suite. Cette accélération leur permet d'atteindre des énergies de l'ordre de 10 à 1000 eV sur la surface. Lors de leurs collisions avec la surface des polymères, les ions peuvent causer des changements de propriétés de surface. Un ion ayant une énergie "faible" (< 10 eV) peut être réfléchi ou adsorbé en surface. Dans cette gamme d'énergie, il peut provoquer la dissociation de liaisons chimiques entre atomes à la surface du polymère. Ce point est très intéressant, il explique que les plasmas peuvent modifier les environnements chimiques des atomes de la surface : ouverture de liaisons, scissions de chaînes, etc. Lorsqu'un ion de plus forte énergie (entre 10 eV et 1000 eV) entre en collision avec la surface, il peut s'implanter dans les premières couches atomiques de la surface et provoquer aussi une pulvérisation physique des atomes en surface. Le choc produit aussi une émission d'électrons secondaires. Cet effet peut avoir un impact sur la rugosité des surfaces soumises au plasma. Si l'énergie des ions est plus importante (> 1000 eV), l'ion incident dissipe son énergie trop profondément dans le substrat, il y a alors implantation ionique et la pulvérisation physique devient négligeable. En fonction de l'énergie des ions, trois régimes de collision peuvent avoir lieu : le régime de collision unique, la cascade collisionnelle et l'échauffement local. Dans le cadre de ce travail, l'énergie des ions du plasma, lors de l'étape de fonctionnalisation de surface, est fixée par la différence de potentiel entre le plasma et la surface du polymère qui se trouve au potentiel flottant ou à un potentiel négatif par rapport au plasma

CHAPITRE II : TRAITEMENT DE SURFACE DES POLYMERES

fixé par la polarisation radiofréquence. Comme expliqué dans la suite du chapitre, il est considéré que l'énergie des ions du plasma arrivant en surface des substrats polymères est de quelques dizaines d'eV. Dans cette configuration, comme évoqué précédemment, les ions entrant en collisions avec la surface des polymères peuvent provoquer l'ouverture de liaisons en surface et la pulvérisation d'atomes en surface du polymère et par conséquent modifier les propriétés de surface du polymère.

II.B.2.1. Interactions des radicaux et des neutres avec la surface :

La proportion des espèces neutres par rapport aux espèces chargées du plasma fait en sorte que le traitement de surface peut être dominé par l'effet des neutres et des radicaux [34]. Ceci permet de modifier les propriétés de la surface de façon contrôlée en fonction du gaz utilisé. Dans le cas des plasmas d'oxygène, les neutres produits peuvent réagir avec la surface et produire une oxydation voir une gravure chimique. De nombreux radicaux de natures différentes peuvent interagir avec la surface afin de fonctionnaliser celle-ci. Par exemple, des plasmas de C_2F_6 et NH_3 créent respectivement des radicaux CF_2 et NH_2 réagissant avec la surface des polymères [35].

II.B.2.2. Interactions des ions négatifs et des électrons avec la surface :

Dans le cadre des traitements de surface par plasma, l'impact des ions négatifs et des électrons est souvent négligé car le potentiel de la décharge est généralement plus positif que le potentiel des surfaces en contact avec la décharge. Habituellement, les ions négatifs du plasma ne peuvent atteindre la surface traitée à cause des forces électrostatiques. L'effet des ions négatifs et des électrons est considéré comme négligeable dans le traitement des surfaces.

II.B.2.3. Interactions des photons avec la surface :

Les photons émis dans le plasma ont des énergies qui vont de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. Dans le cas des polymères, ces photons peuvent avoir des effets sur la surface. En effet, les radiations infrarouges peuvent être absorbées et dissipées sous forme de chaleur dans le polymère. Les radiations VUV quant à elles peuvent être absorbées et provoquer la scission de liaisons chimiques dans le polymère [36]. Des liaisons doubles ainsi que des réticulations dans le polymère sont créées par la scission et la recombinaison des radicaux générés par VUV [37]. Dans ce cadre des traitements de surfaces des polymères, l'effet des ultraviolets n'est donc pas négligeable.

II.B.2.4. Interactions des atomes excités métastables :

Les atomes métastables sont des atomes excités dont la durée de vie est relativement grande (inférieure à 1 seconde). Cette durée de vie s'explique par le fait que cet atome a un électron de valence qui est passé dans un état d'énergie supérieur, il est difficile pour l'atome de revenir dans son état fondamental. Les métastables sont dans un état quasi-stable et ils n'émettent pas de lumière. L'énergie potentielle des atomes métastables permet de rompre des liaisons de surface des substrats soumis au plasma. De part leur forte énergie, les espèces métastables ont un effet significatif pendant le traitement plasma notamment sur les surfaces polymères [38 - 40]

II.B.3. Modification et fonctionnalisation de surface du polymère :

La modification de la structure chimique et parfois morphologique du polymère apporte de nouvelles propriétés de surface, sans altérer les propriétés de volume du matériau permettant ainsi d'obtenir des matériaux uniques qui ne pourraient être fabriqués de façon conventionnelle. Dans le cas de notre étude, cette modification de surface a pour objectif principal d'améliorer l'adhérence de la couche métallique sur les polymères étudiés en modifiant les propriétés à l'interface.

- **Les mécanismes.** La génération d'une phase plasma dans un gaz permet de créer des espèces excitées, ionisées, etc. Ces espèces peuvent interagir avec la surface du polymère, briser des liens dans les chaînes du polymère et activer la surface pour permettre le greffage de groupes fonctionnels [41]. Ces mécanismes sont détaillés sur **la Figure 2.5**. Un autre mécanisme est aussi présent, celui-ci consiste en la formation de radicaux, de liens chimiquement réactifs, de trous ou de défauts sur la surface pouvant réagir avec les espèces neutres du plasma contenant les groupements fonctionnels désirés. Ce mécanisme est aussi observé en dehors du plasma lorsque la surface est exposée à l'oxygène de l'air, entraînant l'oxydation de la surface [33].

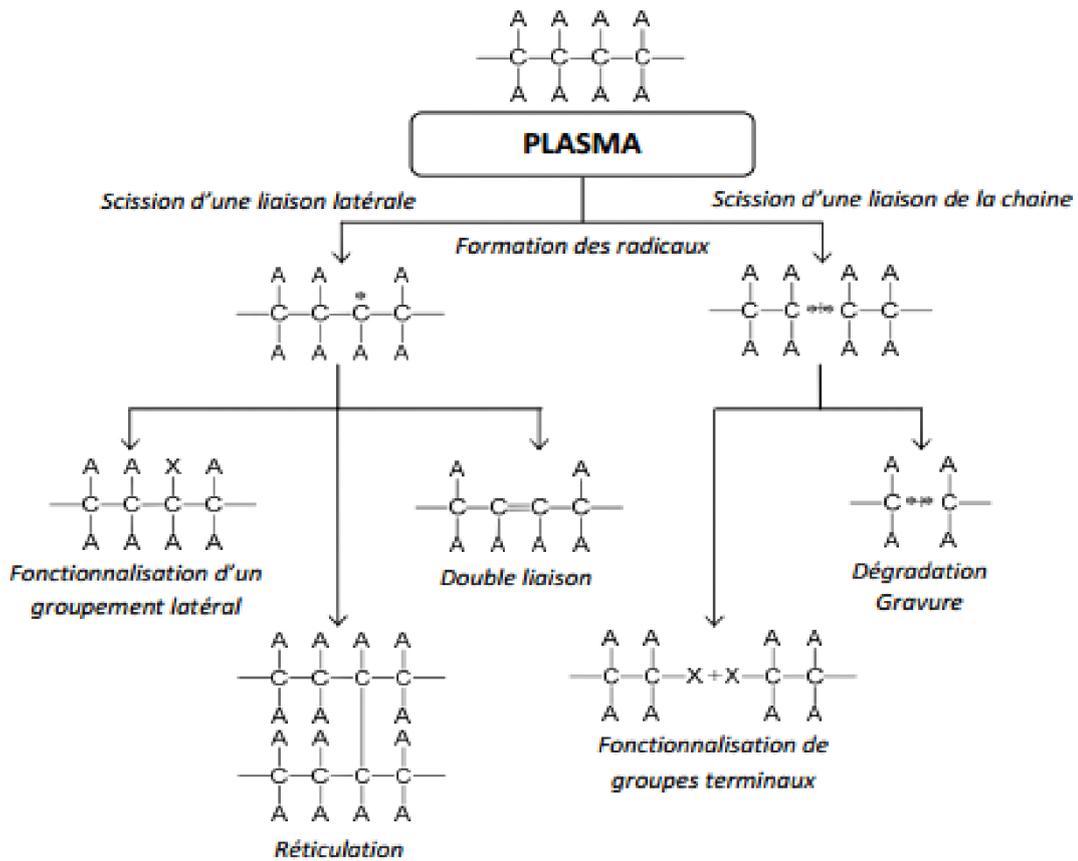


Figure 2.5: Réactions du plasma sur une surface polymère

II.B.4.Conclusion

Dans l'industrie, on fait appel aux traitements plasma pour l'amélioration et le contrôle fin des propriétés de surface des matériaux : revêtement, nettoyage, activation, gravure ...Lorsqu'une pièce est au contact d'un plasma, un film peut se former à sa surface. Les molécules présentes dans la phase gazeuse conditionnent la nature du film formé.

Les procédés plasmas sont des hautes technologies industrielles qui permettent le traitement de surface à haute performance et à haute valeur ajoutée de tous types de matériaux : métaux, plastiques et élastomères, verres, céramiques, composites, textiles, etc.

CHAPITRE III :
DEPOTS CHIMIQUES
ELECTROLESS

III.1.Introduction :

La métallisation electroless (dite encore autocatalytique) des matériaux plastiques est un procédé multi-étapes largement utilisé dans de nombreux secteurs industriels allant de la microélectronique aux transports (industries aérospatiale, automobile ...) et à la décoration [42- 45]. Quelle que soit la nature des applications visées, de multiples défis restent aujourd'hui à relever pour développer des procédés nouveaux et simplifiés impliquant en particulier une préparation appropriée de la surface de ce type de matériaux en vue de la rendre catalytiquement active vis-à-vis de l'opération de métallisation proprement dite. Rappelons aussi que les procédés de métallisation, qu'ils soient physiques (évaporation, pulvérisation ionique) ou chimique (electroless), ont, d'une façon générale, à résoudre un problème difficile qui consiste à assurer un contact intime et durable entre un revêtement et un substrat dont les caractéristiques physiques et mécaniques sont très différentes.

Dans le contexte technologique et environnemental présent, les procédés de métallisation chimique que l'on cherche aujourd'hui à mettre en œuvre doivent répondre à un certain nombre d'exigences. Ils doivent en effet (i) être adaptables à différents types de matériaux polymères et composites, (ii) conduire à la formation d'une interaction chimique forte des espèces catalytiques avec la surface du matériau afin de promouvoir une adhésion élevée à l'interface métal/polymère, et (iii) être attractifs d'un point de vue économique et écologique en diminuant le nombre d'opérations avant métallisation et, autant que faire se peut, en évitant l'utilisation d'un certain nombre de solutions chimiques dangereuses et polluantes.

Les dépôts de la métallisation electroless (sans l'utilisation d'une source électrique extérieure) consistent à réaliser une réaction d'oxydo-réduction (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 [46], en l'occurrence d'un film métallique qui est le nickel 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 du nickel sur les polymères.

CHAPITRE III : 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 3.2**

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 au Pd/Sn Elimination des hydroxydes d'étain	Activation au Pd/Sn "Cu-link"
Dépôt électrochimique	Dépôt électrochimique	Dépôt électrochimique

Tableau 3.2 : Différents types de procédés de métallisation 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 le nickel [48]. 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 groupement hydrophiles incorporant, généralement, des atomes d'oxygène ou des atomes d'azote 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 métallique 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.

CHAPITRE III : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

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 ion métallique et son complexant, un réducteur et un stabilisateur, généralement en milieu alcalin.

- **Historique**

La métallisation electroless, comme nous le savons aujourd'hui, doit beaucoup à la découverte des acides hypophosphoreux et des hypophosphites en 1819 [49]. En 1844 Wurtz [18] a observé pour la première fois la réduction d'une solution de nickel. En 1916, Roux [19] 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 immergé dans le bain 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 [50]. 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 [51].

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 [52 - 55].

II.3. Dépôts electroless : processus de base :

Le terme ‘‘métallisation electroless’’ a été à l’origine adopté par Brenner et Riddell dans les années quarante [50] 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 [52 ;56]. 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 [57]. 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 [58-60], 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 [61].

III.3.1. 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 [62].

CHAPITRE III : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

Généralement, on a deux bains electroless :

- **Bain electroless de nickel**

Pour préparer 1L de solution, ont été dissous dans 800 mL d'eau ultra pure, 36g de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 29 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 1L dans une fiole jaugée. Le bain a été utilisé une température de 85°C pour une durée variant de 20 à 5 minutes.

- **Bain electroless de cuivre**

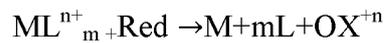
Pour 100 ml de solution, 3 g de CuSO_4 , 14 g de tartrate de sodium et potassium et 4 g de NaOH ont été dissous dans de l'eau ultra pure. Juste avant utilisation, 10mL de formaldéhyde (37 %mL/L) ont été ajoutés. Le bain a été utilisé à température ambiante pour une durée de 5 minutes.

- Donc, différemment de l'électrodéposition [63], un bain electroless complet comprend les éléments suivant :
- 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 corrosion et la structure du dépôt [64], 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.

CHAPITRE III : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

III.3.2.Mécanisme de déposition électroless :

Le mécanisme de la technique ‘‘métallisation électroless’’ 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 [57]. La réaction globale de la déposition autocatalytique est toujours :



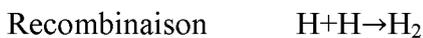
Où

ML^{n+}_m : est l’ion M n-valent complexé par m molécules du complexant L.

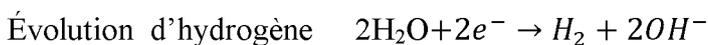
Red/OX⁺ⁿ : est la molécule organique qui subit une réaction d’oxydation.

Cette réaction globale est la somme des réactions électrochimiques suivantes [62] :

- Anodique



- Cathodique :



III.4. Paramètres contrôlant la réaction de déposition :

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

En réalité, les changements locaux du pH peuvent mener à une précipitation désordonnée du métal contenu dans la solution. Pour surmonter cette difficulté, des complexants sont ajoutés au bain de métallisation afin de maintenir l'ion métallique en solution [64]. 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 général, 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 [65] 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 [66].

III.5. Prétraitement 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.

CHAPITRE III : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

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 [67 -70].

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 [66].De nombreuses recherches citent ces méthodes d'activation [65 -72]. 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 [67 ;69 ;72]

III.5.1 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 3.1** (chemin A : procédé à deux étapes ; chemin B : procédé à une étape, utilisé dans des laboratoires de recherche). 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 utilisé, l'état de surface du substrat avant le traitement proprement dit, joue un rôle fondamental sur la qualité et l'adhérence des dépôt [72].

Le but de cette phase est d'enlever les contaminants, les sols légers tels que les empreintes digitales, la saleté, et d'autres débris des pièces qui existent sur la surface .Dans ce nettoyage, on utilise habituellement des décapants alcalins doux [46]. Pour oxyder la surface on effectue un traitement chimique (généralement un mélange d'acide chromique Cr_2O_3 /acide sulfurique H_2SO_4) [64].

CHAPITRE III : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

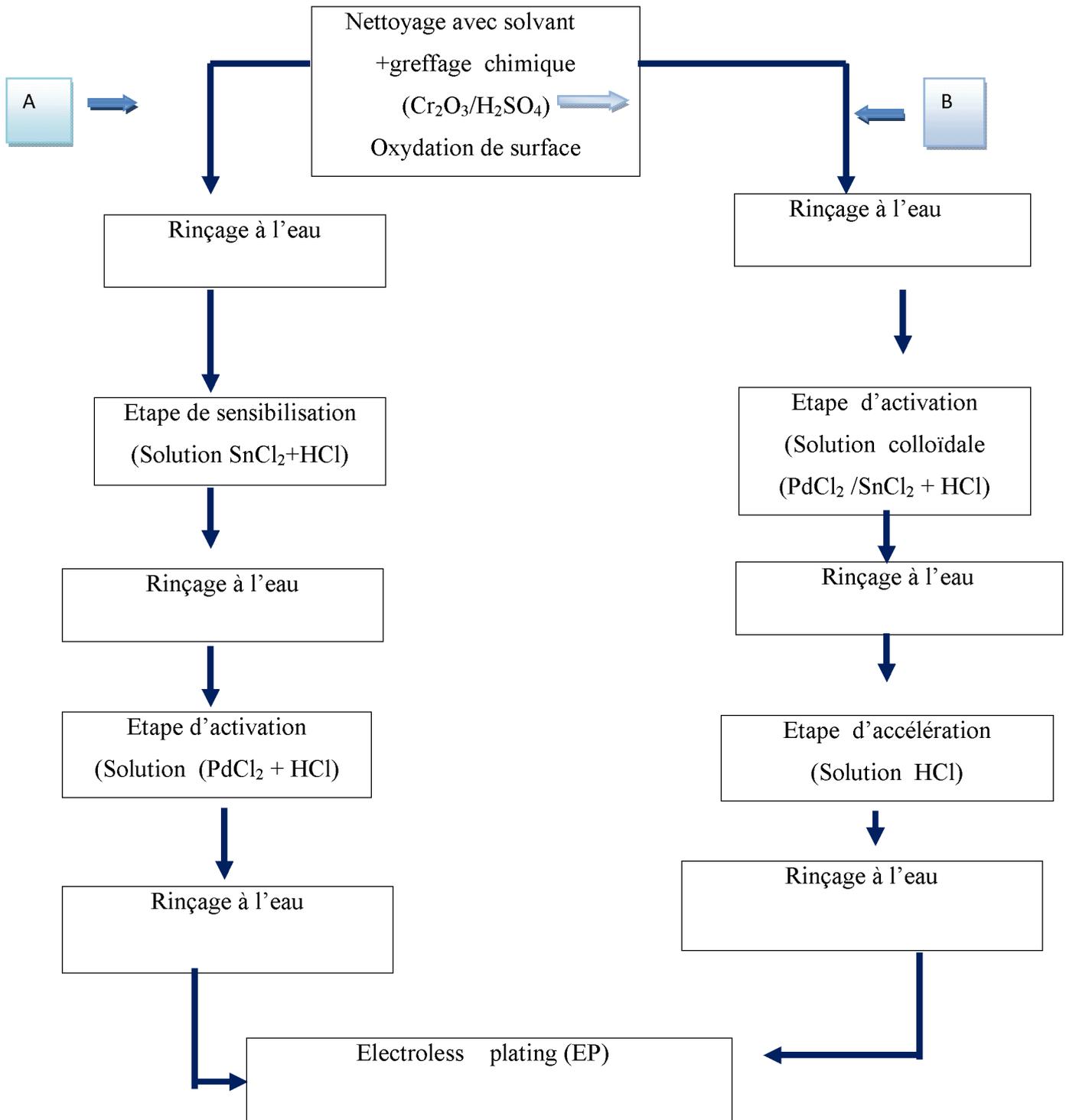
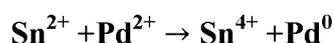


Figure 3.1: Représentation schématique de procédés conventionnels de métallisation « electroless » utilisant le prétraitement chimique des surfaces et les étapes de sensibilisation /activation (procédé à « deux étapes » chemin A, procédé à « une étape » : chemin B) conduisant à l'adsorption du catalyseur (EP Electroless plating).

CHAPITRE III : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

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 [73]. 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 (Sn²⁺) sera adsorbé sur la surface du polymère (étape de sensibilisation) [voir la figure 3.1 chemin A]. L'échantillon, après un bon rinçage avec de l'eau distillée, est immergé dans une solution acide (HCl) de chlorure de palladium (PdCl₂). Sous l'effet des ions Sn²⁺, une réduction de l'ion de Pd²⁺ 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 [70] :

- 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 [74], 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 [75] et qui a été employé avec succès dans l'industrie [76]. En d'autres termes, le chlorure de palladium, le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique sont des éléments présents dans une seule solution [69] qui contient : 0.4 g/l de PdCl₂; 4.5 g/l de SnCl₂ et HCl (37%) 5 ml/l [figure 3.1, chemin B]. Cette solution nous produit un hydrosol (solution colloïdale) de palladium-étain et constitue, en fait, une solution des ions complexes et des particules colloïdales dont l'activité et la stabilité dépendent des concentrations en ions chlore et en ions stanneux.

Après le rinçage, le palladium métallique est présent sur la surface du substrat entouré par l'hydroxyde stanneux [77] comme illustré sur la figure 3.2.

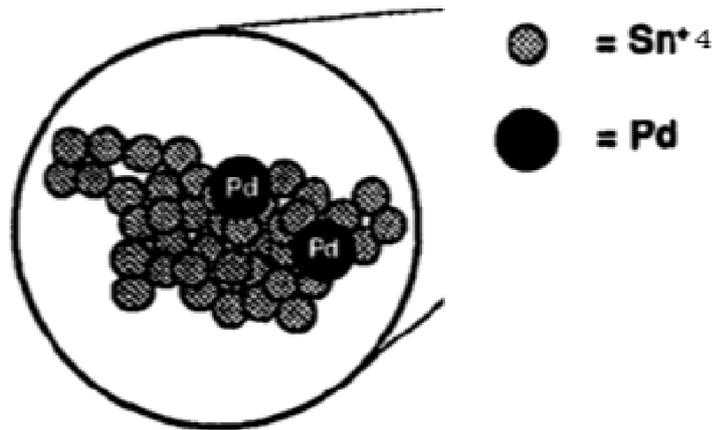


Figure 3.2: Etape d'activation de la surface : présence de palladium métallique entouré de l'hydroxyde stanneux.

L'excès en hydroxyde stanneux doit être éliminé de la surface de l'échantillon avant que le palladium puisse agir en tant que catalyseur (étape d'accélération). Le rôle d'un accélérateur se limite à enlever l'étain excessif de la surface de la pièce tandis que le palladium demeure intact pour initier le dépôt electroless [69].

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 ou 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 [69]. 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 .

III.5.2 Procédés d'activation physique des surfaces :

Sans prétraitement, l'adhérence entre le nickel et le polymère est pratiquement nulle. L'adhérence du nickel au polymère est étroitement liée au prétraitement utilisé. Cependant, le prétraitement par voie humide (chimique) de la surface du polymère a nettement amélioré l'adhérence du nickel 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 [66]. Pratiquement, on passe, par exemple, par les étapes suivantes (**figure 3.3, voie B**) :

- On applique l'ammonisation de la surface de la substance par un traitement plasma ou irradiation VUV sous atmosphère d'ammoniac [gaz NH_3], par exemple.
- 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 [54].

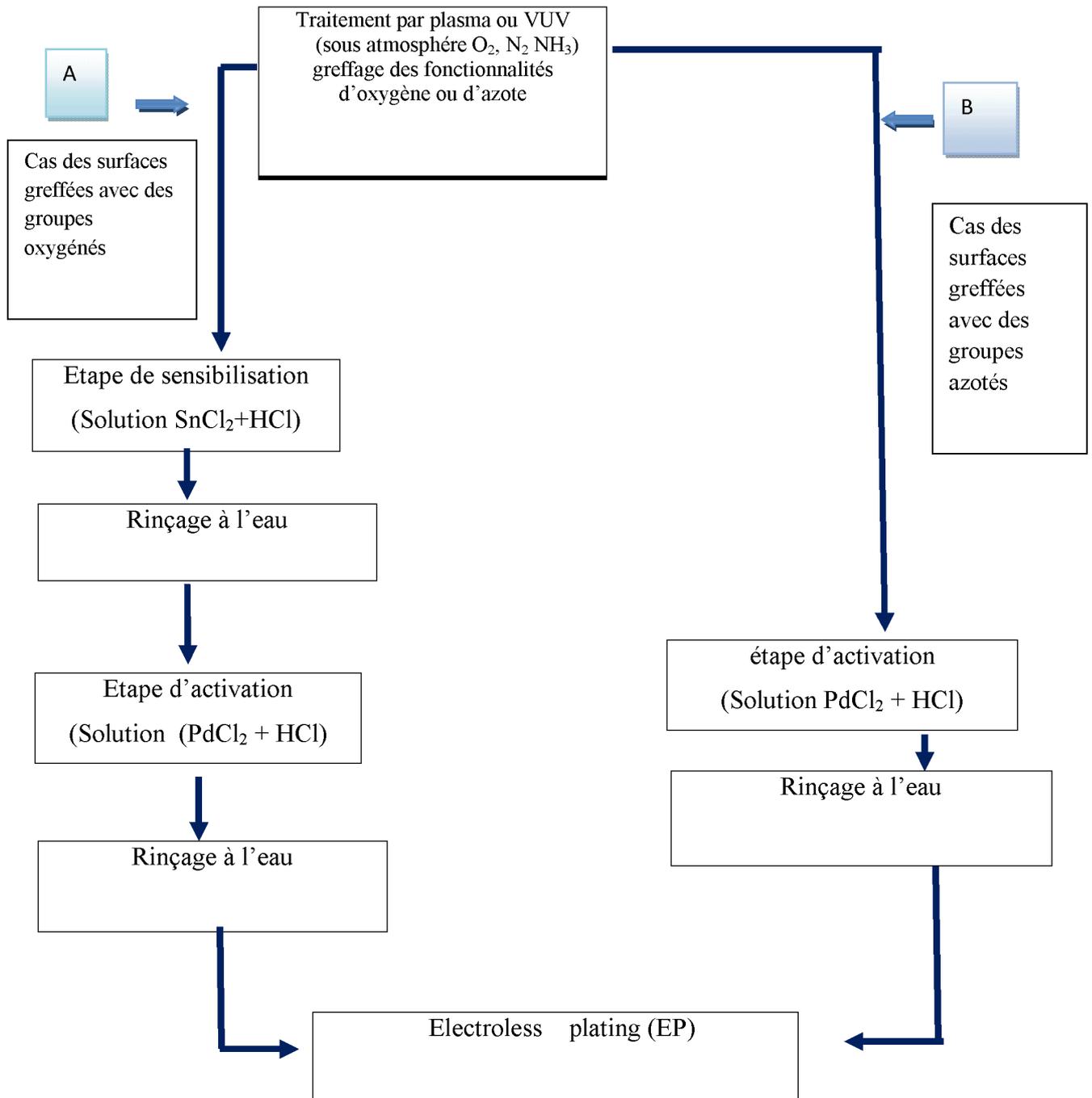


Figure 3.3 : Représentation schématique des procédés de métallisation « electroless » utilisant un prétraitement physique (plasma, VUV), en phase gazeuse, des surfaces ; et les étapes de sensibilisation/activation (procédés à « deux étapes : voie A) et d'activation directe (procédé à « une étape » : voie B) conduisant à l'adsorption du catalyseur.

CHAPITRE III : DEPOTS CHIMIQUES ELECTROLESS

D'après les résultats obtenus et les remarques soulevées dans plusieurs articles [58-62], 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 3.3**). 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 3.3**). Ceci est dû au fait que la chimisorption des ions Sn^{+2} , par leurs « attachements » aux espèces d'oxygène, aide dans la formation des liaisons covalentes C-O-Sn-Pd.

Chimiquement, deux points importants sont à souligner :

1. Les produits chimiques dangereux qui sont employés par convention internationale (les bains d'oxydation tels que le bain chromique/ permanganate, le bain d'acide sulfurique ou de potassium/mélanges acides sulfuriques) pour conditionner la surface de polymère avant les étapes de "sensibilisation / activation", ne sont pas utilisés dans les traitements par plasma et par VUV.
2. L'avantage de cette méthode physique employée dans la fonctionnalisation des surfaces avec les espèces d'azote est d'utiliser une solution acide 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".

III.6. Conclusion

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

CHAPITRE IV :
TECHNIQUES DE
TRAITEMENT DES
SURFACES ET
LEURS
CARACTERISATION

CHAPITRE V :
RESULTATS ET
DISCUSSION

V.1. Introduction

Dans le présent travail, on s'intéressera en particulier : (i) au greffage par voie plasma ou irradiation UV de fonctions réactives (fonctions azotées) sur lesquelles sont chimisorbées des espèces palladiées (immersion dans une solution acide de chlorure de palladium) et (ii) à la décomposition thermique et à la réduction chimique sous rayonnement UV de films d'acétate de palladium déposés par spin-coating. Dans les deux cas, les sites catalytiques ainsi formés occupés par des entités Pd(0) seules capables de réaliser la catalyse permettent l'initiation de la métallisation électroless (métallisation Ni et parfois Cu à titre de comparaison). Les substrats faisant l'objet de la présente étude sont des substrats de polyimide largement utilisés en microélectronique (matériau ayant une faible constante diélectrique).

V.2. Méthodes expérimentales :

Les prétraitements de surface et les métallisations electroless ont été réalisés sur des substrats de polyimide (PI) (Kapton[®] 500 HN) de 125 μm d'épaisseur. Préalablement aux traitements de surface, les substrats ont été nettoyés dans un bain d'éthanol sous ultra-sons. Ils ont, ensuite, été séchés sous courant d'azote sec.

Les traitements plasma sont effectués au sein d'un réacteur (13.56 MHz) opérant en mode capacitif (réacteur RIE 80, Plasma Technology, UK). Les échantillons soumis à la décharge électrique sont placés sur l'électrode reliée au générateur RF. Les conditions expérimentales sélectionnées sont les suivantes : pression de travail : 100 mTorr ; débit du gaz réactif : 100 sccm ; densité de puissance délivrée par le générateur : $0,5 \text{ W.cm}^{-2}$. Les traitements VUV sont réalisés à l'aide d'une lampe excimère Xe₂* (Excivac Laboratory System, Heraeus Noblelight, Germany) délivrant un rayonnement centré à 172 nm. Cette lampe est insérée dans un dispositif décrit par ailleurs [58]. Celui-ci est constitué de 2 enceintes contiguës mises sous vide primaire individuellement. La chambre supérieure au sein de laquelle est logée la lampe excimère est séparée de la chambre inférieure (réacteur) par une fenêtre de 5 mm d'épaisseur en fluorure de calcium (CaF₂) transparente aux radiations VUV considérées. Les conditions expérimentales utilisées dans ce travail sont les suivantes : pression de travail : 3,7 Torr, distance fenêtre CaF₂-échantillon : 1 cm ; flux de photons émis par la lampe : estimation entre 30 et 40 mW.cm^{-2} [88]. Dans une première série de recherches, l'« activation » des surfaces avant métallisation est conduite dans deux milieux réactionnels gazeux différents. Dans le premier cas, les substrats traités plasma ou VUV sous atmosphère O₂ sont successivement soumis à une immersion pendant 2 min dans une solution contenant 0,1 g.L^{-1} de SnCl₂ et 0,1 mL.L^{-1} d'HCl concentré (étape de sensibilisation), un rinçage dans l'eau distillée pendant 1 min, une immersion pendant 2 min dans une solution contenant 0,1 g.L^{-1} de PdCl₂ et 3,5 mL.L^{-1} d'HCl concentré (étape d'« activation » proprement dite) et enfin à un nouveau rinçage dans l'eau distillée

(**figure 5. 1 (a)**). Dans le second cas, les substrats traités plasma ou VUV sous atmosphère NH₃ sont uniquement soumis à une immersion pendant 2 min dans une solution contenant 0,1 g.L^{-1} de PdCl₂ et 3,5 mL.L^{-1} d'HCl concentré et à un rinçage dans l'eau distillée (étape directe d' « activation ») (**figure 5.1. (b)**). Les échantillons « activés », quelle que soit la méthode utilisée, peuvent être métallisés dans des solutions soigneusement élaborées. La métallisation au Ni est effectuée à 85°C dans une solution ajustée à pH= 5 et contenant 36 g.L^{-1} de sulfate de nickel NiSO₄, 6H₂O, 10 g.L^{-1} d'hypophosphite de sodium NaH₂PO₂, H₂O et 29

mL.L⁻¹ d'acide lactique 85 %. La métallisation au Cu est réalisée à la température ordinaire et à pH= 12 dans une solution contenant 10 g.L⁻¹ de sulfate de cuivre CuSO₄, 5H₂O, 50 g.L⁻¹ de tartrate de sodium et de potassium KNaC₄H₄O₆, H₂O, 10 g.L⁻¹ de soude NaOH et 10 mL.L⁻¹ de formaldéhyde HCHO. Rappelons ici que l'hypophosphite de sodium et le formaldéhyde présents dans les bains de métallisation Ni et Cu sont requis pour réduire les ions Ni(2+) et Cu(2+) respectivement à l'état Ni(0) et Cu(0). Ces mêmes échantillons « activés » peuvent également être métallisés en utilisant des solutions de placage industrielles : bain Europlate Ni 520 pour les dépôts de Ni (Frappaz, Neyron, France) et Enplate Cu 872 pour les dépôts de Cu (Enthone-OMI, France).

Dans une seconde série de recherches, l'« activation » des surfaces avant métallisation est conduite en soumettant d'abord les substrats à des traitements plasma ou VUV sous atmosphère NH₃ puis en réalisant la décomposition thermique, chimique ou photochimique d'un précurseur organo-métallique, l'acétate de palladium Pd(OCOCH₃)₂ (notation abrégée PdAc dans ce qui suit) déposé par spin-coating sur les dits substrats à partir d'une solution (0,015 M) de PdAc dans le chloroforme (CHCl₃). Durant le processus de dépôt, le chloroforme s'évapore immédiatement et des films de PdAc ultra-minces et homogènes sont déposés. Dans chaque cas, 2 gouttes de la solution (~ 70 µl) sont utilisées et le spin-coating (2.10³ tours/min) est effectué pendant un temps constant (20 s) de façon à assurer la reproductibilité de l'épaisseur des films obtenus. Avant ou après leur décomposition-réduction, les films de PdAc sont rincés pendant 1 min sous ultra-sons dans le chloroforme afin d'éliminer les parties mal adsorbées du précurseur. La métallisation electroless Ni ou Cu est alors effectuée en utilisant les bains précédemment cités.

La caractérisation des substrats traités est réalisée par spectrométrie photoélectronique (XPS) en utilisant un instrument Riber SIA 200 équipé d'une source de rayons X (Al K α) non monochromatisée. Les analyses sont effectuées à un angle de 65° par rapport à la surface des échantillons. Les spectres sont référencés par rapport au signal C 1s à 285 eV (énergie de liaison caractéristique des liaisons C-C et C-H). L'adhésion des films métalliques à leur substrat est étudiée à l'aide d'un test de pelage au Scotch[®] (Norme ASTM D 3359-97).

V.3. Prétraitements des surfaces polymères : méthodes conventionnelles :

(La **figure 5.2**) représente les voies couramment utilisées conduisant à la métallisation électroless des matériaux polymères. Ces voies font d'abord appel à un préconditionnement des surfaces (dégraissage solvant, "décapage" alcalin ...) dont la nature dépend du matériau considéré. Ce préconditionnement est suivi d'une opération dite de décapage chimique via l'utilisation de solutions très oxydantes (solutions sulfochromiques, solutions de permanganate de potassium ...). Le rôle de ces solutions est de réaliser une oxydation des surfaces, ce qui permet d'augmenter leur énergie superficielle et donc leur mouillabilité et de créer une microrugosité qui doit faciliter l'ancrage mécanique du métal déposé. L'opération suivante consiste à effectuer une activation de la surface du matériau ainsi prétraitée de façon à la rendre catalytiquement active vis-à-vis de la réaction conduisant au dépôt électroless proprement dit. Cette opération peut être réalisée selon deux processus. Le procédé à deux étapes (**figure 5.2 (a)**) inclut d'abord une phase de sensibilisation de la surface via l'immersion de la pièce dans une solution acide de chlorure d'étain SnCl_2 puis une phase d'activation via l'immersion de la pièce sensibilisée dans une solution acide de chlorure de palladium PdCl_2 [89-92]. En revanche, le procédé dit à une étape (**figure. 5.2 (b)**) implique l'utilisation d'une solution colloïdale contenant à la fois chlorure d'étain et chlorure de palladium [89, 93-95]. On admet, généralement, que les particules colloïdales formées sont constituées d'un cœur en alliage Sn/Pd enrobé d'un manteau en étain $\text{Sn}(2+)$ qui doit être en partie éliminé lors d'une opération dite d'accélération en milieu acide préalablement à l'immersion de l'échantillon dans le bain de métallisation.

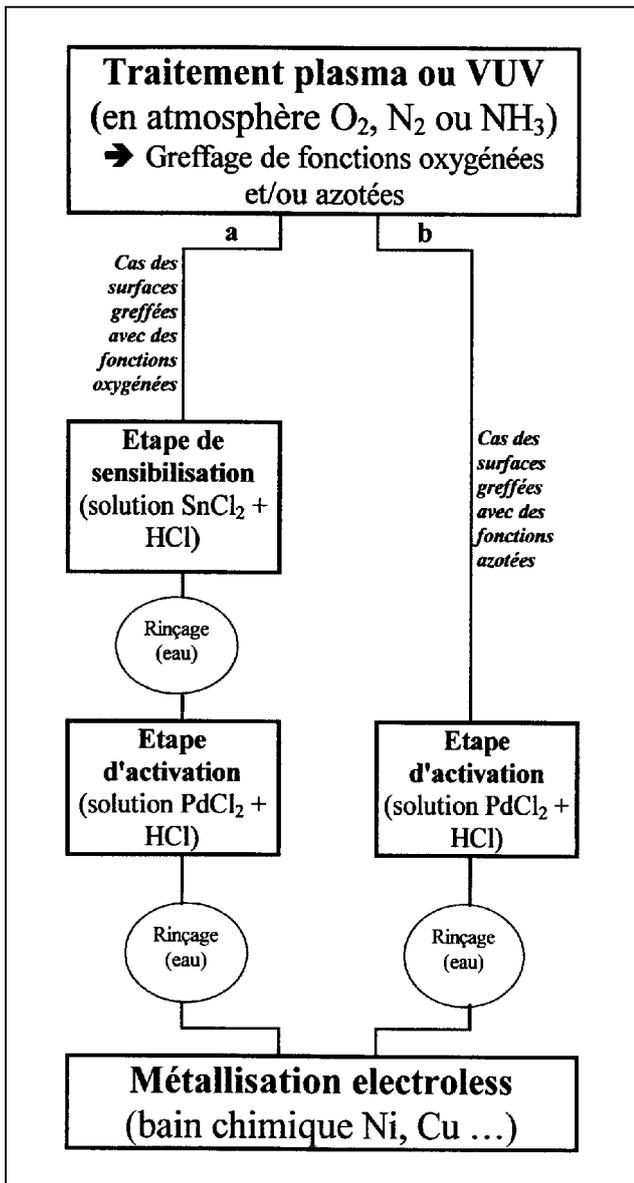


Figure 5.1 : Méthodes de métallisation electroless étape (voie (b) / cas des surfaces greffées avec des fonctions azotées) et à deux étape (voie (a)/ces des surface greffées avec des fonctions oxygénées) après fonctionnalisation par plasma ou rayonnement VUV.

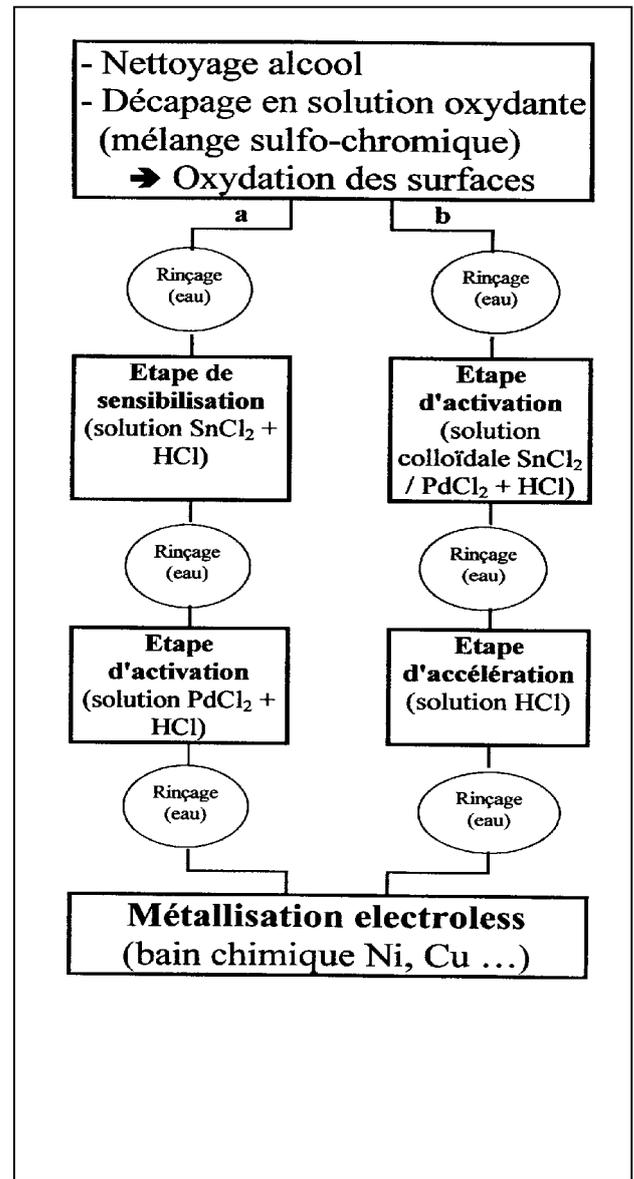


Figure 5.2 : Méthodes conventionnelles de métallisation electroless des substrats polymères impliquant un décapage chimique des surfaces et leur "activation" catalytique via leur « activation » catalytique par des procédés à 2 étapes (voie (a)) ou à une étape (voie (b)).

V.4 . Prétraitements des surfaces polymères : développements alternatifs

V.4.1. Chimisorption du catalyseur Pd (2+) sur des surfaces fonctionnalisées

(**La figure 5.1**) représente les voies de traitements de surface explorées, et qui ont conduit au développement d'un procédé simplifié de métallisation electroless [68 ; 96-108]. Ce procédé fait appel à la fonctionnalisation des surfaces en phase gazeuse par voie plasma ou irradiation VUV et au greffage d'espèces palladiées. Ils remplacent donc les traitements de surface par voie chimique utilisés dans les procédés conventionnels décrits sur (**La figure 5.2**).

(**La figure 5. 3**) représente les spectres XPS caractéristiques de la surface de substrats de PI soumis successivement à (a) un nettoyage (éthanol sous ultra-sons), (b) un traitement plasma NH_3 et (c) une activation par immersion dans une simple solution acide de PdCl_2 ou (d) une sensibilisation/activation par immersion dans des solutions acides de SnCl_2 et de PdCl_2 (procédé à 2 étapes). De façon identique, (**La figure 5.4**) représente les spectres XPS caractéristiques des substrats de PI soumis aux mêmes traitements que ceux cités précédemment excepté le fait que l'étape (b) résulte d'un traitement plasma O_2 . L'observation de ces spectres montre que :

- le palladium est adsorbé (en fait chimisorbé) sur les surfaces fonctionnalisées par des groupements azotés (amines) alors que l'étain ne l'est en aucun cas

(**Figure. 5. 3 (c) et 5. 3 (d)**) ;

- l'étain est fortement adsorbé (en fait chimisorbé) sur les surfaces fonctionnalisées par des groupements oxygénés (**figure. 5.4 (d)**). La faible intensité du signal Pd 3d apparaissant sur le spectre 4 (c) résulte de l'adsorption du palladium sur les atomes d'azote naturellement présents à la surface du PI. En revanche, le signal Pd 3d apparaissant sur le spectre 4 (d) s'explique essentiellement par le mécanisme couramment admis du procédé à 2 étapes impliquant successivement sensibilisation et activation [94-97], les ions stanneux adsorbés constituant les sites et fournissant les électrons nécessaires à l'adsorption des ions palladium

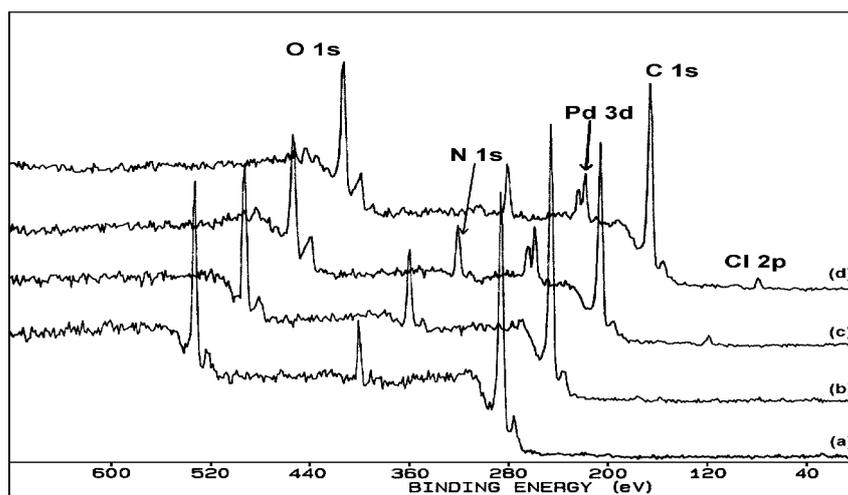


Figure 5.3 : Spectres XPS caractéristiques de la surface d'un substrat de polyimide (Kapton[®] HN), après (a) nettoyage (éthanol), (b) fonctionnalisation par plasma NH₃ puis "activation" (immersion dans une solution acide de PdCl₂ (c) ou successivement dans des solutions acides de SnCl₂ et de PdCl₂ (d). Les spectres sont décalés en énergie pour améliorer leur lisibilité. L'échelle en énergie correspond au spectre (a).

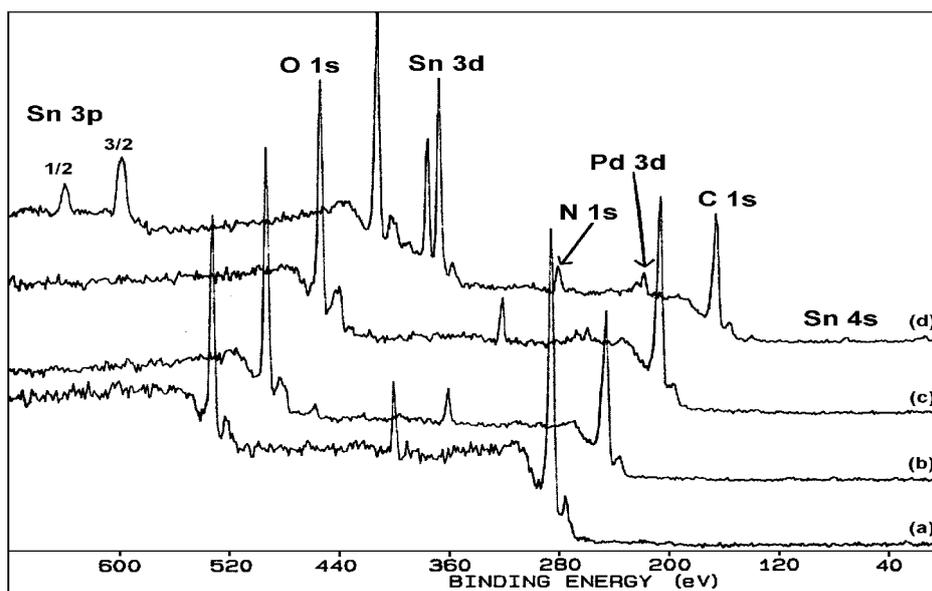


Figure 5.4 : Spectres XPS caractéristiques de la surface d'un substrat de polyimide (Kapton[®] HN), après (a) nettoyage (éthanol), (b) fonctionnalisation par plasma O₂, puis "activation" (immersion dans une solution acide de PdCl₂ (c) ou successivement dans des solutions acides de SnCl₂ et de PdCl₂ (d).

Notons maintenant que les résultats précédemment décrits concernant le greffage de fonctions azotées par plasma NH_3 et la chimisorption de palladium peuvent être obtenus par voie plasma N_2 . De plus, la fonctionnalisation de la surface peut être réalisée sous irradiation VUV en atmosphère NH_3 . En revanche, l'azote moléculaire N_2 ne peut pas être utilisé en tant que milieu réactif pour effectuer ces mêmes expériences. En effet, la radiation à 172 nm émise par la lampe excimère n'est pas assez énergétique (7,2 eV) pour rompre la triple liaison (9,76 eV) de la molécule N_2 alors qu'elle est largement suffisante pour rompre la liaison N-H (4,03 eV) de la molécule NH_3 . En résumé, les études réalisées mettent en évidence que :

- le greffage plasma ou VUV de fonctions azotées conduit à créer des surfaces "intelligentes" que reconnaissent les ions $\text{Pd}(2+)$ en solution. Il en résulte la formation de liaisons chimiques fortes Pd-N-C (liaisons covalentes). Dans ces conditions, l'adsorption de palladium nécessite uniquement une "activation" dans une simple solution acide de PdCl_2 ;
- le greffage plasma ou VUV de fonctions oxygénées conduit à créer des surfaces "intelligentes" que reconnaissent les ions $\text{Sn}(2+)$ en solution. Dans ces conditions, l'adsorption de palladium nécessite l'utilisation du procédé à 2 étapes impliquant sensibilisation et "activation". Il en résulte la formation de liaisons chimiques fortes Pd/Sn-O-C.

En outre, les analyses XPS montrent dans les deux cas que le palladium adsorbé sur les surfaces est sous la forme $\text{Pd}(2+)$, le pic Pd $3d_{5/2}$ étant à une énergie de liaison de 338,1 eV. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons uniquement à ce qui se passe lorsque la surface activée à l'aide du procédé simplifié (greffage de fonctions azotées et activation dans une solution acide de PdCl_2) est immergée dans un bain de placage Ni (ou Cu).

V.4.2 . Thermo et photo-décomposition d'un précurseur organo-palladié

(La figure 5. 5) représente les voies de traitements de surface étudiées et faisant appel à l'utilisation d'un précurseur organo-palladié en vue de « fixer » le catalyseur à la surface des substrats de PI [88, 103-105]. Ces voies impliquent d'une part la réduction des espèces $\text{Pd}(2+)$ du film de PdAc résiduel (c'est-à-dire après rinçage) soit (a) : dans une solution d'hypophosphite, soit (b) : par irradiation VUV sous vide (utilisation de la lampe excimère Xe_2^*) et d'autre part (c) : la décomposition thermique du film de PdAc (utilisation d'une lampe IR). Notons concernant cette série de recherches que le traitement préalable des substrats de PI est réalisé par plasma NH_3 . En effet, les analyses XPS montrent qu'après rinçage, la concentration superficielle en palladium est

nettement plus importante ($\sim 1,2$ at. %) lorsqu'on réalise initialement un plasma NH_3 pendant 1 min que lorsqu'on effectue un plasma O_2 pendant le même temps (0,2-0,3 %) [108]. Notons par ailleurs que les traitements de réduction (a) et (b) effectués conduisent à la formation de films électroless de Ni (ou Cu) d'aspect brillant et bien adhérents sur leur substrat. Le travail s'est poursuivi en mettant en œuvre une décomposition thermique des films de PdAc via l'utilisation d'une lampe IR. (La figure 5.6) représente le spectre XPS 3d_{3/2,5/2} du palladium après cette opération. Le déplacement du spectre Pd 3d vers les faibles énergies de liaison après quelques secondes de traitement montre que la décomposition du film de PdAc est obtenue en quelques secondes. En d'autres termes, les espèces Pd(2+) du film de PdAc sont transformées en espèces Pd(0). Dans ces expériences, les substrats de PI revêtus d'un film de PdAc sont placés pendant quelques secondes (5-10 s) sur une plaque en acier inoxydable mise en température (230°C) par chauffage IR. La réduction des espèces Pd(2+) en Pd(0) résulte uniquement d'un effet thermique. Après rinçage dans une solution de chloroforme, les substrats sont alors métallisés par immersion dans les bains électroless. Quelle que soit la nature de ces derniers, la métallisation Ni ou Cu s'opère alors instantanément c'est-à-dire sans temps d'initiation

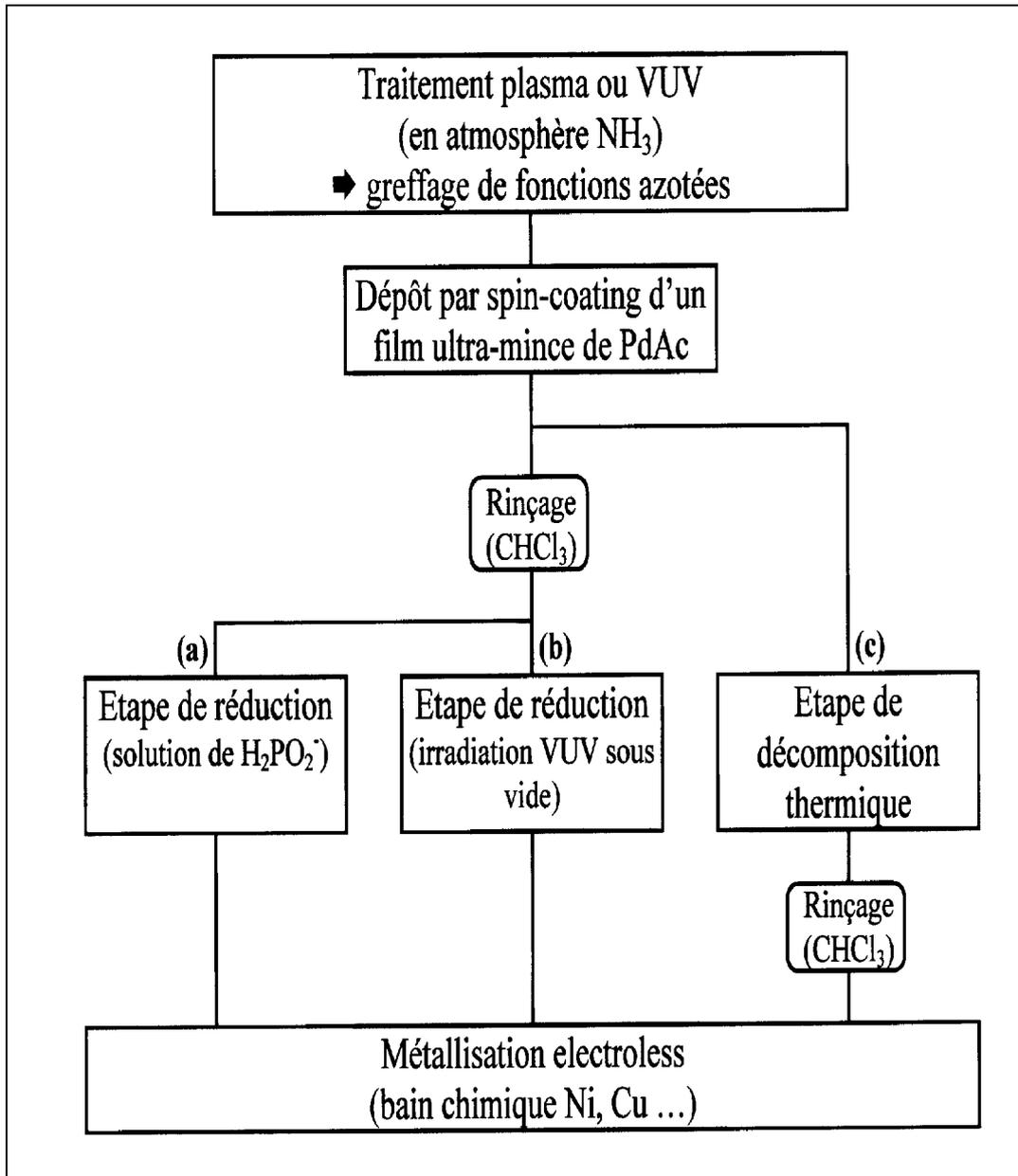


Figure 5.5 : Métallisation electroless (EL) de la surface de substrats polymères dans des bains de placage Ni ou Cu. Représentation des étapes du procédé impliquant le dépôt par spin-coating d'un film d'acétate de palladium et la réduction des espèces Pd(2+) ainsi obtenues en Pd(0) via des voies chimique (a), photochimique (b) et thermique (c).

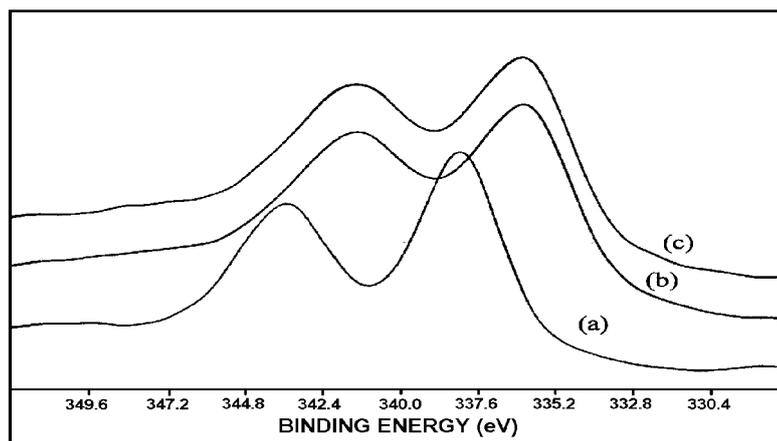


Figure 5. 6 : Spectres XPS Pd 3d 3/2,5/2 d'un substrat de PI revêtu d'un film d'acétate de palladium (PdAc) avant (a) et après (b) et (c) un traitement thermique à 230°C respectivement pendant 5 et 10 s.

V.5.Conclusion :

Les résultats décrits dans ce travail

- montrent l'intérêt des traitements plasma ou VUV pour greffer des fonctions spécifiques à la surface du polyimide (et par extension à d'autres polymères)
- confirment en particulier la forte affinité chimique du palladium vis-à-vis des espèces azotées telles qu'elles sont greffées par voie plasma ou irradiation VUV en atmosphère NH_3 ,
- démontrent que cette spécificité est utilisable pour développer une voie simplifiée de métallisation électroless,
- mettent en évidence le rôle précis de l'agent réducteur (hypophosphite) et présent dans les bains de métallisation au Ni .
- soulignent l'intérêt économique et écologique du procédé de métallisation proposé qui réduit le nombre des étapes de préparation de surface et évite l'emploi d'un certain nombre de bains chimiques polluants et dangereux (solutions sulfo-chromiques, solutions contenant des sels d'étain, etc.),
- montrent que la voie utilisant le dépôt (par exemple par spin-coating) d'un film organo-métallique type PdAc peut être également employée à condition d'effectuer une réduction des espèces Pd(2+). Pour cela, la décomposition thermique des films de PdAc est une étape à privilégier compte tenu de la rapidité de l'opération. Notons néanmoins que cette étape ne peut être réalisée qu'avec des substrats polymères (type PI) supportant une température suffisamment élevée. Notons enfin que la voie utilisant des films type PdAc ne se conçoit que si le substrat polymère considéré n'est pas sensible au solvant utilisé pour les mettre en œuvre.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La métallisation electroless, ou autocatalytique, des matériaux isolants (polymères, verres, céramiques) est un procédé largement utilisé dans l'industrie ; en particulier dans les domaines de la microélectronique, de l'automobile, de l'aérospatiale, de l'électroménager. La plupart de ces applications nécessitent la mise en œuvre de traitements spécifiques de surface qui visent à augmenter la réactivité de la surface des substrats à être revêtus, et ce, en vue d'améliorer la qualité et la stabilité à long terme de l'interface métal-polymère. Nos traitements de surface ont été effectués, par plasma froid. Tandis que la métallisation a porté, exclusivement, sur le dépôt Electroless de nickel sur différents polymères. Les modifications des surfaces ainsi traitées, ont été poursuivies, à travers les différentes étapes, par la spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS).

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] "Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [2] D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, (2001).
- [3] P.J. Flory. Principles of Polymer Chemistry; Ithaca, NY: Cornell University Press, (1953).
- [4] E. Buhleier,, W. Wehner, F. Vögtle, , Synthesis (1978), 155.
- [5] D. A. Tomalia, , H.Baker, , J.Dewald, , M. Hall, , G. Kallos, , S. Martin, J.,Roeck, P.Smith, , J. Polym. (1985), 17, 117.
- [6] G.R. Newkome, Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta. J. Org. Chem. 1985, 50,(2003) .
- [7] S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [8] "Différents types de matières plastiques" http://casciences.net/upload/differents_plastiques.
- [9] http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymeres.pp6.
- [10] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040)
- [11] E. Darque-Ceretti and E. Felder, "Adhésion et adhérence," Sciences et techniques de l'ingénieur. 2003.
- [12] J. W. Gooch, Encyclopedic Dictionary of Polymers. (2007), p. 1237..
- [13] L. Teixeira and M. Santini, "Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths," J. Mater. Process. Technol., vol. 170, pp. 37–41, Dec. 2005.
- [14] W. Guixiang, L. Ning, H. Huili, and Y. Yuanchun, "Process of direct copper plating on ABS plastics," Appl. Surf. Sci., vol. 253, pp. 480–484, Nov. (2006).
- [15] L. Di, B. Liu, J. Song, D. Shan, and D. A. Yang, "Effect of chemical etching on the Cu/Ni metallization of poly (ether ether ketone)/carbon fiber composites," Appl. Surf. Sci., vol. 257, pp. 4272–4277, Feb. (2011).
- [16] Gupta, Diffusion Processes in Advanced Technological Materials. 2005, p. 543.
- [17] M. Kiene, T. Strunskus, R. Peter, and F. Faupel, "Evidence of Aggregation-Induced Copper Immobilization During Polyimide Metallization," Adv. Mater., vol. 10, no. 16, pp. 1357– 1360, 1998
- [18] A. Wurtz , C. R. Acad. Sci.18 (1844) 702.
- [19] A. Roux , Société Aluminium Français, US Pat. 120 7218 (5.12.1916).
- [20] A. Brenner, G.E. Riddel, J. Res. Nat. Bureau Standards 37 (1946) 31-34
- [21] P.A. Albert, Z. Kovac, H.R. Lilienthal, T.R. Curie, Y. Nakamura, J. Appl. Phys. 38 (1967) 1258-1259
- [22] B.G. Bagley, D. Turnbull, J. Appl. Phys. 39 (1968) 5681- 5685

BIBLIOGRAPHIE

- [23] G.W. Marshall, D.B. Lewis, D. Clayton, K. Blake, B. Dodds, *Surf. Coat. Technol.* 96 (1997) 353-358
- [24] G.W. Marshal, D.B. Lewis, B.E. Dodds, *Surf. Coat. Technol.* 53 (1992) 223-230
- [25] P. Pouderoux, I. Chassaing, J.P. Bonino, A. Rousset, *Surf. Coat. Technol.* 45 (1991) 161-170
- [26] L.M. Abrantes, A. Fundo, G. Jin, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 200-203
- [27] C.C Hu, A. Bai, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 215-225
- [28] P. Los, A. Lasia, H. M'enard, *J. Electroanal. Chem.* 360 (1993) 101-118
- [29] J.W. Yoon, J.H. Park, C.C. Shur, S.B. Jung, *Microelectron. Eng.* 84 (2007) 2552-2557
- [30] I. Langmuir, "The interaction of electron and positive ion space charges in cathode sheaths," *Phys. Rev.*, vol. 33, no. 6, pp. 954-989, (1929).
- [31] M. R. Wenheimer and H. V Boenig, "Fundamentals of plasma chemistry and technology," *Technomic Publ.*, vol. 68, no. 1, p. 174,(1990).
- [32] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing.* (1985)..
- [33] C. Sarra-Bournet, "Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux,"(2007).
- [34] K. Navaneetha Pandiyaraj, V. Selvarajan, R. R. Deshmukh, and C. Gao, "Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma," *Vacuum*, vol. 83, no. 2, pp. 332-339, Sep. (2008)
- [35] C. I. Butoi, N. M. Mackie, P. R. Mccurdy, J. R. D. Peers, and E. R. Fisher, "Surface Interactions of Radicals During Plasma Processing of Polymers," *Plasmas Polym.*, vol. 4, no. 1, (1999).
- [36] H. Biederman, *Plasma Polymer films.* (2004), p. 386.
- [37] A. C. Fozza, J. E. Klemberg-sapieha, and M. R. Wertheimer, "Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers," *Plasmas Polym.*, vol. 4, no. 2, pp. 183-206,(1999)
- [38] K. R. Hess and W. W. Harrison, "The role of metastable atoms in glow discharge ionization processes," *Anal. Chem.*, vol. 60, no. 7, pp. 691-696, Apr. (1988).
- [39] H. Behm, K. Bahroun, H. Bahre, D. Kirchheim, F. Mitschker, N. Bibinov, M. Böke, R. Dahlmann, P. Awakowicz, C. Hopmann, and J. Winter, "Adhesion of Thin CVD Films" on Etude bibliographique de l'adhésion de couche métallique sur polymère, Page 47 | 246 Pulsed Plasma Pre-Treated Polypropylene," *Plasma Process. Polym.*, vol. 11, no. 5, pp. 418-425, May (2014).

BIBLIOGRAPHIE

- [40] F.D.Egitto and L.j.Matienzo ,”Modification of Polyterafluoroethylene and Polthylene Surfaces Downstream From Heluim Microwave plasmas “ Polym.Degrad. stab.,Vol.30,no .pp.293-308,jan.1990
- [41] C. M. Chan, T. M. Ko, and H. Hiraoka, “Polymer surface modification by plasmas and photons,” Surf. Sci. Rep., vol. 24, no. 1–2, pp. 1–54, May (1996).
- [42] G.O. Mallory and J.B. Hajdu (Eds), “*Electroless Plating: Fundamentals and Applications*”, American Electroplaters and Surface Finishers, Orlando (FL), (1990).
- [43] J.J. Kuzmik, in “*Electroless Plating: Fundamentals and Applications*”, (G.O. Mallory and J.B. Hajdu, Eds), American Electroplaters and Surface Finishers, Orlando (FL), 1990, pp. 377-399.
- [44] F.E. Stone, in “*Electroless Plating: Fundamentals and Applications*”, (G.O. Mallory and J.B. Hajdu, Eds), American Electroplaters and Surface Finishers, Orlando (FL), (1990), pp. 331-375.
- [45] Y. Shacham-Diamand, V. Dubin, M. Angyal, *Thin Solid Films* **262** (1995) 93-103.
- [46] Y. Goepfert. Ingénieur ENSEEG (INPG) Thèse N° d'ordre : 223/2004 année 2004, pour l’obtention de diplôme de doctorat. Sujet : «Métallisation electroless de matériaux polymères: fonctionnalisation et activation des surfaces. Caractérisation spectrométrique et mécanique » Directeurs de thèse : M. Charbonnier et M. Romand. Université Claude Bernard – Lyon 1, France.(2004).
- [47] S. Petit-Boileaux, 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 (2003).Thèse soutenue le jeudi 22 mai 2003.
- [48] O. Holder, Thèse N° d’ordre : 02 INSAL 0023 Année 2002 pour obtenir le grade de docteur. Sujet: Nano-Structural and Physico-Chemical Analysis of Pd- Sn Colloidal Solution Applied to the Metallization on Polymers. Présentée devant l’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- [49] G. Orgill , “surface treatment. Hard case”. IEE: Manufacturing Engineer, October 1996.
- [50] A .Brenner., G.E. Riddell, J. Res. Nat. Bur. Std.;Ibid., 39, 385 (1947).

BIBLIOGRAPHIE

- [51] H.Kind , M.Geissler., H.Schmid , B.Michel ,K. Kern , and E .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, Vol 16, Number 16.
- [52] R.C.Alkire ,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. (1995).
- [53] A.V. Gerald, Nenad , Krulik, Singh, Rajwant, United States Patent 5318621 :Plating rate improvement for electroless silver and gold plating 1994
- [54] M. Romand , M. Charbonnier . and Y.Goepfert , Adhes. Interface 4 (2003) 10
- [55] M. Schwartz.; Encyclopedia of Parts and Finishes• Second Edition; © 2002 by CRC Press LLC, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.
- [56] G .O. Mallory , J .B.Hajdu , “Electroless Plating: Fundamentals And Applications”. Chapter 1: “Fundamental Aspects of Electroless Copper Plating“. Pages 3. Sponsored and published by A.E.S.F (American Electroplaters and Surface Finishers Society). © 1990 William Andrew Publishing.
- [57] Li-Qun, Wu, Nanping Xu and Jun Shi; “Preparation of a Palladium Composite Membrane by an Improved Electroless Plating Technique”. Ind. Eng. Chem. Res., 39, 342-348, (2000)
- [58] M. Charbonnier, , M.Romand., H. Esrom . 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.
- [59] M. Romand M.,M. Charbonnier . 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).
- [60] H.J Mathieu H.J., E. Bergmann., R Gras.; *Traité des Matériaux 4: « Analyse et Technologie des surfaces »*.Chapitre16: Revêtement à partir d’une phase ionique. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 2003 – ISBN : 2-88074-454-7.
- [61] R.Jagannathan, Krishnan M.; “Electroless plating of copper at a low level of pH“. IBM J. Res. Develop., Vol. 37 No. 2 March (1993).

BIBLIOGRAPHIE

- [62] M. Charbonnier ,Y Goepfert , M.Romand, Proceedings of the 16 thInternational 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).
- [63] J.W. Dini . Electrodeposition : “The Materials Science of Coatings and Substrates“. Chapter 7: “Additives” Page 195. © 1993; William Andrew Publishing.
- [64] G.O. Mallory , J. B. Hajdu “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.
- [65] G. Gaudiello . and G.L Ballard.; IBM J. Res. Develop. Vol. 37 No. 2 March 1993 “Mechanistic insights into metal-mediated electroless copper plating employing hypophosphite as a reducing agent”.
- [66] P. Jesso et S. Alperine, « Techniques de l'Ingénieur, Dépôts Chimiques Autocatalytiques de Nickel Pur ». M1566-2.
- [67] C.C. Wan .Proc .Natl. Sci. Counc.ROC (A) Vol. 23, No. 3, 1999. pp. 365-368 “A Review of the Technology Development of Direct Metallisation”
- [68] M. Charbonnier., M .Romand ., Alami M. and Tran minh D.; “Surface modification of poly (tetrafluoroethylene) in RF glow-discharge (H₂, He, Ar, O₂, NH₃) (2000)plasmas. XPS characterization”. Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Vol. 2, pp 3-27 Ed. K.L. MITTAL © VSP 2000.
- [69] G.O. Mallory, J.B. Hajdu , “Electroless Plating: Fundamentals and Applications”, Chapter 14: “Plating on plastic”. Pages 387. Sponsored and published by A.E.S.F (American Electroplaters and Surface Finishers Society). © 1990 William Andrew Publishing.
- [70] M.Charbonnier M., Romand M., Harry E. and Alami M.; “Surface plasma functionalization of polycarbonate: Application to electroless nickel and copper plating” Volume 31, , pp 57-63(7) Publisher: Kluwer Academic Publishers. Number 1, January (2001).
- [71] H.Esrom, Seeböck R., Charbonnier M., Romand M.; “Surface activation of polyimide with dielectric barrier discharge for electroless metal deposition”. Volume 125, Number 1, , pp. 19-24(6) Publisher: Elsevier Science. March(2000).

BIBLIOGRAPHIE

- [72] J.Machet. Professeur à l'Université de Limoges ; Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques M 1 663 -12 ; « Dépôts ioniques ».
- [73] F. Pearlstein ., Met. Finish. 53 (1958) 59.
- [74] D.A.Radovsky .and Ronkese B. J. (1963) Method of electroplating on a dielectric base. U.S. Patent 3,099,608. (113).
- [75] C. R. Shipley . Method of electroless deposition on a substrate and catalyst solution therefore. U.S. Patent 3,011,920. (1961).
- [76] W .H .Yu, Yu , E.T Kang., K.G. Neoh., Y Zhang., S.S. Ang and A.O Tay Andrew., "Electroless plating of copper and nickel via Sn-free process on dielectric silk surface" 2002 Electronics Packaging Technology Conference.(2002).
- [77] C.Wang, 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". (2004).
- [78] R.F. Bunshah. Hand Book of Hard Coating Deposition Technologies: Properties and Application, University of California, Los Angeles ,California; Chapter 8 "Wear and Resistance Hard Coatings For Non-Cutting Tool Application "page 450.Copyright© 2001 by noyes Publication
- [79] T. Belmonte "Procédés assistés par plasma pour la préparation des surfaces "Matériaux et procédé pages 28, SPI n°37 –Février 2004.
- [80] I Langmuir I.Proc .Acad .Sci ,US ,14,627(1928).
- [81] J.L.Delcroix J.L., Bers A."Physique des plasma 1"© 1994 InterEditions,7 rue de l'Estrapade.75005 Paris et CNRS Editions ,20/22,rue Saint-Amand.75015 Paris .
- [82] Grill A.," Gold Plasma in Materials Fabrication " IEEE Press ,New York ,1994
- [83] P. Benoist .,G.L Legaay , 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.
- [84] J.F Watts., J.Wolstenholme "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES" Copyright © 2003 by John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester. West Sussex PO19 8SQ, England
- [85] P. Nicholas chermisinoff Ph.D. ; » »polymer characterization laboratory Technique and Analysis" page 73,Copyright© 1996 by noyes Publication Westwood ,New Jersey .US.A

BIBLIOGRAPHIE

- [86] J.W Dini, Electrodeposition : “The Materials Science of Coatings and Substrates“. Chapter 3: “Adhesion” Pages 46 et 48. © 1993; William Andrew Pub.P.
- [87] F. Faupel, V. Zaporojtchenko., T.Strunskus , J.Erichsen , K.Dolgnier, A.Thran and M.Keine ; “ Fundamental Aspects of Polymer Metallisation ” Invited Keynote paper given at the 2ndint , Workshop on polymer Metallization , Montreal 2001 ,in : Metallization of polymer 2, ACS Symposium Series, Kluwer Academi/Plenum Publishers, New York.
- [88] M. Romand, M. Charbonnier, U. Kogelschatz, H. Esrom, R. Seeböck, “*Metallized Plastics 7: Fundamental and Applied Aspects*”, K.L. Mittal Ed., VSP, Utrecht, The Netherlands, 2001, pp. 3-26.
- [89] R. Sard, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 864-870.
- [90] R.L. Cohen, J.F. D'Amico, K.W. West, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 2042.
- [91] J.F. D'Amico, M.A. de Angelo, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 956.
- [92] R.L. Meek, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1478.
- [93] R.L. Cohen, K.W. West, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 502.
- [94] N. Feldstein, M. Schlesinger, N.E. Hedgecock, S.L. Chow, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 738.
- [95] J. Horkans, J. Kim, C. Mc Grath, L.T. Romankiw, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 300.
- [96] M. Alami, M. Charbonnier, M. Romand, *Plasmas Polym.* 1 (2) (1996) 113-126.
- [97] M. Alami, M. Charbonnier, M. Romand, *J. Adhesion* 57 (1996) 77-90.
- [98] M. Alami, M. Charbonnier, M. Romand, *J. Electrochem. Soc.* 143 (2) (1996) 472-480.
- [99] M. Charbonnier, M. Alami, M. Romand, J.P. Girardeau-Montaut, M. Afif, *Appl. Surf. Sci.* 109-110 (1997) 206-211.
- [100] M. Charbonnier, M. Alami, M. Romand, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 449-453.
- [101] M. Romand, M. Charbonnier, M. Alami, J. Baborowski, in “*Metallized Plastics 5&6: Fundamental and Applied Aspects*”, (K.L. Mittal Ed.), Plenum Press, New York, 1998, pp. 3-23.
- [102] M. Charbonnier, M. Romand, M. Alami, in “*Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*”, (K.L. Mittal Ed.), Vol. 2, VSP, Utrecht, The Netherlands, 2000, p. 29-43.
- [103] H. Esrom, R. Seeböck, M. Charbonnier, M. Romand, in “*Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*”, (K.L. Mittal Ed.), Vol. 2, VSP, Utrecht, The Netherlands, 2000, pp. 335-354.
- [104] R. Seeböck, H. Esrom, M. Charbonnier, M. Romand, *Plasmas Polym.* 5 (2000) 103-118.

BIBLIOGRAPHIE

- [105] H. Esrom, R. Seeböck, M. Charbonnier, M. Romand, in , *Surf Coat. Technol.* 12 5 (2000) 19-24..
- [106] M. Charbonnier, M. Romand, E. Harry, M. Alami, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 57-63.
- [107] M. Romand, M. Charbonnier, Y. Goepfert, in “*Metallization of Polymers 2*”, (E. Sacher Ed.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002, pp. 191-205.
- [108] M. Charbonnier, Y. Goepfert, M. Romand, in “*Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*”, Vol. 2, (K.L. Mittal Ed.), VSP, Utrecht, 2003, pp. 289-314.

IV.1.Introduction :

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la métallisation electroless résulte des procédés autocatalytiques, n'utilisant pas de source électrique extérieure. Elle est employée pour déposer certains métaux à partir d'une solution aqueuse, sur une surface solide [78]. Le but de ce travail est d'obtenir une couche métallique de nickel de bonne qualité, homogène et bien adhérente au substrat polymère (PI). 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 de traitement de surface (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 (le nickel) est déposé sur la surface du polymère, plusieurs tests peuvent être employés pour s'assurer de l'adhésion et de l'adhérence du système "polymère-métal". Le principe général du test de quadrillage au Scotch®, employé dans la présente étude, sera brièvement rappelé.

IV.2.Appareillage des procédés de traitement de surface

IV.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. On rappelle que 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 [79]. Comme déjà cité auparavant, le terme "plasma" a été introduit en physique en 1928 par le physicien américain Langmuir [80] 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 [81 ; 82]. 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) [83].

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEUR CARACTERISATION

IV.2.2. Présentation du réacteur Plasma utilisé :

Dans le présent travail, l'étude a porté sur les résultats de traitement de surface issus de l'utilisation d'un réacteur (RIE 80 de Plasma Technology, UK) qui fonctionne en mode Radio-Fréquence (RF) (**voir la figure 4.1**). 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.

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEUR CARACTERISATION

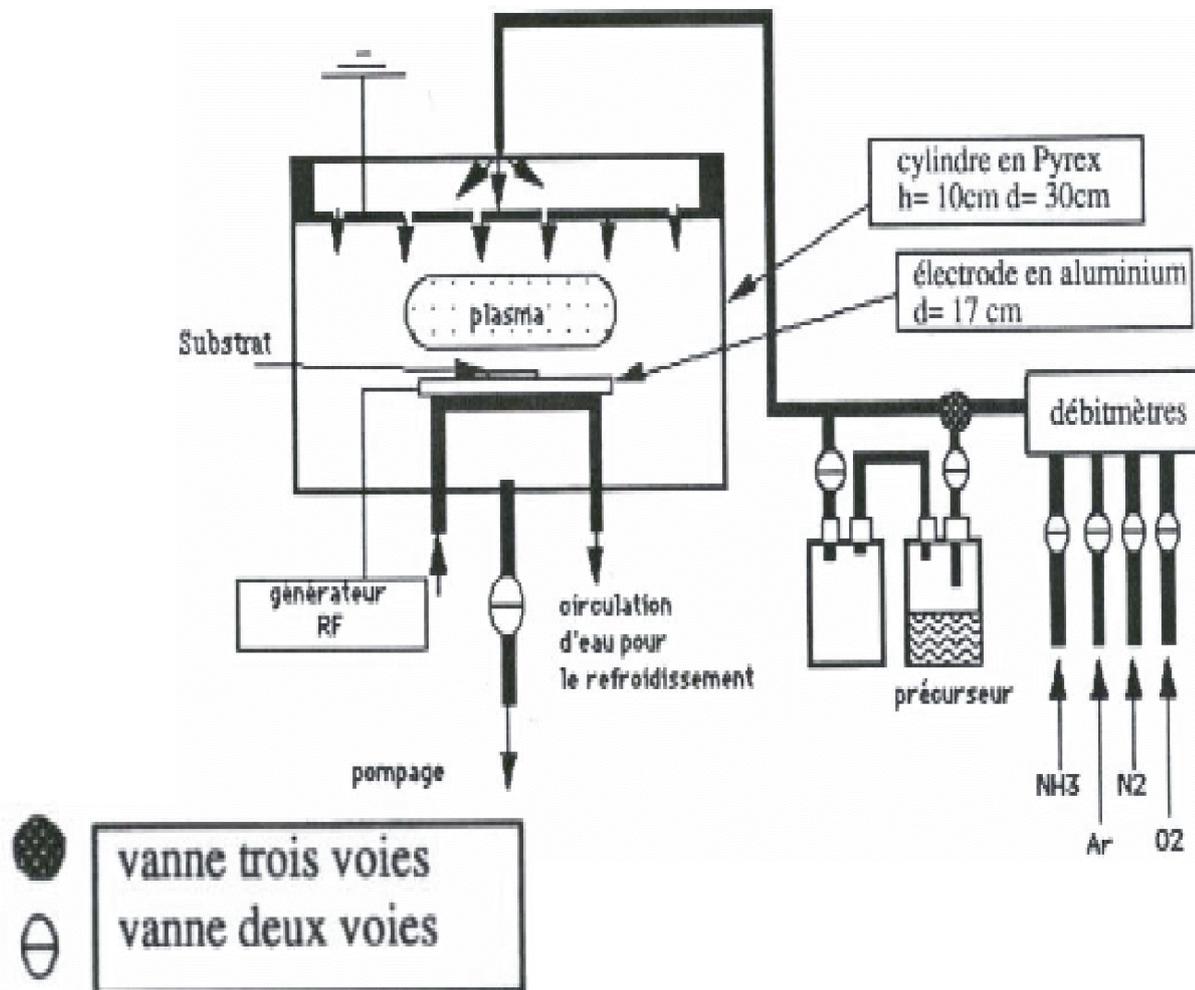


Figure 4.1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les traitements de surface par plasma RF.

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEUR CARACTERISATION

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.

IV.2.2.1.Système de pompage :

Le groupe de pompage comprend une pompe primaire à palettes TRIVAC D40 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.

IV.2.2.2.Source d'excitation :

Pour obtenir le plasma dans le réacteur, il a été utilisé 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 SKT42) est de type capacitif.

IV.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 IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEUR CARACTERISATION

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%
- Azote, pureté >99.95%

IV .3. Méthode de caractérisation des surfaces :

IV .3 .1. Introduction

Les techniques spectroscopiques permettent de sonder la matière par différentes méthodes pour en déduire des informations sur la structure des molécules qui composent cette matière.

Une technique spectroscopique a pour principe d'irradier (radiations électromagnétiques) un corps et de voir quelles sont les conséquences de cette irradiation sur ce corps. Selon la technique mise en jeu, on pourra déduire des spectres obtenus des informations à caractère structural.

La spectroscopie des photoélectrons (XPS) est aujourd'hui la technique parmi les plus utilisées en chimie, physique et biologie pour extraire des informations du monde microscopique.

Le principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X d'énergie $h\gamma$. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\gamma$ peut être éjecté. Cette énergie, caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments est alors accessible par la relation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaisons}} = h\gamma - E_{\text{cinétique}} \quad (1)$$

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEUR CARACTERISATION

- Analyse élémentaire : en XPS, les photons X les plus couramment utilisés sont la raie $K\alpha$ de Al ($h\nu = 1486.6$ eV) (**figure 4.2**) ou de Mg ($h\nu = 1253.6$ eV). Le spectre des électrons de cœur en nombre et en énergie est caractéristique d'un atome dans un composé donné, ce qui permet son identification. Tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La technique s'applique aussi bien aux solides conducteurs qu'aux isolants, avec différentes morphologies, échantillons massiques, poudres, films minces, couches déposées, La profondeur d'analyse, de 2 à 10 nm, est limitée par le libre parcours moyen inélastique des électrons dans la matière qui est fonction de l'énergie cinétique de l'électron. La limite de détection, fonction de la section efficace de photo ionisation du niveau électronique considéré pour un élément donné, est de l'ordre de 0.1 % atomique.

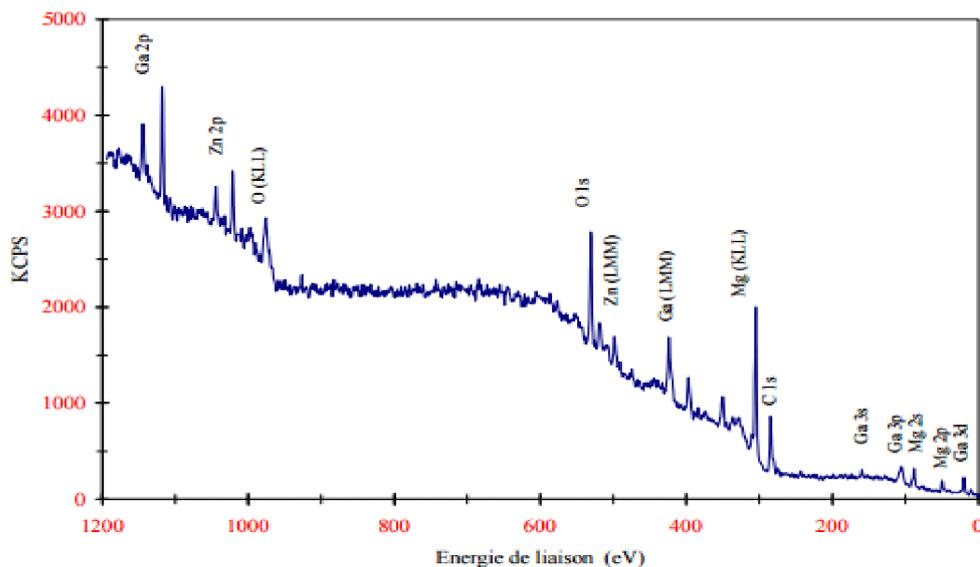


Figure 4.2: Exemple de spectre XPS (source Al $K\alpha$) film de $ZnGa_2O_4/MgO$.

IV.3 .1.1 .Principe de la spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) :

Ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Cette technique est basée sur la photo émission. Lors de l'irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. Le principe de la spectroscopie XPS consiste à analyser en énergie cinétique les photoélectrons émis lors de l'irradiation par un

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEUR CARACTERISATION

faisceau mono énergétique de photons X. Le diagramme énergétique du phénomène est alors représenté par la figure suivante (figure 4.3)

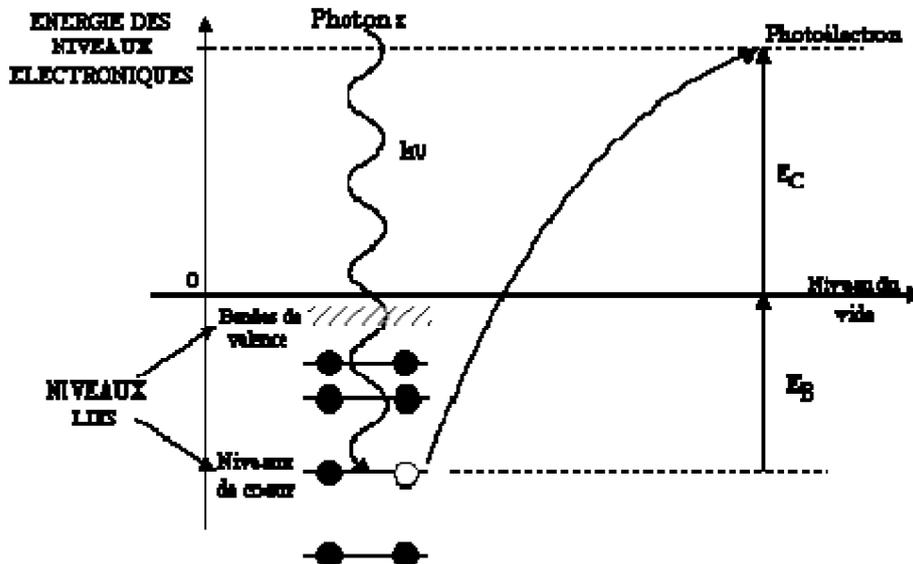


Figure 4.3 : Diagramme énergétique de la photo émission.

L'énergie de liaison E_B caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie : $E_B = h\nu - E_C$ où $h\nu$ est l'énergie des photons X incidents et E_C l'énergie cinétique mesurée. Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ peut être extrait. Le spectre des énergies de liaisons des électrons de cœur est spécifique d'un atome ce qui permet son identification et son dosage dans un composé donné. Tous les atomes possédant des niveaux de cœur (tous sauf H et He) sont détectables. L'XPS est une méthode d'analyse élémentaire. Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen. Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée : λ dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (composition, densité) et est de l'ordre de 1 à 5 nanomètres. Le transfert des électrons dans la matière suit une loi d'absorption exponentielle et l'on montre que 98 % du signal provient d'une profondeur inférieure à $3\lambda \sin\theta$ (figure 4.4). L'XPS est donc une méthode d'analyse de surface et elle est non ou faiblement destructive.

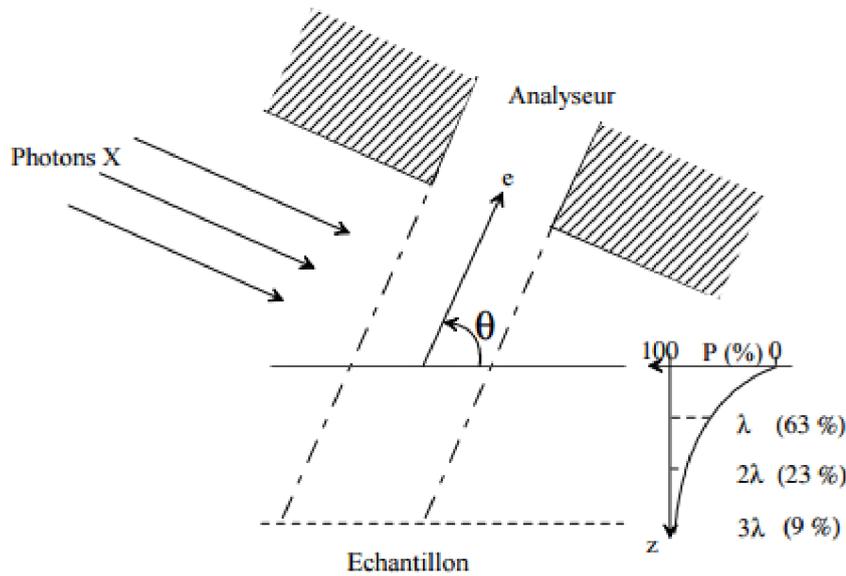


Figure 4.4: Schéma du principe de caractérisation par XPS.

IV.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 de photoélectrons 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 [84].

Dans notre étude, les résultats analysés proviennent du spectromètre utilisé (RIBER de type SIA 200 (figure 4.5)) permettant 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-

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEUR CARACTERISATION

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

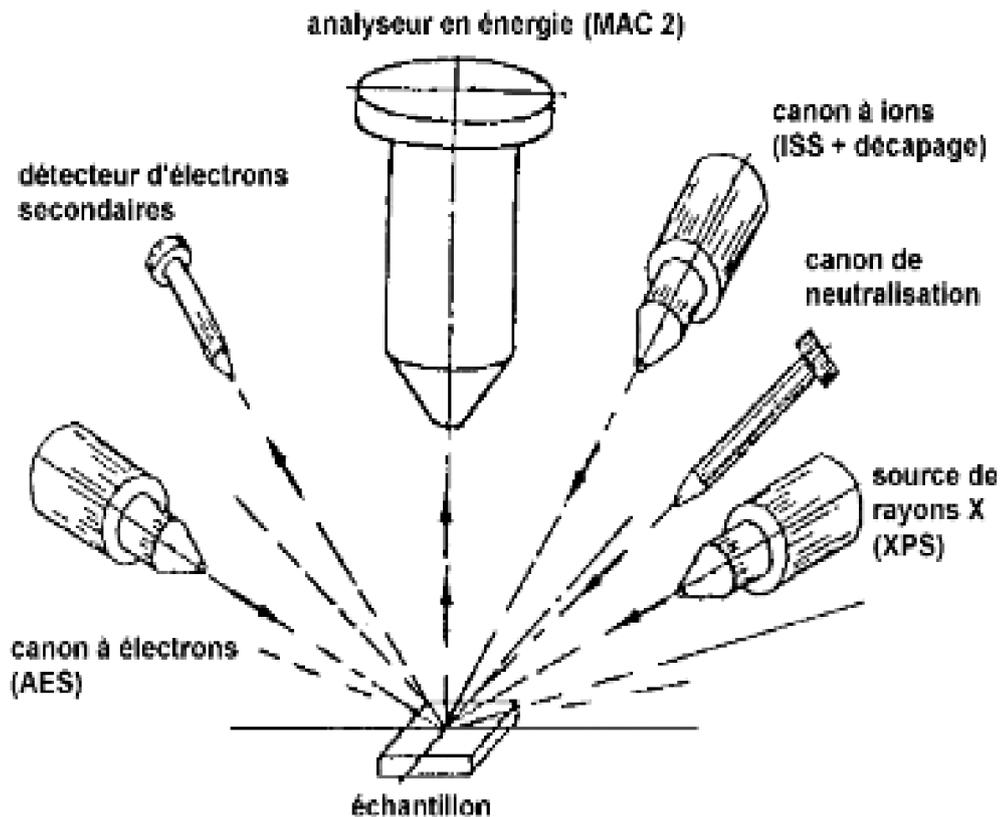


Figure 4.5 : Schéma du spectromètre RIBER montrant tous les principaux composants nécessaires.

IV.3.1.3. Analyse quantitative :

L'intensité d'une raie de photoélectrons I est liée à la concentration atomique N de l'élément considéré. Cette intensité décroît exponentiellement avec la profondeur de l'atome excité. Il en résulte que pour un échantillon hétérogène, l'interprétation des résultats de l'analyse quantitative peut s'avérer complexe. Pour deux (2) éléments A et B, le rapport des concentrations atomiques s'exprime comme suit :

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEUR CARACTERISATION

$$N_A/N_B = I_B \sigma_B \lambda_B T_B / I_A \sigma_A \lambda_A T_A$$

σ : section efficace de photo ionisation (probabilité d'ionisation du niveau de cœur considéré),

λ : libre parcours moyen des électrons, fonction de l'énergie cinétique de l'électron et de la nature du matériau.

T : fonction de transmission du spectromètre. Du fait de l'évaluation des paramètres λ et T , l'analyse quantitative se fait avec une précision de l'ordre de 20%. La répétabilité d'une mesure est meilleure que 5%.

- Environnement chimique : Les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome. Ce phénomène, appelé déplacement chimique, se traduit par des variations d'énergie de liaison, interprétées en termes de changements d'états électroniques, de nature des liaisons chimiques, de variation de degrés d'oxydation. Fonction de l'élément et de l'état chimique, le déplacement chimique peut aller de quelques 1/10 ème eV à quelques eV. La mise en évidence de ces différences d'états chimiques dans un composé n'est, dans la plupart des cas, pas immédiate et nécessite une décomposition du spectre.

IV.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 [85]. 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 » [86].

- 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 [90]. Dans le cas de la métallisation des polymères par une couche métallique (le nickel dans la présente étude), plusieurs tests peuvent être effectués pour s'assurer de l'adhérence de la couche métallique à la surface du polymère et donner le nouveau système "polymère-métal". Néanmoins, avant d'évoquer l'opération du test qui nous permettra d'évaluer l'adhérence, il 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. [87].

IV.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 4.6**).

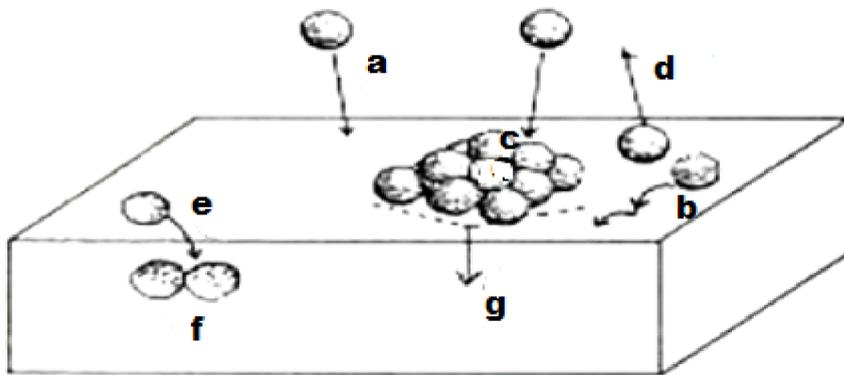


Figure 4.6 : Processus en compétition lors de la métallisation d'un substrat polymère.

La formation de l'interface peut s'effectuer en trois étapes: adsorption (**figure 4.6 a**), nucléation et croissance (**figure 4.6 c**) et réémission (**figure 4.6 d**) [87].

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEUR CARACTERISATION

- **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 [47] 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 [47].

IV.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 cette étude – aux tests compliqués qui exigent des spécimens usinés par précision et un service de test très cher [46 ; 47 ;86]. Le test de fragmentation mis au point par Goepfert [46] est un travail de recherche qui reflète clairement, la complexité et le coût de ce service.

IV.4.3. Test au Scotch®

Ce test consiste à effectuer un quadrillage régulier du revêtement métallique à l'aide d'une lame de rasoir et à appliquer à la surface du système «revêtement / substrat» à tester, un ruban de Scotch® (Scotch®Masking tape de 3M : 250-3710) mis au point pour cet essai. Ce quadrillage, qui découpe des carrés de 1 mm de côté, concerne toute l'épaisseur du revêtement. Le ruban de Scotch® est alors décollé en effectuant une traction manuelle sur l'amorce dans une direction à 180° par rapport à la surface de l'échantillon. L'appréciation des performances d'adhérence est basée sur une observation visuelle et sur le décompte du pourcentage de carrés, de film mince, arrachés par le Scotch®. La classification de l'adhérence, normalisée en six catégories, est donnée dans **le tableau 4.1.**

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SURFACES ET LEUR CARACTERISATION

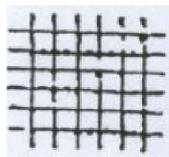
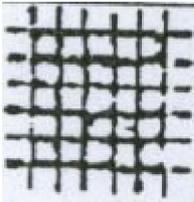
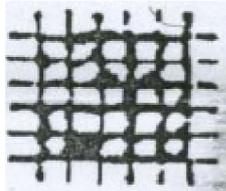
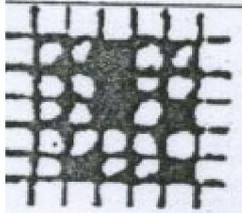
Classification	Description	Surface de la partie quadrillée pour laquelle un écaillage s'est produit (exemple pour six incisions Parallèles)
0	Les bords des incisions sont parfaitement lisses : aucun des carrés du quadrillage ne s'est détaché.	
1	Détachements de petites écailles du revêtement aux intersections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

Tableau 4.1 : Classification normalisée par ruban adhésif de l'adhérence du dépôt.

IV.5. Les spectres

IV .5.1. Analyse élémentaire (spectre général)

Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison et l'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre de survol (grande fenêtre en énergie).

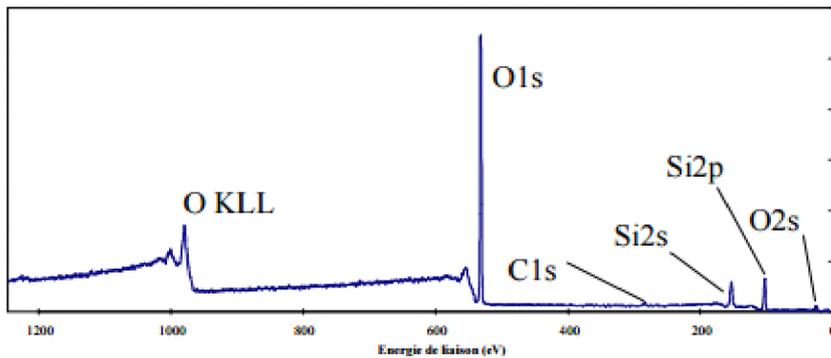


Figure 4.7: Spectre de survol de SiO₂.

La **figure 4.7** correspondant au spectre de la silice, illustre parfaitement le type de spectres obtenus : une série de pics apparaît, ceux-ci reflètent directement la structure électronique des atomes. Les pics sont indexés de la même façon que les couches électroniques dont sont issus les photoélectrons. Ils sont repérés par les nombres quantiques n, l, j . L'écart entre les raies d'un doublet varie de quelques eV à quelques dizaines d'eV (cf. cas du silicium avec les pics Si2p_{3/2} et Si2p_{1/2} sur la **Figure 4.8**).

IV.5.2. Analyse chimique :

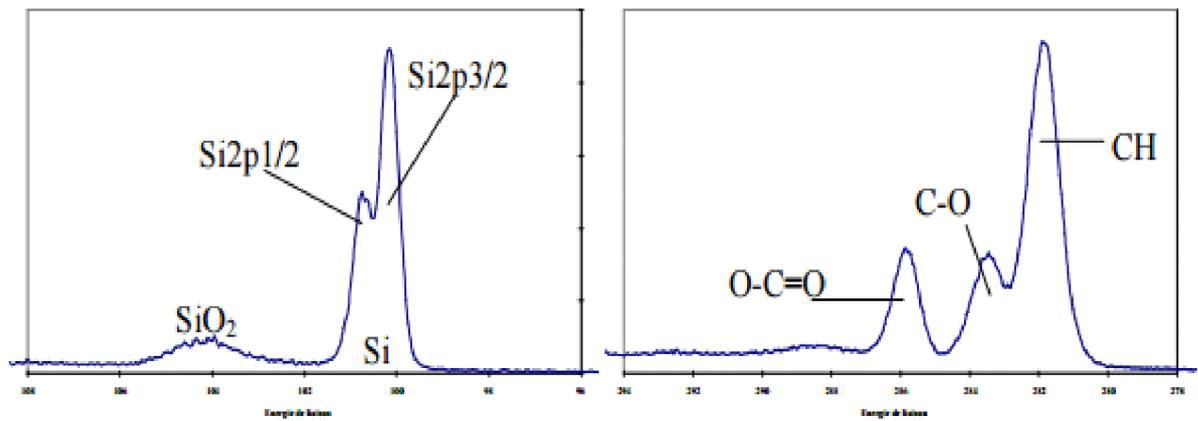


Figure 4.8: Déplacement chimique - spectres Si2p (silicium oxydé) et C1s (PET).