



**HAL**  
open science

# Optimisation des traitements de surface de substrats polymères par plasma et développement de techniques de lithographie douce innovantes pour leur métallisation electroless localisée à basse et très haute résolution

Jérémy Coulm

► **To cite this version:**

Jérémy Coulm. Optimisation des traitements de surface de substrats polymères par plasma et développement de techniques de lithographie douce innovantes pour leur métallisation electroless localisée à basse et très haute résolution. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10034 . tel-01167114

**HAL Id: tel-01167114**

**<https://theses.hal.science/tel-01167114>**

Submitted on 23 Jun 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON  
Présentée devant  
L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1  
École doctorale de chimie 206

Pour l'obtention  
Du DIPLÔME DE DOCTORAT  
Spécialité chimie des matériaux  
(Arrêté du 7 août 2006)  
Soutenue le 27/03/2015

par

Jérémy COULM

**Optimisation des traitements de surface de substrats polymères par plasma et développement de techniques de lithographie douce innovantes pour leur métallisation electroless localisée à basse et très haute résolution**

M. Didier LEONARD	Professeur des Universités, UCBL	Directeur de thèse
M. Pierre LANTERI	Professeur des Universités, UCBL	Président de jury
M. Guy STREMSDOERFER	Professeur des Universités, ECL	Rapporteur
M. Emmanuel DELAMARCHE	Docteur, IBM Zurich	Rapporteur
M. Michael TATOULIAN	Professeur des Universités, ENSCP	Examineur
M. François BESSUEILLE	Maître de conférences des Universités, UCBL	Examineur

Thèse préparée au sein de l'équipe Surfaces  
Groupe Surfaces (bio)Interfaces & Micro/nano Systems  
Institut des Sciences Analytiques UMR 5280 CNRS-UCBL-ENS



## UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

<b>Président de l'Université</b>	<b>M. François-Noël GILLY</b>
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

### ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux Faculté d'Odontologie	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
	Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

### ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme Caroline FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. Jean-Claude PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y. VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE



## Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du groupe Surfaces (bio)Interfaces & Micro/nano Systems dans l'équipe Surfaces de l'Institut des Sciences Analytiques dans le cadre du projet FUI Plastronics en collaboration avec l'Institut des Nanotechnologies de Lyon.

J'exprime toute ma gratitude à Didier Léonard, responsable du groupe SIMS et de l'équipe Surfaces au sein de l'Institut des Sciences Analytiques, de m'avoir accueilli chaleureusement au sein de son équipe. Je tiens également à le remercier de m'avoir suivi et conseillé durant ces années ; ainsi que pour la rigueur et le sens de la diplomatie qu'il a su m'inculquer.

Je remercie sincèrement François Bessueille pour son encadrement durant toutes ces années. Je le remercie particulièrement pour toutes les connaissances qu'il a partagées et transmises ; ainsi que pour son ouverture d'esprit et tous les échanges scientifiques que nous avons eus.

Je remercie Emmanuel Delamarche, Michael Tatoulian, Pierre Lantéri et Guy Stremsdoerfer de participer ainsi que de juger cette thèse.

Je remercie Michel Cabrera responsable et instigateur de la participation de l'Université de Lyon 1 au projet Plastronics qui m'a permis de réaliser ces travaux.

Je remercie Stéphane Gout pour son aide et les conseils sur les traitements de surface et la métallisation electroless localisée qu'il m'a apportés.

Je remercie Geneviève Grenet de l'Ecole Centrale de Lyon pour ses enseignements sur l'XPS et pour m'avoir permis de réaliser des analyses XPS sur leur équipement.

Je tiens à remercier Damien Prieur, Florent Lebreton et Thibaud Delahaye que j'ai eu la chance de côtoyer durant mon apprentissage au CEA de Marcoule. Je vous remercie pour m'avoir inspiré à réaliser ma thèse et pour tous les conseils que vous m'avez apportés.

Je tiens à remercier très affectueusement toute ma famille, qui m'a toujours soutenu, et en particulier mes parents qui ont toujours su être là durant toutes ces années.



<b>Introduction générale</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre I. Etat de l'art</b>	<b>23</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>23</b>
<b>2 Techniques de dépôts métalliques sur polymères et la métallisation electroless</b>	<b>23</b>
<b>1.1 Dépôts par voie sèche</b>	<b>24</b>
1.1.1 Dépôts par « Physical Vapor Deposition » (PVD)	24
1.1.2 Dépôts par CVD (« Chemical Vapor Deposition »)	25
<b>1.2 Dépôts par voie humide</b>	<b>25</b>
1.2.1 Dépôt électrolytique	25
1.2.2 Dépôt par déplacement	26
1.2.3 Dépôt par contact	26
1.2.4 Procédé Jet-Métal®	27
1.2.5 Dépôt electroless	28
1.2.5.1 Théorie du potentiel mixte	29
1.2.5.2 Réaction partielle anodique	33
1.2.5.3 Réaction partielle cathodique	35
1.2.5.4 Réaction electroless globale	36
<b>1.3 Conclusion</b>	<b>38</b>
<b>2 Traitements de surface des polymères en vue de leur métallisation electroless</b>	<b>40</b>
<b>2.1 Adhérence entre un polymère et un métal</b>	<b>40</b>
2.1.1 Principes de base	40
2.1.2 Théories de l'adhérence appliquées au cas polymère/métal	41
2.1.2.1 Adhérence par ancrage mécanique	41
2.1.2.2 Adhérence comme une conséquence de liaisons chimiques et de liaisons de van der Waals	42
2.1.2.3 Adhérence due aux forces électrostatiques	43
2.1.2.4 Adhérence thermodynamique	43
2.1.2.5 Théorie des couches de faible cohésion	44
2.1.2.6 Théorie de la diffusion	45
2.1.3 Traitements pour l'optimisation de l'adhérence	45
2.1.4 Techniques de mesure d'adhérence	46
<b>2.2 Fonctionnalisation des polymères pour l'adsorption d'espèces palladiées</b>	<b>47</b>
2.2.1 Procédés Sn-Pd	47



2.2.2	Procédés sans Sn	48
2.2.2.1	Traitements de surface azotés par plasma froid	49
2.2.2.1.1	Fonctionnalisations azotées par traitement plasma	49
2.2.2.1.2	Fonctionnalisations par polymérisation plasma de précurseurs azotés	52
2.2.2.2	Traitements de surface azotés par VUV (« Vacuum Ultra Violet »)	53
2.2.2.2.1	Fonctionnalisations azotées par traitement VUV	53
2.2.2.2.2	Fonctionnalisations par polymérisation de précurseurs azotés induite par UV (« graft polymérisation »)	53
2.2.2.3	Procédé Graffast®	54
2.2.2.4	Fonctionnalisation chimique par silanisation	55
2.2.3	Conclusion	57
<b>3</b>	<b>Techniques de localisation des dépôts métalliques</b>	<b>58</b>
<b>3.1</b>	<b>Photolithographie</b>	<b>58</b>
<b>3.2</b>	<b>Lithographie douce</b>	<b>60</b>
3.2.1	Self-Assembled Monolayers (SAMs)	64
3.2.2	Microtamponnage ( $\mu$ CP) pour la métallisation localisée	65
3.2.3	Fabrication d'un tampon pour le microtamponnage ( $\mu$ CP)	66
3.2.4	Protocoles « top-down » en microtamponnage	70
3.2.5	Protocoles « bottom-up » en Microtamponnage	79
3.2.6	Protocoles de passivation localisée de catalyseur par microtamponnage	83
<b>3.3</b>	<b>Impression par jet d'encre (IJP)</b>	<b>83</b>
<b>3.4</b>	<b>Procédé LPKF</b>	<b>85</b>
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>86</b>
<b>4</b>	<b>Conclusions de l'état de l'art</b>	<b>88</b>
<b>Chapitre II. Matériels et méthodes</b>		<b>91</b>
<b>1</b>	<b>Substrats</b>	<b>91</b>
<b>1.1</b>	<b>Matériaux polymères et protocole de nettoyage</b>	<b>91</b>
1.1.1	Polyamide 12 Grilamid® LV-3H	91
1.1.2	Polymères à cristaux liquides LCP Vectra®	92
1.1.3	Copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène/polycarbonate ABS/PC Cycloloy® 1200HF	93
1.1.4	Polyimide Kapton® 500 HN	94
1.1.5	Polycarbonate Lexan®	94
1.1.6	Protocole de nettoyage des substrats polymères	95
<b>1.2</b>	<b>Substrats inorganiques et protocoles de mise en œuvre</b>	<b>96</b>
1.2.1	Wafers de silicium	96

1.2.2	Mica	96
<b>2</b>	<b>Techniques d'élaboration et de fabrication</b>	<b>97</b>
2.1	Traitements plasmas « froids » hors équilibre thermodynamique	97
2.2	Adsorption des espèces palladiées	99
2.3	Dépôts métalliques par métallisation electroless	99
2.3.1	Dépôts de Nickel	99
2.3.2	Dépôts de Cuivre	100
2.4	Dépôts d'or par pulvérisation cathodique et gravure humide	101
2.4.1	Dépôts d'or par pulvérisation cathodique	101
2.4.2	Gravure humide localisée de l'or	101
2.5	Microtamponnage ( $\mu$ CP) et microtamponnage en milieu liquide (S $\mu$ CP)	102
2.5.1	Fabrication des tampons ayant des motifs de dimensions comprises entre le centimètre et le micromètre	102
2.5.2	Fabrication des tampons ayant des motifs de dimensions sub-micrométriques	102
2.5.3	Synthèse des colloïdes de palladium sur les tampons	103
2.5.4	Synthèse de nanoparticules de palladium	103
2.5.5	Procédé de tamponnage	104
<b>3</b>	<b>Techniques de caractérisation</b>	<b>104</b>
3.1	Spectroscopie d'émission optique (« Optical Emission Spectroscopy »)	104
3.2	Techniques d'analyse de surface	107
3.2.1	Mesures d'angle de contact et détermination des énergies de surface et de leurs composantes	107
3.2.2	Microscopie à force atomique (« Atomic Force Microscopy ») <sup>237,238</sup>	112
3.2.3	Microscopie électronique à balayage (« Scanning Electron Microscopy ») <sup>240</sup>	115
3.2.4	Microscopie électronique en transmission (« Transmission Electron Microscopy »)	117
3.2.5	Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (« Time of Flight-Secondary Ions Mass Spectrometry »)	118
3.2.6	Spectroscopie photoélectronique (« X-ray Photoelectron Spectroscopy ») <sup>242</sup>	120
3.3	Test d'adhérence	122
<b>4</b>	<b>Plans d'expériences et méthodes d'analyse de données</b>	<b>123</b>
4.1	Plans d'expériences	123
4.1.1	Plans de criblage	124
4.1.2	Matrices de Doehlert	124
4.2	Analyse en composantes principales	125

4.2.1	Définitions et notations _____	125
4.2.2	Calculs préliminaires _____	126
4.2.3	Principe d'identification des composantes principales _____	126
4.2.4	Calcul des coordonnées des paramètres (facteurs) _____	127
4.2.5	Règles générales d'interprétation des résultats d'une ACP _____	128
4.2.5.1	Etude des variables _____	128
4.2.5.2	Etude des individus _____	128
4.2.5.3	Considérations utiles _____	128

<b>Chapitre III. Etudes des traitements plasma micro-ondes pour des dépôts métalliques adhérents sur polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre _____</b>		<b>131</b>
<b>1</b>	<b>Introduction _____</b>	<b>131</b>
<b>2</b>	<b>Le criblage de plan d'expériences sur PA12 _____</b>	<b>132</b>
2.1	Sélection des conditions expérimentales de la matrice d'Hadamard _____	132
2.2	Description de la matrice de criblage de plan d'expériences _____	135
2.3	Résultats en termes de métallisation et d'adhérence _____	137
2.4	Analyses par techniques de microscopie _____	141
2.5	Mesures des angles de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes _____	145
2.6	Caractérisations ToF-SIMS _____	151
2.6.1	Analyse des spectres ToF-SIMS en mode négatif _____	151
2.6.2	Analyse des spectres ToF-SIMS en mode positif _____	154
2.6.3	Conclusion sur les caractérisations ToF-SIMS _____	159
2.7	Conclusion sur les résultats du plan de criblage _____	160
<b>3</b>	<b>Utilisation des matrices de Doehlert _____</b>	<b>163</b>
3.1	Optimisation des conditions de traitement plasma NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> _____	164
3.1.1	Définition des paramètres de la matrice de Doehlert _____	164
3.1.2	Résultats en termes de métallisation et d'adhérence _____	166
3.1.3	Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes 168	
3.1.4	Traitement statistique des données _____	171
3.2	Optimisation des conditions de traitement plasma N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> _____	181
3.2.1	Définition des paramètres de la matrice de Doehlert _____	181
3.2.2	Résultats en termes de métallisation et d'adhérence _____	183

3.2.3	Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes	188
3.2.4	Traitement statistique des données	193
<b>4</b>	<b>Conclusion sur l'étude des traitements plasma micro-ondes à base de gaz azotés pour l'obtention de dépôts métalliques adhérents sur polyamide12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre</b>	<b>202</b>
	<b>Chapitre IV. Extension de la démarche développée sur PA12 pour les polymères industriels ABS/PC et LCP</b>	<b>207</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>207</b>
<b>2</b>	<b>ABS/PC Cycloloy® 1200 HF</b>	<b>207</b>
2.1	Prétraitement des surfaces d'ABS/PC	208
2.2	Optimisation des conditions de traitement plasma NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	211
2.2.1	Résultats en termes de métallisation et d'adhérence	211
2.2.2	Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes	213
2.2.3	Traitement statistique des données	216
2.2.4	Conclusion	221
2.3	Optimisation des conditions de traitement plasma N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	222
2.3.1	Résultats en termes de métallisation et d'adhérence	222
2.3.2	Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes	227
2.3.3	Traitement statistique des données	229
2.3.4	Analyses ToF-SIMS	235
2.3.4.1	Analyse des spectres ToF-SIMS en mode négatif	236
2.3.4.2	Analyse des spectres ToF-SIMS en mode positif	239
2.3.4.3	Conclusion sur l'analyse des spectres ToF-SIMS	243
2.3.5	Conclusion sur l'étude des traitements plasma N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> sur l'ABS/PC	243
2.4	Conclusion sur l'étude des traitements plasmas azotés sur ABS/PC	244
<b>3</b>	<b>LCP Vectra® E135i</b>	<b>245</b>
3.1	Optimisation des conditions de traitement plasma NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	245
3.1.1	Résultats en termes de métallisation et d'adhérence	246
3.1.2	Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes	248
3.1.3	Traitement statistique des données	250
3.1.4	Conclusion sur les traitements plasma NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> sur LCP E135i	255

<b>3.2</b>	<b>Optimisation des conditions de traitement plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub></b>	<b>256</b>
3.2.1	Résultats en termes de métallisation et d'adhérence	256
3.2.2	Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes	257
3.2.3	Traitement statistique des données	260
<b>3.3</b>	<b>Analyses ToF-SIMS</b>	<b>265</b>
3.3.1	Analyse des spectres ToF-SIMS en mode négatif	265
3.3.2	Analyse des spectres ToF-SIMS en mode positif	268
3.3.3	Conclusion sur l'analyse des spectres ToF-SIMS	271
<b>3.4</b>	<b>Conclusion sur l'étude des traitements plasma azotés sur LCP E135i</b>	<b>271</b>
<b>4</b>	<b>Conclusion sur les études de traitements plasma à base de gaz azotés sur ABS/PC et LCP E135i</b>	<b>272</b>
<b>Chapitre V. Synthèse et utilisation de colloïdes de palladium pour la métallisation localisée par des techniques de lithographie douce</b>		
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>275</b>
<b>2</b>	<b>Caractérisations des colloïdes et nanoparticules de palladium transférés</b>	<b>276</b>
2.1	Caractérisation par AFM des colloïdes de palladium	276
2.2	Caractérisation des nanoparticules de palladium obtenues après réduction des colloïdes	278
2.2.1	Caractérisation des nanoparticules de palladium par AFM	278
2.2.2	Caractérisation des nanoparticules de palladium par TEM	280
2.3	Caractérisation par XPS des différentes étapes de traitement	281
2.4	Conclusions et perspectives	288
<b>3</b>	<b>Le protocole « top-down »</b>	<b>288</b>
3.1	Etude la diffusion des encres par $\mu$ CP et S $\mu$ CP	289
3.2	Comparaison de la performance des masques réalisés par transfert de C18 et de colloïdes palladium obtenus à partir de C18	293
<b>4</b>	<b>Procédés « bottom-up »</b>	<b>297</b>
4.1	Motifs métalliques sur wafers de silicium	298
4.2	Motifs métalliques sur substrat polymères	304

<b>5</b>	<b>Exemple d'application : réalisation de motifs MID épais</b>	<b>308</b>
5.1	Introduction	308
5.2	Les traitements spécifiques pour l'obtention de dépôt épais	309
5.2.1	Caractérisation du pré traitement dans la solution de KOH	310
5.2.1.1	Analyses SEM	310
5.2.1.2	Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes	311
5.3	Protocole pour l'obtention de couches épaisses en NiP-Cu	312
5.4	Réalisation de motifs MID sur LCP Vectra® E820i	314
5.5	Conclusion	317
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>318</b>
	Conclusion générale	321
	Références	327
	Annexe I : Motifs métalliques obtenus par le procédé LPKF sur polymère	347
	Annexe II : Image SEM d'un dépôt electroless NiP	348
	Annexe III : Images SEM d'un dépôt electroless Cu	349
	Annexe IV : Spectres ToF-SIMS d'ABS/PC selon différentes conditions de traitement	350
	Résumé	352
	Abstract	352



## Abréviations

MID : dispositif d'interconnexion moulé (« Molded Interconnected Device »)

LCP : polymère à cristaux liquides (« Liquid Crystal Polymer »)

ABS/PC : copolymère poly(acrylonitrile butadiène styrène)/polycarbonate

PA12 : PolyAmide 12

PDMS : PolyDiMéthylSiloxane

FUI : Fonds Unique Interministériel

PVD : Physical Vapor Deposition

CVD : Chemical Vapor Deposition

2D : 2 dimensions

3D : 3 dimensions

PECVD : plasma enhanced chemical vapor deposition

EDTA : acide Ethylène Diamine Tétracétique

Red : réducteur

Ox : oxydant

SnCl<sub>2</sub> : chlorure d'étain

PdCl<sub>2</sub> : chlorure de palladium

Sn<sup>2+</sup> : ion stanneux

Sn<sup>4+</sup> : ion stannique

Cr VI : chrome hexavalent

Pd<sup>0</sup> : palladium à l'état métallique

Pd<sup>2+</sup> : ion palladium bivalent

N<sub>2</sub> : azote

NH<sub>3</sub> : ammoniac

O<sub>2</sub> : oxygène

H<sub>2</sub> : hydrogène

Ar : argon



CH<sub>4</sub> : méthane

a-CH : carbone amorphe hydrogéné (« amorphous hydrogenated carbon »)

VUV : Vacuum Ultra Violet

HCl : chlorure d'hydrogène

LPKF : LeiterPlatten-KopierFräsen

REM : contre moulage (« REplica Molding »)

MIMIC : micro-moulage par capillarité (« Micro Molding In Capillaries »)

μTM : moulage par micro-transfert (« Micro Transfer Molding »)

μCP : microtamponnage (« MicroContact Printing »)

h-PDMS : hard PDMS

μCP positif : microtamponnage positif (« positive microcontact printing »)

TEM : Microscopie Electronique à Transmission (« Transmission Electronic Microscopy »)

AFM : Microscopie à Force Atomique (« Atomic force Microscopy »)

SEM : Microscopie Electronique à Balayage (« Scanning Electron Microscopy »)

ECT : eicosanethiol

EDA-Si : 3-(2-aminoéthylamino)-propyltriméthoxysilane

Cu : cuivre

Ni : nickel

NiP : nickel-phosphore

NiB : nickel-bore

IJP : Impression par Jet d'Encre (« Ink Jet Printing »)

ACP : Analyse en composante principale

ANOVA : analyse de variance (« ANalysis Of VAriance »)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : alumine

ELD : dépôt electroless (« ELectroless Deposition »)

OES : spectroscopie d'émission optique (« Optical Emission Spectroscopy »)





## INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la majorité des objets utilisés sont revêtus d'un film mince, de sorte à bénéficier à la fois des propriétés du matériau de cœur et également de celles du matériau déposé en surface. Ces objets rivalisent tous d'ingéniosité quant à leurs procédés de fabrication, notamment au niveau des traitements de surface réalisés pour permettre le dépôt et l'adhérence de ces films minces sur les matériaux support. Depuis la Seconde Guerre mondiale, les matériaux polymères ont vu leur développement accéléré notamment grâce à leur faible densité, leur facilité de mise en forme à grande cadence, leur bas coût et, pour certains, leur flexibilité. Cela en fait des candidats idéaux pour la fabrication de supports pour une grande diversité d'équipements. Parmi les matériaux déposés en film mince, les métaux représentent une part importante grâce à leurs propriétés intéressantes telles que leur réflectivité, leur dureté, leur conductivité électrique et thermique ou encore pour certains leur résistance à la corrosion. On retrouve ainsi différents polymères revêtus de films métalliques dans de nombreuses applications allant de l'emballage alimentaire jusqu'à la microélectronique. Sur la Figure 1 sont montrés des exemples d'application de polymères métallisés.

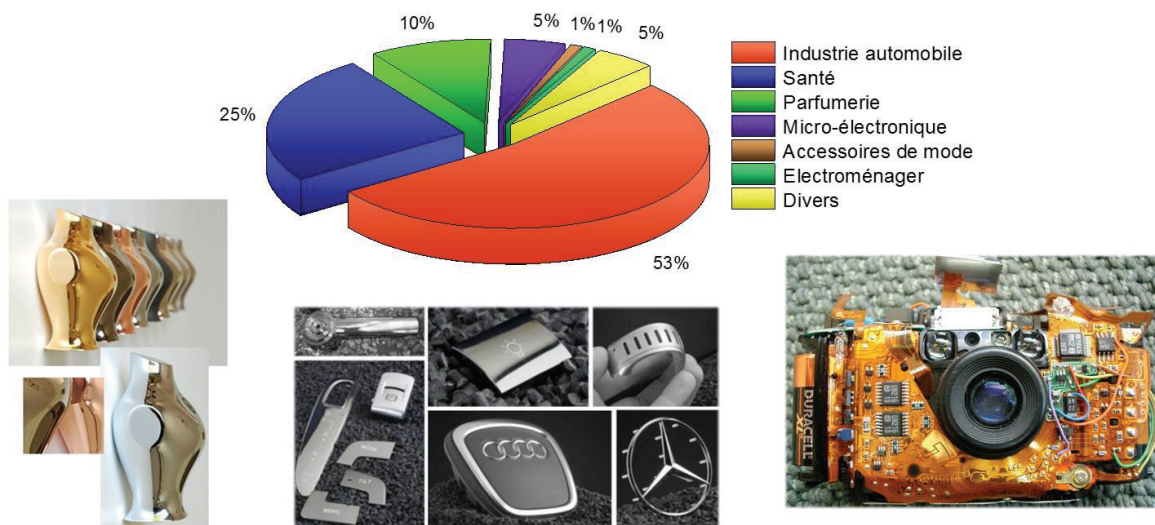


Figure 1: Exemples de polymères métallisés dans diverses applications : parfumerie, automobile, électronique<sup>1</sup>.

Parmi tous ces domaines d'applications, celui de l'électronique mérite l'attention. Les équipements électroniques nous envahissent chaque jour un peu plus comme par exemple les smartphones, tablettes, montres, capteurs, ... Ces objets tendent à être de plus en plus compacts tout en offrant sans cesse de nouvelles fonctionnalités. Afin de satisfaire à ces exigences, les dispositifs fabriqués doivent donc être les plus petits possibles et s'adapter à la géométrie finale de l'objet. Des moyens de fabrications toujours plus innovants, qui doivent par ailleurs prendre en considération l'impact environnemental, sont donc continuellement

l'objet de recherches intensives. Prenons l'exemple des smartphones : afin d'assurer l'ensemble de ces fonctions, la coque plastique, de forme quelconque 3D qui sert de support à l'appareil, est équipée d'un circuit imprimé, support rigide plan 2D sur lequel des pistes métalliques ont été créées pour souder les différents composants nécessaires. Depuis un peu plus d'une dizaine d'années, de nouvelles technologies ont permis de réaliser ces pistes électriques directement à l'intérieur de la coque plastique et donc d'éviter l'implantation de circuits imprimés. Cela permet à la fois un gain de volume pour les équipements électroniques, mais également de réduire le nombre d'étapes de fabrication. Ces matériaux, à la frontière entre la plasturgie et l'électronique, sont partie intégrante d'un domaine émergent qui est la Plastronique et sont appelés des dispositifs d'interconnexion moulés (MID) (Figure 2). Les polymères possédant un intérêt pour ce type de dispositif sont essentiellement des polymères thermoplastiques mis en forme par injection. Dans le contexte industriel de la Plastronique, différents polymères, renforcés ou non en charge inorganique, suscitent un intérêt pour les applications visées avec notamment les polymères à cristaux liquides (LCP), le copolymère poly(acrylonitrile-butadiène-styrène)/polycarbonate (ABS/PC) et le polyamide 12 (PA12).

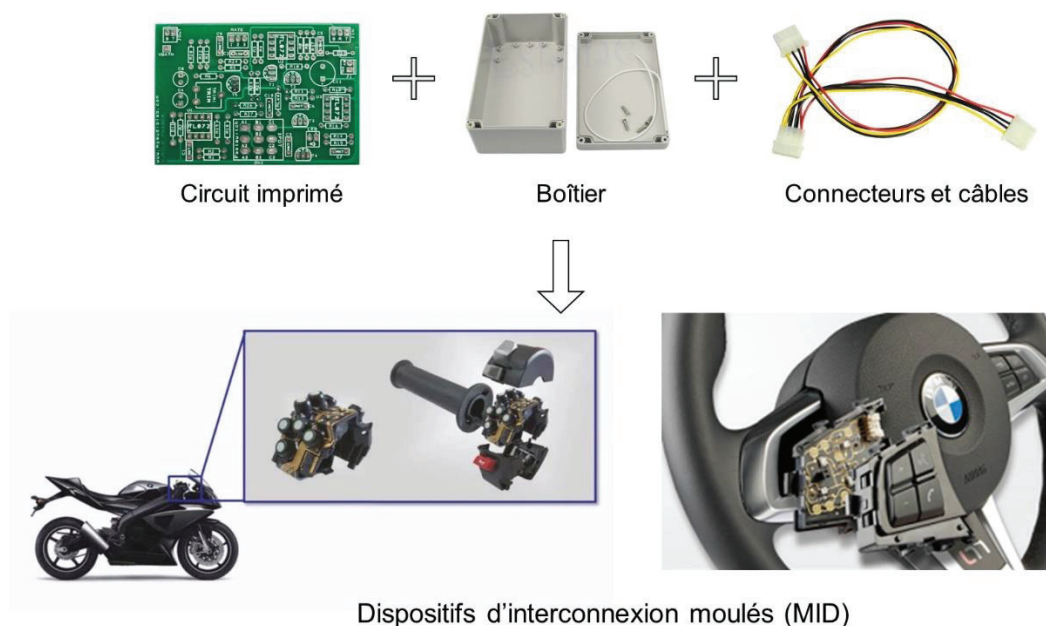


Figure 2 : Illustration de dispositifs d'interconnexion moulés (MID)<sup>2</sup>.

Il existe différentes méthodes pour métalliser les substrats isolants tels que les polymères, mais la plus utilisée dans le milieu industriel est la méthode dite de métallisation électroless. Cette technique est qualifiée de métallisation chimique, car elle ne nécessite pas d'apport de courant et a lieu en solution. C'est une réaction d'oxydo-réduction entre un sel métallique et un réducteur en solution, qui permet le dépôt en présence d'une surface catalytique pour cette réaction. Cela n'a d'intérêt que si le métal réduit est lui-même catalyseur de la réaction d'oxydo-réduction, le dépôt est alors qualifié d'autocatalytique. Cette technique permet donc

de faire croître un film métallique sur une surface catalytique. De plus, elle permet une croissance métallique homogène sur un substrat 3D du fait que la réaction a lieu en milieu liquide. Dans le cadre d'applications en électronique, les dépôts métalliques standards sont des multicouches successives de nickel, cuivre, nickel et or. L'ensemble de ces couches métalliques sont déposées en films minces ( $< 1\mu\text{m}$ ) à l'exception de celle de cuivre qui peut atteindre quelques dizaines de micromètres en fonction des applications. En ce qui concerne les applications de capteurs, il n'y a pas de règle générale sur la nature des métaux déposés ainsi que sur leurs épaisseurs.

Les polymères ne sont pas catalytiques vis-à-vis de la réaction de métallisation electroless et ils doivent être traités afin de pouvoir fixer un catalyseur en surface. Pour traiter la surface des polymères, deux voies sont principalement étudiées : la voie humide qui se déroule en solution, et la voie gazeuse qui fait intervenir des traitements plasmas à pression réduite ou à pression atmosphérique. La voie humide nécessite, dans la majorité des cas, un retraitement des solutions, qui ont un impact sur l'environnement, tandis que dans le cas des traitements plasmas, il n'y a aucun effluent généré, donc pas de mise en place de retraitement de déchets. De plus, les traitements plasmas permettent de réaliser des fonctionnalisations de surface qui ne sont pas réalisables en solution. Pour ces différentes raisons, les traitements plasmas sont des solutions plus profitables à long terme, et l'étude de ces traitements de surface est en plein développement. Ils font l'objet d'études dans ce manuscrit pour la fonctionnalisation de différents polymères, avec pour objectif de permettre l'adsorption d'un catalyseur de la métallisation electroless. Ces traitements vont également permettre d'optimiser l'adhérence du dépôt métallique sur la surface d'un polymère, ce qui est un point crucial vis-à-vis des applications visées. Bien que très prometteurs, les traitements plasma ne sont encore que peu utilisés dans le monde industriel, au niveau des traitements de fonctionnalisation de surface.

Pour les applications telles que les MID, la localisation du dépôt métallique est nécessaire. De nombreuses méthodes permettant d'arriver à ce résultat ont été développées mais de nouvelles techniques innovantes émergent régulièrement. Parmi ces dernières, la lithographie douce représente un ensemble de techniques de localisation/structuration de surface 2D et/ou 3D basées sur l'utilisation d'un tampon souple en polydiméthylsiloxane (PDMS). Ces procédés sont à l'heure actuelle peu utilisés en milieu industriel, mais représentent un enjeu très important notamment grâce aux vastes possibilités offertes. De nouvelles approches de transfert localisé de catalyseurs de la métallisation electroless seront présentées. Les possibilités/caractéristiques, notamment en termes de résolution, seront décrites, ainsi que les applications découlant des différentes résolutions atteintes (millimétriques, micrométriques et nanométriques) des motifs métalliques seront évoquées.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce contexte particulier au travers du Fonds Unique Interministériel Plastronique (FUI Plastronique). Ce FUI comporte différents axes de recherche et développement avec notamment la recherche et l'optimisation de traitements de surface permettant la métallisation avec une bonne adhérence sur polymères utilisés dans différentes applications, et également le développement de protocoles innovants de localisation des dépôts métalliques. Un des objectifs de ce projet étant de pouvoir transposer ces protocoles tout aussi bien sur des substrats 2D que 3D.

# CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

## 1 Introduction

Nous venons de voir que pour des raisons technologiques et industrielles, l'utilisation des polymères et leur métallisation sont des sujets d'innovation importants, notamment pour le développement de nouveaux dispositifs électroniques. De très nombreuses techniques de dépôt métallique ainsi que de traitements de surface sont utilisés et de nouvelles méthodes, toujours plus innovantes, font régulièrement l'objet de publications et brevets.

Dans une première partie de ce Chapitre bibliographique, un panel des techniques de métallisation est présenté. La synthèse bibliographique qui est faite visera à montrer l'intérêt particulier que présente la métallisation electroless pour les dépôts sur polymère, ainsi que pour les dépôts localisés.

Une deuxième partie est consacrée aux traitements de surface des polymères en vue de leur métallisation. Différentes voies sont identifiées, en particulier les traitements plasmas qui sont à la fois pertinents du point de vue des modifications de surface des polymères et également du point de vue de leur impact environnemental en comparaison avec les traitements en voie humide couramment utilisés.

Enfin, les techniques de localisation des dépôts métalliques sont abordées dans la troisième partie de ce Chapitre bibliographique. Parmi l'ensemble des technologies permettant la réalisation de motifs métalliques, la lithographie douce est détaillée de par les possibilités techniques et la simplicité de mise en œuvre qu'elle présente.

## 2 Techniques de dépôts métalliques sur polymères et la métallisation electroless

Il existe de nombreuses techniques de dépôt métallique sur polymère qui peuvent être regroupées en deux catégories distinctes : la voie « sèche » et la voie « humide ». Les techniques par voie sèche sont des dépôts qui se déroulent en phase vapeur tels que la « Physical Vapor Deposition » (PVD) et la « Chemical Vapor Deposition » (CVD). Les techniques par voie « humide » qui se déroulent en milieu liquide à travers le dépôt électrolytique, le dépôt par déplacement, le dépôt par contact et le dépôt electroless qui fera l'objet d'une attention plus approfondie.



## 1.1 Dépôts par voie sèche

### 1.1.1 Dépôts par « Physical Vapor Deposition » (PVD)

Les dépôts PVD sont des procédés dans lesquels la source est vaporisée sous la forme d'atomes ou de clusters transportés par phase gazeuse vers le substrat sur lequel ils se condensent<sup>3,4</sup>. Typiquement, les films métalliques déposés par PVD sont de l'ordre de quelques nanomètres jusqu'à quelques micromètres d'épaisseur avec une vitesse de dépôt comprise entre 0,1 et 10 nm/s. La géométrie des échantillons peut être plane (2D) ou complexe (3D). Dans le cas des surfaces complexes (3D), l'épaisseur du film est cependant le plus souvent hétérogène<sup>5</sup>. Ces techniques peuvent être utilisées pour déposer des multicouches, des alliages et des dépôts avec un gradient de concentration. Il est également possible de faire de la PVD réactive : les composés déposés se forment dans la phase gazeuse par réaction entre les espèces provenant de la cible et un gaz réactif.

Pour réaliser ce type de dépôt, il existe différentes technologies dont les principales sont décrites ci-dessous :

- l'évaporation sous vide (typiquement réalisée entre  $10^{-2}$  Pa et  $10^{-6}$  Pa) : la source est vaporisée thermiquement, puis les vapeurs atteignent le substrat (avec peu de ou sans collision avec des molécules de gaz) en suivant une trajectoire rectiligne.
- le dépôt par pulvérisation cathodique (entre 0,5 Pa et 4 Pa) : une décharge plasma est créée dont la source est la cathode. Les ions du plasma bombardent celle-ci entraînant l'éjection de fragments de la cible. Un canon ionique bombardant la cible peut être utilisé en remplacement du plasma. Etant donné la pression plus élevée dans ce type de réacteur, les échantillons sont généralement plus proches de la source que dans le cas d'un bâti d'évaporation thermique.
- le dépôt vapeur par arc : un courant, de haute intensité et de faible tension électrique, passe entre deux électrodes, proches et mises sous vide ( $< 100$  Pa), entraînant la vaporisation de la surface des électrodes et formant un plasma à partir des espèces vaporisées. Afin d'amorcer l'arc, les électrodes sont généralement d'abord mises en contact puis légèrement séparées. Un champ électrique vient ensuite projeter les ions du plasma, souvent de charges multiples, sur le substrat.

Ces techniques de dépôts par phase vapeur permettent de déposer une large variété de métaux sous la forme de films minces. Néanmoins, les vitesses de dépôt sont assez lentes, les dépôts sont hétérogènes sur surfaces 3D, (phénomène d'ombrage), et nécessitent des équipements coûteux et des atmosphères contrôlées.

### 1.1.2 Dépôts par CVD (« Chemical Vapor Deposition »)

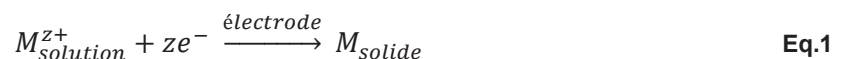
Les dépôts CVD sont le dépôt d'atomes ou molécules obtenues par la réduction ou décomposition de précurseurs chimiques vaporisés qui contiennent l'espèce à déposer<sup>6</sup>. Les réactions sont obtenues par activation thermique, (réduction généralement sous hydrogène ou décomposition). Les espèces générées dans la phase gazeuse peuvent également réagir avec le gaz de l'atmosphère menant à la formation d'oxydes ou nitrures par exemple. Les réactions en surface peuvent également être activées par plasma. Ce type de dépôt correspond alors au « plasma-enhanced CVD » (PECVD) et permet de réaliser des dépôts à plus basse température par rapport au dépôt CVD activé thermiquement.

Les dépôts CVD permettent de déposer de nombreux métaux, mais, comme dans le cas des dépôts PVD, les dépôts sont lents, souvent hétérogènes sur des surfaces complexes et nécessitent des équipements coûteux.

## 1.2 Dépôts par voie humide

### 1.2.1 Dépôt électrolytique

Cette technique de dépôt est largement utilisée dans l'industrie. Le dépôt électrolytique est basé sur la réduction, par un courant électrique, d'ions métalliques en solution de sorte qu'ils forment un dépôt métallique sur une électrode<sup>7-9</sup>, dite « cathode ». La cellule d'électrolyse est constituée d'une cathode, qui est le substrat à recouvrir et d'une anode soit soluble (composée du métal à déposer qui subit une oxydation anodique) soit insoluble et donc non électroactive. La réaction de dépôt électrolytique est la suivante<sup>9</sup> :



Un schéma d'une cellule de dépôt électrolytique est montré en Figure 3.

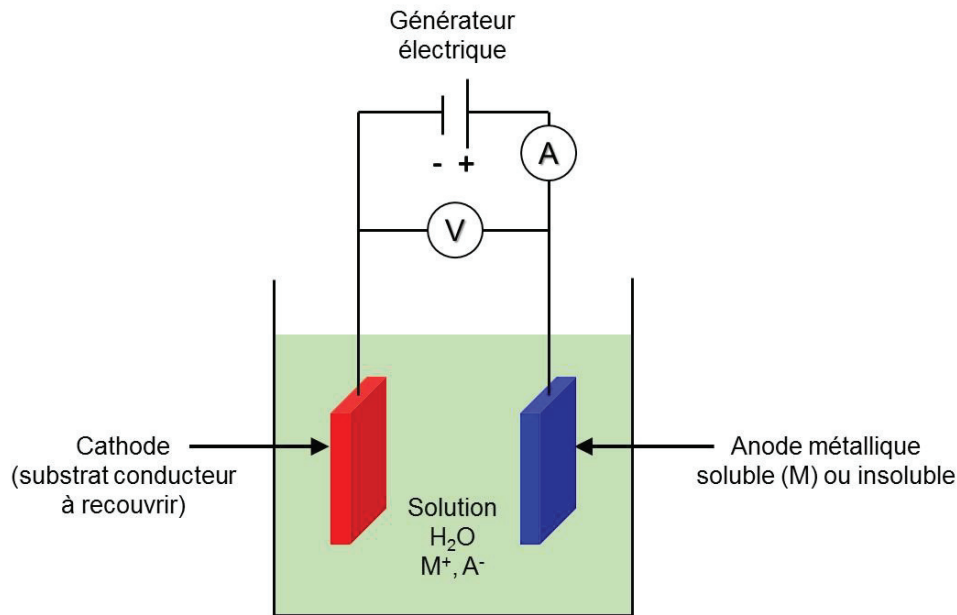
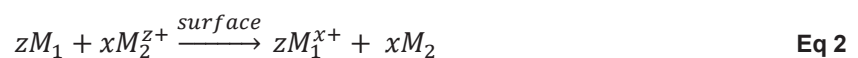


Figure 3 : Schéma d'une cellule électrochimique pour le dépôt du métal M, provenant d'une solution aqueuse d'un sel métallique MA.

Pour réaliser de tels dépôts le substrat à recouvrir doit être conducteur et doit constituer la cathode de la cellule d'électrolyse. De plus, comme dans le cas des dépôts en phase vapeur, les dépôts obtenus sont hétérogènes sur substrat 3D notamment en raison de la présence de lignes de champs.

### 1.2.2 Dépôt par déplacement

Le dépôt par déplacement fait intervenir une réaction d'oxydo-réduction entre le métal  $M_1$  du substrat et les ions d'un métal  $M_2^{z+}$  plus noble en solution acide généralement<sup>9</sup>. La réaction, et donc le dépôt, s'arrêtent à partir du moment où le substrat de base est entièrement recouvert par une couche du métal plus noble provenant de la solution. La réaction de dépôt par déplacement est la suivante<sup>9</sup> :



### 1.2.3 Dépôt par contact

Le dépôt par contact s'inscrit dans la même logique que le dépôt par déplacement. Dans le cas présent, le métal  $M_2$  en solution, à déposer sur  $M_1$ , est moins noble que ce dernier<sup>10</sup>. Afin de permettre le dépôt, le substrat en métal  $M_1$  est relié par un contact électrique à un métal  $M_3$ , moins noble que  $M_1$  et  $M_2$ , également plongé dans la solution de dépôt composée d'un sel du métal  $M_2$  généralement en milieu acide. Un schéma global du dépôt par contact est montré sur la Figure 4. Dans ce dispositif,  $M_3$  est l'anode, tandis que  $M_1$  est la cathode, le métal  $M_3$  est dissous au contact de la solution en suivant une réaction d'oxydation. Les électrons

généralisés sont transmis à la cathode ( $M_1$ ) via le contact électrique et ainsi permettent la réaction de réduction du métal  $M_2$  en solution à sa surface. Dans ce procédé, l'anode  $M_3$  est appelée anode sacrificielle. L'avantage de cette méthode par rapport au dépôt par déplacement, c'est que la réaction ne s'arrête pas lorsque la surface de la cathode  $M_1$  est entièrement recouverte d'une couche métallique  $M_2$ .

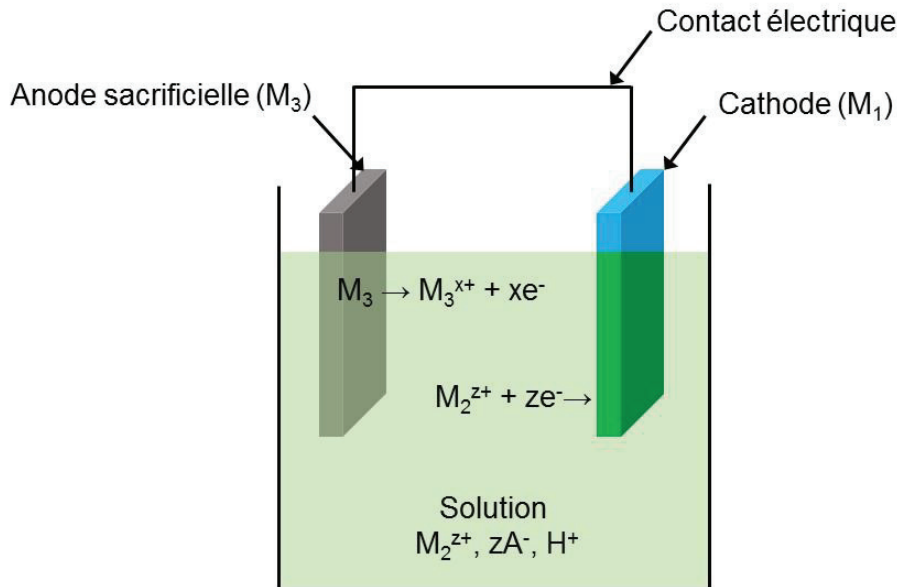
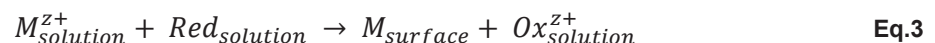


Figure 4 : Schéma du dépôt par contact d'un métal  $M_2$  sur un métal  $M_1$  plus noble grâce au contact de  $M_1$  avec une anode sacrificielle  $M_3$ , tout en sachant  $M_3$  est moins noble que  $M_1$  et  $M_2$ .

#### 1.2.4 Procédé Jet-Métal®

Dans les années 1990, un nouveau procédé de métallisation a été proposé par Fares-Karam et Stremmsdorfer combinant la pulvérisation de deux solutions et la réduction chimique<sup>11</sup>. Comme montré en Figure 5, la métallisation est obtenue par la pulvérisation de deux solutions (une contenant le sel du métal à déposer, et une autre contenant un réducteur chimique fort) à température ambiante. Le mélange de ces deux solutions aqueuses entraîne une réaction redox à la surface de l'échantillon, formant un dépôt métallique homogène et continu. L'adhérence de ce dépôt est fonction des prétraitements effectués sur le substrat. Ce procédé prend avantage de la réaction spontanée entre un ion métallique et un réducteur (Eq 3) et la réaction se produisant est la suivante :



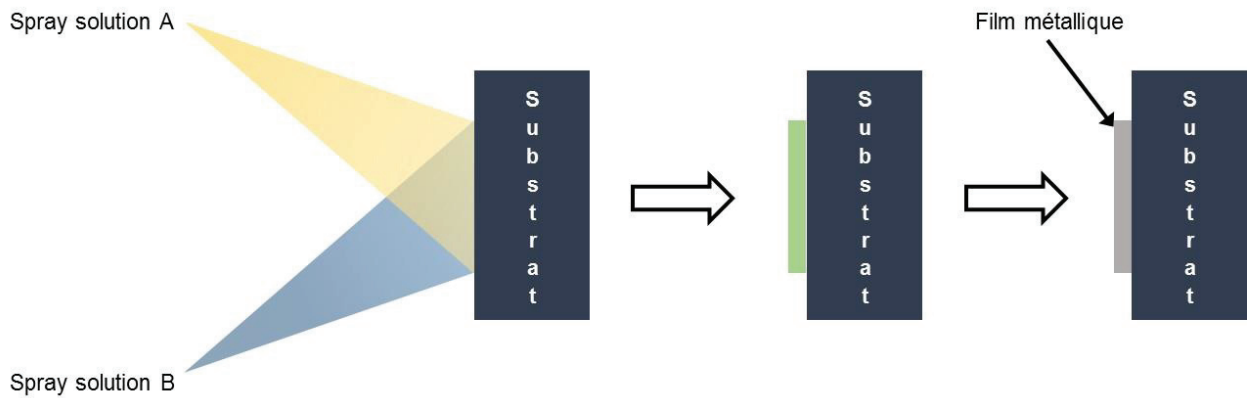


Figure 5 : Schéma du procédé Jet Métal®

Cependant cette technologie n'assure pas forcément la métallisation homogène d'échantillons de forme complexe.

### 1.2.5 Dépôt electroless

Comme les autres dépôts présentés dans la voie humide, le dépôt electroless est basé sur une réaction d'oxydo-réduction, ici entre un ion métallique et un réducteur chimique mis dans une solution préalablement stabilisée pour éviter toute réaction spontanée. Les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques sont fournis par le réducteur, et donc il n'est pas nécessaire d'appliquer un courant extérieur. La réaction d'oxydo-réduction ne doit pas être spontanée, mais doit se produire en présence d'un catalyseur qui permet l'oxydation du réducteur fournissant les électrons nécessaires à la réduction de l'ion métallique<sup>12,13</sup>. Un schéma d'une cellule pour le dépôt métallique electroless est montré en Figure 6.

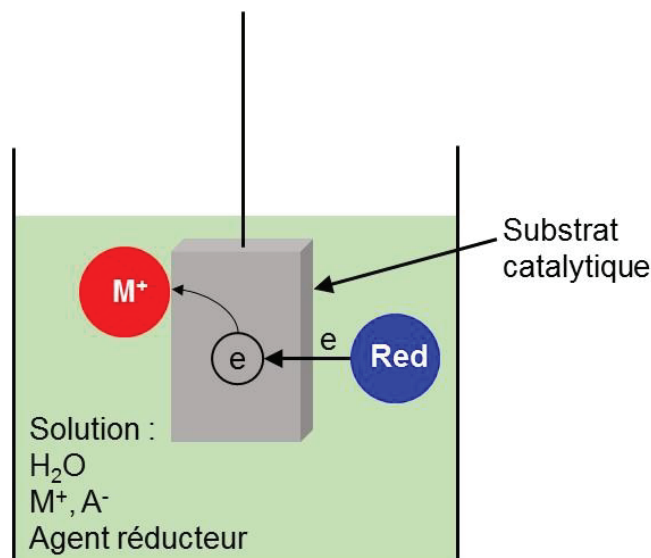


Figure 6: Schéma d'une cellule pour le dépôt métallique electroless du métal  $M$ , à partir d'une solution contenant son sel métallique  $MA$  et un agent réducteur  $R_{ed}$ .

Contrairement à la cellule d'électrolyse utilisée pour le dépôt électrolytique (Figure 3), la surface catalytique est le siège, à la fois, de la réaction d'oxydation et de la réaction de réduction. La réaction globale du dépôt electroless est la suivante :



Comme évoqué ci-dessus, les solutions electroless sont stabilisées pour éviter la réaction spontanée, et la confine à la surface d'un substrat catalytique<sup>14</sup>. Les solutions electroless comportent un complexant organique qui va modifier le potentiel d'oxydoréduction des ions métalliques, stabilisant ainsi la solution en évitant que la réaction ne se produise<sup>12</sup>, et donc de décomposer spontanément le bain de dépôt electroless.

Une solution electroless contient généralement les éléments suivants<sup>12</sup> :

- un sel du métal à déposer ;
- un agent réducteur ;
- un complexant ;
- des additifs : tampon pH, poison catalytique, accélérateur, brillanteur, ...

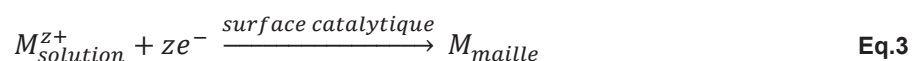
Les dépôts electroless n'ont d'intérêt que si le métal déposé est catalyseur de sa propre réduction electroless. Les métaux autocatalytiques sont ceux appartenant aux groupes VIII et IB du tableau de Mendeleïev : Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag et Au.

Par ailleurs, les réducteurs utilisables varient en fonction du métal à déposer, (cela dépend des potentiels standards). Par exemple, la réduction du cuivre est obtenue via l'oxydation du formaldéhyde mais pas via celle de l'hypophosphite<sup>15</sup>.

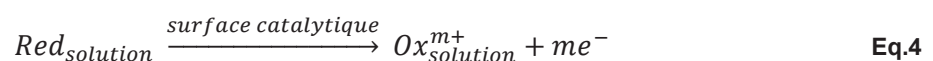
Afin d'expliquer les mécanismes entrant en jeu lors du dépôt electroless, le modèle de la théorie du potentiel mixte est utilisé. Cette théorie a été proposée par Paunovic et Schlesinger<sup>9,13</sup> sur la base des travaux de Wagner-Traud.

### 1.2.5.1 Théorie du potentiel mixte

Selon cette théorie du potentiel mixte, la réaction globale en Eq.2 peut être décomposée en une réaction de réduction, suivant la réaction partielle cathodique suivante :



et une réaction d'oxydation, suivant la réaction partielle anodique suivante :



Ainsi la réaction d'oxydo-réduction globale (Eq.2) est la combinaison des deux demi-réactions, Eq.3 et Eq.4. Pour que la réaction se produise, le potentiel standard du réducteur doit être inférieur à celui du métal à déposer, de sorte que le réducteur Red puisse être un donneur d'électrons et que l'ion métallique  $M^{z+}$  puisse être un accepteur d'électrons.

Selon la théorie du potentiel mixte, la réaction globale du dépôt electroless, peut être décrite électrochimiquement sous la forme de courbes courant-potentiel grâce à un diagramme d'Evans. Dans cette représentation, le signe de la densité de courant est supprimé. La Figure 7 montre un diagramme d'Evans avec les fonctions courant-potentiel  $i = f(E)$  pour les réactions individuelles sur l'électrode, Eq.3 et Eq.4. Dans cette représentation de la théorie du potentiel mixte, les courbes courant-potentiel pour les réactions individuelles,  $i_c = i_M = f(E)$  et  $i_a = i_{Red} = f(E)$ , se croisent en un point. Les coordonnées de ce point sont :

En abscisse : le log de la densité de courant lors du dépôt, correspondant à la vitesse du dépôt exprimé en mA/cm<sup>2</sup>

En ordonnée : le potentiel mixte  $E_{mp}$ .

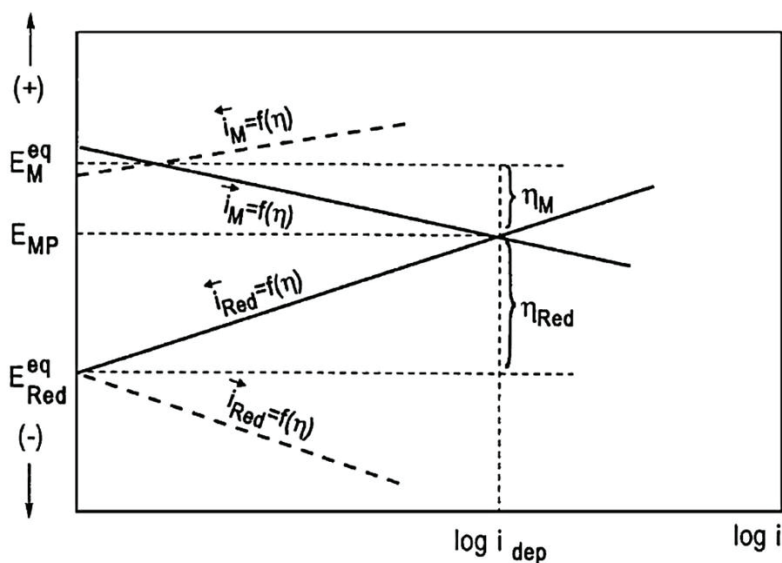


Figure 7: Diagramme d'Evans de courbes courant-potentiel pour un système avec deux réactions électrochimiques simultanées correspondant à Eq.3 et Eq.4 (extrait de la référence<sup>13</sup>).

Lorsqu'une surface catalytique est introduite dans une solution aqueuse contenant des ions  $M^{z+}$  et un agent réducteur, l'équation partielle de réduction (Eq.4) et la réaction partielle d'oxydation (Eq.5) se produisent simultanément. Chacune de ces équations partielles tend vers un potentiel intermédiaire à la valeur initiale de chacune des réactions. Il en résulte la création d'un potentiel de fonctionnement, compromis, appelé le potentiel d'équilibre mixte,  $E_{mp}$ . Ce potentiel mixte résulte du potentiel redox du couple Red/Ox (Eq.4) qui augmente de sa valeur réversible  $E_{eq,Red}$ , et du potentiel redox du couple  $M/M^{z+}$  (Eq.3) qui décroît de sa

valeur réversible  $E_{eq,M}$ , jusqu'au potentiel mixte  $E_{mp}$ . Le potentiel d'équilibre mixte présente les caractéristiques suivantes :

- les deux systèmes redox sont décalés de leur potentiel standard de la valeur  $\eta$  (sur-tension) :

$$\eta_M = E_{mp} - E_{eq,M} \quad \text{Eq.5}$$

$$\eta_{Red} = E_{mp} - E_{eq,Red} \quad \text{Eq.6}$$

- une réaction électrochimique a lieu dans chaque système redox étant donné que les réactions, Eq.3 et Eq.4, sont décalées de leur équilibre à l'équilibre du potentiel mixte
- le critère pour être à l'état d'équilibre est que le taux de réduction de  $M^{z+}$ , ou la densité de courant cathodique  $i_M$ , doit être égale au taux d'oxydation de l'agent réducteur (Red), ou le courant de densité anodique  $i_{Red}$  :

$$i_{M,dépôt} = i_{M,Emp} = i_{Red,Emp} \quad \text{Eq.7}$$

Dans ce modèle il est admis qu'il n'y a aucune perte de courant.

- un système au potentiel d'équilibre mixte n'est pas à l'équilibre thermodynamique car une réaction a lieu, et donc la différence d'énergie libre est différente de zéro, ce qui est la condition requise pour être à l'équilibre thermodynamique.

La théorie du potentiel d'équilibre mixte a été vérifiée par Paunovic et Schlesinger<sup>13</sup> qui ont étudié expérimentalement le système de dépôt electroless de cuivre. Leur solution de dépôt electroless de cuivre était composée de sulfate de cuivre, comme source d'ions métallique, d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), comme agent complexant, de formaldéhyde (HCHO), comme agent réducteur. Le pH avait été fixé à 12,5 avec de la soude (NaOH) et la température était de 25°C. Le test impliquait une comparaison entre les valeurs expérimentales mesurées pour  $E_{mp}$  et la vitesse de dépôt (déterminée par pesée avant et après dépôt) avec les valeurs théoriques des courbes courant-potentiel des réactions partielles (Figure 8). Le point d'intersection de ces courbes a donné une valeur de potentiel d'équilibre mixte proche de celle mesurée, en circuit ouvert, via une électrode de cuivre plongée dans la solution electroless de cuivre. La vitesse de dépôt théorique ( $2,2 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ) calculée grâce au courant déterminé par l'intersection des courbes est proche de la valeur déterminée expérimentalement ( $1,8 \pm 0,2 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ) sur l'électrode ayant subi le dépôt.



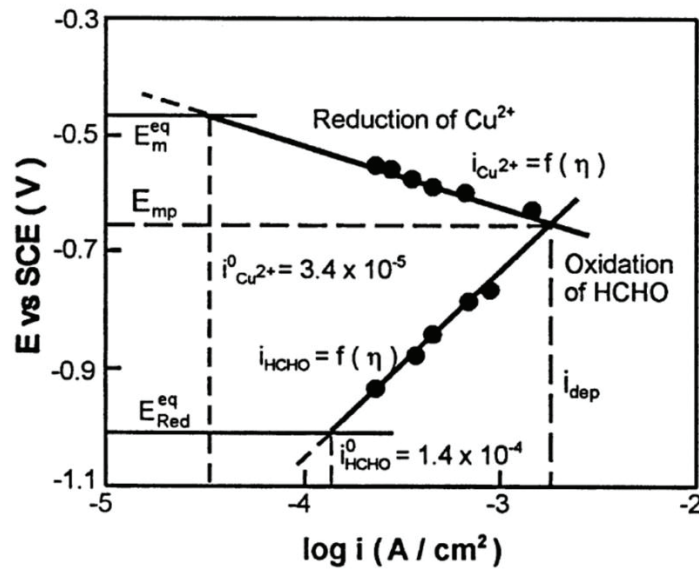


Figure 8: Courbes courant-potential pour la réduction des ions cuivriques et l'oxydation du formaldéhyde. " $E_{eq,M}$  et " $E_{eq,Red}$ " sont respectivement les potentiels en circuit ouvert de la réduction des ion cuivriques et de l'oxydation du formaldéhyde. La ligne verticale  $i_{dep}$  représente l'échange de densité de courant pour les deux demi-réactions, et la densité de courant de dépôt pour la réaction de dépôt electroless globale (extrait de la référence<sup>13</sup>).

Le dépôt métallique electroless au potentiel mixte à l'équilibre est précédé par une période hors équilibre appelé période de latence<sup>12,16</sup>. Cette période est définie comme le temps nécessaire pour atteindre le potentiel mixte  $E_{mp}$  auquel le dépôt métallique vient à l'équilibre. La durée de cette période peut être déterminée simplement en mesurant au cours du temps le potentiel d'une pièce métallique, ou bien en démarrnant la mesure au moment où l'on ajoute l'agent réducteur. Paunovic<sup>13</sup> a réalisé cette expérience en même temps que celle dont nous venons de décrire les résultats, et la courbe du potentiel en fonction du temps est montrée en Figure 9. En analysant la période de latence sur l'ensemble du procédé, Paunovic la divisa en fonction du potentiel à circuit ouvert pour les réactions partielles d'oxydation et de réduction, c'est-à-dire en période d'induction pour chacun des procédés rédox<sup>17</sup>. Le potentiel en circuit ouvert du couple Cu/Cu<sup>2+</sup> est atteint instantanément et en comparant les courbes de potentiel à circuit ouvert, il a donc été conclu que la vitesse de mise en place du potentiel à circuit ouvert du réducteur, le formaldéhyde, était la réaction partielle limitante dans l'établissement du potentiel d'équilibre mixte. Les phénomènes cinétiques sont donc ici limités par l'oxydation du réducteur.

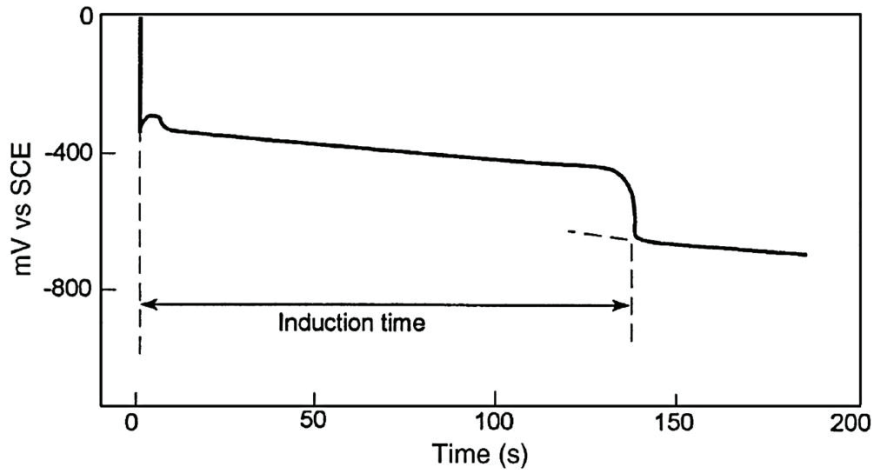


Figure 9: Période de latence pour une solution contenant de l'EDTA (0,3 M), du  $\text{CuSO}_4$  (0,05 M), du formaldéhyde (2,5 g/L), une électrode en cuivre, à 25°C, à pH = 12,50, une électrode de référence au calomel (SCE) et sous atmosphère d'argon (extrait de la référence<sup>13</sup>).

La théorie du potentiel mixte a été étudiée et vérifiée avec de nombreuses solutions de dépôts électroless<sup>18-20</sup> comme celles de cuivre avec différents réducteurs tels que l'hypophosphite de sodium, le formaldéhyde ou le diméthylamineborane<sup>21-24</sup>, de nickel avec du diméthylamineborane<sup>13</sup>, et également d'or avec différents réducteurs<sup>25</sup>. Cependant, cette théorie ne peut pas être directement appliquée à toutes les solutions électroless. Dans les solutions électroless de cuivre contenant du tartrate, les espèces formées en fonction du pH jouent sur le mécanisme et sur les vitesses de dépôt<sup>26</sup>. Dans le cas des solutions de dépôt de nickel contenant de l'hypophosphite de sodium, ce modèle ne peut pas être appliqué du fait de réactions parasites de l'hypophosphite avant d'interagir avec les ions nickel<sup>27</sup>. Des études courant-potentiel réalisées sur des solutions de dépôts de cuivre, cobalt et nickel ont par ailleurs montré des interférences au niveau des réactions partielles<sup>28</sup>.

Ces exemples montrent la complexité des mécanismes de dépôt électroless et surtout l'influence des nombreux paramètres qui doivent être pris en compte lors de l'application de la théorie du potentiel mixte. Afin de mieux appréhender les mécanismes du procédé de dépôt électroless, Bindra et al<sup>19,20,29</sup> ainsi que Van Den Meerakker<sup>30-32</sup> ont décrit le mécanisme de chaque réaction partielle (anodique et cathodique) ainsi que les effets de toutes les variables du dépôt électroless. Leurs résultats sont résumés ci-dessous.

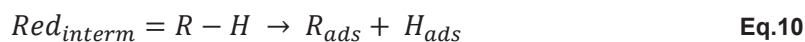
### 1.2.5.2 Réaction partielle anodique

La réaction partielle anodique (Eq.4) se déroule en au moins deux parties élémentaires (comme l'équation partielle cathodique) : la formation d'espèces électroactives et le transfert de charges. La formation d'espèces électroactives (R) se déroule souvent en deux étapes en passant par un intermédiaire ( $\text{Red}_{\text{interm}}$ ) :





Van den Meerakker<sup>30-32</sup> a proposé le mécanisme général de formation de l'espèce électroactive R en partant de l'intermédiaire Red<sub>interm</sub> représenté maintenant par R-H :

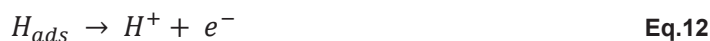


Dans ce cas, R<sub>ads</sub> est l'espèce électroactive, R adsorbée, sur la surface catalytique. Le mécanisme présenté Eq.10 correspond à un mécanisme de deshydrogénation, l'espèce électroactive R<sub>ads</sub> se forme au cours d'un processus d'adsorption dissociative de l'intermédiaire R-H, ce qui implique donc la rupture de la liaison R-H.

L'hydrogène adsorbé, H<sub>ads</sub>, peut désorber selon la réaction chimique suivante :

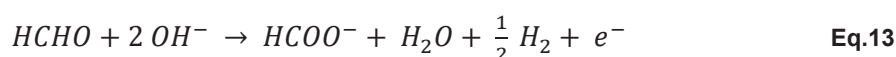


ou bien selon la réaction électrochimique suivante :



Dans le cas du dépôt electroless de cuivre avec le formaldéhyde comme réducteur, H<sub>ads</sub> désorbe selon la réaction chimique (Eq.11) si le substrat est du cuivre, mais désorbe suivant la réaction électrochimique (Eq.12) si sur la surface catalytique est du palladium ou du platine<sup>30</sup>. Dans le cas du dépôt electroless d'argent ou d'or, les deux réactions de désorption sont observées<sup>30</sup>.

Parmi tous les réducteurs employés, le formaldéhyde (HCHO) est celui qui a été le plus étudié. La réaction globale du mécanisme d'oxydation du formaldéhyde sur une électrode de cuivre dans une solution alcaline est la suivante :



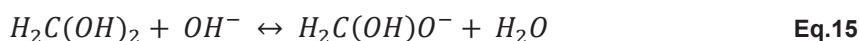
Cette réaction globale se déroule en plusieurs étapes élémentaires<sup>30-33</sup> :

1. Formation de l'espèce électroactive en trois étapes :

a. hydrolyse du formaldéhyde et formation de méthylène glycol :



b. déprotonation du méthylène glycol :

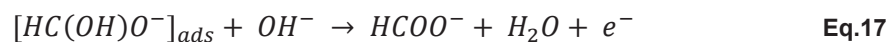


c. adsorption dissociative de l'intermédiaire, H<sub>2</sub>C(OH)O<sup>-</sup> (R-H), entraînant la rupture de la liaison C-H de la molécule R-H :



ici  $[HC(OH)O^-]_{ads}$  est équivalent à  $R_{ads}$  Eq.10.

2. Le transfert de charges par oxydation électrochimique (désorption) de l'espèce électroactive  $R_{ads}$  :



ici  $HCOO^-$  est le produit d'oxydation de  $R_{ads}$ .

Van den Meerakker<sup>31</sup> et Okinaka<sup>34</sup> ont appliqué ce schéma réactionnel sur d'autres agents réducteurs, utilisés en déposition electroless, tel que les borohydrures ( $Red = BH_4^-$ ), les hypophosphites ( $Red = H_2PO_2^-$ ), et l'hydrazine ( $Red = NH_2NH_2$ ). Les espèces électroactives RH correspondantes sont respectivement  $[BH_2OH^-]_{ads}$ ,  $[HPO_2^-]_{ads}$ , et  $[N_2H_3^-]_{ads}$ . Leurs travaux ont montré que des réactions parallèles interviennent avec certains réducteurs. Dans le cas de l'oxydation de  $BH_4^-$  et  $H_2PO_2^-$ , les réactions parasites entraînent l'incorporation de bore ou phosphore dans les dépôts métalliques et donc une modification des propriétés des dépôts. Les dépôts Ni-B donnent de meilleures barrières de diffusion que celles obtenues avec des dépôts de nickel pur, et présentent également une grande dureté et résistance à l'usure, tandis que les dépôts Ni-P sont très résistants à la corrosion de par leur structure amorphe<sup>35,36</sup>.

Comme introduit précédemment, et en particulier dans les cas où les réducteurs sont des borohydrures ( $BH_4^-$ ) ou des hypophosphites ( $H_2PO_2^-$ ), la nature de l'agent complexant et sa constante de stabilité affectent également la composition du dépôt. Dans le cas des dépôts Ni-P, quand la fraction de sites catalytiques sur lesquels les ions nickel sont adsorbés est large (constante de stabilité du complexe faible), le nombre de sites disponibles pour la réduction du phosphore est réduite entraînant une baisse de sa proportion dans le dépôt. Dans le cas contraire (constante de stabilité du complexe forte), la concentration d'ions libres de nickel est faible, entraînant un faible recouvrement des sites catalytiques par les ions nickel ; un plus grand nombre de sites catalytiques est disponible pour la réduction du phosphore, donc les dépôts voient leur proportion en phosphore augmenter<sup>13</sup>.

D'un point de vue cinétique, les éléments majeurs déterminant la vitesse de la réaction anodique partielle sont le pH et les additifs. L'intervention des ions  $OH^-$  dans les différentes étapes de la réaction partielle anodique du formaldéhyde (Eq.15 et Eq.17), détermine une influence directe et significative<sup>37</sup>. Les additifs, en jouant sur les potentiels de complexation des espèces en présence dans le bain, peuvent avoir, soit un effet inhibiteur, soit un effet accélérateur<sup>12</sup>.

### 1.2.5.3 Réaction partielle cathodique

Dans la plupart des solutions de dépôt electroless, les ions métalliques sont complexés par des ligands. Comme indiqué précédemment, les agents complexants sont nécessaires pour

éviter la formation d'hydroxydes métalliques, réduire la concentration en ions métalliques libres, évitant ainsi leur réduction spontanée, et jouer un rôle de tampon pH. Un des problèmes fondamentaux dans le dépôt électrochimique de métaux provenant d'ions complexés est la présence d'espèces électroactives (charges). Les espèces électroactives sont dans la plupart des cas des ions métalliques complexés partiellement, ce qui signifie que le mécanisme réactionnel de transfert de charges est précédé par une dissociation partielle ou totale du complexe.

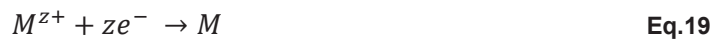
Le mécanisme du second cas implique une séquence d'au moins deux étapes élémentaires :

- la formation d'espèces électroactives, suivie du transfert de charge de la surface catalytique à cette espèce électroactive. Les espèces électroactives  $M^{z+}$  sont formées dans la première étape de la dissociation du complexe  $[ML_x]^{z+xp}$  :



avec p le degré d'oxydation du ligand L, z le degré d'oxydation de l'ion métallique non complexé et z+xp le degré d'oxydation du complexe.

- le transfert de charges



se déroule en plusieurs étapes, habituellement avec le premier transfert de charges (transfert d'un seul électron) servant d'étape déterminante dans la vitesse de la réaction (EDVR) :



D'un point de vue cinétique de la réaction partielle cathodique, les facteurs déterminants sont les concentrations en ions métalliques et en ligands, le pH de la solution, et la nature et concentration des additifs<sup>17</sup>. D'une façon générale, ces facteurs déterminent la cinétique de la réaction partielle cathodique et sont définis par les équations cinétiques électrochimiques fondamentales<sup>13</sup>. Comme dans le cas de la réaction partielle anodique, Schoenberg<sup>26,38</sup>, Paunovic et Arndt<sup>39</sup> ont montré que la présence d'additifs pouvait avoir soit un effet inhibiteur soit un effet accélérateur.

#### 1.2.5.4 Réaction electroless globale

Les mécanismes de la réaction electroless globale sont modélisés par les lois électrochimiques et plus particulièrement par le modèle de la théorie du potentiel mixte. Cependant, cette théorie doit également être associée à une approche mécanistique de la réduction d'un sel métallique et de l'oxydation d'un réducteur sur une électrode métallique qui est gouvernée par les règles de la catalyse hétérogène. Un schéma général des mécanismes

de la réaction electroless, basé sur les discussions précédentes et sur les travaux décrits dans la littérature<sup>1,9,13,17,18,23,27,29,31,32,40</sup> est proposé en Figure 10.

Dans un premier temps, le réducteur R-H est adsorbé sur la surface catalytique menant à sa rupture homolytique (Figure 10). Dans une seconde partie, à l'interface solide/solution, la sphère de coordination de l'ion métallique complexé est au moins partiellement modifiée par l'adsorption de ligand sur la surface catalytique (Figure 10). Cette dissociation partielle permet par la suite le transfert d'électrons entre l'espèce électroactive du réducteur adsorbé et l'ion métallique menant à sa réduction sur la surface catalytique. En fonction de la nature de la surface catalytique et des espèces constituant la solution electroless, le chemin A ou le chemin B est favorisé (Figure 10). Comme le métal déposé est autocatalytique, les 5 étapes présentées se répètent continuellement. Pour des raisons de clarté, le schéma ne présente pas l'ensemble des réactions subies par le réducteur, car, comme indiqué précédemment, il possède un chemin réactionnel qui lui est propre en fonction de sa nature (borohydrure, hypophosphite).

Ce schéma des mécanismes de la réaction electroless, couplé avec la théorie du potentiel mixte, offre une bonne description du transfert d'électrons entre l'agent réducteur et l'ion métallique en présence d'une surface catalytique. De plus, ce système peut être décrit électrochimiquement grâce aux courants des réactions partielles<sup>12,18,27,41</sup>. Néanmoins, la théorie du potentiel mixte n'est pas valide quand un transfert d'électrons a lieu directement entre l'agent réducteur et le sel métallique dans la solution electroless, ce qui est normalement évité par la stabilisation du bain. Récemment, des modèles mécanistiques des différentes étapes des dépôts electroless, prenant en compte tous les facteurs liés aux solutions electroless ont été publiés. Ces études sont toutefois uniquement basées sur des calculs théoriques et n'ont pas encore été confrontées à des résultats expérimentaux<sup>42-45</sup>.

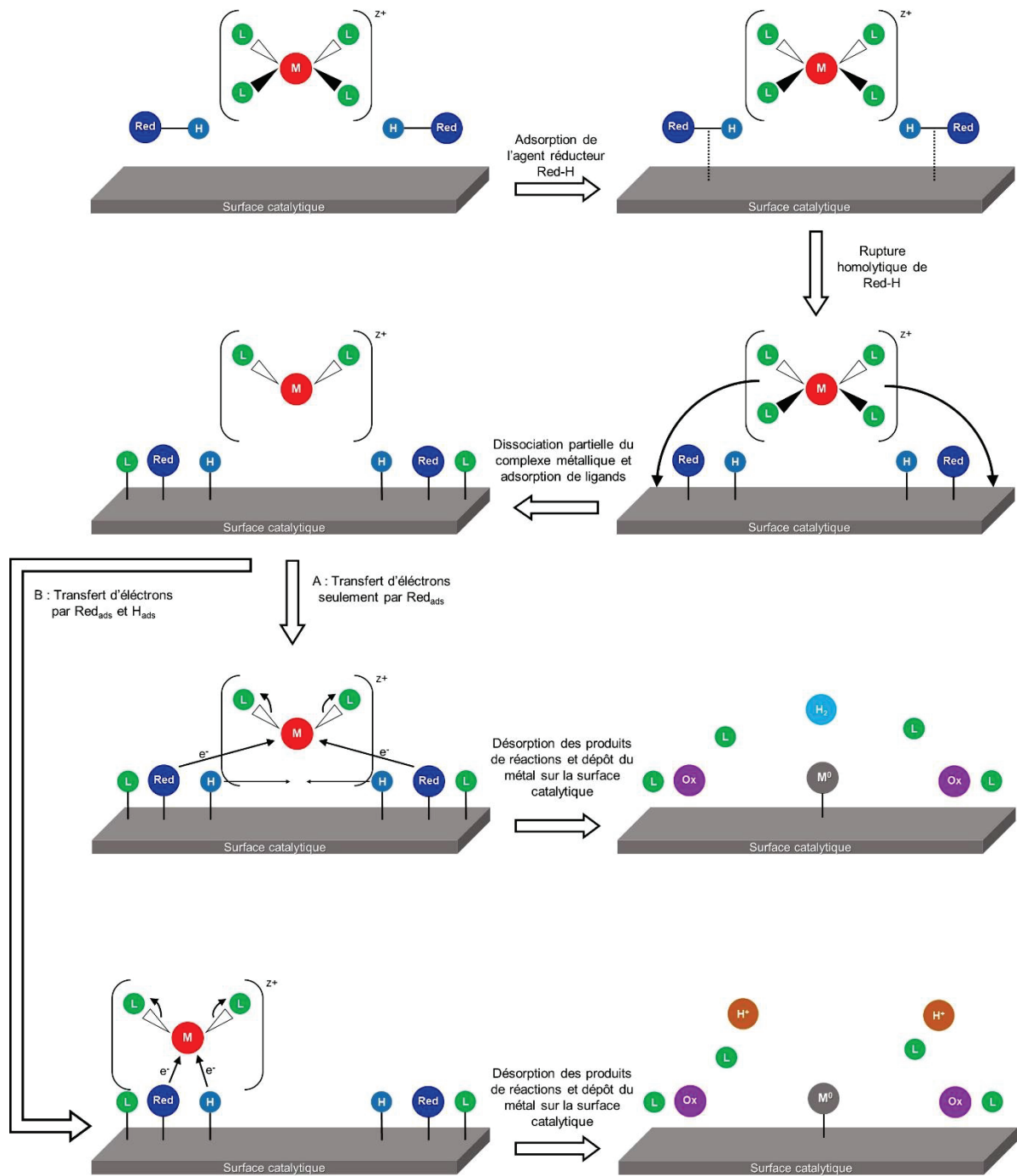


Figure 10 : Schéma général du mécanisme de la réaction de dépôt électroless.

### 1.3 Conclusion

Ces sections dédiées aux techniques de métallisation ont présenté différentes méthodes permettant l'obtention d'un dépôt métallique sur une surface. En particulier, une présentation plus approfondie de la technique de métallisation électroless a été réalisée, notamment grâce aux opportunités et avantages qu'elle confère. Cette présentation, dans les paragraphes précédents, nous a permis d'identifier la nature et le fonctionnement des mécanismes entrant en jeu lors de ce type de dépôt. Ils se déroulent en solution sans apport de courant extérieur,

et sont basés sur une réaction d'oxydoréduction entre un réducteur et un sel métallique en présence d'un catalyseur. Cette technique permet donc d'obtenir des dépôts homogènes sur substrats 3D. Cette technique de dépôt est dite autocatalytique pour certains métaux qui présentent des propriétés catalytiques vis-à-vis de leur propre réaction de dépôt electroless.

Le choix des constituants d'un bain electroless a des répercussions directes sur le dépôt réalisé, donc, en modifiant leur nature et/ou leur concentration cela permet de réaliser des bains à façon en fonction du résultat souhaité.

D'un point de vue cinétique nous avons vu que la réaction est limitée par l'oxydation du réducteur. Nous verrons qu'en fonction des applications et des résolutions des motifs métalliques désirés, ce paramètre est de première importance.

Le choix du réducteur a une influence directe sur la vitesse du dépôt, mais également sur sa pureté et sa cristallinité, car, comme cela a été abordé précédemment, certains réducteurs subissent des réactions parasites de dismutation pouvant entraîner l'incorporation d'hétéro-éléments dans le métal déposé, modifiant ainsi ses propriétés. Par exemple, dans le cas des dépôts de nickel avec de l'hypophosphite comme réducteur, on retrouve des teneurs en phosphore dans les dépôts, comprises entre quelques et une dizaine de pourcents atomiques. Dans le cas de l'élaboration de dépôts multicouches, cette étude nous permet clairement de comprendre quel métal peut être déposé sur un autre et réciproquement. Ces informations sont cruciales notamment si l'on souhaite réaliser des dépôts multicouches, comme dans le cas de dispositifs électroniques.

La technique de métallisation electroless est celle qui a été retenue pour l'élaboration de dépôts métalliques sur polymères. Tel que présenté ci-dessus, une surface a besoin d'être rendue catalytique afin de permettre l'initiation d'un dépôt electroless. Les matériaux non-métalliques, et en particulier les polymères, ne sont pas catalyseurs de la réaction de métallisation electroless. Les prochains Chapitres présentent les techniques de traitement de surface permettant de rendre catalytique la surface des polymères en vue de leur métallisation electroless. Le palladium est le catalyseur universel des métallisations electroless<sup>12,46</sup>, ce qui en fait le plus utilisé industriellement, et les sections suivantes montrent de quelle manière le palladium peut être fixé à la surface des polymères.



## 2 Traitements de surface des polymères en vue de leur métallisation électroless

Les traitements de surface sur polymère visent à générer/greffer des fonctions susceptibles de pouvoir adsorber des espèces palladiées et ainsi amorcer le dépôt métallique. Dans cette partie nous ne nous intéresserons qu'aux fonctionnalisations de surface en vue d'adsorber du palladium. De nombreuses approches différentes ont été proposées pour y parvenir, et un inventaire des techniques mise en œuvre industriellement et expérimentalement sera présenté par la suite. Une étude plus détaillée sur les fonctionnalisations par traitements plasma sera également proposée. Avant ces discussions, il nous a paru important de discuter de l'adhérence métal/polymère. En effet, les propriétés d'un polymère recouvert d'un film métallique dépendent fortement des caractéristiques de l'interface entre les deux matériaux. En fonction de l'application souhaitée, (décoration, circuit imprimé, ...), une adhérence variable est requise entre les deux matériaux. La première partie de cette section sera donc consacrée aux théories de l'adhésion ainsi qu'aux traitements mis en œuvre pour son amélioration.

### 2.1 Adhérence entre un polymère et un métal

#### 2.1.1 Principes de base

La formation d'un dépôt métallique adhérent sur un polymère dépend des interactions entre les deux matériaux<sup>47,48</sup>. Avant d'aborder les mécanismes d'adhérence, un rappel des matériaux et surfaces devant être liés est proposé ci-dessous.

Le terme générique de « polymère » correspond à une grande variété de matériaux présentant des propriétés différentes. Pour des raisons pratiques, ils sont généralement classés en fonction de leurs propriétés physiques ou de la technique de mise en forme. Au niveau chimique, la distinction est faite entre les homopolymères (un seul monomère constitutif des chaînes, exemple : le polyéthylène) et les copolymères (au moins deux monomères différents constitutifs des chaînes, exemple : l'acrylonitrile butadiène styrène). La morphologie des polymères est rarement homogène. Dans la plupart des cas, il existe des systèmes multiphasiques avec un important changement dans les propriétés physiques entre les différentes phases (indice de réfraction, densité). Ces changements sont dus aux différences d'arrangement entre les chaînes qui peuvent adopter une variété de morphologies différentes (amorphe, cristalline, copolymères block, ...). Les tailles caractéristiques des atomes métalliques déposés sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur par rapport à ces domaines de phases différentes. Il est donc admis que l'adhérence varie en fonction de la phase particulière du polymère avec laquelle le métal est en contact<sup>49</sup>.

Dans la masse du polymère, la distribution des forces cohésives est isotrope. Pour les molécules en surface, elles possèdent une énergie supérieure due à la diminution du nombre de molécules voisines proches (= énergie de surface des matériaux). Bien qu'elles ne représentent qu'une faible proportion du polymère brut, ce sont elles qui doivent être prises en compte lorsque sont discutées ces propriétés d'adhérence et dans ce cas d'adhésion. L'adhésion dépend de la distance entre les deux matériaux qui interagissent. Les forces intermoléculaires agissent sur des distances de 0,1 à 0,5 nm. Si elles sont de nature chimique leur énergie varie de 40 à 800 kJ/mol, si elles sont de nature physique (liaisons hydrogène et Van der Waals), elles sont inférieures ou égales à 40 kJ/mol.

Les liaisons chimiques et la présence de distances d'interaction moléculaires faibles sont donc supposées être favorables en termes d'adhérence. Néanmoins, même en l'absence de ces prérequis, une bonne adhérence peut être obtenue en maximisant les points d'interactions, comme dans le cas de surfaces rugueuses, par exemple, qui présentent une surface spécifique supérieure à celle d'une surface plane. Inversement, une surface de géométrie défavorable et/ou la présence de contaminants adsorbés en surface nuisent à une bonne adhérence entre deux matériaux.

## **2.1.2 Théories de l'adhérence appliquées au cas polymère/métal**

Au cours du temps, de nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer les phénomènes d'adhérence<sup>48,50-54</sup>. En dehors de l'approche purement mécanique (ancrage mécanique), un certain nombre de théories physiques et physico-chimiques ont été mises en avant : la théorie électrostatique, la théorie de la diffusion, la théorie thermodynamique et la théorie des couches de faible cohésion. Chacune de ces approches a été développée dans un contexte historique. La compréhension globale de l'adhérence d'un assemblage nécessite souvent l'appui de plusieurs de ces théories.

### **2.1.2.1 Adhérence par ancrage mécanique**

Le modèle physique de l'ancrage mécanique est basé sur l'idée que le film métallique est enchevêtré (ou imbriqué) dans le polymère et que plus l'aire de l'interface est grande, plus l'enchevêtrement (ou imbrication) est important et donc plus grande est l'adhérence. Cependant, la condition pour que ce modèle soit valide est que le film métallique pénètre complètement dans la rugosité du polymère. Des défauts sous la forme de cavités non remplies ne diminuent pas seulement la surface de contact entre les deux matériaux mais ils causent également des ruptures plus précoces (amorces) lors de tests de stress<sup>55</sup>. La théorie de l'ancrage mécanique a gagné une reconnaissance importante grâce à son succès avec le copolymère acrylonitrile butadiène styrène (ABS)<sup>56</sup>. Bien que le substrat présente différentes

phases avec différentes propriétés, l'adhérence d'un film métallique sur un polymère dépend du nombre de cavités et de leur géométrie, spécifiquement leur profondeur, leur diamètre et l'angle formé avec la surface<sup>49,57</sup>. Un prérequis du modèle est que le diamètre des cavités doit augmenter, même légèrement, en s'éloignant de la surface. Un schéma d'une vue de coupe d'un film métallique adhérent selon le modèle d'ancrage mécanique sur polymère est montré en Figure 11.

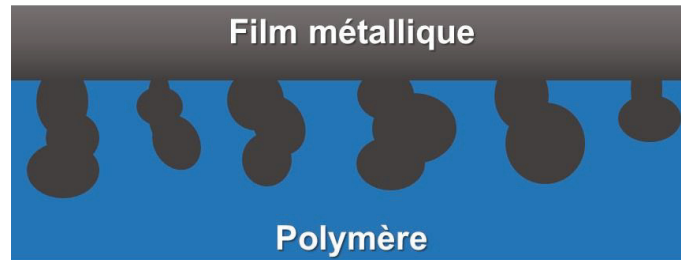


Figure 11 : Schéma du modèle d'ancrage mécanique d'un film métallique sur un polymère.

### 2.1.2.2 Adhérence comme une conséquence de liaisons chimiques et de liaisons de van der Waals

Les forces cohésives au sein d'un matériau varient en fonction de sa structure : ionique, cristallographique, moléculaire. Dans les polymères thermoplastiques, la cohésion est majoritairement liée aux interactions faibles, de type van der Waals, ou à des liaisons hydrogène<sup>58</sup>.

En règle générale, il est admis que les forces qui assurent la cohésion d'un matériau homogène sont aussi responsables de ses interactions avec un autre matériau. L'ensemble des liaisons possibles pour un matériau sont :

Liaisons fortes :

- Liaisons covalentes ;
- Liaisons ioniques ;
- Liaisons métalliques ;

Liaisons hydrogènes ;

Liaisons de van der Waals :

- Interaction dipôle permanent-dipôle permanent (Keesom) ;
- Interaction dipôle permanent-dipôle induit (Debye) ;
- Interaction dipôle instantané-dipôle instantané ou interaction dispersive (London).

Entre un polymère et un métal, les liaisons physiques sont prépondérantes. Kanani<sup>59</sup> a étudié la structure et la composition d'un dépôt électroless de cuivre sur des polymères, et a trouvé que la première couche métallique en contact avec le polymère est formée de CuO au-dessus de laquelle la couche de cuivre est déposée. L'adhésion de cette couche de cuivre peut donc s'expliquer en termes d'interactions physiques mais également en termes d'interactions acide-base ; ainsi que de forces électrostatiques qui font l'objet du paragraphe suivant.

### 2.1.2.3 Adhérence due aux forces électrostatiques

Différents matériaux en contact entre eux, dans une même phase ou dans différentes phases, peuvent mener à des mécanismes de transport de charges électriques jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit établi. Cela peut se produire soit par diffusion de porteurs de charge mobiles soit par transfert de charges entre un donneur d'électrons et un accepteur d'électrons. Une double couche électronique est formée à l'interface (Figure 12) qui, lorsqu'elle est à l'équilibre thermodynamique, obéit aux mêmes lois que de la double couche électronique à l'interface métal/électrolyte<sup>60,61</sup>.

D'après Derjagin<sup>60</sup> même une faible concentration de charges peut avoir une contribution décisive pour l'adhérence entre un métal et un polymère car la portée d'interaction des forces électrostatiques, comparée à celle des forces intermoléculaires, est grande.

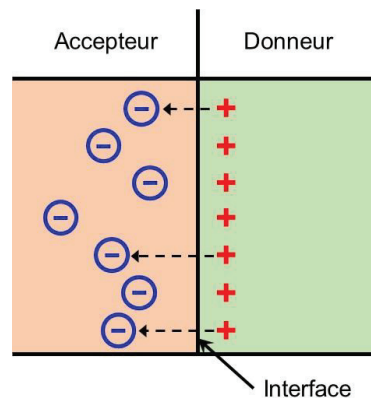


Figure 12: Schéma du transport de charge et de la formation de la double couche électronique à l'interface accepteur d'électrons/donneur d'électrons.

### 2.1.2.4 Adhérence thermodynamique

L'adhérence est engendrée par l'adsorption du matériau déposé sur le substrat. L'adhérence dépend des énergies de surface des matériaux en contact, dont les tensions de surface sont la mesure directe. Ces grandeurs thermodynamiques peuvent être déterminées par des mesures d'angle de contact de différents liquides sur les substrats et l'utilisation de modèles théoriques. Cette technique fait l'objet d'une section dédiée dans le Chapitre II.

D'un point de vue thermodynamique, la tension de surface  $\gamma$  d'un matériau est l'énergie  $G$  ou le travail  $W$  nécessaire, dans des conditions isothermes et isobares, pour augmenter de façon réversible la surface du matériau (sous sa propre pression de vapeur) par unité d'aire<sup>49</sup>.

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial W_{rev}}{\partial A} \right)_{T,p} \quad \text{Eq.21}$$

Pour séparer de façon réversible deux phases condensées 1 et 2 en contact, le travail requis est :

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{Eq.22}$$

où

- $W_a$  = travail d'adhésion ;
- $\gamma_1$  = tension de surface de la phase 1 ;
- $\gamma_2$  = tension de surface de la phase 2 ;
- $\gamma_{12}$  = tension interfaciale.

La connaissance des tensions de surface des deux solides mis en contact ainsi que leur tension interfaciale permet de remonter au travail d'adhésion.

Les phénomènes liés au mouillage sont également importants dans le cadre où l'on souhaite travailler en solution. Si le substrat ne mouille pas correctement, c'est-à-dire qu'une goutte d'eau posée sur la surface du substrat présente un angle faible ( $< 40^\circ$ )<sup>49</sup>, les traitements en solution ne seront pas homogènes. Dans le cas du dépôt electroless, cela conduira à un film métallique qui ne sera pas en contact continu avec le substrat sur toute sa surface, ce qui diminue l'aire d'interface entre le polymère et le métal et donc son adhérence.

### 2.1.2.5 Théorie des couches de faible cohésion

Dans le cadre des métaux déposés sur polymères, Bikerman<sup>62</sup> a constaté, après test au Scotch® l'existence de traces de polymère sur le métal, tandis que le polymère ne contenait plus de trace métallique. Il a donc attribué cette rupture à une rupture cohésive dans le polymère. Cette couche, dans laquelle a lieu la rupture, est nommée la couche de faible cohésion. Cette couche peut avoir plusieurs origines, elle peut être due à :

- la présence d'une couche de contamination en surface ;
- la présence d'une couche d'oligomères en surface n'ayant pas réagi durant le procédé de polymérisation ;
- un prétraitement de surface trop agressif menant à une fragilisation de la surface du substrat polymère.

### 2.1.2.6 Théorie de la diffusion

Cette théorie évoque les phénomènes de diffusion à l'interface entre un polymère et un métal. Le moteur de cette théorie est basé sur la minimisation de l'excès d'énergie de surface du métal à l'interface, qui entraîne la mobilité des chaînes polymériques. Ces phénomènes ont été étudiés lors de dépôts très lents, souvent inférieurs à 1 nm/min et réalisés par PVD, et lorsque le polymère est chauffé proche de sa  $T_g$ <sup>63-69</sup>.

### 2.1.3 Traitements pour l'optimisation de l'adhérence

Tel que présenté dans les paragraphes précédents, un des éléments prépondérants pour l'obtention d'un film métallique adhérent sur polymère est la création d'une interface la plus continue (contact permanent entre les deux matériaux) et la plus grande possibles. Pour ce faire, la présence de contaminants doit être évitée, et donc avant toute autre chose, les polymères doivent être dégraissés et nettoyés grâce à des solutions détergentes adaptées.

Les attaques de la surface des polymères afin de créer de la rugosité, et ainsi favoriser l'ancrage mécanique du film métallique, est un des traitements les plus utilisés. Les polymères tels que l'ABS et le copolymère ABS/PC sont typiquement traités dans des mélanges sulfochromiques<sup>49</sup>. La présence, en surface, de différentes phases permet, à priori, une gravure hétérogène de la surface entraînant la formation de cavités. De plus, l'utilisation de solutions oxydantes mène à une augmentation de l'énergie de surface du polymère, donc de sa mouillabilité vis-à-vis des solutions aqueuses, et favorise ainsi l'aire de l'interface entre celui-ci et le métal. Pour des homopolymères, ce type de solution ne permet toutefois pas la génération d'une rugosité favorable à l'ancrage mécanique, du fait qu'il n'y a pas de gravure sélective entre les phases amorphes et cristallines<sup>49,70</sup>. Ces polymères sont alors traités dans des solutions contenant un solvant qui dissoudra préférentiellement les phases amorphes menant à la formation de cavités favorables à un bon ancrage mécanique<sup>49</sup>. De nombreuses autres méthodes ont été développées pour graver la surface des polymères<sup>71-77</sup>, on y retrouve notamment les techniques de polissage/abrasion et sablage, le flammage, les traitements plasma, l'ablation laser, les traitements photochimiques et des techniques innovantes tels que la photocatalyse.

Les paragraphes précédents ont permis de voir quels sont les mécanismes d'adhérence entre un film métallique et la surface d'un polymère au travers de différentes théories. Ces théories ne comportent pas toutes la même influence sur l'adhérence entre un métal et un polymère. Néanmoins, deux conditions semblent nécessaires pour obtenir une bonne adhérence : l'obtention des interactions les plus fortes entre la surface du polymère et le film métallique et la maximisation de la surface spécifique interfaciale. Le dernier paragraphe de cette section a présenté quelques traitements couramment utilisés pour favoriser l'adhérence d'un dépôt

métallique sur un polymère. Dans le cas de la métallisation electroless des polymères, ces traitements ne permettent pas forcément l'adsorption de palladium, catalyseur universel de la métallisation electroless. Lors de prochains Chapitres, les différentes techniques de fonctionnalisation de surface pour l'adsorption d'espèces palladiées, permettant d'initier la réaction de dépôt electroless à la surface d'un polymère, seront présentées.

#### 2.1.4 Techniques de mesure d'adhérence

La bibliographie recense plus de 355 tests d'adhérence différents<sup>78,79</sup>, mais seulement un faible nombre sont adaptés aux échantillons comprenant un dépôt en couche mince (< 20µm). Parmi eux on retrouve le test de quadrillage, le test de pelage (avec ou sans quadrillage au préalable), l'essai de pliage, le test de flexion en quatre points, le test de traction, l'essai au choc laser, l'essai de gonflement, l'essai d'indentation, « scratch test » et le test de fragmentation<sup>63</sup>. Dans le cadre des mesures d'adhérence de films métalliques sur polymères, les mesures d'adhérence les plus utilisées sont les suivantes :

- Le test de pelage sans quadrillage
- Le test de pelage avec quadrillage
- Le test de traction

Le premier consiste à appliquer une bande adhésive sur la surface métallisée, puis à la retirer brutalement selon un angle déterminé. La plupart du temps, il est choisi de la retirer à 90°, de façon à maximiser les contraintes à l'interface entre le polymère et le film métallique. Ce test permet d'utiliser le rapport surface arrachée sur la surface initiale recouverte par la bande adhésive afin d'obtenir une grandeur représentative de l'adhérence. Le deuxième test est similaire, à l'exception du fait qu'une grille est dessinée à l'aide d'un outil tranchant pour à traverser le film métallique. La géométrie de la grille dépend de la norme à laquelle il est fait référence. Dans ce cas également, après retrait de la bande adhésive, le rapport surface arrachée sur surface initiale est représentatif de l'adhérence. Le dernier de ces tests consiste à fixer un plot rigide sur la surface métallique à l'aide d'une colle, puis à effectuer une traction uniaxiale perpendiculaire au plan de l'interface sous la forme d'une structure stratifiée : polymère – film métallique – colle – plot. La géométrie et l'aire du plot fixé sur le film métallique dépendent de la norme suivie. Ce test permet de déterminer la force nécessaire à la rupture du système. Néanmoins, dans le cadre de dépôts métalliques très adhérents, il est limité par l'adhérence du joint de colle. Ces différents tests sont décrits sur Figure 13.

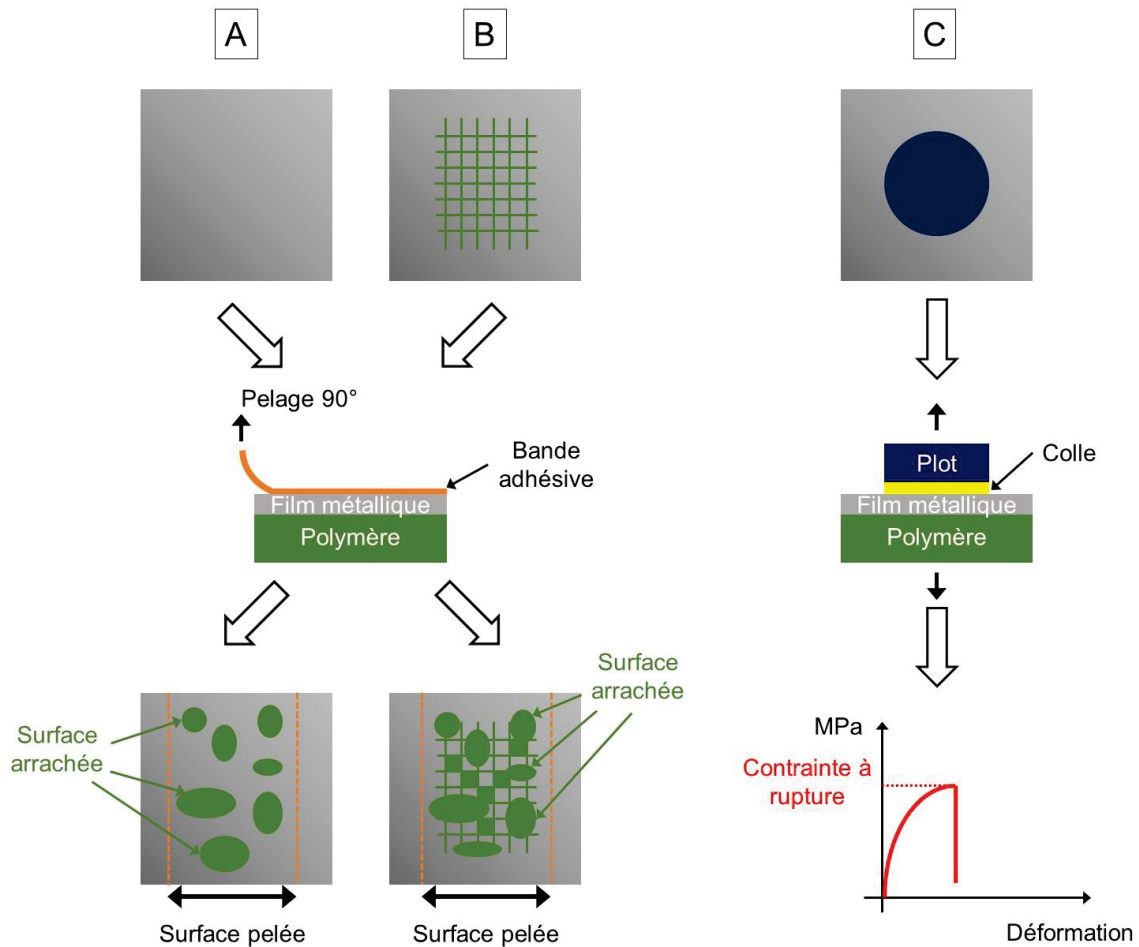


Figure 13 : Schémas de principe de différents tests de mesure d'adhérence d'un film métallique déposé à la surface d'un polymère : (A) test de pelage ; (B) test de pelage avec quadrillage et (C) test de traction.

## 2.2 Fonctionnalisation des polymères pour l'adsorption d'espèces palladiées

### 2.2.1 Procédés Sn-Pd

Historiquement, la première méthode utilisée pour fixer des espèces palladiées à la surface des polymères est un procédé en deux étapes, par l'immersion successive de l'échantillon dans une solution de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) puis dans une solution de chlorure de palladium ( $\text{PdCl}_2$ )<sup>49,70</sup>. Avant l'immersion dans la solution de chlorure d'étain, les polymères doivent être traités dans des solutions oxydantes afin d'augmenter la concentration de fonctions oxygénées en surface. Une fois immergés dans la solution de chlorure d'étain, les ions stanneux  $\text{Sn}^{2+}$  vont venir se greffer sur les fonctions oxygénées présentes en surface. Cette étape est appelée l'étape de sensibilisation<sup>80-82</sup>. La seconde immersion dans la solution de chlorure de palladium va permettre l'adsorption de palladium grâce à la réaction d'oxydo-réduction suivante :





L'immersion dans la solution de chlorure de palladium est dénommée l'étape d'activation. Une fois les deux étapes réalisées, le polymère peut être immergé dans le bain de métallisation electroless afin de réaliser la croissance métallique sur la surface du polymère.

Ce procédé en deux étapes a été rapidement remplacé par un procédé dit en « une étape » utilisant des colloïdes d'étain-palladium synthétisés en mélangeant une solution de  $\text{SnCl}_2$  avec une solution de  $\text{PdCl}_2$ <sup>9,12,13</sup>. Du fait de leur composition complexe, ces colloïdes ont fait l'objet de nombreuses études<sup>81,83-85</sup>. Cohen et West<sup>81</sup> ont montré par spectroscopie Mössbauer que ces colloïdes ont un diamètre d'environ 2 nm et qu'ils sont formés d'un noyau métallique composé d'un alliage Pd-Sn riche en Pd, enveloppé d'une couche formée d'ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ , dont l'épaisseur dépend des conditions expérimentales. Une fois ces colloïdes adsorbés à la surface du polymère, ils doivent être activés par immersion dans une solution acide qui a pour but de révéler les noyaux Pd-Sn par dissolution des ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  (étape d'accélération). Ils sont ensuite aptes à catalyser la réaction de dépôt electroless.

Ces procédés robustes ont fait leur preuve au cours du temps, ce sont les plus utilisés industriellement<sup>70</sup>, mais, afin d'améliorer l'adhérence des films métalliques sur les substrats polymères, une liaison forte du catalyseur est préférable. En effet ces colloïdes ne sont adsorbés en surface que par des interactions électrostatiques. De plus, les tendances environnementales visent à réduire les traitements faisant intervenir les sels d'étain, ainsi que l'utilisation des solutions oxydantes tel que le mélange sulfochromique (Cr VI). C'est dans cette optique que de nouvelles fonctionnalisations visant à adsorber directement du palladium sont étudiées et décrites dans les paragraphes suivants.

### 2.2.2 Procédés sans Sn

Ces procédés visent à adsorber directement à la surface des polymères des espèces palladiées, en greffant en surface des fonctions ayant une forte affinité pour ces espèces. Ce sont les fonctions azotées et phosphorées qui génèrent des interactions fortes avec les espèces  $\text{Pd}^{2+}$  et  $\text{Pd}^0$ <sup>86,87</sup>. Cette affinité du palladium pour les fonctions azotées et phosphorées peut être expliquée par la théorie Hard and Soft Acid/Base (HSAB)<sup>88-90</sup>. Le palladium est considéré comme un acide faible, tandis que les fonctions azotées sont des bases faibles, ce qui finalement mène à une forte interaction. En plus de permettre l'adsorption directe du catalyseur, ces fonctions azotées devraient également améliorer l'adhérence des films métalliques déposés, en comparaison avec le procédé faisant appel aux colloïdes Pd-Sn, en offrant une interaction plus forte entre la surface du polymère et le dépôt métallique<sup>90</sup>. Les prochaines sections vont présenter différentes méthodes de traitement de surface permettant de greffer des fonctions azotées en surface des polymères.

### 2.2.2.1 Traitements de surface azotés par plasma froid

Parmi les méthodes de modification de surface des polymères, les traitements plasma sont de plus en plus utilisés et font l'objet de toujours plus de publications comme le montre la Figure 14. Les traitements plasma peuvent avoir diverses interactions avec la surface des polymères en fonction de l'atmosphère utilisée. Avec un gaz rare inerte, le traitement plasma grave, nettoie et réticule (« crosslinking ») la surface, mais en utilisant des gaz réactifs tels que l'azote ( $N_2$ ) ou l'oxygène ( $O_2$ ), de nouvelles fonctionnalités chimiques peuvent être introduites en surface<sup>91</sup>. Ce type de traitement est dénommé fonctionnalisation de surface par traitement plasma. D'un autre côté, des précurseurs (monomères) peuvent être ajoutés à l'atmosphère du plasma, entraînant leur polymérisation et dépôt sur la surface des polymères à traiter. Dans ce cas nous parlerons d'un dépôt de polymère plasma en surface. Les prochaines sections vont présenter l'utilisation de ces deux types de traitements plasma pour le greffage de fonctions azotées en surface de polymères en vue de l'adsorption de palladium pour leur métallisation électroless.

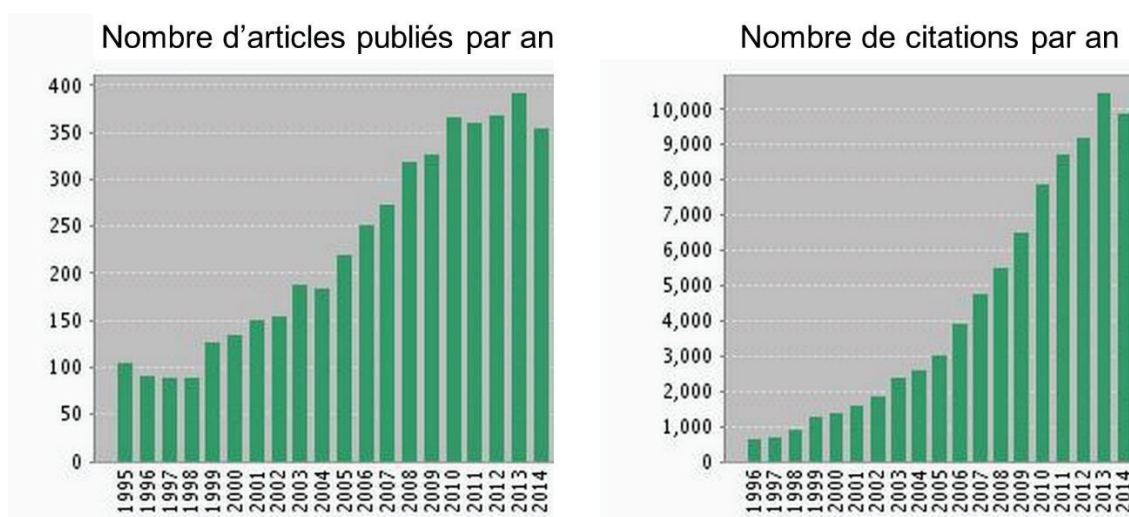


Figure 14 : Graphiques représentant le nombre d'articles publiés par an ainsi que le nombre de citations annuelles pour une recherche avec les mots-clés suivants : « plasma treatment polymer » sur le moteur de recherche Web of Science (05/01/2015).

#### 2.2.2.1.1 Fonctionnalisations azotées par traitement plasma

Cette section est consacrée à l'utilisation des traitements plasma sous atmosphère azotée pour greffer des fonctions azotées, à la surface de polymères, susceptibles d'adsorber des espèces palladiées. Le groupe de Romand, au sein de notre laboratoire, a développé les premiers procédés sans étain en traitant la surface de différents polymères avec un traitement plasma sous atmosphère d'azote ( $N_2$ ) ou d'ammoniac ( $NH_3$ ). Les fonctions azotées en surface résultantes permettent l'adsorption de  $Pd^{2+}$  après immersion dans une simple solution de chlorure de palladium ( $PdCl_2$ )<sup>92-100</sup>, selon le mécanisme proposé en Figure 15.

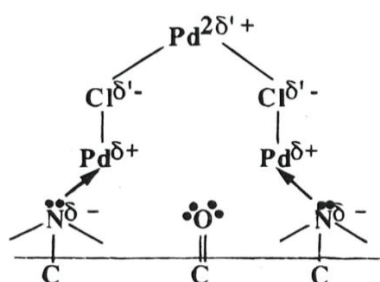


Figure 15: Schéma du mécanisme de réaction proposé pour la chemisorption du palladium sur une surface contenant des fonctions oxygénées et azotées, extrait ref<sup>100</sup>.

La réduction des espèces Pd<sup>2+</sup>, par voie humide ou plasma, permet la formation de germes Pd<sup>0</sup> en surface permettant le dépôt métallique électroless<sup>95</sup>. Ce traitement simplifié a permis de métalliser de nombreux polymères différents dont le polyimide, le polypropylène, le polycarbonate et le polytétrafluoroéthylène<sup>95</sup>. Les analyses XPS ont clairement montré l'incorporation d'azote en surface grâce à ces traitements, ainsi que l'adsorption de palladium après immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub> (Tableau 1).

Tableau 1 : Pourcentages atomiques XPS obtenus en surface de polycarbonates traités par plasma sous différentes atmosphères et après immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub>, déterminés par XPS, extrait ref<sup>100</sup>.

Polycarbonate surface treatment	C (%)	O (%)	N (%)	Cl (%)	Pd (%)
Ethanol degreasing	88.4	11.6	-	-	-
O <sub>2</sub> plasma	66.4	33.6	-	-	-
NH <sub>3</sub> plasma	69.6	16.8	9.9	1.5	2.2
N <sub>2</sub> plasma	68.1	16.5	12.9	0.9	1.6

Bien que les traitements sous atmosphère de N<sub>2</sub> mènent à une incorporation d'azote plus importante en surface que les traitements sous atmosphère d'ammoniac (NH<sub>3</sub>), ce sont ces derniers qui exhibent les plus importantes quantités de palladium adsorbé. Lors de la fonctionnalisation par traitement plasma sous une atmosphère contenant de l'azote, de nombreuses fonctions différentes sont greffées comme cela a été démontré lors de l'étude du spectre C<sub>1s</sub> XPS<sup>101</sup> (Figure 16). Le fait que les traitements plasma sous atmosphère de NH<sub>3</sub> mènent à une meilleure adsorption du palladium que ceux sous atmosphère de N<sub>2</sub>, en dépit d'un pourcentage atomique en azote plus faible en surface, montre que toutes les fonctions

azotées ne sont pas favorables à l'adsorption du palladium. En examinant plus en détail le spectre donné en Figure 16, il a été remarqué que les traitements sous atmosphère de  $N_2$  mènent à une proportion plus importante de fonctions du type N-C=O que lors de traitements plasmas sous atmosphère de  $NH_3$ . La présence d'oxygène, à proximité du carbone azoté, inhibe l'effet donneur du doublet non liant de l'azote par effet mésomère, gênant ainsi l'adsorption des ions  $Pd^{+2}$ <sup>100</sup>. Nous interprétons ce phénomène par une diminution de la densité électronique de l'azote induite par effet mésomère, l'oxygène étant beaucoup plus électro-négatif que l'azote.

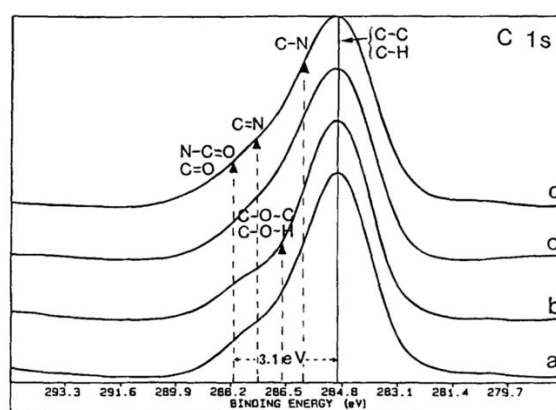


Figure 16: Spectre XPS du C1s de polyamide dégraissé à l'éthanol (a) et après traitements plasma  $O_2$  (b) ; plasma  $NH_3$  (c) et plasma  $N_2$  (d), extrait ref<sup>100</sup>.

De nombreux auteurs ont travaillé sur l'utilisation des traitements plasma pour l'incorporation en surface de fonctions azotées sur de nombreux matériaux, sans toutefois avoir l'objectif d'une future métallisation électroless<sup>102-120</sup>. Dans ces études, on retrouve des traitements avec un seul ou plusieurs gaz, dans différentes conditions ainsi que leur influence sur les espèces présentes dans le plasma et celles qui sont greffées. De nombreux réacteurs avec des sources d'excitations différentes ont été expérimentés et il apparaît que la composition du plasma et le traitement de surface en résultant sont fortement influencés par les conditions expérimentales. En d'autres termes, les conditions favorables au greffage de certaines fonctions avec un réacteur plasma ne peuvent pas être transposées à un autre réacteur pour obtenir le même résultat. Toutefois, des tendances générales se dégagent comme l'augmentation de la dissociation de  $N_2$  lorsque de l'argon (Ar) y est ajouté<sup>104,114</sup>. Dans le cas des mélanges à base de  $N_2$  ou de  $NH_3$  avec de l'hydrogène ( $H_2$ ), il a été constaté que dans le cas de proportions importantes de  $H_2$  et d'une puissance élevée, la génération de radicaux  $NH^*$  est favorisée dans le plasma et les fonctions azotées greffées sont essentiellement des amines en surface des polymères<sup>102,103,105,115</sup>, mais cela conduit également à une densité de fonctions azotées plus faible en surface.

En résumé, les traitements plasma sont un moyen efficace de greffer des fonctions azotées en surface des polymères. La quantité et la nature des fonctions greffées en surface est

fonction de la nature du mélange de gaz azoté utilisé ainsi que des conditions expérimentales du réacteur. Ces traitements ont permis de greffer des espèces  $\text{Pd}^{2+}$  par immersion dans une solution de chlorure de palladium en quantité suffisante pour qu'après réduction sous la forme  $\text{Pd}^0$ , le dépôt électroless puisse être initié. Parmi les fonctions greffées, il s'avère que les fonctions azotées sans présence d'oxygène à proximité sont plus favorables à l'adsorption du palladium.

### 2.2.2.1.2 Fonctionnalisations par polymérisation plasma de précurseurs azotés

Les dépôts par polymérisation plasma permettent de déposer un film mince sur la surface d'un échantillon, les fonctions chimiques greffées dépendent en partie des précurseurs présents dans le plasma. Les films déposés par cette technique sont associés à la famille des polymères (polymères plasma), hautement branchés et hautement réticulés, de plus, ils présentent très souvent une bonne adhérence avec le substrat sur lequel ils sont déposés. Par exemple, dans le cas d'un plasma sous atmosphère de méthane ( $\text{CH}_4$ ) un film mince de carbone amorphe hydrogéné ( $\alpha\text{-CH}$ ) est déposé en surface de l'échantillon. Dans le cadre du dépôt de films azotés, différentes atmosphères ont été étudiées tel que :  $\text{CH}_4/\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ <sup>121</sup>, poly(4-vinylpyridine)<sup>122,123</sup>, aniline<sup>124</sup>. Toutes ces expérimentations ont mené au dépôt de films minces azotés capables d'adsorber des ions  $\text{Pd}^{2+}$ . Un schéma illustrant ce type de procédé est montré en Figure 17.

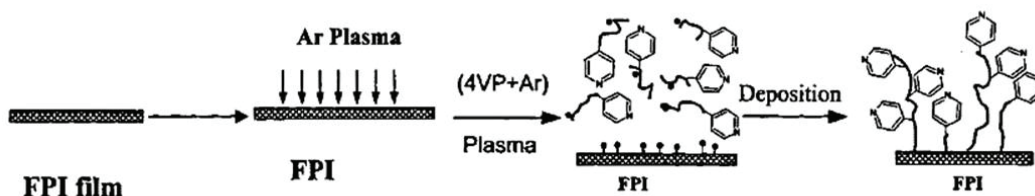


Figure 17: Schéma d'un dépôt de polymérisation plasma de 4vinylpyridine sur un polyimide fluoré (FPI), extrait de la ref<sup>122</sup>.

Au-delà de la question de l'adhérence du dépôt métallique électroless déposé après activation dans une solution de palladium, cette technique soulève également la question de l'adhérence entre le substrat et le polymère plasma. Comme illustré dans le schéma ci-dessus, un prétraitement plasma sous argon permet une bonne adhérence avec le polymère plasma par la génération de radicaux libres en surface du polymère sur lequel on souhaite faire le dépôt. Les conditions de prétraitement dépendent de la nature de l'échantillon, ainsi que de la nature du précurseur qui, en fonction des conditions opératoires, a tendance à former des espèces plus ou moins réactives.

Les dépôts par polymérisation plasma sont un moyen de disposer en surface de fonctions favorables à l'adsorption de palladium. Cette technique nécessite également d'étudier le comportement à l'interface entre le substrat et le polymère plasma.

### **2.2.2.2 Traitements de surface azotés par VUV (« Vacuum Ultra Violet »)**

Les rayonnements UV sont connus pour générer des modifications physico-chimiques à la surface des polymères. Les plasmas génèrent eux-mêmes une quantité importante de rayonnement UV qui joue un rôle dans le cadre de ce type de traitement. L'utilisation d'une source UV de longueur d'onde adéquate, permet d'obtenir un effet similaire à certains traitements plasma<sup>125</sup>. De même que dans le cas des traitements plasma, ces derniers peuvent être utilisés pour greffer en surface des polymères diverses fonctions selon les mêmes modes que ceux décrits dans le cadre des traitements plasma. Tout comme dans le cas des traitements plasma, les traitements de fonctionnalisation sous UV se déroulent sous atmosphère contrôlée à faible pression, ils sont donc dénommés VUV (« Vacuum Ultra Violet »). Les sections qui vont suivre présentent différents traitements VUV ayant conduit à une fonctionnalisation azotée de la surface de polymères en vue de leur métallisation electroless.

#### **2.2.2.2.1 Fonctionnalisations azotées par traitement VUV**

Les fonctionnalisations azotées par traitement VUV se déroulent dans un réacteur comprenant une source d'excitation UV dont la longueur d'onde est choisie en fonction des effets souhaités et de la nature des polymères à fonctionnaliser. Le groupe de Romand<sup>97</sup> a étudié ce type de traitement en utilisant une lampe excimer incohérent  $\text{Xe}_2^*$  (172 nm) à basse pression sous atmosphère de  $\text{N}_2$  et de  $\text{NH}_3$ , et a montré que ce type de fonctionnalisation permet d'obtenir des fonctionnalisations équivalentes à celles réalisées par traitement plasma sur un polyimide Kapton® HN.

Bien que les traitements VUV puissent offrir une alternative aux traitements plasma, ils présentent l'inconvénient d'être sélectifs en longueur d'onde, donc celle-ci doit être adaptée à la nature du substrat traité afin de permettre une fonctionnalisation efficace.

#### **2.2.2.2.2 Fonctionnalisations par polymérisation de précurseurs azotés induite par UV (« graft polymérisation »)**

Le procédé de polymérisation induite par UV a des similitudes avec la fonctionnalisation par polymérisation plasma, sauf que les monomères ne sont pas apportés en phase gazeuse pour réagir dans le plasma mais déposés sous forme liquide puis réticulés sous UV. La Figure 18 est un schéma décrivant le procédé avec la formation d'un film polymère à base de 4vinylpyridine<sup>122</sup>.

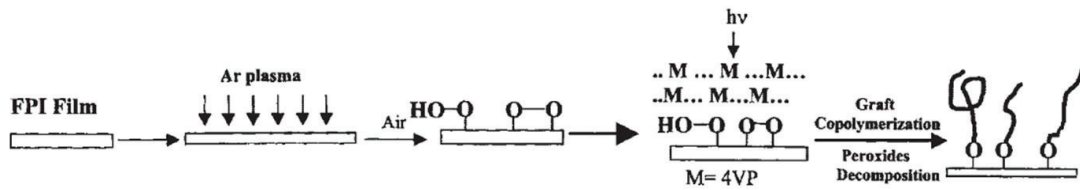


Figure 18: Schéma du procédé de « graft polymerisation » de 4vinylpyridine par UV sur polyimide fluoré, extrait de la ref<sup>122</sup>.

Bien que des dépôts de polymère plasma et de polymérisation induite sous UV aient été réalisés avec le même monomère, les propriétés des films obtenus sont différentes de par leur méthode de réticulation. Ce type de procédé a toutefois également permis l'adsorption d'espèces palladiées et l'initiation de la réaction de la métallisation electroless<sup>126</sup>, avec les mêmes problématiques d'adhérence que celles évoquées lors du dépôt par polymérisation plasma.

### 2.2.2.3 Procédé Grafffast®

Cette technique permet de greffer un film mince polymère à la surface d'un échantillon en solution<sup>1,127,128</sup>. La solution permettant le dépôt est composée de :

- un solvant protique (H<sub>2</sub>O) ;
- un primaire d'adhésion (des sels d'aryles diazonium) ;
- un monomère différent du primaire d'adhésion (monomères vinyliques).

Le film déposé est un copolymère de phénylène/vinylique obtenu par polymérisation radicalaire entre le monomère vinylique et les radicaux phényles issus de la réduction chimique du sel de diazonium. Les fonctionnalités chimiques du polymère déposé sont donc déterminées par la nature du monomère vinylique présent dans la solution. Un schéma du procédé est montré en Figure 19.

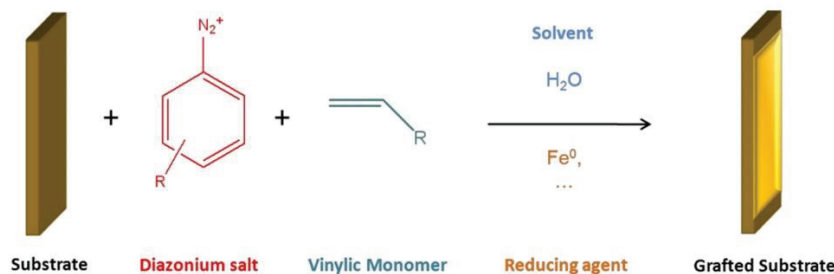


Figure 19 : Schéma du procédé Grafffast®, extrait de ref<sup>1</sup>.

Pour le dépôt d'un polymère contenant des fonctions amines, Garcia et al. ont utilisé du 1-4-phénylènediammonium qui a servi à la fois de primaire d'adhésion et de monomère

vinyle<sup>129</sup>. Le dépôt obtenu a permis l'adsorption de suffisamment de palladium pour l'initiation de dépôts métalliques électroless.

#### 2.2.2.4 Fonctionnalisation chimique par silanisation

La modification de surface par l'adsorption de dérivés organosiliciés est un procédé bien connu depuis de longues années pour modifier les propriétés de surface d'un matériau. L'étude de ces molécules a connu son plein essor dans les années 1940 lorsque les fibres de verre ont été utilisées pour la première fois comme renfort de résines organiques (polymères)<sup>130</sup>. Les composites (polymères renforcés en fibres de verre) fabriqués à l'époque montraient en effet une perte rapide de leurs propriétés mécaniques dans le temps. Ce phénomène est dû à l'adsorption d'eau à l'interface des deux matériaux (polymère/verre), ce qui provoque leur décohésion<sup>130</sup>. L'idée d'utiliser une molécule possédant une affinité avec chacun des deux matériaux, l'un organique (polymère) et l'autre inorganique (fibre de verre), a mené à l'utilisation des molécules organosiliciés (ou organosilane) pour jouer ce rôle. Leur but étant de créer à l'interface polymère/verre des liaisons covalentes entre le verre et le polymère, et de ne pas subir une hydrolyse en présence d'eau. Un organosilane est composé d'un atome de silicium central auquel sont liés un ou plusieurs groupements hydrolysables et un ou plusieurs groupements fonctionnels. En solution avec présence d'eau, les molécules d'organosilanes vont s'hydrolyser puis s'adsorber en surface sur des atomes d'oxygène, et ainsi former après condensation des liaisons Si-O-M (M étant un atome du substrat auquel est lié l'oxygène). Il existe une grande variété de groupements fonctionnels portés par les organosilanes dont notamment des amines, des alcanes, des méthacrylates... Initialement, ces molécules étaient utilisées en surface du verre pour créer des liaisons Si-O-Si par hydrolyse de ses groupements partants et exhiber en surface du verre la fonction organique souhaitée pour créer le maximum d'interactions avec le polymère mis en contact. Pour la modification de surface des polymères, un prétraitement menant à la formation de groupements hydroxyles (OH) en surface est nécessaire avant de réaliser l'adsorption de silane en solution. Les silanes se greffent alors sur la surface des polymères via une liaison Si-O-C. Un schéma du procédé de silanisation sur polymère est montré en Figure 20<sup>131</sup>.

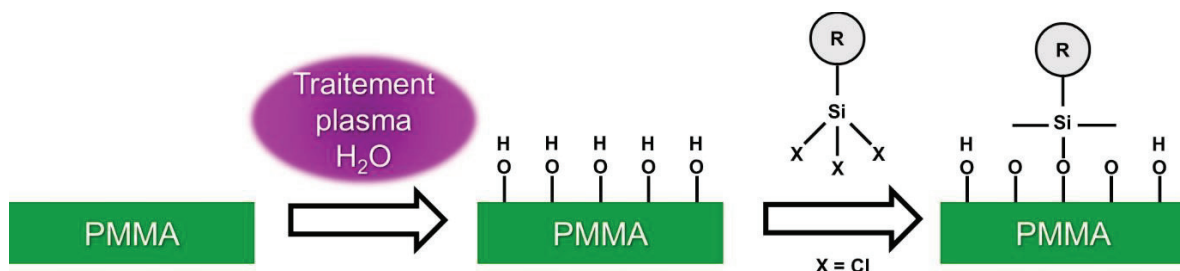


Figure 20 : Schéma du procédé de silanisation de la surface d'un polyméthacrylate de méthyle.



La silanisation des polymères a été utilisée dans de nombreuses applications, mais rarement dans le cadre de leur métallisation<sup>131-133</sup>. Le groupe de Dressick a réalisé de nombreux travaux sur l'utilisation des silanes pour la métallisation électroless du verre et de polymères<sup>90,134,135</sup>. La structure chimique des principaux organosilanes utilisés pour la chimisorption de palladium sont montrées en Figure 21.

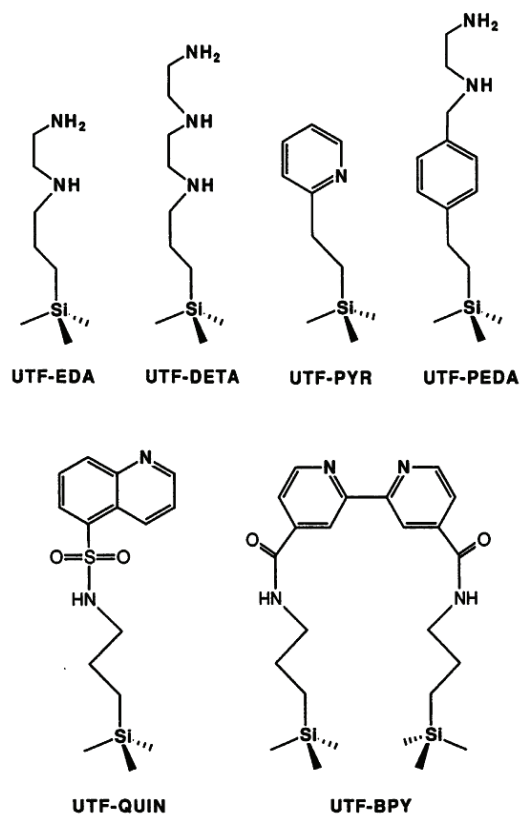


Figure 21: Structure chimique de différents organosilanes comprenant une branche fonctionnelle complexante pour le palladium, UTF : Ultra Thin Film, extrait ref<sup>136</sup>.

Le groupe de Dressick a montré que la nature de la fonction complexante portée par l'organosilane a une influence directe sur l'adhérence du film métallique déposé par électroless. Par exemple, 40 nm de cobalt déposé par électroless sur un wafer silanisé avec un organosilane terminé par un groupement pyridine est entièrement pelé lors d'un Scotch® test, tandis que pour un wafer silanisé avec un organosilane terminé par une fonction bipyridine un dépôt de 250 nm de cobalt est resté adhérent après le Scotch® test<sup>136</sup>. Cette différence est due à la différence de densité de fonctions complexantes présentes en surface, les ligands 1D étant défavorisés par rapport aux ligands 3D.

La silanisation des polymères n'est pas le traitement le plus couramment utilisé pour la préparation de surface avant la métallisation des polymères. Bien que cela permette de choisir la fonction chimique présente en surface pour complexer un catalyseur palladié, la nature de l'interaction entre l'organosilane et le polymère (Si-O-C) peut mener à une hydrolyse au

contact de l'eau et donc la génération d'une couche de faible cohésion, ce qui influencera négativement la durabilité de l'adhérence du dépôt métallique.

### 2.2.3 Conclusion

Les paragraphes précédents ont permis de faire un état de l'art sur différentes méthodes de fonctionnalisation de surface des polymères en vue de leur métallisation electroless. Pour rappel, la surface des polymères n'étant pas catalytique vis-à-vis de la réaction de métallisation electroless, les traitements présentés ont pour but d'adsorber en surface des polymères des espèces palladiées, catalyseurs universels des dépôts electroless.

Le premier paragraphe de cette section a présenté les protocoles historiques les plus utilisés industriellement dénommés : procédé en deux étapes et procédé en une étape. Ces deux procédés débutent par l'immersion des polymères dans une solution oxydante, typiquement un mélange sulfochromique, afin de graver la surface et d'augmenter la concentration en fonctions oxygénées en surface. Dans le procédé en deux étapes, l'échantillon est ensuite plongé dans une solution de  $\text{SnCl}_2$  dans laquelle des ions  $\text{Sn}^{2+}$  vont s'adsorber sur les fonctions oxygénées, puis dans une solution de  $\text{PdCl}_2$  dans laquelle une réaction d'oxydoréduction va permettre l'adsorption en surface du polymère de  $\text{Pd}^0$ . Le procédé en une étape est basé sur l'adsorption de colloïdes Sn-Pd, préalablement synthétisés par mélange d'une solution de  $\text{SnCl}_2$  et de  $\text{PdCl}_2$ , suivi d'une immersion dans une solution de HCl pour révéler le cœur métallique riche en Pd des colloïdes. De nouvelles méthodes permettant directement l'adsorption d'espèces palladiées en surface tout en réduisant l'empreinte environnementale du procédé de fonctionnalisation ont été développées durant les dernières décennies. En effet, ces méthodes sont basées sur le principe que les espèces palladiées présentent une bonne affinité pour les fonctions azotées. De nombreuses techniques ont été développées dans le but de greffer des fonctions azotées en surface des polymères. On retrouve ainsi les fonctionnalisations azotées par traitement plasma et VUV sous atmosphère azotée menant au greffage d'une variété de fonctions azotées en surface. La nature et le nombre de ces fonctions dépendent essentiellement de la composition de l'atmosphère de traitement ainsi que des conditions opératoires. Ces méthodes simples et rapides ont donné des résultats particulièrement intéressants quant à la variété de polymères métallisés avec une bonne adhérence du film métallique déposé. Toutefois, les procédés plasma étant moins sélectifs que les procédés VUV, ils ont fait l'objet d'études sur une plus grande variété de polymères. Les techniques de films minces par polymérisation plasma de précurseurs azotés ou par polymérisation de monomères azotés sous UV ont également permis une adsorption suffisante d'espèces palladiées pour permettre le dépôt electroless. Néanmoins, ces techniques impliquent une étude supplémentaire de l'adhérence du film polymère azoté

déposé avec la surface du substrat à l'étude de l'adhérence entre la couche déposée et le film métallique. D'autres méthodes, en solutions, ont également été développées dont le procédé Graffast® et la silanisation. La première de ces méthodes présente les mêmes avantages et inconvénients que les dépôts de film azotés évoqué précédemment, tandis que la seconde pose la question de la durabilité du fait de la sensibilité aux réactions d'hydrolyse de la liaison Si-O-C.

En résumé, parmi l'ensemble de ces techniques innovantes de fonctionnalisation de surface des polymères, les fonctionnalisations plasma sous atmosphère azotée ont retenu notre attention de par la grande variété de fonctions azotées pouvant être greffées et de par leur compliance à des polymères de natures différentes.

Maintenant que les différentes voies de fonctionnalisation de surface pour la métallisation électroless des polymères ont été présentées, la prochaine section de ce Chapitre va s'intéresser aux méthodes permettant de localiser les dépôts métalliques à la surface d'un substrat.

### **3 Techniques de localisation des dépôts métalliques**

La localisation des dépôts métalliques est un sujet tout aussi important que celui de l'étude des traitements de surface permettant un dépôt métallique électroless. Cela permet de créer des fonctions plus complexes, qu'un simple revêtement de décoration ou de protection, comme des circuits électroniques ou des réseaux de diffraction. Au cours du temps, de nombreuses technologies ont été développées avec cet objectif, avec notamment des technologies phares comme la photolithographie, mais également des technologies innovantes telles que la lithographie douce ou l'impression à jet d'encre (ink jet printing). En fonction de la nature du matériau (semi-conducteur, polymères, ...), de sa géométrie (2D ou 3D) et de l'application visée (résolution des motifs nécessaires), des techniques spécifiques à une application donnée ont également vu le jour, notamment avec le procédé laser LPKF (Leiterplatten-KopierFräsen) pour les dispositifs d'interconnexion moulés (MID). Le paragraphe qui va suivre présente ces différentes technologies, en particulier la lithographie douce qui fait l'objet d'une étude plus détaillée par la polyvalence des possibilités offertes.

#### **3.1 Photolithographie**

Les techniques de photolithographie sont les plus utilisées pour la réalisation de dépôts métalliques localisés. La Figure 22 illustre le principe de la technique permettant l'obtention d'un dépôt métallique localisé.

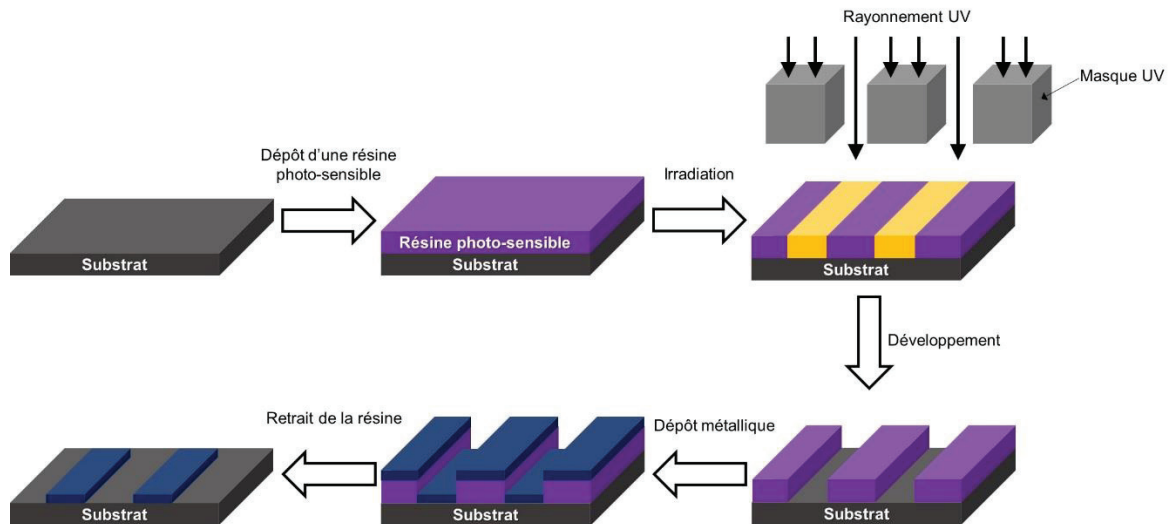


Figure 22 : Schéma de principe du procédé de métallisation localisée par photolithographie.

Ce procédé est basé sur l'irradiation UV localisée au travers d'un masque, d'une résine photosensible déposée préalablement sur le substrat. En fonction de la nature de la résine, positive ou négative, on obtient soit le motif du masque soit son inverse, après l'étape de développement. Un dépôt du matériau à localiser sur l'ensemble de l'échantillon est ensuite réalisé sur l'ensemble du substrat. Après dissolution de la résine (« lift-off »), le motif du matériau déposé en surface du substrat correspond à l'inverse du motif du masque initial. La longueur d'onde de la source de rayonnement conditionne la résolution atteignable<sup>137,138</sup>, car, en effet, lorsque la taille des motifs est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement, des phénomènes d'interférence optique ne permettent pas une irradiation localisée de la résine. L'irradiation UV peut également être remplacée par un bombardement réalisé à l'aide d'un faisceau d'électrons ou d'ions. Pour des raisons évidentes, ce type de procédé est uniquement réservé aux substrats 2D. Dans le cadre de cette technique, le dépôt sur l'ensemble de l'échantillon, du matériau à localiser, avant de procéder au lift-off entraîne une consommation excessive par rapport à la quantité nécessaire pour ne réaliser qu'un motif localisé. D'autre part, le dépôt et la dissolution des résines photosensibles sont des étapes qui génèrent des effluents néfastes pour l'environnement. Pour toutes ces raisons, cette technique a été adaptée par Zabetakis et Dressick<sup>90</sup> qui ont irradié localement un organosilane préalablement déposé à la surface d'un substrat (Figure 23). Le rayonnement modifie le groupement fonctionnel porté par l'organosilane le rendant impropre à la chimisorption d'un catalyseur de métallisation électroless.

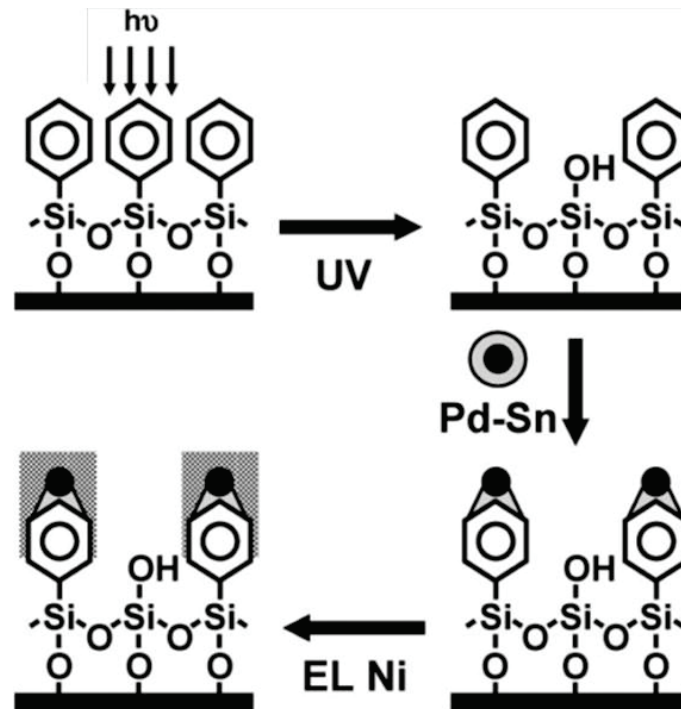


Figure 23 : Schéma du procédé de localisation de dépôt métallique electroless, par irradiation localisée d'un organosilane porteur d'un groupement complexant un catalyseur de métallisation electroless, extrait ref<sup>90</sup>

Même si des solutions comme la localisation de fonctions complexantes en surface pour le dépôt métallique localisé ont été mises en œuvre, les techniques de photolithographie restent des techniques compliquées et coûteuses en termes de temps et d'infrastructure (salles blanches).

### 3.2 Lithographie douce

Les techniques de lithographie douce ont été mises au point par le groupe de Whitesides dans les années 1990<sup>139,140</sup>. Elles sont basées sur l'utilisation d'un tampon en silicone structuré pour transférer des espèces chimiques ou mouler des matériaux. Le tampon est généralement obtenu par contre-moulage d'une structure appelée maître modèle (master) avec un pré-polymère [généralement il s'agit de polydiméthylsiloxane (PDMS)] versé sur le maître modèle, le tout est ensuite recuit, pour permettre la polymérisation du pré-polymère, avant d'être démoulé. La lithographie douce présente de nombreux avantages tels que :

- le travail avec tous types de substrats ;
- la possibilité de ne pas devoir forcément travailler en environnement contrôlé (salle blanche, salle grise, ...) ;
- la reproduction de motifs allant du décimètre jusqu'à la dizaine de nanomètres ;
- la modulation des propriétés de surface du tampon en PDMS grâce à des traitements de surface en fonction du type de matériaux à transférer ;

- un temps de réalisation très court quelle que soit la superficie de la surface traitée ;
- la possibilité de travailler sur des substrats en 3D.

Différents procédés de structuration sur base d'un tel tampon existent et sont regroupés autour de 5 techniques principales :

- le contre moulage [« Replica Molding » (REM)]<sup>139,141,142</sup> est le principe avec lequel les tampons sont créés : un pré-polymère est coulé sur une surface structurée puis recuit, afin de le solidifier avant d'être séparé du moule.
- le micro-moulage par capillarité [« Micromolding in Capillaries » (MIMIC)]<sup>143-148</sup> consiste à placer sur le substrat un tampon en PDMS dont le motif est ouvert sur les bords. Un liquide (sol-gel, pré-polymère,...) est ensuite déposé au niveau d'une des ouvertures du tampon et migre par capillarité de manière à remplir le motif. Lorsque le liquide est figé, soit par cristallisation, soit par condensation, soit par recuit, soit sous UV le tampon est enlevé laissant le matériau structuré sur le substrat.
- le micro-moulage assisté par solvant [« Solvent Assisted Micromolding » (SAMIM)]<sup>149,150</sup> consiste à encre le tampon en PDMS avec un solvant qui dissout le substrat, typiquement un polymère, et à le placer en contact en appliquant une pression. Une fois le solvant évaporé, le tampon est enlevé laissant le substrat structuré.
- le moulage par micro-transfert [« Microtransfer Molding » ( $\mu$ TM)]<sup>148,151-154</sup> est le transfert d'un matériau structuré sur une surface. Le liquide (sol-gel, pré-polymère, ...) est déposé dans les structures du tampon, puis l'excès en est raclé, le tampon est ensuite appliqué sur le substrat et maintenu jusqu'à solidification du liquide. Une méthode alternative consiste à déposer le liquide sur le substrat et à ensuite appliquer le tampon dessus jusqu'à solidification.
- le microtamponnage [« Microcontact Printing » ( $\mu$ CP)]<sup>139,140,155-161</sup> est la technique la plus employée parmi tous les procédés de lithographie douce, et est basé sur le transfert localisé d'une encre sur un substrat. Le protocole est simple : tout d'abord le tampon est encré avec une encre contenant les espèces d'intérêt à transférer, puis le tampon est appliqué sur la surface du substrat.

Le schéma de principe de l'ensemble de ces procédés et des exemples d'applications sont montrés en Figure 24 et Figure 25.

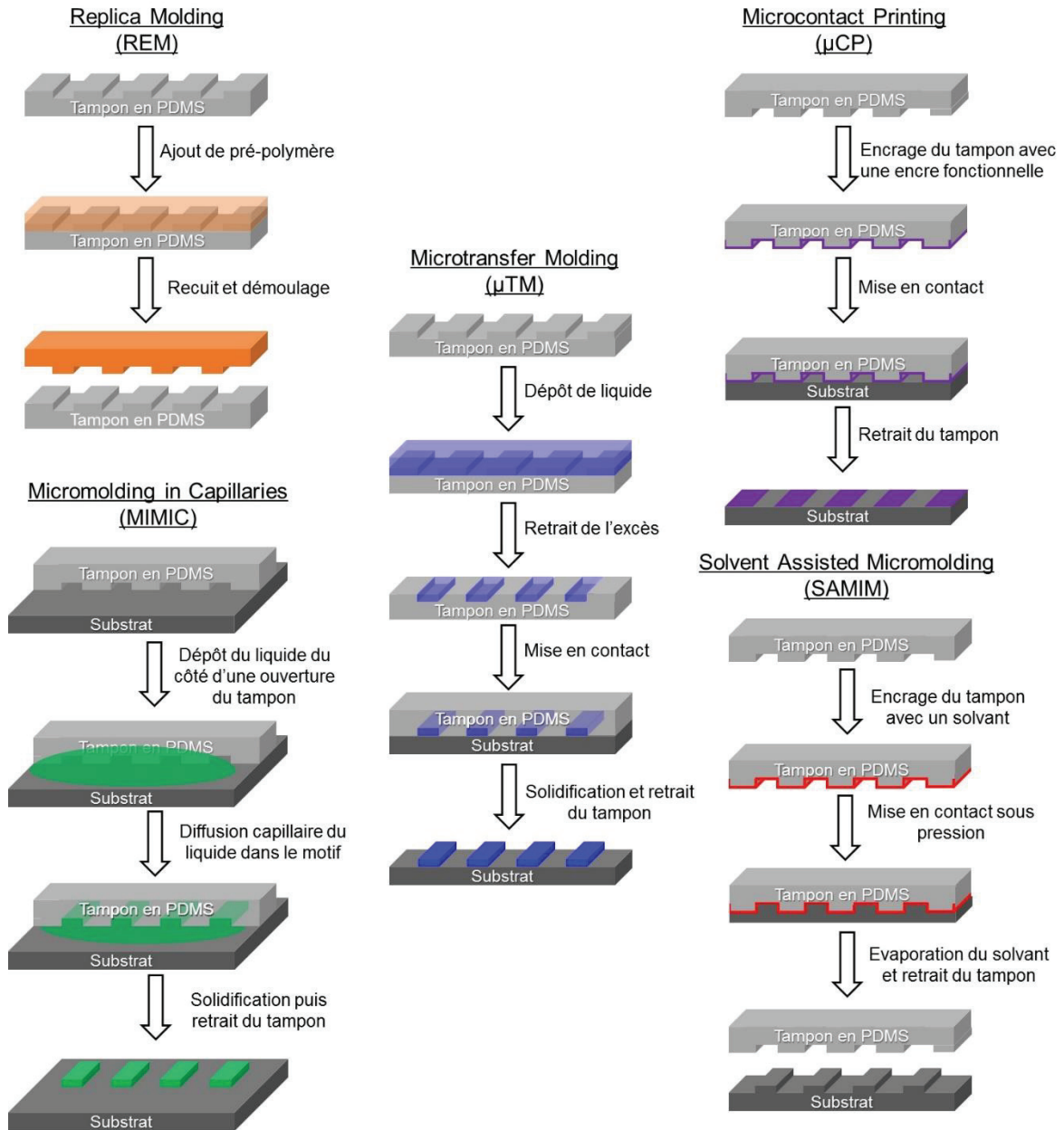


Figure 24 : Schéma de principe des procédés de lithographie douce.

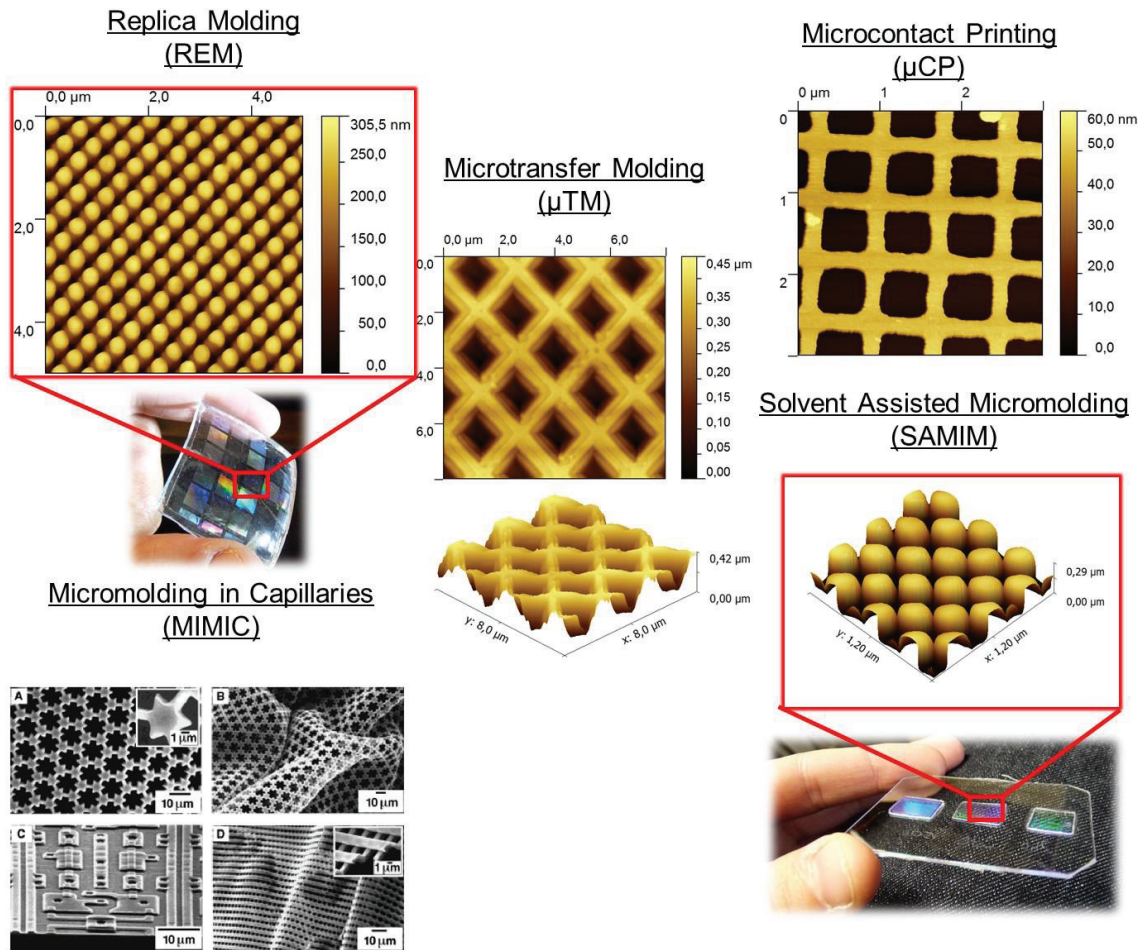


Figure 25 : REM : Image AFM d'un réseau carré de plots de 200 nm avec une période de 400 nm en *h*-PDMS contre moulé contre un master en silicium et photographie du tampon.  $\mu$ CP : image AFM d'un réseau de trous de 500 nm avec une période de 750 nm en or réalisé par transfert localisé d'octadécane-thiol sur un film d'or déposé sur silicium puis gravure humide.  $\mu$ TM : Image AFM d'un réseau de pyramides inverses de 1  $\mu$ m avec une période de 1,5  $\mu$ m en alumine obtenue par micro-moulage d'un sol-gel d'alumine. SAMIM : Image AFM d'un réseau de plots de 200 nm avec une période de 300 nm en polycarbonate obtenu par contre-moulage d'un master en nitrure de silicium recouvert de tétrahydrofurane et photographie de l'échantillon. MIMIC : images SEM de microstructure en polyuréthane obtenue par ascension capillaire de pré-polymère dans des masters en silicium, extrait ref<sup>162</sup>.

Les possibilités offertes par ces procédés de lithographie douce sont vastes, mais concernant la réalisation de motifs métalliques, la technique de  $\mu$ CP est la plus utilisée dans la littérature, et est donc étudiée plus en détail dans les sections qui vont suivre.

La toute première utilisation du  $\mu$ CP<sup>140</sup> a été le transfert localisé d'hexadécane-thiol sur un film mince d'or pour l'obtention, après gravure humide, de microstructures en or. Ce procédé tire profit du fait que les alcanethiols s'adsorbent sur l'or par la fonction thiol (SH), et que leur longue chaîne hydrocarbonée permet la structuration des molécules entre elles à la surface du film d'or. Ce type de molécules présentant la particularité de s'auto-organiser entre elles en formant une monocouche est dénommée Self Assembled Monolayer (SAM)<sup>163</sup>. L'organisation des chaînes hydrocarbonées rend la SAM hydrophobe, ce qui procure une protection contre les solutions de gravure humide. Le film mince d'or tamponné avec de l'hexadécane-thiol



présente donc des zones hydrophobes et des zones nues hydrophiles, on parle de passivation localisée. L'immersion de l'échantillon dans une solution de gravure humide mène à une gravure localisée et donc à l'apparition d'un motif correspondant aux zones de contact du tampon. Dans les paragraphes suivants, les principes des SAM seront présentés puis les différents protocoles de métallisation localisée mis au point par  $\mu$ CP seront décrits.

### 3.2.1 Self-Assembled Monolayers (SAMs)

Les SAMs sont des couches auto-assemblées formées par l'adsorption de certaines molécules sur une surface solide (Figure 26). Ce procédé de formation de SAM permet une modification à façon notamment pour la construction de super-réseaux moléculaires et l'ingénierie de surface<sup>164</sup>. Dans ces systèmes à deux dimensions, l'ordre est produit par une réaction chimique spontanée à l'interface et par la minimisation de l'énergie du système lorsque l'on tend vers l'équilibre par auto-organisation des molécules entre elles. Cette auto-organisation découle des interactions de type Van der Waals entre les molécules qui en sont le moteur. Cela permet un recouvrement optimal de la surface solide. Bien que ce domaine ne soit pas limité aux longues chaînes hydrocarbonées, elles sont les plus utilisées pour créer ces blocs formant des structures supramoléculaires.

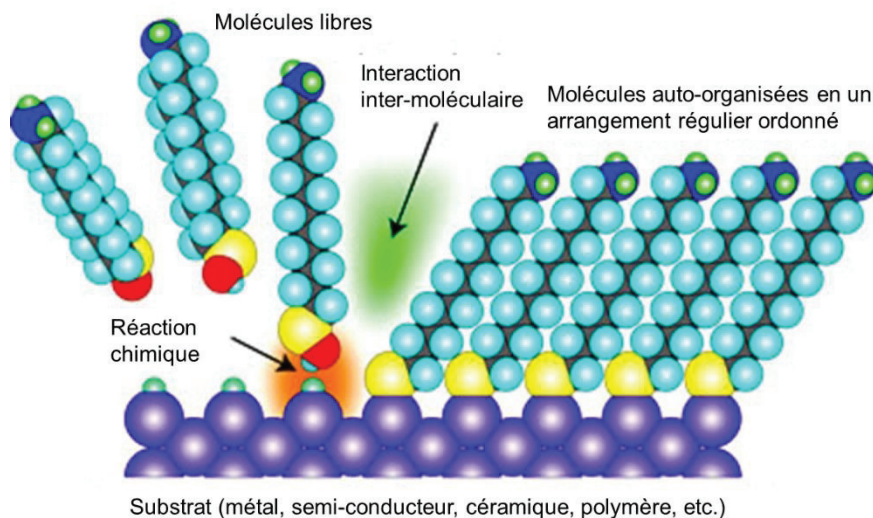


Figure 26 : Schéma montrant le mécanisme général de formation d'une SAM.

Les composés soufrés ont une forte affinité pour les métaux de transition et plus particulièrement avec l'argent, le cuivre, le platine, le mercure, l'or et le fer<sup>163</sup>. La Figure 27 montre des exemples de tensio-actifs soufrés, avec parmi eux le système le plus étudié dans la littérature qui est l'adsorption d'alcanethiol sur une surface d'or Au (111)<sup>165-173</sup>. Les alcanethiols s'adsorbent sur la surface de certains métaux de transition par réaction entre le soufre et le métal. La densité d'alcanethiolates greffés, ainsi que leur mode d'organisation dépendent de la face cristalline en surface et de la nature du métal<sup>167</sup>. Il a été montré que les

monocouches d'octadécane-thiol procurent une excellente protection contre l'oxydation de la surface des métaux à l'air<sup>174</sup>. Par exemple, une surface d'argent recouverte d'une monocouche d'octadécane-thiol peut être gardée, dans les conditions ambiantes, sans ternir durant plusieurs mois, et une surface de cuivre recouverte avec la même monocouche supporte le contact avec l'acide nitrique sans être oxydée<sup>163</sup>.

L'adsorption des alcanethiols à la surface des métaux et leur organisation permettent de modifier les propriétés de surface et de conférer une meilleure résistance à l'oxydation. Néanmoins, dans le cas de substrats non idéaux, c'est-à-dire des substrats qui ne sont pas des monocristaux, les films métalliques sont polycristallins et présentent donc différentes faces cristallines en surface, entraînant des défauts dans la SAM dus aux différents domaines d'orientation. Sur un même monocristal, des défauts sont aussi observés lorsque les molécules s'adsorbent simultanément dans des zones formant ainsi différents domaines d'orientation.

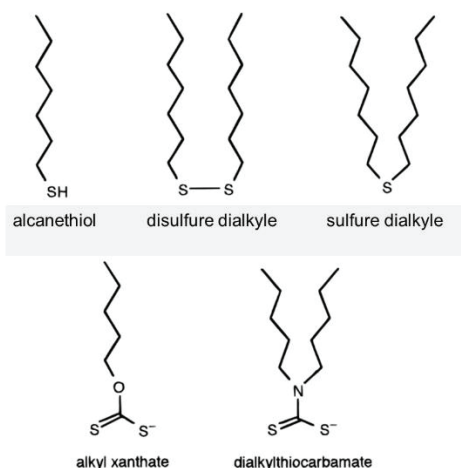


Figure 27 : Structure chimique de tensio-actifs organo-soufrés qui forment des monocouches sur une surface d'or, extrait de la ref<sup>163</sup>.

### 3.2.2 Microtamponnage ( $\mu$ CP) pour la métallisation localisée

Dans ce paragraphe, la technique de microtamponnage ( $\mu$ CP) est détaillée ainsi que les protocoles permettant l'obtention de dépôts métalliques localisés par  $\mu$ CP. Les principes de base de la technique et les conditions favorables à un transfert localisé sont abordés.

Comme présenté précédemment, la première application de la lithographie douce a été le microtamponnage d'hexadécane-thiol sur une surface d'or entraînant sa passivation localisée, suivie par une gravure humide des zones qui n'ont pas été en contact avec le tampon, permettant ainsi l'obtention d'un motif d'or identique à celui du tampon<sup>140</sup>. Ce procédé fait partie de la catégorie des procédés baptisés « top down » : ils sont basés sur le transfert localisé d'un masque sur une couche métallique suivi d'une étape de gravure faisant apparaître le motif métallique. De nombreux protocoles différents ont été étudiés dans cette voie en utilisant

différents types de molécules pour passiver le film métallique. Au-delà du type de molécules transférées, différents modes de transfert ont également été développés comme par exemple le microtamponnage en milieu liquide (S $\mu$ CP)<sup>175,176</sup>. Les différents protocoles développés, ainsi que leurs avantages et limitations, sont détaillés dans la section suivante.

D'un autre côté, les techniques dites « bottom up », basées sur le transfert localisé d'un catalyseur, suivi de l'immersion dans une solution dépôt electroless mènent à la croissance d'un dépôt métallique localisé. Comme pour le cas des protocoles « top down », de nombreuses méthodes ont été développées dans le but de s'affranchir des contraintes liées au transfert d'une espèce catalytique vis-à-vis de la réaction de métallisation electroless, et sont présentées dans la section dédiée à ces protocoles.

Un dernier type de protocoles, permettant la localisation de dépôts métalliques par  $\mu$ CP, est une combinaison des deux procédés précédents. Il consiste en une activation de la surface de l'échantillon avec un catalyseur, typiquement une espèce palladiée, suivie d'une passivation localisée permettant, lors de l'immersion dans une solution electroless, de ne faire croître le métal que dans les zones non passivées.

### 3.2.3 Fabrication d'un tampon pour le microtamponnage ( $\mu$ CP)

Lors de l'impression par contact (tamponnage) pour transférer un motif, un bon contact entre les reliefs du tampon et la surface du substrat est la clé de la réussite. Le tamponnage présente de nombreux avantages tels que :

- la réutilisation du tampon pour reproduire de multiples fois le motif en utilisant des techniques expérimentales simples ;
- le fait que c'est une technique additive, c'est-à-dire que la molécule d'intérêt est transférée uniquement sur les zones d'intérêt ;
- le transfert sur de grandes surfaces qui peuvent être en deux dimensions (2D) ou en trois dimensions (3D).

Le tampon est l'élément clé pour transférer des espèces sur la surface d'un substrat. Il est réalisé par contre-moulage (REM) d'un maître modèle en coulant un pré-polymère de PDMS. Après réticulation, souvent accélérée par un recuit à une température entre 60 et 100°C, il est démoulé, portant à sa surface le motif inverse du maître-modèle, comme illustré sur la Figure 28.



Figure 28 : Schéma montrant la fabrication d'un tampon en PDMS par Replica Molding.

Le PDMS le plus utilisé dans la littérature est le PDMS Sylgard® 184 de Dow Corning, mais on retrouve d'autres polymères utilisés pour réaliser des tampons, tels que les polyuréthanes ou les polyimides<sup>139</sup>. Le PDMS est le plus utilisé car il comporte de nombreux avantages :

- appartenant à la famille des élastomères, il se caractérise par un module d'Young inférieur à 5 MPa<sup>177</sup>, ce qui permet de le démouler facilement même sur des structures complexes et fragiles et également de pouvoir réaliser un bon contact des surfaces présentant des déformations (défauts, rugosités) à l'échelle micrométrique<sup>178</sup>.
- le PDMS possède une faible énergie de surface ( $21,6 \text{ mJ/m}^2$ )<sup>139</sup>. Il est considéré comme étant un matériau hydrophobe ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 110^\circ$ ), il a une inertie chimique qui permet de transférer facilement les espèces adsorbées sur la surface du substrat. Cela présente également l'avantage de pouvoir se servir d'un tampon en PDMS comme maître-modèle pour fabriquer des tampons dans d'autres matériaux polymères sans problèmes de démoulage.
- le PDMS est un matériau homogène, isotrope, et optiquement transparent jusqu'à 300 nm.
- le PDMS est un élastomère durable, les tampons réalisés peuvent être utilisés des centaines de fois, sur plusieurs mois, sans dégradation notable<sup>179</sup>.
- les propriétés de surface du PDMS peuvent être modifiées par traitement plasma<sup>180</sup>, et parfois avec la formation d'une SAM d'un organosilane fonctionnel, de manière à modifier l'énergie de surface du tampon<sup>181</sup>. Cela présente toutefois l'inconvénient de réduire la durée de vie du tampon à quelques utilisations<sup>139,161</sup>.

Le caractère élastomère du PDMS est également à l'origine de problèmes qui doivent être résolus avant d'utiliser le microtamponnage pour former des motifs avec une structure complexe. Tout d'abord, la gravité, les forces d'adhésion et les forces capillaires<sup>182</sup> exercent des contraintes sur les motifs du tampon élastomère et engendrent des défauts<sup>183</sup>. Si les ratios d'aspect des motifs (hauteur/largeur d'un motif et largeur d'un motif/espacement entre deux motifs) sont élevés, les structures en PDMS peuvent tomber sous leur propre poids (effondrement) ou s'apparier entre elles spontanément (flambage), lors des étapes d'encrage et de tamponnage [Figure 29 (A)]. Delamarche et al.<sup>183</sup> ont montré que les ratios d'aspect des motifs à la surface d'un tampon en PDMS doivent être compris entre 0,2 et 2 dans le but

d'obtenir des tampons sans défaut. D'un autre côté, si les ratios d'aspect sont trop bas, les structures en relief ne sont pas capables de résister aux forces de compression lors du tamponnage ni à celles d'adhésion entre le tampon et le substrat, résultant d'un effondrement du tampon entre les motifs et le tamponnage de zones non désirées [Figure 29(B)]. Cela exclut l'utilisation d'un tampon standard en PDMS si les motifs sont très éloignés (distance entre deux motifs  $> 20 \times$  hauteur du motif). Le PDMS présentant un faible module d'Young, la reproduction de structure de largeur inférieure à 500 nm n'est pas précise, limitant ainsi la résolution et les géométries possibles des motifs du tampon. De par sa nature, le PDMS se rétracte de 1% lors de sa réticulation et peut gonfler au contact de certains solvants<sup>184</sup> déformant ainsi également le motif original du master [Figure 29 (C)].

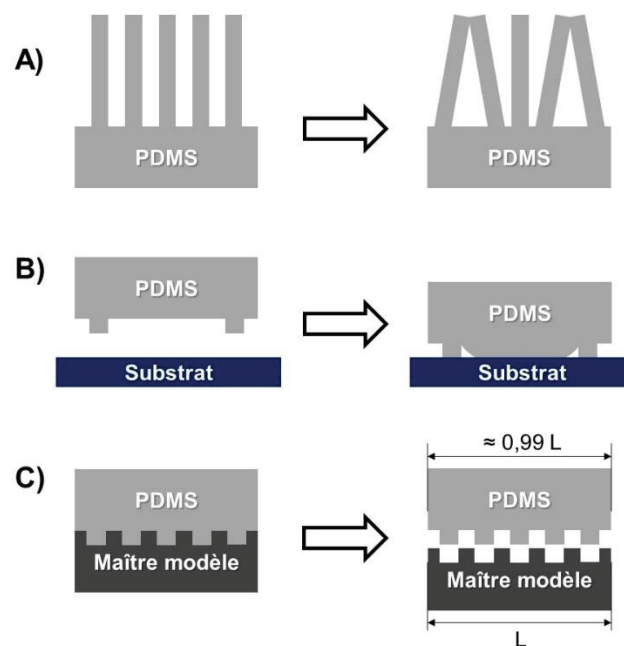


Figure 29 : Schéma des déformations et distorsions de microstructures possibles à la surface d'un élastomère tel que le PDMS. A) « pairing » (flambage), B) « roof collapse » (effondrement), C) « shrinking » (rétractation).

En fonction du type d'applications, d'autres inconvénients peuvent être rencontrés. Certains auteurs ont travaillé sur des solutions d'amélioration pour pallier certaines difficultés. C'est le cas notamment de la reproduction de structures inférieures à 500 nm sur la surface des tampons. Schmid et al.<sup>185</sup> ont synthétisé et testé mécaniquement de très nombreux silicones pour des applications à haute résolution. En modifiant les proportions des différents monomères utilisés ils ont ainsi pu mettre au point des silicones présentant un module d'Young tendant vers 10 MPa, soit plus du double de la valeur du PDMS Sylgard® 184. Ces silicones spéciaux sont dénommés couramment hard PDMS (h-PDMS). En se basant sur ces travaux, Michel et al.<sup>186</sup> ont comparé la reproduction de structures sub-micrométriques via le PDMS Sylgard® 184 et le h-PDMS (Figure 30). Ils ont montré que la reproduction de plots à partir de 250 nm de largeur avec du PDMS Sylgard® 184 était instable et que les plots ont tendance à

s'arrondir. Pour des structures inférieures à 80 nm, le PDMS Sylgard® n'est plus capable de les répliquer contrairement au h-PDMS (Figure 30). En réalisant des tampons hybrides comportant une fine couche de h-PDMS structurée et un dos en PDMS Sylgard® 184, on obtient un tampon souple avec des motifs à très haute résolution<sup>187</sup>. Le procédé de fabrication de ce type de tampon est présenté en Figure 31.

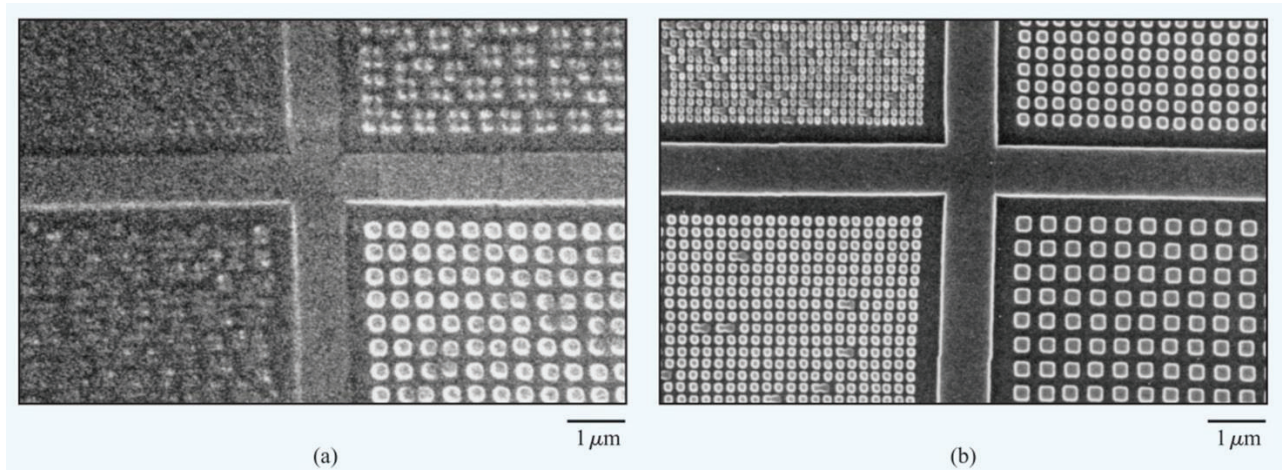


Figure 30 : Images SEM montrant la comparaison de la reproduction de motifs à haute résolution via (a) du PDMS Sylgard 184 avec un module d'Young de 3 MPa, et (b) un h-PDMS avec un module d'Young de 9,7 MPa pour un maître modèle de 100 nm de profondeur. Les images SEM ont été acquises après dépôt d'un film mince d'or à la surface des tampons. Extrait ref<sup>186</sup>.

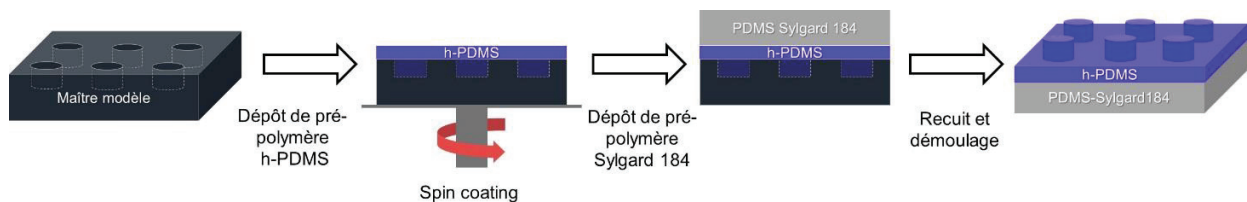


Figure 31 : Schéma de principe du procédé de fabrication d'un tampon hybride, h-PDMS/Sylgard 184, pour le tamponnage à haute résolution.

Ce paragraphe a permis de montrer le procédé de fabrication conventionnel d'un tampon en PDMS, ainsi que les avantages et inconvénients qu'il procure. Son faible module de Young lui permet de s'adapter à la topographie de surface de l'échantillon, mais entraîne également un respect dans les ratios d'aspect de ses motifs afin d'éviter toute déformation indésirable. Cela l'empêche également de pouvoir reproduire correctement les motifs d'un master à une échelle inférieure à 250 nm de large. Pour réaliser des tampons en PDMS avec des motifs à cette échelle, la synthèse d'un h-PDMS a été mise au point et permet la reproduction de telles structures et d'échelle inférieure. Le PDMS est un matériau homogène et optiquement transparent jusqu'à 300 nm. Il présente une faible énergie de surface, ce qui permet aux espèces transférées de désorber de sa surface pour se lier facilement à celle du substrat lors de la mise en contact. Toutefois, cela rend difficile l'adsorption d'espèces polaires, et sa

surface peut être alors modifiée notamment par l'utilisation d'organosilanes après un traitement plasma oxydant, mais ces modifications réduisent la durée de vie des tampons.

Les sections qui vont suivre vont présenter les différents protocoles de microtamponnage pour la fabrication de motifs métalliques à la surface d'un substrat.

### 3.2.4 Protocoles « top-down » en microtamponnage

Comme indiqué plus haut, les protocoles « top-down » sont basés sur le transfert localisé d'un masque sur un film métallique (passivation localisée) suivi par une étape de gravure qui permet l'obtention d'un motif métallique. La section sur les SAMs a permis de montrer l'intérêt que pouvait avoir l'adsorption de ce type de molécules sur certains métaux de transition en les protégeant de la corrosion. Le groupe de Whitesides<sup>140</sup> a tiré profit de cette propriété et a cherché un moyen simple de transférer ces molécules de façon localisée à la surface d'un métal. L'adsorption d'hexadécane-thiol a été réalisée soit avec un tampon encreur constitué d'un papier sur lequel a été versée une solution d'éthanol comprenant entre 0,1 et 1 mM d'hexadécane-thiol, soit en versant directement la solution sur le tampon. La fabrication de nombreux motifs de plusieurs micromètres de large a ainsi été réalisée. En partant du principe que les alcanethiols ont une affinité avec de nombreux métaux de transition, la transposition de ces protocoles aux films d'argent<sup>160</sup>, de palladium<sup>188,189</sup>, et de cuivre<sup>155,190</sup> a été rapide. Ce protocole, très simple d'utilisation, a deux limitations principales :

- la reproduction de motifs sub-micrométriques (diffusion) ;
- la sélectivité du masque de gravure formée d'une SAM.

La reproduction de motifs sub-micrométriques est limitée par la diffusion des molécules organothiolées (alcanethiols) sur la surface tamponnée. En effet, lors de l'étape d'encreur du tampon, souvent par immersion, les alcanethiols sont adsorbés à la surface mais également absorbés à l'intérieur du tampon. Le tampon agit alors comme un réservoir de molécules qui, dès lors qu'une SAM complète est formée au niveau de la zone de contact entre le tampon et le substrat, va continuer de faire croître latéralement la SAM<sup>139,157,159,161,179,186</sup>, la diminution de l'énergie de surface et l'affinité de la fonction thiol avec le métal en surface étant le moteur de cette diffusion<sup>191</sup>. Un schéma des différents mécanismes de diffusion des alcanethiols lors de l'étape de tamponnage sur la surface d'un substrat est montré en Figure 32.

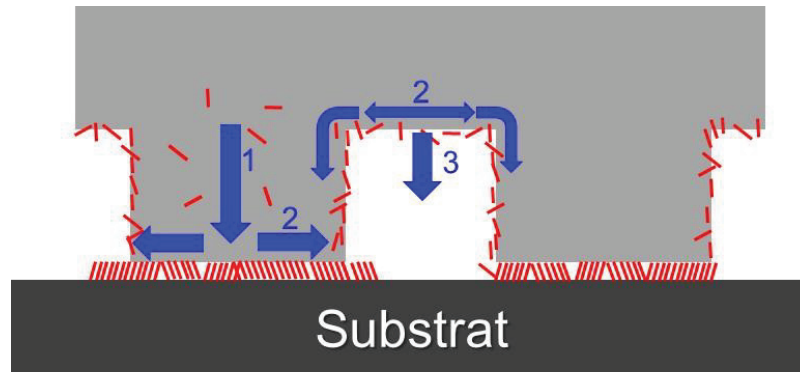


Figure 32 : Schéma des différentes voies diffusionnelles d'une encre moléculaire durant l'étape de tamponnage. (1) diffusion du coeur du tampon vers sa surface, (2) diffusion de surface, (3) diffusion en phase vapeur.

Ce phénomène a été très étudié pour le système alcanethiol/or, du fait de l'importance de pouvoir reproduire avec précision des motifs sub-micrométriques<sup>157,192-197</sup>. Les différents travaux réalisés ont montré l'importance de plusieurs paramètres importants gouvernant la diffusion<sup>161,186,195,197</sup> :

- la longueur de la chaîne de l'alcanethiol, qui détermine le poids moléculaire et la mobilité de la molécule ;
- la concentration de la solution ;
- le temps de contact entre le tampon et la surface.

Le groupe de Delamarche<sup>186,194,195</sup> a réalisé plusieurs études sur ces phénomènes et une synthèse extraite de leurs travaux est montrée en Figure 33.



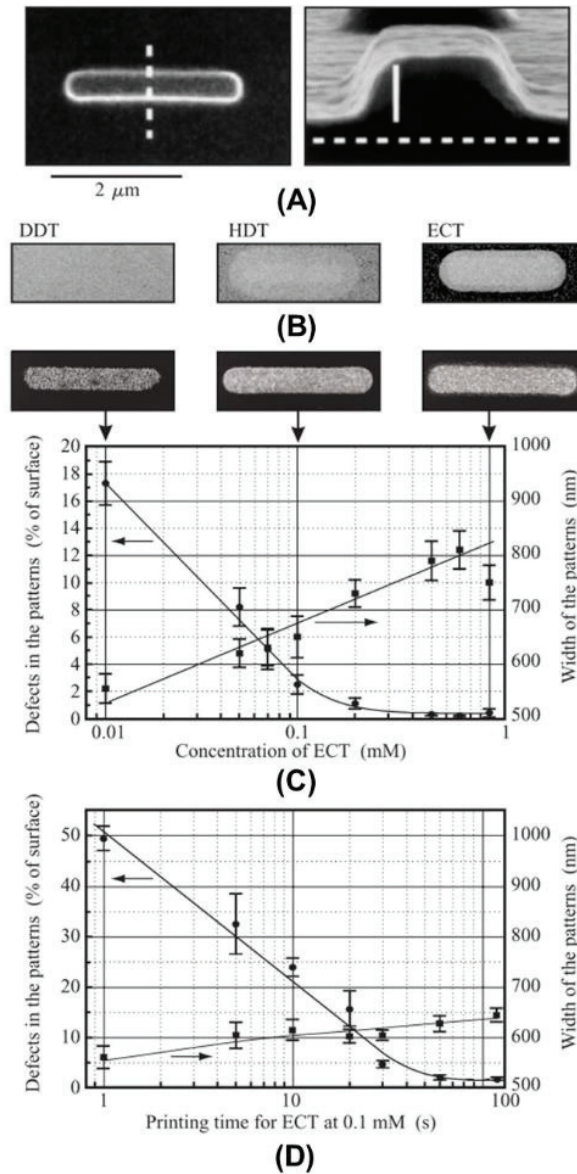


Figure 33 : Etude des paramètres influant sur la diffusion des motifs lors du Microcontact Printing  $\mu$ CP. (A) Images SEM d'un motif de 0,6  $\mu$ m par 3  $\mu$ m d'un tampon. (B) Motifs obtenus après tamponnage et gravure du motif (A) en encrent le tampon par immersion soit dans une solution de dodécaneéthiol (DDT, pas de contraste), soit d'hexadécaneéthiol (HDT, diffusion latérale supérieure à 500 nm), soit d'eicosaneéthiol (ECT, diffusion latérale d'environ 100 nm). (C) Fidélité du motif (présence de défauts et largeur du motif) en fonction de la concentration de la solution d'eicosaneéthiol (ECT) utilisé pour encrent un tampon plan et (D) en fonction du temps de contact entre le tampon et le substrat. Extrait ref<sup>186</sup>

Le résultat de leurs études montre que l'utilisation de l'alcanéthiol le plus lourd, ici l'eicosaneéthiol, est clairement le plus pertinent pour la réplique de motifs sub-micrométriques, et qu'un compromis entre la concentration et le temps de contact doit être trouvé : dans leur cas, les meilleurs résultats avec l'eicosaneéthiol ont été obtenus pour une concentration de la solution d'encrent de 0,1 mM et un temps de contact de 10 s. Une concentration et un temps de contact plus faibles mènent à la présence de défauts dans la SAM transférée et donc à une gravure partielle du motif. A l'inverse, pour une concentration et un temps de contact supérieurs le motif répliqué est agrandi par diffusion. Utilisant ces

paramètres, Geissler et al.<sup>180</sup> ont pu réaliser des réseaux de ligne à l'échelle sub-micrométrique avec différents métaux (Figure 34), en utilisant le même tampon présentant des lignes de 120 nm de large avec une période de 1  $\mu\text{m}$ . Après tamponnage sur les films métalliques et gravure humide, les nano-lignes métalliques ne montrent pas toutes la même largeur pour une hauteur similaire entre 100 et 120 nm. Les lignes d'or mesurent  $237 \pm 21$  nm, celles d'argent  $198 \pm 18$  nm, celles de cuivre  $226 \pm 27$  nm et celles de Pd  $152 \pm 14$  nm. En plus des paramètres évoqués précédemment qui influent sur la diffusion, la nature du métal du substrat est également un élément important à considérer. Même si l'utilisation d'un alcanethiol plus lourd que celui utilisé initialement (hexadécane-thiol), et l'optimisation de la concentration de l'encre et de la durée de contact limitent le phénomène de diffusion, de nombreux auteurs ont proposé des stratégies alternatives qui vont être présentées dans les paragraphes suivants.

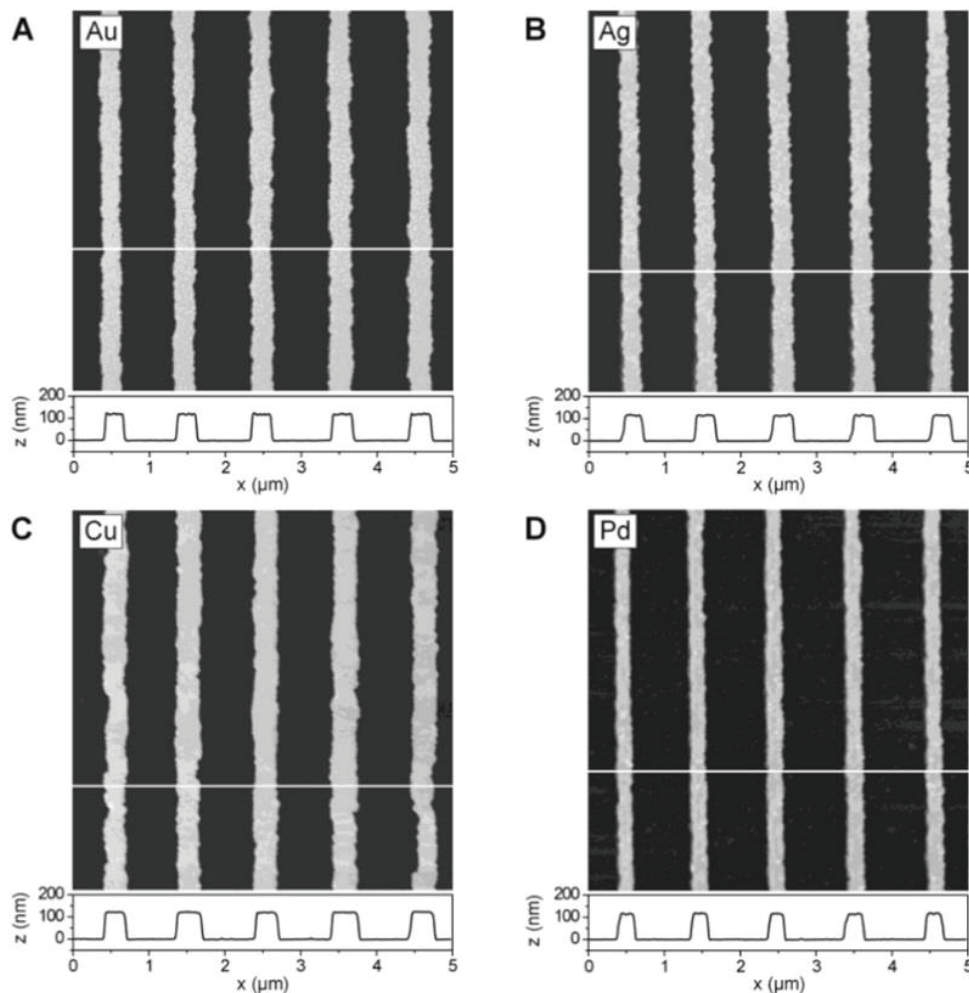


Figure 34 : Images AFM de lignes en (A) or, (B) argent, (C) cuivre et (D) palladium sur silicium oxydé obtenues par tamponnage d'eicosanethiol et gravure humide. Extrait ref<sup>180</sup>.

Cet inconvénient a également été utilisé comme une façon de réduire la taille des motifs transférés, mais toujours en gardant la même période. Ainsi des interlignes inférieurs à 100

nm ont été obtenus entre des lignes d'or de largeur micrométriques<sup>176</sup>, ou encore des trous d'environ 80 nm de diamètre dans un film d'or<sup>195</sup>. Bien que ce procédé permette l'obtention de motifs sub-micrométriques, le contrôle des dimensions est plus difficile car fonction de nombreux paramètres tels qu'évoqués précédemment.

Le  $\mu$ CP positif (« positive  $\mu$ CP ») est une des stratégies inventée par le groupe de Delamarche<sup>158</sup>, et également reprise par d'autres auteurs<sup>161,198</sup>. Elle se révèle pertinente pour contourner les phénomènes de diffusion des alcanethiols. La dénomination positif vient du fait que dans le  $\mu$ CP tel que présenté précédemment, le motif obtenu est le même que celui du tampon et donc le négatif du maître-modèle qui a permis la fabrication du tampon. Dans cette technique, ce n'est pas un alcanethiol qui va être transféré, mais un dendrimère plus lourd qui ne diffuse pas ou très peu, sans toutefois procurer de protection contre la corrosion telle que celle apportée par les alcanethiols. Une fois le transfert de ce dendrimère effectué, l'échantillon est immergé dans une solution contenant l'alcanethiol qui va s'adsorber dans les zones où le dendrimère transféré précédemment n'est pas présent. Après gravure humide, on obtient le motif inverse du tampon mais identique au maître-modèle. Le schéma de ce procédé est montré en Figure 35. Grâce à ce procédé, des lignes d'or de 100 nm de large avec une période de 1  $\mu$ m ont pu être obtenues<sup>198</sup> sur silicium. Les dendrimères ont également été utilisés par Jang et al.<sup>199</sup> comme masque sur un film de 30 nm de palladium. Des lignes de 55 nm de large avec une période de 616 nm ont été réalisées, mais celles-ci présentent des nombreuses irrégularités. Les auteurs ont mis en avant l'influence de la taille des grains métalliques dans la limite de résolution atteignable. En effet, lors de la gravure, et il en est de même pour leur passivation la dissolution du métal se fait grain par grain.

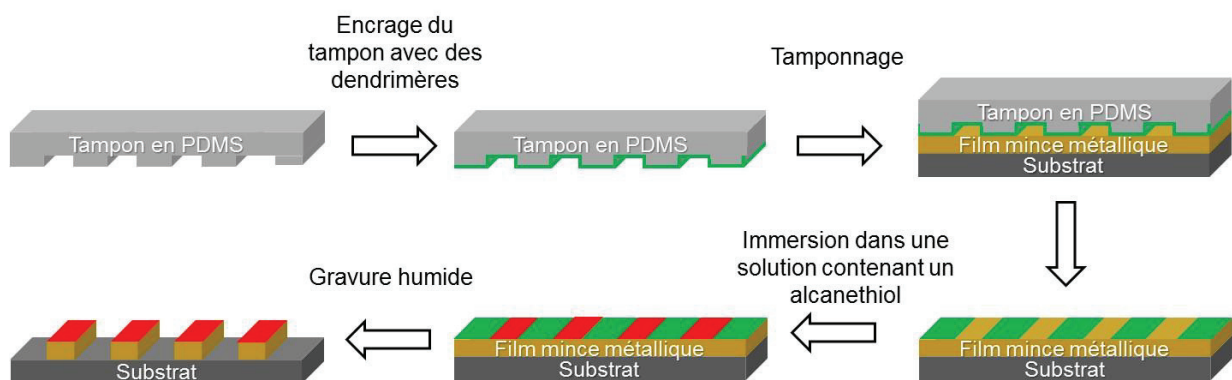


Figure 35 : schéma montrant le principe du microtamponnage positif.

Helmuth et al<sup>197</sup> ont développé une machine de microtamponnage capable de réaliser des temps de contact très rapides jusqu'à 1 ms dans le but de limiter la diffusion latérale durant l'étape de tamponnage (microtamponnage à haute vitesse). Un morceau plan de PDMS, sur lequel a été préalablement déposée une goutte d'hexadécane-thiol pur, a été utilisé comme tampon encreur pour le tampon structuré lui conférant ainsi une concentration de 16,6 mM en

hexadécane-thiol. Pour les temps courts, une concentration élevée est nécessaire afin de former une SAM complète passivante. Ils ont montré que dans ces conditions, des temps de contact entre 3 et 6 ms sont recommandés pour former une couche passivante envers une gravure humide. Toutefois, dans ces conditions les motifs d'or obtenus présentent tout de même un élargissement lié à la diffusion latérale.

Un autre procédé innovant est le procédé de lithographie par transfert depuis les bords (« edge transfer lithography »)<sup>200</sup> qui permet, malgré la diffusion significative des alcanethiols à l'échelle nanométrique, d'obtenir des motifs de faible largeur. Le procédé (Figure 36) est basé sur l'utilisation d'une encre qui démouille sur le tampon, ne déposant donc des molécules que sur les tranches des motifs. Dans le cas d'un tampon comportant à sa surface des plots ronds, après ce procédé, on obtient des motifs qui ne sont pas des disques mais des cercles dont la largeur est contrôlée par la diffusion. Bien que ce procédé soit intéressant pour l'obtention de lignes fines isolées, il ne réduit pas la période des motifs qui reste identique à celle du tampon.

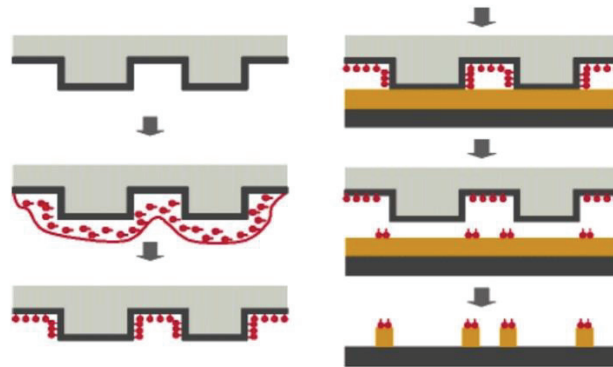


Figure 36 : Schéma du procédé de lithographie par transfert depuis les bords utilisant un tampon dont la surface est traitée de façon à ce que l'encre démouille à sa surface et ne puisse pas pénétrer dans le tampon. Extrait ref<sup>200</sup>

Le groupe de Reinhoudt a également proposé un autre procédé basé sur un tampon plat mais chimiquement modifié en surface de façon localisée<sup>201,202</sup>. Lors de l'encrage de ce tampon, l'adsorption des alcanethiols est ainsi localisée et les quantités diminuées, limitant l'adsorption de thiols supplémentaires à la formation d'une SAM sur la zone de contact. De plus leur diffusion latérale est limitée par confinement physico-chimique. La réalisation d'un tel tampon se fait en plusieurs étapes. La première consiste à déposer une fine couche d'un polymère (autre que le PDMS) sur un tampon plan en PDMS. Cette couche est ensuite structurée par « embossing » de façon à ne laisser que le motif sur la surface du tampon. Le tampon est ensuite soumis à une silanisation en phase vapeur avec un fluorosilane. Après lift-off du polymère, un tampon plan ayant un motif chimique en surface est obtenu. Ce tampon est ensuite encré avec une solution d'octadécane-thiol puis mis en contact avec un film d'or d'environ 20 nm d'épaisseur. Après gravure humide, des plots d'environ 80 nm de diamètre

avec une période de 300 nm ont été obtenus. Un schéma du procédé de fabrication d'un tel tampon est montré en Figure 37.

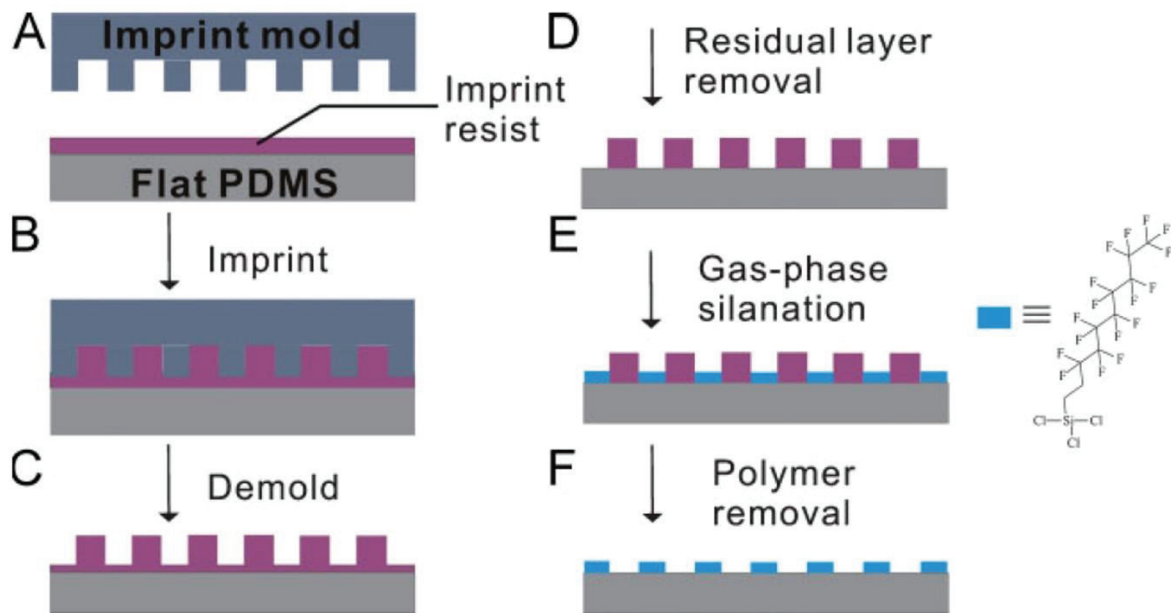


Figure 37 : Schéma de fabrication d'un tampon plan comportant un motif chimique à sa surface. Extrait ref<sup>202</sup>.

Afin de limiter la diffusion des alcanethiols durant l'étape de tamponnage, le microtamponnage en milieu liquide (S $\mu$ CP)<sup>175,176</sup> a été proposé par différents auteurs. Xia et Whitesides<sup>176</sup> se sont basés sur le fait que l'hexadécane-thiol n'est pas soluble dans l'eau, évitant ainsi la diffusion par phase vapeur en dehors des zones tamponnées. Ces conditions leur ont permis de pouvoir éviter toute présence d'hexadécane-thiol en dehors des zones de contact, et de pouvoir laisser ainsi des temps de contact longs pour que la diffusion latérale permette d'obtenir des motifs avec des interlignes plus petits après gravure humide. Au cours de leurs expériences, ils ont également remarqué que la diffusion latérale de l'hexadécane-thiol était beaucoup plus lente en milieu liquide. Bessueille et al<sup>175</sup> ont également utilisé le microtamponnage en milieu liquide pour transférer de l'octadécane-thiol sur des substrats recouverts de films d'or. Les caractérisations AFM ont montré une meilleure reproduction des motifs du tampon en milieu liquide grâce à une diffusion plus faible, et également que le tamponnage en milieu liquide, qui est un milieu moins compressible que l'air, permet d'éviter des déformations du tampon sous la pression de contact et d'utiliser des tampons comprenant des motifs avec des ratios d'aspect plus élevés.

La seconde limitation évoquée précédemment est la sélectivité de la SAM en tant que masque pour la gravure humide quand des épaisseurs supérieures à quelques centaines de nanomètres sont souhaitées. C'est ce qui définit la qualité d'un masque de passivation. De par la nature des substrats (polycristallins, rugueux, etc.), la SAM passivante présente des défauts dans lesquels la solution de gravure peut pénétrer pour atteindre le film métallique, comme

illustré par Delamarche<sup>203,204</sup> en Figure 38. Deux protocoles distincts ont été mis au point pour remédier à ce problème dans le cas de la gravure de motifs de cuivre. Le premier consiste à utiliser une solution de gravure dont l'agent oxydant/complexant du cuivre est un dendrimère suffisamment volumineux pour ne pas pénétrer dans les défauts de la SAM, ce qui a permis d'obtenir des motifs en cuivre allant jusqu'à 2,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le second protocole est basé sur l'ajout dans la solution de gravure humide de micelles formées d'alcanethiols. Lorsque ces micelles entrent en contact avec la SAM formée sur le film de cuivre, elles libèrent des alcanethiols qui complètent les défauts présents. Néanmoins, une fois les défauts comblés, l'excès d'alcanethiol délivré par les micelles diffuse sur les flancs des motifs en cuivre, empêchant la formation de bords droits et limitant le ratio d'aspect des motifs en cuivre obtenus.

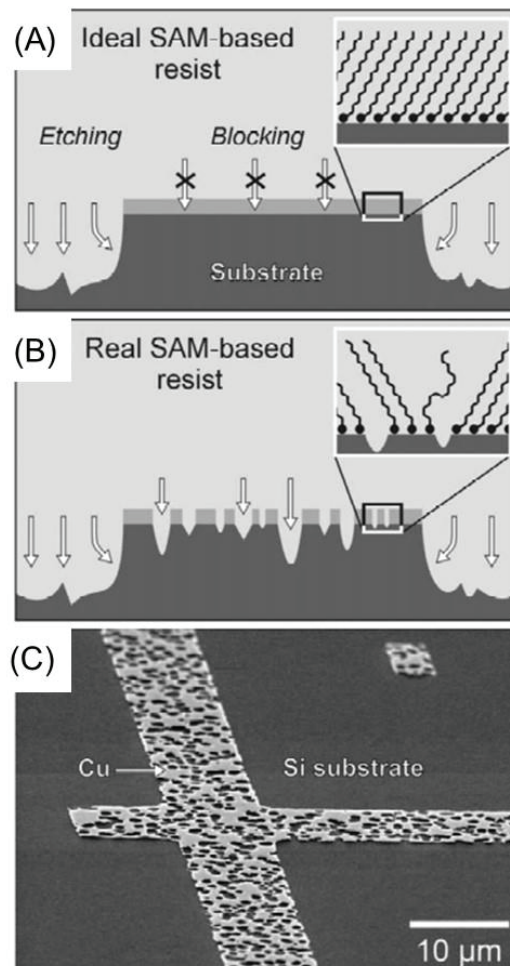


Figure 38 : (A) Schéma montrant une SAM parfaite qui procure une protection optimale contre la gravure humide. (B) Schéma d'une SAM réelle présentant des défauts et des régions moins ordonnées compromettant la résistance à la gravure humide. (C) Image SEM d'un motif en cuivre obtenu après Microcontact Printing ( $\mu\text{CP}$ ) d'eicosanethiol sur un film de 200 nm d'épaisseur de cuivre sur un wafer de silicium et gravé en utilisant une solution contenant 0,1 M  $\text{CN}/\text{O}_2$ . Extrait ref<sup>203</sup>.

Le groupe de Whitesides<sup>205</sup> a également développé une méthode permettant de renforcer une SAM d'hexadécaneéthiol préalablement transférée sur un film d'or, en faisant surnager en surface de la solution de gravure un film d'hexadécane. Lors de l'immersion de l'échantillon dans la solution de gravure humide, la surface de l'échantillon traverse en premier lieu le film d'hexadécane, ce qui va entraîner la formation de gouttes d'hexadécane sur les régions préalablement passivées (hydrophobes). Cette adsorption localisée procure ainsi un renforcement de la SAM préalablement transférée, et a permis de réaliser des gravures plus longues et dans des solutions plus corrosives que celle utilisées classiquement.

Cette section a présenté les protocoles « top-down » pour la fabrication de motifs métalliques par microtamponnage. Les premiers procédés développés par le groupe de Whitesides, basés sur le transfert localisé d'hexadécaneéthiol suivi d'une gravure humide, ont rapidement montré deux limitations liées à la diffusion des alcanéthiols durant l'étape de tamponnage et la sélectivité des masques obtenus.

Concernant la diffusion, de nombreux auteurs ont proposé des protocoles originaux tels que l'utilisation d'alcanéthiol à plus longue chaîne, le  $\mu$ CP positif, le  $\mu$ CP à haute vitesse, la lithographie par transfert de bords, l'utilisation de tampons plans chimiquement modifiés de façon localisée et le SpCP. Tous ces procédés originaux apportent une amélioration d'un point de vue de la diminution de la diffusion latérale des alcanéthiols et donc une amélioration de la reproduction des motifs des tampons. En particulier, les procédés les plus performants se sont relevés être l'utilisation de tampons plans modifiés chimiquement de façon localisée et le  $\mu$ CP en milieu liquide. Le premier est basé sur l'adsorption localisée par confinement physico-chimique de l'espèce à transférer sur un tampon plan en PDMS. Ces tampons ont ensuite été utilisés en  $\mu$ CP d'alcanéthiol conventionnels et en  $\mu$ CP positif avec le transfert de dendrimères. Les meilleurs résultats en termes de résolution ont été obtenus en  $\mu$ CP positif avec la fabrication de plots d'or d'environ 80 nm de diamètre avec une période de 300 nm et une hauteur de 20 nm. La forme des plots présente des distorsions mais sont liés à la taille des grains d'or du dépôt. Bien que ce procédé ait procuré d'excellents résultats, il est également le plus long et complexe avec de nombreuses étapes de préparation du tampon. Le  $\mu$ CP en milieu liquide, bien que peu utilisé dans la littérature, est une amélioration qui peut s'adapter à tous les types de transfert en diminuant les vitesses de diffusion latérales, en empêchant la diffusion par phase vapeur entre les motifs, et en évitant les déformations indésirables des tampons durant l'étape de tamponnage, ce qui permet également d'utiliser des motifs avec des ratios d'aspects plus importants.

Du côté de la sélectivité des masques transférés, certains auteurs ont proposé des solutions originales permettant d'augmenter significativement ce paramètre. Tel que présenté précédemment, le groupe de Delamarche a proposé deux solutions différentes dans ce sens,

avec notamment l'utilisation d'une solution de gravure humide du cuivre comprenant un dendrimère, qui joue le rôle d'agent complexant/oxydant, et dont la taille est supérieure à la taille caractéristique des défauts présents dans les SAMs transférées. Cette solution a permis l'obtention de motifs micrométriques en cuivre allant jusqu'à une hauteur de 2,2  $\mu\text{m}$ . Un autre procédé innovant a également été proposé par le groupe de Whitesides, il consiste en l'ajout d'hexadécane à la solution de gravure humide. Etant non miscible avec une solution aqueuse, l'hexadécane forme un film surnageant la solution de gravure humide. Lors de l'immersion de l'échantillon sur lequel a été transféré un masque hydrophobe localisé, des gouttes d'hexadécane se forment sur les motifs hydrophobes, leur octroyant ainsi une meilleure résistance à la solution de gravure humide. Ce procédé a notamment permis l'utilisation de solutions de gravure humide plus agressives que celles classiquement utilisées dans ces applications.

Cette section a présenté les protocoles « top-down » basés sur une gravure localisée d'un film métallique, la prochaine section va, quant à elle, présenter les protocoles « bottom-up » qui sont basés sur une croissance métallique localisée.

### 3.2.5 Protocoles « bottom-up » en Microtamponnage

Comme indiqué plus haut, les procédés "bottom-up" sont basés sur le transfert localisé d'un catalyseur capable d'initier la réaction de métallisation quand le substrat est immergé dans une solution electroless. Comme évoqué précédemment, le palladium est le catalyseur universel des métallisations electroless, et également le plus utilisé, c'est pour cela que la plupart des protocoles bottom-up sont basés sur le transfert localisé d'espèces palladiées. La plupart du temps, ces espèces sont polaires ce qui rend difficile leur adsorption sur un tampon en PDMS, matériau hydrophobe. Deux stratégies différentes ont été développées pour y parvenir :

- la synthèse de colloïdes hydrophobes pouvant s'adsorber sur un tampon classique en PDMS ;
- le traitement de surface des tampons en PDMS pour les rendre hydrophiles et ainsi permettre l'adsorption d'espèces polaires en surface.

Le groupe de Whitesides<sup>206</sup> a été le premier à réaliser le transfert localisé d'espèces palladiées par  $\mu\text{CP}$  et la croissance métallique du motif transféré par electroless. La première étape a été la synthèse de colloïdes de palladium spécifiques, qui peuvent être adsorbés à la surface un tampon en PDMS. Des colloïdes de palladium 0 ( $\text{Pd}^0$ ) stabilisés avec des bromures de tétraoctadécylammonium ( $\text{Pd}/[\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_4\text{N}^+\text{Br}^-$ ) ont été synthétisés en solution organique et récupérés sous la forme d'une poudre gris-noir contenant 79% en masse de palladium. Ces



colloïdes ont été caractérisés par TEM (« Transmission Electronic Microscopy ») montrant un diamètre moyen de 7 nm. La solution d'encrage du tampon a été réalisée par dissolution de cette poudre dans du toluène. Des motifs micrométriques de cuivre ont été réalisés par transfert de ces colloïdes et immersion de l'échantillon dans une solution électroless. Outre des étapes de synthèse en milieu organique, l'encrage d'un tampon en PDMS avec une solution de toluène n'est pas souhaitable pour la reproduction de structures sub-micrométriques<sup>184</sup>. De plus, la stabilité de ces colloïdes en solution n'a pas été étudiée, bien qu'une même solution ait été utilisée avec succès durant quelques mois. Pour éviter d'encrer le tampon avec un solvant incompatible avec la haute résolution, le groupe de Delamarche<sup>196,207</sup> a développé des colloïdes de dichlorure de bis(stéaronitrile)palladium(II)  $[(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CN})_2-\text{PdCl}_2]$  solubles dans l'éthanol. Pour améliorer l'adsorption des colloïdes sur les tampons en PDMS, un plasma oxygène visant à augmenter l'énergie de surface des tampons a été réalisé. Après transfert et réduction chimique, ces colloïdes ont été capables d'initier la réaction de métallisation électroless, et des lignes de cuivre de 170 nm de large avec une période de 650 nm ont été obtenues. Lors de travaux complémentaires<sup>207</sup>, les auteurs ont mis en évidence les phénomènes de diffusion de ces colloïdes et qu'il est donc nécessaire de travailler à basse concentration avec un temps de contact d'au moins 20 sec, pour réaliser une reproduction correcte du tampon. Afin d'éviter l'étape de réduction chimique et de favoriser le transfert des colloïdes, les auteurs les ont transférés sur un film de titane dont la surface présente une forte affinité pour ces espèces et permet la réduction des espèces  $\text{Pd}^{2+}$  en  $\text{Pd}^0$ . Néanmoins, ces colloïdes ne sont pas stables et la solution d'encrage doit être fraîchement préparée et utilisée dans les 48 heures pour éviter leur agglomération.

Par ailleurs, l'utilisation de catalyseurs polaires, tels que les colloïdes Pd-Sn couramment employés dans les protocoles de métallisation électroless (Chapitre I section 2.2.1), ne peut être réalisé par un simple traitement plasma de la surface d'un tampon<sup>208</sup>. Une modification durable de la surface des tampons est nécessaire, et a été réalisée par le greffage de silanes comportant un groupement poly(éthylène glycol) (Si-PEG) après un traitement plasma sous atmosphère de  $\text{O}_2$ <sup>180,208</sup>. Le schéma du procédé de modification de surface d'un tampon en PDMS est montré en Figure 39.

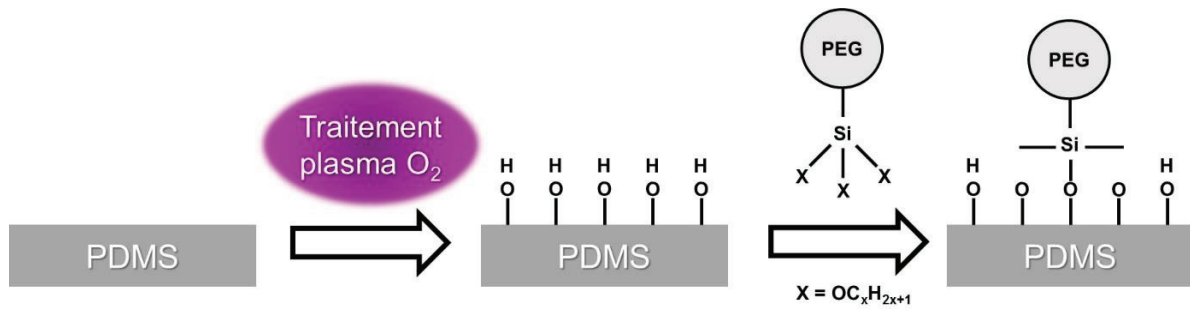


Figure 39 : Schéma de principe du procédé de silanisation de la surface d'un tampon en PDMS.

Une fois la surface du tampon modifiée selon ce protocole, l'adsorption et le transfert de colloïdes Pd-Sn ont permis la réalisation de lignes de cobalt-phosphore (CoP) de 300 nm de large avec une période de 1  $\mu\text{m}$  et une hauteur moyenne de 76 nm<sup>180</sup>. Des tampons modifiés de la sorte pour réaliser ce type de transfert voient toutefois leur durée de vie fortement impactée et ne peuvent être utilisés que quelques fois. Le principe du  $\mu\text{CP}$  positif a également été adopté pour l'adsorption localisée d'espèces palladiées<sup>209,210</sup>. Bittner et al<sup>210</sup> ont tamponné un hexadécyl trichlorosilane pour passiver localement la surface de l'échantillon, puis adsorbé par immersion des dendrimères comportant des fonctions complexant les ions Pd<sup>2+</sup>. Une fois les ions Pd<sup>2+</sup> adsorbés lors de l'immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub>, une réduction chimique est réalisée avant l'immersion dans la solution electroless permettant la croissance métallique localisée. Des motifs micrométriques mal définis en cuivre ont ainsi pu être obtenus sur silicium et sur film minces d'or. Huang et al<sup>209</sup> ont appliqué la même procédure sur polyéthylène téréphtalate mais au lieu de dendrimères fonctionnels, ce sont des organosilanes qui ont été utilisés. Des lignes allant de 450 nm de large à plusieurs microns ont été obtenues, mais comme dans l'exemple précédent, les motifs sont mal définis et hétérogènes. Ainsi, l'utilisation du  $\mu\text{CP}$  positif pour l'adsorption localisée de composés organiques complexant des espèces palladiées donne les résultats les moins précis en termes de reproduction des motifs. Lors du tamponnage d'organosilanes sur un substrat, plusieurs couches moléculaires non réticulées sont transférées sur la surface, et après rinçage on retrouve un film fait à partir des couches non réticulées en dehors des zones de contact<sup>211</sup>. La Figure 40 montre des résultats expérimentaux liés à ce phénomène.

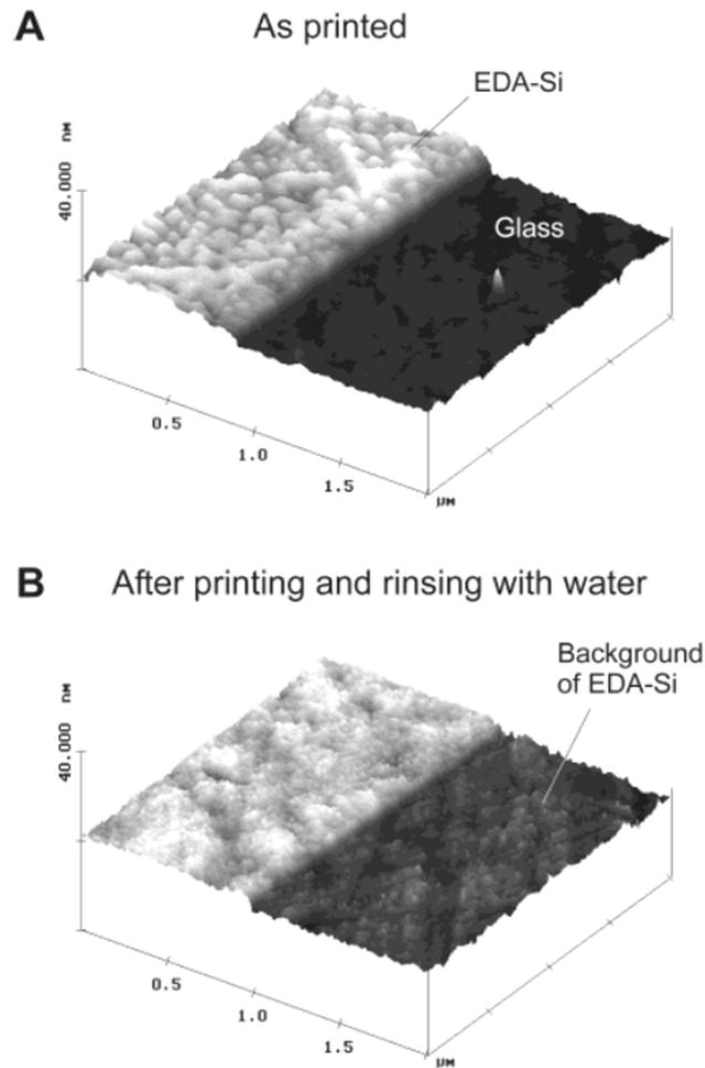


Figure 40 : Images AFM de motifs en un 3-(2-aminoéthylamino)-propyltriméthoxysilane (EDA-Si) sur verre (A) juste après transfert, et (B) après transfert et rinçage. Extrait ref<sup>211</sup>.

En résumé, dans le cadre des protocoles « bottom-up » deux voies ont été mises en œuvre pour obtenir une croissance métallique electroless à la surface d'un échantillon. Ils consistent à transférer localement soit un catalyseur de la métallisation electroless soit des organosilanes permettant ou empêchant l'adsorption d'un catalyseur lors d'une immersion dans une solution catalytique. Dans le premier cas, des espèces palladiées sont transférées par  $\mu$ CP. Les espèces palladiées sont généralement polaires et donc peu adsorbées par un tampon en PDMS, ce qui a mené soit à la synthèse de colloïdes de palladium hydrophobes, soit au traitement de surface des tampons en PDMS pour les rendre hydrophiles. La synthèse de colloïdes hydrophobes implique des étapes de synthèse complexes, les solutions catalytiques ainsi réalisées présentent un vieillissement dans le temps et les colloïdes réalisés diffusent pendant l'étape de tamponnage. Dans le cas des traitements de surface des tampons pour les rendre hydrophiles, la qualité de transfert est amoindrie par l'augmentation d'énergie de surface des tampons, ce qui limite leur nombre d'utilisation. Les procédés de transfert de

palladium ont permis l'obtention de lignes métalliques jusqu'à une période de 650 nm. En ce qui concerne le transfert d'organosilanes, il est généralement observé une large diffusion de ces molécules lors des étapes post-tamponnage, ce qui détériore la reproduction des motifs transférés.

La prochaine section va s'intéresser au troisième type de protocole de métallisation localisée par  $\mu$ CP, qui est une combinaison à la fois des protocoles « top-down » et « bottom-up ».

### 3.2.6 Protocoles de passivation localisée de catalyseur par microtamponnage

Ce type de protocole est une combinaison des procédés « top-down » et « bottom-up », il est basé sur la passivation localisée d'une surface rendue catalytique au préalable<sup>211,212</sup>. Geissler et al<sup>211</sup> ont silanisé la surface de substrats en verre avec un 3-(2-aminoéthylamino)-propyltriméthoxysilane (EDA-Si) permettant l'adsorption des colloïdes Pd-Sn, puis passivation localisée par  $\mu$ CP d'eicosanethiol (ECT) de certaines régions de la surface du substrat. Après immersion dans une solution électroless NiB, la croissance localisée du dépôt a été obtenue, et des motifs jusqu'à 500 nm de largeur ont été obtenus. Les problèmes de diffusions qui limitent la résolution dans le procédé « top-down » sont également présents dans ce procédé. Un schéma de principe de ce protocole est montré en Figure 41.

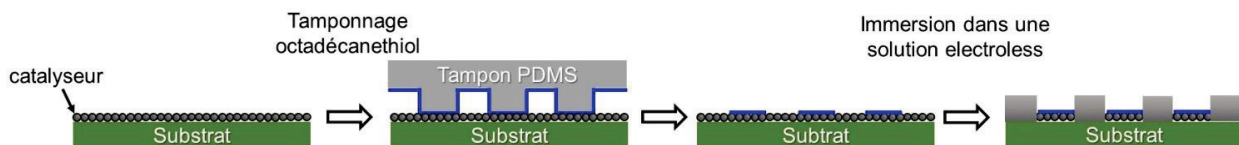


Figure 41 : Schéma de principe du procédé de localisation de dépôt métallique par passivation localisée de catalyseur.

### 3.3 Impression par jet d'encre (IJP)

La technologie à jet d'encre est aujourd'hui omniprésente aussi bien à domicile que sur le lieu de travail avec notamment les imprimantes papier. L'« Ink Jet Printing » (IJP) ou impression par jet d'encre peut être définie comme un procédé de localisation guidé électroniquement, sans masque, de dépôts de matériaux sous forme liquide. Ce procédé implique donc que l'on peut changer de motif à tout moment grâce au contrôle électronique du dépôt, ce qui est utile dans le cadre de prototypage rapide. Le dépôt contrôlé de petites gouttes de liquide (généralement entre 1 et 100  $\mu$ m de diamètre) sur un substrat offre une large gamme de possibilités dans le domaine de la micro-fabrication, de par la nature des matériaux qui peuvent être ainsi localisés (métaux, céramiques, polymères)<sup>213</sup>. Le dépôt de liquide peut être soit continu (Continuous InkJet CIJ) soit discontinu (Drop-on-Demand DOD). Pour le dépôt métallique localisé, différents protocoles ont été mis au point avec cette technologie comme le

dépôt direct de métal fondu, l'impression de particules métalliques en suspension qui sont ensuite frittées, le dépôt de sels métalliques dissous qui sont réduits chimiquement ultérieurement, et l'impression d'un catalyseur de la métallisation electroless suivi d'une immersion dans une solution electroless. Tous ces protocoles sont présentés en Figure 42. Tous ces protocoles peuvent être ensuite combinés avec une étape supplémentaire de métallisation electroless ou électrochimique afin de produire un dépôt plus épais en fonction de l'application visée.

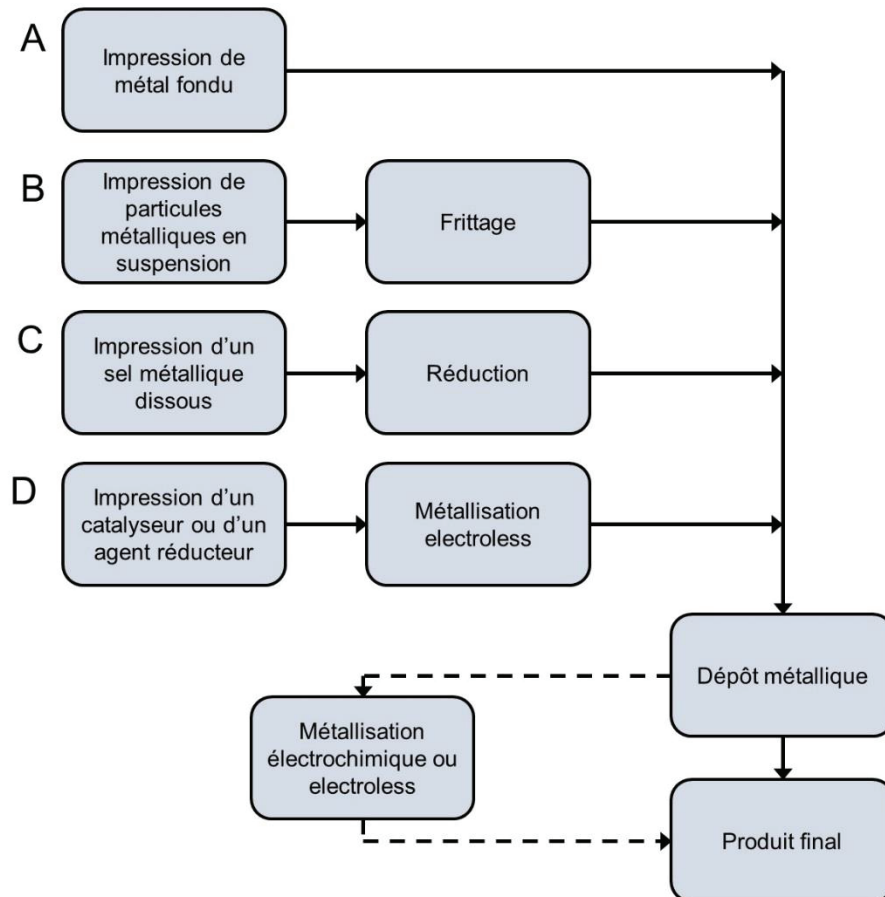


Figure 42 : Schéma des différents protocoles de métallisation localisée par impression par jet d'encre (IJP).

En principe, la méthode la plus simple est d'imprimer des gouttes de métal fondu directement sur un substrat. Une première application de l'impression directe de métal fondu [Figure 42 (A)] a été utilisée pour former les plots de soudure sur les cartes électroniques, remplir les vias, et retravailler les circuits imprimés. De nombreux chercheurs ont publié sur l'impression d'un alliage plomb/étain soit en continu (CIJ) soit en discontinu (DOD)<sup>213-215</sup>.

Des particules métalliques en suspension dans une solution volatile peuvent également être imprimées [Figure 42 (B)]. Afin de ne pas boucher la buse, il est préférable que ces particules aient un diamètre inférieur à 1/50 du diamètre de celle-ci et qu'elles soient stables sans sédimenter. Une fois imprimées, une étape de recuit à une température inférieure à celle de la température de fusion du matériau constituant les particules, permet la coalescence des

particules entre elles menant à la formation d'un film continu. Ce procédé est appelé frittage et intervient dans le domaine de la métallurgie des poudres. Par exemple, une encre composée de nanoparticules d'argent (diamètre compris entre 5 et 50 nm) peut être frittée à des températures inférieures à 150 °C, permettant ainsi son application sur des substrats polymères<sup>216</sup>.

Le procédé C sur la Figure 42 consiste en un dépôt d'un liquide contenant un sel métallique du métal à déposer. La seconde étape permet la réduction des ions métalliques formant ainsi un film métallique. En reprenant l'exemple de l'argent, des encres à base de nitrate d'argent ou d'organométalliques d'argent ont été imprimées, puis décomposées par recuit menant à la formation d'un film d'argent conducteur<sup>217</sup>.

Le dernier protocole [Figure 42 (D)] est l'impression d'un dépôt non conducteur mais chimiquement actif, tel que, lors de l'immersion de l'échantillon dans une solution electroless, le dépôt puisse amorcer la réaction de métallisation. Des espèces palladiées ont été imprimées sur un wafer silanisé avec un aminosilane et ont permis la croissance localisée de dépôts de nickel lors de l'immersion du wafer dans une solution electroless de nickel<sup>218</sup>.

Bien que l'impression par jet d'encre soit une technique attractive et en plein essor, les différents procédés présentés ci-dessus ne permettent pas d'obtenir des motifs métalliques continus de largeur inférieure à 100  $\mu\text{m}$ <sup>213</sup>, bien que dans le cas d'autres matériaux transférés, de meilleures résolutions aient été atteintes.

### 3.4 Procédé LPKF

Le procédé LPKF (Leiterplatten-Kopierfräsen) est un protocole de métallisation localisée par activation laser d'un substrat polymère chargé en catalyseur<sup>219</sup>. Cette technologie a été mise au point initialement dans le cadre de la réalisation de dispositifs d'interconnexion moulés (MID). Elle est leader sur ce marché actuellement. De la même façon que l'impression par jet d'encre (IJP), le procédé LPKF est automatisé, ce qui permet de changer de motif régulièrement si nécessaire. Cette technologie est basée sur l'interaction laser/polymère : en effet, les rayonnements électromagnétiques dans l'UV-Visible entraînent une ablation de la surface de ces matériaux. Des substrats polymères chargés dans la masse en catalyseur de la métallisation electroless sont utilisés et lors de l'irradiation de la surface par un laser, la surface est ablatée et révèle ainsi des particules catalytiques. L'immersion dans une solution electroless entraîne alors la croissance d'un dépôt métallique dans les zones préalablement ablatées. Un schéma de principe du procédé est montré en Figure 43.

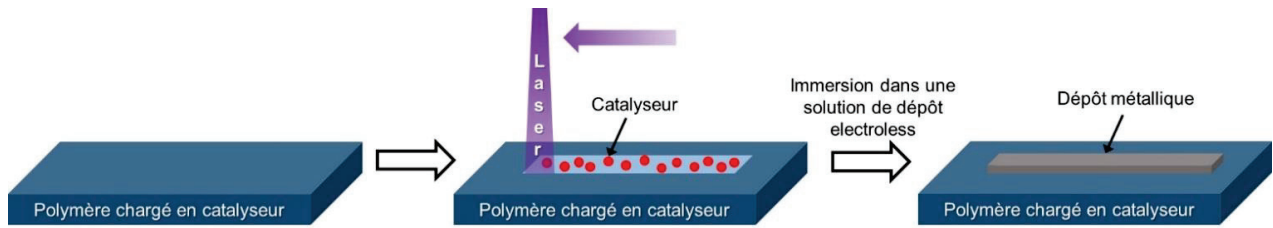


Figure 43 : Schéma de principe du procédé de métallisation localisée LPKF.

Les dépôts obtenus par cette méthode présentent une bonne adhérence grâce à l'importante rugosité générée par l'ablation laser de la surface, mais des motifs présentant un interligne inférieur à 100  $\mu\text{m}$  sont difficilement réalisables (annexe 1), ceci est dû aux projections de matière ablatée. L'utilisation de polymères spécifiquement chargés en masse avec un catalyseur ne permet pas de travailler avec tous les polymères et entraîne un coût plus important en comparaison avec des substrats non chargés.

### 3.5 Conclusion

Les sections présentées dans cette partie ont permis de présenter l'ensemble des techniques permettant d'obtenir des dépôts métalliques localisés. Les spécificités de chacune des techniques ainsi que leurs avantages et inconvénients ont également été revus.

Pour la réalisation de micro et nano structures métalliques à la surface d'un substrat, les techniques de photolithographie sont aujourd'hui les plus utilisées. Elles sont basées sur l'irradiation sélective d'une résine photosensible au travers d'un masque permettant d'obtenir après révélation un motif en polymère en surface du substrat. Un dépôt métallique est ensuite réalisé sur l'ensemble de la surface avant de procéder à un « lift-off » entraînant le départ de la structure en polymère, laissant ainsi en surface du substrat le motif métallique inverse du polymère. La résolution des motifs atteignable dépend de la source d'irradiation (UV, faisceau d'électrons ou d'ions). Bien que largement utilisée, cette technique présente de nombreux inconvénients comme le recours à des installations lourdes (salles blanches), des équipements coûteux. Elle nécessite un substrat plan, et des temps de procédés longs.

Dans un deuxième temps, la lithographie douce a été étudiée plus en détail. Elle comporte de nombreuses techniques permettant la fabrication de macro-, micro- et nanostructures basées sur l'utilisation d'un tampon en PDMS comme masque. En raison du grand nombre de travaux sur la métallisation localisée par  $\mu\text{CP}$ , cette technique a été plus largement détaillée. L'ensemble des méthodes mises au point pour la localisation des dépôts métalliques par  $\mu\text{CP}$  peut être réparti en trois types de procédés distincts : les procédés « top-down », les procédés « bottom-up » et les procédés de passivation localisée de surface catalytique suivie d'une croissance electroless.

Les premiers sont basés sur la passivation localisée d'un film métallique avant une étape de gravure humide. Les espèces transférées, pour former un masque contre la gravure humide du métal, sont des alcanethiols comportant au moins 16 atomes de carbone qui présentent la propriété de former un SAM en surface des métaux. Ce procédé a montré des limitations en termes de limite de résolution atteignable en raison de la diffusion latérale lors de l'étape de tamponnage, et également de sélectivité en raison des défauts que comporte les SAMs formées. De nombreux auteurs ont développé des protocoles alternatifs pour pallier à la diffusion latérale des espèces transférées et ont obtenu des motifs avec des périodes sub-micrométriques. En parallèle des solutions pour augmenter la sélectivité des masques ont également été développées permettant la fabrication de structures micrométriques avec des hauteurs allant jusqu'à 2,2  $\mu\text{m}$ . Toutefois, ces procédés n'ont jamais été combinés entre eux de manière à réaliser des structures comprenant des périodes sub-micrométriques avec des hauteurs supérieures à quelques dizaines de nanomètres.

Les seconds procédés sont basés sur le transfert localisé de catalyseurs ou d'organosilanes, permettant ensuite l'adsorption de catalyseurs en solution, suivi d'une étape de croissance électroless. Bien que les différents procédés étudiés aient permis l'obtention de motifs métalliques en surface, ils présentent néanmoins des limitations. Les protocoles de transfert localisé de catalyseurs présentent deux variantes. La première repose sur la synthèse en solution de colloïdes de palladium hydrophobe tandis que la deuxième se sert des colloïdes Sn-Pd polaires après une modification de surface du tampon en PDMS. Des motifs métalliques sub-micrométriques ont pu être ainsi obtenus selon ces deux voies bien qu'elles présentent chacune des limitations. La synthèse de colloïdes de palladium hydrophobes implique des étapes longues et complexes qui ne garantissent pas une bonne stabilité des solutions dans le temps. De plus ces espèces ont tendance à diffuser lors de l'étape de tamponnage. Les modifications de surface des tampons pour l'adsorption de colloïdes Sn-Pd polaires entraîne une qualité moindre du transfert en raison de l'augmentation d'énergie du tampon et limite significativement sa durée d'utilisation. Quant aux protocoles basés sur le transfert localisé d'organosilanes, les motifs métalliques obtenus présentent une moindre qualité de reproduction en raison de la diffusion des organosilanes transférés lors d'étapes ultérieures en solution.

Enfin le dernier procédé basé sur la passivation localisée d'une surface catalytique a été peu étudié mais présente les mêmes limitations que celles des procédés « top-down ».

Les procédés basés sur la technologie d'impression par jet d'encre ont ensuite été présentées. Elles sont basées sur le dépôt localisé de gouttes de liquide sur une surface. Cette technologie est particulièrement utile dans le cadre de prototypage rapide, mais permet seulement de réaliser des motifs métalliques continus avec des dimensions inférieures à 100  $\mu\text{m}$ .



Enfin la dernière technologie présentée est le procédé LPKF, qui est un procédé basé sur l'ablation laser d'un polymère chargé en catalyseur. Lors de l'interaction entre le laser et le polymère, les particules catalytiques sont révélées en surface, et permettent ainsi d'amorcer la réaction de dépôt électroless. Ce procédé a été spécialement développé dans le cadre de la fabrication de dispositifs d'interconnexion moulés. Comme dans le cas de la technologie d'impression par jet d'encre, ce procédé est particulièrement intéressant dans le cadre de prototypage rapide, et reste souvent limité à des motifs de dimensions  $\geq 100 \mu\text{m}$  en raison des projections engendrées par l'interaction entre le laser et la surface du polymère.

La présentation de ces différentes technologies montre clairement les avantages que procurent les procédés de microtamponnage par la simplicité de mise en œuvre et la possibilité d'obtenir des motifs de dimensions centimétriques à sub-micrométriques sur des surfaces planes ou complexes. Toutefois, ces procédés présentent, tout de même, des limitations même si des solutions innovantes ont été proposées dans la littérature, et si la recherche de nouveaux protocoles simplifiés, pour les franchir, reste un sujet ouvert avec de nombreuses applications potentielles dans différents domaines.

## **4 Conclusions de l'état de l'art**

Ce Chapitre a présenté l'état de l'art des techniques de métallisation localisée de polymères. La première partie de ce Chapitre a été consacrée aux techniques de métallisation, avec un intérêt tout particulier pour la métallisation électroless, qui est la technique la plus utilisée dans le cadre de la métallisation des polymères. Il a été montré que cette technique de dépôt se déroule en solution grâce à une réaction d'oxydo-réduction, entre un agent réducteur et un sel métallique, en surface d'un catalyseur de la réaction. Le palladium est le catalyseur universel de la métallisation électroless, mais nous avons également vu que certains métaux déposés sont catalyseurs de leur propre réaction de dépôt électroless, ce qui permet de qualifier ces dépôts d'autocatalytiques. En particulier cette propriété singulière est valable pour les dépôts de Ni et Cu. Les propriétés et caractéristiques des dépôts obtenus sont dépendants de la composition des bains : concentration des espèces en présence, nature du réducteur, nature du complexant, etc. Les mécanismes et influences de ces paramètres ont été présentés et permettent ainsi de formuler le bain de dépôt adéquat en fonction de l'application visée. La surface des polymères n'est pas catalyseur de la métallisation électroless. Un catalyseur, typiquement une espèce palladiée, doit être greffé sur leur surface pour initier un dépôt métallique.

Les polymères et les métaux sont des matériaux de nature différente et n'ont pas tendance à créer des liaisons fortes entre eux, ce qui pose le problème de l'adhérence du film métallique déposé à la surface d'un polymère. C'est pour cela qu'avant l'adsorption de palladium à la

surface des polymères, une revue des théories de l'adhésion entre un métal et un polymère a été réalisée. En fonction du système polymère/métal étudié, chaque théorie est plus ou moins significative, mais cette section a permis de voir l'ensemble des interactions possibles intervenant sur l'adhérence à l'interface polymère/métal. Cette section est suivie des traitements de surface des polymères retrouvés dans la littérature dans le but de permettre une bonne adhérence du film métallique déposé par la suite, ainsi que des principales techniques de mesure de l'adhérence employées pour les systèmes constitués d'un film métallique déposé sur la surface d'un polymère.

Les protocoles d'adsorption d'espèces palladiées en surface des polymères ont ensuite été abordés, avec en premier lieu les premiers protocoles mis au point et utilisés encore aujourd'hui et qui sont les protocoles dits en deux étapes et une étape. Ces deux protocoles se servent de l'affinité de Sn pour les fonctions oxygénées créées en surface des polymères et l'affinité du Pd pour Sn. Pour des raisons environnementales, des protocoles ne nécessitant ni l'utilisation d'un mélange sulfochromique, ni celle de Sn ont été développés. Ils sont basés sur l'affinité que présentent les espèces palladiées pour les fonctions azotées. De nombreuses méthodes permettent d'obtenir de telles fonctions en surface de polymères, et parmi elles les traitements plasma sous atmosphère se révèlent particulièrement pertinents. En effet, ces protocoles ont permis la métallisation de nombreux polymères avec une bonne adhérence des films métalliques déposés. Néanmoins, les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention des fonctions souhaitées sont fonction du réacteur utilisé. D'après l'étude bibliographique, certains effets sur les plasmas et les traitements induits peuvent être transposés. En particulier, dans le cas d'atmosphères composées de  $N_2/H_2$  ou  $NH_3$ , les fortes puissances entraînent une diminution du nombre de fonctions azotées greffées, mais celles-ci sont principalement des amines.

Dans les dernières sections de cet état de l'art ont présentées les différentes techniques de localisation des dépôts métalliques. Parmi elles, la technique de microtamponnage a été revue, plus en détail, de par les possibilités offertes par cette technique en termes de résolution atteignable, de simplicité et de compliance à des substrats non plans. Bien qu'elle présente des limitations, de nombreux procédés innovants ont été développés pour y pallier, et d'autres améliorations sont encore possibles.

Le sujet de cette thèse s'inscrit en partie dans le cadre du projet FUI Plastronic qui est un projet de recherche et développement principalement pour des applications de dispositifs moulés interconnectés. Les travaux présentés dans ce manuscrit sont concentrés sur l'optimisation des traitements de surface de polymères en vue de leur métallisation avec une bonne adhérence, et également le développement de procédés innovants de localisation de la métallisation. Les premiers Chapitres de résultats de ce manuscrit présenteront

l'optimisation de traitements plasma sur différents polymères pour leur métallisation électroless avec comme objectif l'obtention d'une métallisation homogène avec la meilleure adhérence du film métallique déposé. Le Chapitre III est consacré à l'étude de la métallisation d'un polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre (PA12). Le Chapitre IV est, quant à lui, dédié à l'étude de la transposition des traitements mis au point sur le polyamide 12 sur deux autres polymères, qui sont le copolymère acrylonitrilebutadiène-styrène/polycarbonate Cycloloy® HF 1200 (ABS/PC) et le polymère à cristaux liquides LCP Vectra® e135i. Le Chapitre V, plus innovant, est consacré à la présentation et à l'étude d'un nouveau procédé de synthèse de colloïdes de palladium directement à la surface d'un tampon ainsi qu'à leurs applications dans les protocoles de  $\mu$ CP. Le Chapitre VI présentera lui la réalisation de multicouches métalliques adhérentes pour des applications en dispositifs d'interconnexion moulés.

## CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

Les sections de ce Chapitre sont consacrées à la description des différents matériaux et protocoles utilisés au cours des travaux présentés dans les Chapitres suivants. Les principes des techniques d'analyse ainsi que les équipements avec lesquels les échantillons ont été analysés sont également présentés.

### 1 Substrats

#### 1.1 Matériaux polymères et protocole de nettoyage

Dans cette partie vont être présentés les différents substrats polymères qui ont été utilisés dans ce travail de thèse, ainsi que le protocole de nettoyage.

##### 1.1.1 Polyamide 12 Grilamid® LV-3H

Les polyamides Grilamid® sont commercialisés par la société EMS-GRIVORY, leader sur le marché des polyamides à hautes performances qui sont des polymères semi-cristallins. Le Grilamid® LV-3H est un polyamide 12 chargé à 30% en fibre de verre, il est formulé spécifiquement pour des applications nécessitant un matériau dur et rigide. Il est synthétisé par polycondensation de dodécane-12-lactame (Figure 44) et contient des additifs lui procurant une protection contre les dégradations thermiques et les Ultra-Violets (UV)<sup>220</sup>. C'est un polymère très utilisé notamment dans les domaines de l'automobile, de l'électronique, des loisirs et sports et également pour les applications au contact de l'eau<sup>221</sup>. En effet, le Grilamid® LV-3H combine d'excellentes propriétés telles que<sup>220,221</sup> :

- une grande résistance aux chocs, surtout à basse température ;
- une bonne résistance aux conditions climatiques ;
- une bonne résistance aux produits chimiques (acides, bases et solvants) ;
- une bonne résistance à l'abrasion avec un faible coefficient de friction ;
- une faible absorption d'eau et une bonne stabilité dimensionnelle ;
- une faible masse volumique ;
- de bonnes propriétés barrière à l'eau et l'oxygène.

Parmi l'ensemble des polyamides, le Grilamid® est celui qui possède la plus faible absorption d'eau ainsi que la densité la plus faible. Ce polymère est particulièrement adapté au procédé de moulage par injection. Les échantillons utilisés dans les travaux présentés dans ce travail de thèse ont été mis en forme par la société A.Raymond (Grenoble, France).

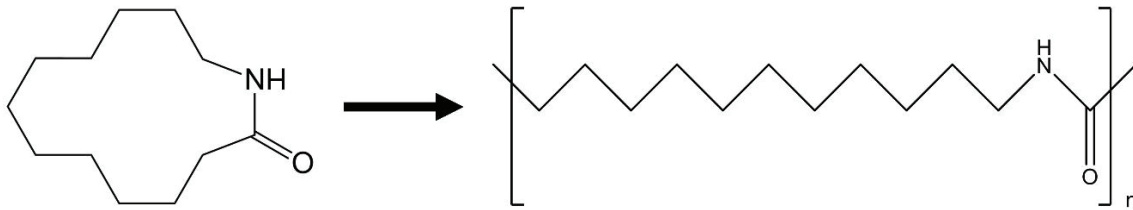


Figure 44 : Structures chimiques de la molécule dodécane-12-lactame et du motif du polyamide12 résultant d'une polymérisation radicalaire par ouverture de cycle puis condensation.

### 1.1.2 Polymères à cristaux liquides LCP Vectra®

Les polymères à cristaux liquides LCP (« Liquid Crystal Polymer ») Vectra® ont été développés et brevetés par la société Ticona (Kelsterbach, Allemagne) et forment une famille de polyesters à haute performance. En tant que polymères à cristaux liquides, ils se distinguent des polymères semi-cristallins par une organisation moléculaire sous forme de bâtonnets (structure nématique), même en phase liquide<sup>222</sup>. Ces polymères sont des polyesters aromatiques (Figure 45). Les proportions de cycles aromatiques et de monomères de bases permettent de modifier les performances à haute température, la rigidité, la dureté et les caractéristiques d'écoulement lors de la mise en forme. Ce sont des polymères très utilisés, notamment dans les domaines de l'électronique et du médical. Pour ce dernier domaine d'application, le LCP Vectra® a remplacé l'acier inoxydable pour certains instruments chirurgicaux, les outils dentaires, les systèmes d'administration de médicaments et les systèmes de diagnostic<sup>223</sup>. Les principaux avantages de ces polymères sont :

- une excellente stabilité dimensionnelle ;
- d'excellentes propriétés barrière à l'eau et l'oxygène ;
- un faible coefficient de dilatation thermique linéaire ;
- une très bonne rigidité ;
- des grades médicaux disponibles (résistants aux rayonnements gamma, à l'autoclavage et méthodes de stérilisation chimique)
- la possibilité d'être moulés par injection pour obtenir des parois ultraminces.

Les LCP Vectra E135i et E820i sont des grades de LCP présentant d'excellentes propriétés mécaniques à haute température. Le premier est renforcé avec des fibres de verre (30% en masse) et le second avec des charges minérales (40% en masse). Le LCP E820i est spécialement utilisé dans le domaine de l'électronique et présente également une version chargée en palladium pour la métallisation localisée par le procédé LPKF (voir Chapitre I section 3.4). Dans le cadre de ce travail de thèse, des échantillons des deux grades de LCP Vectra® ont été fournis par la société A.Raymond (Grenoble, France) et Radiall (Grenoble, France) ainsi que par le Pôle Européen de Plasturgie (PEP, Bellignat, France).

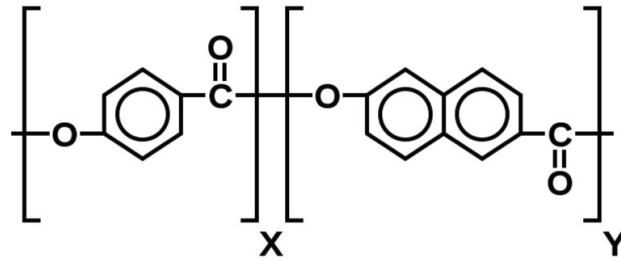


Figure 45 : Structure chimique d'un fragment de chaîne moléculaire constituant un LCP Vectra®.

### 1.1.3 Copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène/polycarbonate ABS/PC Cycloloy® 1200HF

Le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène/polycarbonate ABS/PC Cycloloy® 1200HF est produit par la société Sabic Innovative Plastics (Bergen, Hollande). Ce matériau présente des caractéristiques uniques résultant de la combinaison de ces deux polymères<sup>224</sup>. Les structures chimiques des différents monomères constituant le copolymère ABS-PC sont illustrées en Figure 46. L'acrylonitrilebutadiènestyrène (ABS) permet une mise en forme aisée tandis que le polycarbonate (PC) apporte ses propriétés mécaniques comme une excellente résistance aux chocs par exemple. L'ABS-PC est très utilisé dans des domaines comme l'automobile, l'électronique, la sécurité (casque de moto) et les loisirs (jouets) grâce à ses propriétés attractives qui sont :

- une haute résistance aux chocs, même aux basses températures ;
- une forte raideur ;
- une facilité de mise en forme ;
- un faible retrait et une haute précision dimensionnelle ;
- une capacité à être facilement coloré et imprimé.

Ces propriétés sont directement influencées par les proportions de chaque polymère dans le copolymère. Comme présenté dans la section état de l'art, l'ABS a été le premier polymère métallisé à l'échelle industrielle en utilisant des protocoles à base de solution sulfo-chromique et en appliquant les protocoles de sensibilisation et d'activation conventionnels<sup>49</sup>. Dans ce travail de thèse, les substrats d'ABS-PC Cycloloy® HF 1200 ont été fournis par le Pôle Européen de Plasturgie (PEP, Bellignat, France).

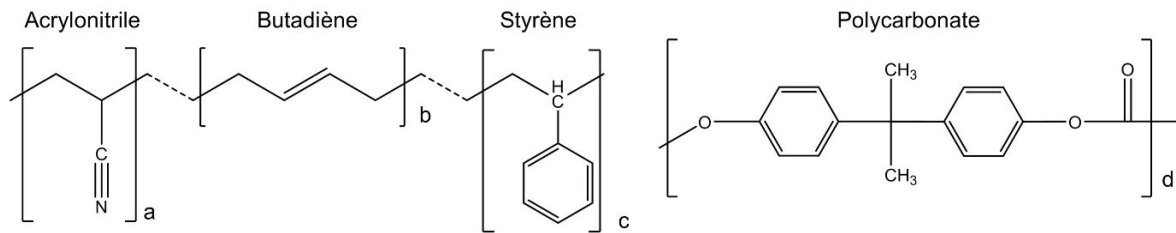


Figure 46 : Structures chimiques des différents monomères constituant l'ABS-PC. a, b, c et d représentent le nombre de monomères consécutifs de chaque entité.

### 1.1.4 Polyimide Kapton® 500 HN

Le polyimide Kapton 500 HN est commercialisé par la société Dupont de Nemours (Willmington, Etats-Unis). Il fait partie de la famille des polymères techniques résistants à haute température. Dans nos travaux, il se présente sous la forme d'un film mince (125  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) souple et sa structure chimique est du type PMDA-ODA (PyroMellitic DiAnhydride-4,4'-OxyDiAniline) (Figure 47). Il est surtout utilisé dans les domaines de l'industrie électrique et de l'électronique de pointe, et se démarque par ses propriétés exceptionnelles<sup>225</sup> telles que :

- une Tg (température de transition vitreuse) supérieure à 350°C ;
- une utilisation possible entre -269°C et 400°C ;
- une grande résistance aux solvants (pas de solvant organique connu) ;
- il est auto-extinguible ;
- de très bonnes propriétés mécaniques ;
- un très bon pouvoir diélectrique ;
- une très bonne tenue aux rayonnements.

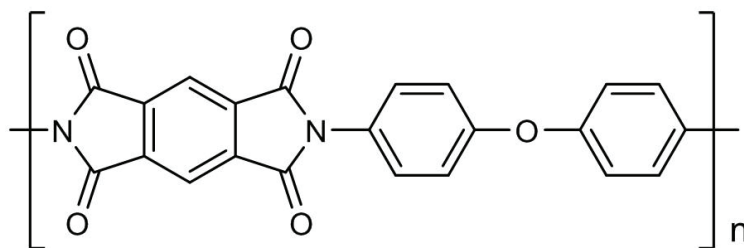


Figure 47 : Structure chimique du monomère PMDA-ODA du polyimide Kapton®.

Dans le cadre de ce travail de thèse, le polyimide Kapton® 500 HN a été fourni par la société Micel (Saint-Etienne, France).

### 1.1.5 Polycarbonate Lexan®

Le polycarbonate Lexan® est produit par la société General Electric (Fairfield, Etats-Unis). Il fut découvert en 1953 par trois chercheurs travaillant pour la société allemande Bayer

(Leverkusen, Allemagne), Schnell, Bottenbruch et Krimm ; c'est un matériau qui fut commercialisé pour la première fois en 1958. Il peut se présenter sous différentes formes et notamment, dans le cadre de ces travaux de thèse, sous la forme de plaques transparentes. Le polycarbonate est un polymère formé par polycondensation du bisphénol A avec, soit un carbonate, soit un phosgène, ou encore par une réaction de transestérification. La structure chimique du polycarbonate est présentée sur la Figure 48 Les différentes propriétés du polycarbonate sont<sup>226</sup> :

- une transparence aux rayonnements visibles et UV ;
- une surface brillante et très lisse ;
- une grande résistance aux chocs (250 fois plus résistant que le verre et 20 fois plus résistant que les polyacryliques) ;
- une plage d'utilisation allant de -100 à +120°C ;
- une faible densité (1,20 g/cm<sup>3</sup> soit deux fois moins que le verre) ;
- une résistance aux solutions acides et basiques.

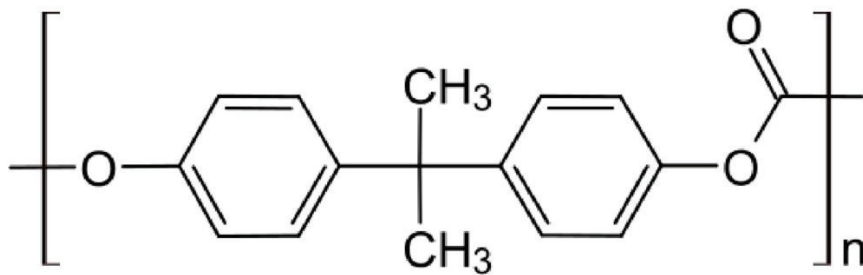


Figure 48 : Structure chimique du monomère du polycarbonate Lexan®.

Le polycarbonate est utilisé dans de nombreux domaines : en tant que vitrage ou protection dans les milieux industriel et public (usines, stades, transports,...), pour la conception de coques de smartphones, pour la fabrication de supports de stockage (CD, DVD, Blu-Ray,...), pour la conception de matériel de laboratoire (lunettes de protection) et même pour la fabrication de cockpits d'avions. Dans le cadre de ces travaux de thèse, les plaques de polycarbonates ont été fournies par la société Radiospare (Beauvais, France).

### 1.1.6 Protocole de nettoyage des substrats polymères

Avant toute utilisation, les polymères ont été dégraissés dans une solution d'isopropanol dans un bain à ultrasons pendant 15 min. Les échantillons ont ensuite été séchés sous flux d'azote avant d'être fonctionnalisés par traitement plasma.



## 1.2 Substrats inorganiques et protocoles de mise en œuvre

### 1.2.1 Wafers de silicium

Les wafers de silicium sont des monocristaux de silicium conditionnés sous la forme de disques polis, avec une couche d'oxyde natif  $\text{SiO}_2$  de  $\approx 1$  nm d'épaisseur et une faible rugosité ( $R_a < 1$  nm). Ces substrats ont été fournis par la société Sil'tronix Silicon Technologies (Archamps, France).

Avant toute utilisation, les wafers ont été nettoyés dans une solution piranha (1/3 eau oxygénée (35%) et 2/3 d'acide sulfurique (96%)) pendant 15 min. Les échantillons ont ensuite été rincés avec de l'eau déionisée et séchés sous flux d'azote. Ils ont ensuite été silanisés avec un bis(diPhénylPhosphine)Amino-propyl-triméthoxySilane<sup>227</sup> (PPAS) (Figure 49) à 1% v/v dans une solution de tétrahydrofurane pendant 15 min. Cet organosilane spécifique a été synthétisé et fourni par le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (Université de Lyon, CNRS-UCBL UMR 5615). Les échantillons ont ensuite été rincés au tétrahydrofurane puis recuits sous air à 90°C pendant 1 h.

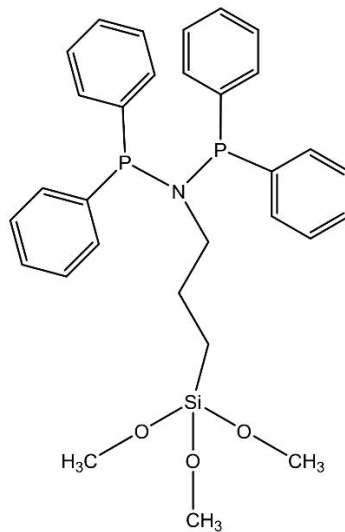


Figure 49 : Structure chimique du bis(diPhénylPhosphine)amino-propyl-triméthoxysilane (PPAS).

### 1.2.2 Mica

De la famille des silicates, le mica est caractérisé par une structure en feuillets lui procurant une rugosité plus faible que celle d'un wafer de silicium poli. Cette structure particulière permet également de travailler de très nombreuses fois sur des surfaces parfaitement propres en ôtant le feuillet supérieur à l'aide d'un morceau de Scotch® révélant ainsi un feuillet qui auparavant se trouvait sous la surface. Le substrat de mica a été fourni par la société Scientec.

## 2 Techniques d'élaboration et de fabrication

Les sections suivantes vont présenter les différentes techniques et protocoles utilisés pour permettre la métallisation électroless de la surface de polymères. Dans un premier temps, les traitements plasma sont présentés, suivis par l'étape d'adsorption du catalyseur (des espèces palladiées dans ces travaux de thèse) et enfin les différents bains de métallisation électroless utilisés dans ce travail de thèse sont introduits.

### 2.1 Traitements plasmas « froids » hors équilibre thermodynamique

Le plasma est défini par certains comme étant le quatrième état de la matière. Le plasma est un gaz ionisé mais macroscopiquement neutre. Il est composé d'ions, d'électrons, de radicaux libres, d'atomes et molécules excités et de rayonnements électromagnétiques UV-Visible-IR. La physique des plasmas est un vaste champ d'études, notamment en raison de la grande variété des phénomènes observables dans ces milieux et des applications qui en découlent. Parmi ces applications, il y a, entre autres, la fusion thermonucléaire contrôlée, l'astrophysique, le pompage des lasers, les réactions chimiques dans les plasmas, les traitements de surface, la stérilisation, l'éclairage, les écrans plasma et les sources d'ions. Il y a deux grandes catégories de plasma, les plasmas chauds et les plasmas froids. La différence entre ces deux types de plasma est faite en fonction du degré d'ionisation du plasma. Si l'ionisation du plasma est complète, il s'agit de plasmas chauds, si elle est partielle, il s'agit de plasmas froids. Dans l'industrie des traitements de surface, seuls les plasmas froids sont utilisés. Les plasmas froids sont eux aussi répartis en deux catégories : les plasmas à l'équilibre thermodynamique local, aussi dénommés plasmas thermiques, dont la température peut atteindre plusieurs milliers de degrés, et les plasmas hors équilibre thermodynamique présentant des températures légèrement supérieures à celle de l'ambient. De par leur faible température, les plasmas hors équilibre thermodynamique sont particulièrement adaptés pour la modification de surface des polymères. Ces plasmas froids sont produits par l'excitation d'un gaz à pression réduite ou atmosphérique à l'aide de champs électromagnétiques, et il existe trois principales sources d'excitation utilisées pour la génération de ce type de plasma et qui sont :

- l'utilisation d'un courant continu entre deux électrodes ;
- l'utilisation d'un courant alternatif dans la gamme des radiofréquences (13,56 MHz) entre deux électrodes (capacitif) ou dans une bobine (inductif) ;
- l'utilisation d'ondes dans le domaine des micro-ondes (2,45 GHz) via un guide d'ondes.

Le dispositif utilisé dans ce travail de thèse correspond à la dernière catégorie. Contrairement aux autres sources d'excitations, les générateurs micro-ondes permettent de réaliser des

traitements non directifs, ce qui est plus favorable lors de la transposition à des substrats 3D (MID). Dans le domaine des fréquences micro-ondes, ni les électrons ni les ions ne peuvent suivre les variations du champ électrique. En raison de la haute fréquence d'excitation, les électrons parcourent une distance plus courte (par rapport au cas d'une excitation radiofréquence) avant de changer de direction. Ceci implique que peu d'électrons atteignent la surface au cours d'un cycle, minimisant ainsi les effets de charge, et la surface présente alors un potentiel quasi nul. Il n'y a donc pas de bombardement ionique de la surface, ni donc de phénomène de pulvérisation ni de contamination de surface par des électrodes.

Les plasmas micro-ondes ne nécessitent pas d'électrodes (aucune partie métallique n'est en contact avec le plasma). Ils sont « isotropes » par nature et sont notamment utilisés pour la production d'espèces actives, les procédés de nettoyage, de passivation et de fonctionnalisation de surface, les gravures (chimiques), ou les dépôts de couches minces. Les sources plasma micro-ondes sont en général compactes et permettent d'obtenir des taux d'ionisation élevés du plasma. Cependant, il est difficile de créer des plasmas homogènes de grandes dimensions (quelques dizaines de centimètres) en utilisant une excitation micro-ondes. Le schéma du réacteur plasma micro-ondes utilisé dans cette étude est montré en Figure 50.

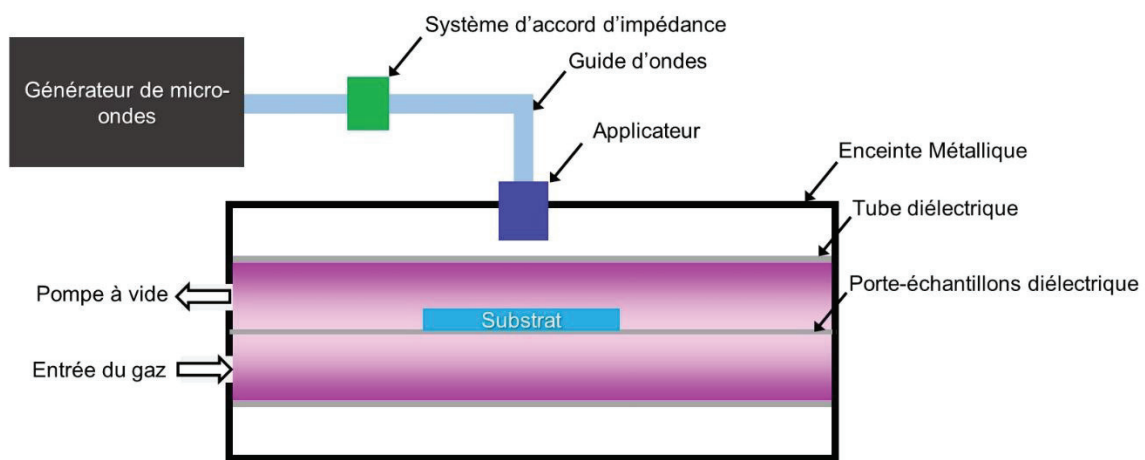


Figure 50 : Schéma du réacteur plasma micro-onde Pico-UHP-MW-PC (Diener).

Le plasma est initié dans le tube diélectrique (en quartz) qui le délimite. Ce tube permet de propager une onde à l'interface plasma/diélectrique (le plasma se comporte comme un conducteur électrique). Le champ décroît radialement de façon exponentielle de la paroi extérieure vers le centre du tube. La longueur de propagation du plasma augmente avec la puissance injectée et en diminuant la pression. La densité du plasma diminue progressivement dans l'axe du tube diélectrique. Le plasma peut se propager ainsi sur une distance de plusieurs mètres.

Le réacteur plasma micro-ondes utilisé a été le modèle commercial UHP-MW-PC de la société Diener (Stuttgart, Allemagne) (Figure 50 et Figure 51). Ce réacteur est piloté informatiquement et permet de faire varier les paramètres suivants :

- la densité de puissance de 0 à 180 W/dm<sup>3</sup> ;
- la pression de 80 à 220 Pa ;
- la composition de l'atmosphère de traitement via deux lignes de gaz (H<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> étant les gaz disponibles) ;
- la durée de traitement.



Figure 51 : Photographie du réacteur plasma micro-ondes Pico-UHP-MW-PC (Diener).

## 2.2 Adsorption des espèces palladiées

Après avoir été traités dans le réacteur plasma micro-ondes, les échantillons polymères ont été immergés dans une solution aqueuse de chlorure de palladium (1g/L) acidifiée avec 10mL/L d'acide chlorhydrique (37%) pendant 30 s. Ils ont ensuite été rincés à l'eau déionisée et séchés sous flux d'azote.

## 2.3 Dépôts métalliques par métallisation electroless

Les sections suivantes présentent les compositions et conditions d'utilisation des différents bains de dépôts electroless utilisés dans ce travail de thèse.

### 2.3.1 Dépôts de Nickel

Les dépôts NiP ont été utilisés dans le cadre des études de l'optimisation de l'adhérence des dépôts métalliques sur les surfaces de polymères traités par plasma (voir Chapitres III, IV et V).

Les dépôts de nickel phosphore (NiP) ont été obtenus par immersion de l'échantillon dans la solution de dépôt electroless dont la composition, développée au laboratoire<sup>228</sup>, est la suivante :

- 36 g/L de sulfate de nickel hexahydraté ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ) ;
- 29 mL/L d'acide lactique (90%) ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) ;
- 10 g/L d'hypophosphite de sodium ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ ) ;
- le pH est ajusté à 5 par ajout de soude ( $\text{NaOH}$ ).

La solution a été maintenue à 85 °C et les échantillons sont immergés durant 5 min puis rincés à l'eau déionisée et séchés sous flux d'azote. Les bains electroless de nickel ayant de l'hypophosphite comme réducteur entraînent la formation de dépôts de structure amorphe (voir annexe 2) avec des vitesses de dépôts pouvant atteindre plusieurs microns par heure. Ce type de bain est le plus utilisé industriellement.

Les dépôts Ni ont été utilisés pour la réalisation de motifs métalliques à haute résolution en utilisant les procédés « bottom-up » (voir Chapitre V.).

Les dépôts de nickel pur (Ni) se font par immersion de l'échantillon dans la solution electroless dont la composition, développée au laboratoire<sup>229</sup>, est la suivante :

- 17,42 g/L d'acétate de nickel tétrahydraté ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ) ;
- 20 mL/L d'hydrazine en solution aqueuse (61%) ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ;
- le pH est ajusté à 9 par ajout d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

La solution a été maintenue à 55 °C et les échantillons ont été immergés durant 3 min puis rincés à l'eau déionisée et séchés sous flux d'azote. Contrairement aux bains electroless de nickel utilisant l'hypophosphite comme réducteur, les dépôts de nickel formés dans des bains utilisant l'hydrazine comme réducteur sont cristallins et présentent des cinétiques de croissance beaucoup plus faibles.

### 2.3.2 Dépôts de Cuivre

Les dépôts de cuivre ont été utilisés soit directement pour la formation de motifs métalliques dans les procédés « bottom-up » (voir Chapitre V), soit dans les études d'adhérence pour épaissir un premier dépôt NiP à la surface des polymères traités (voir Chapitres III, IV et V). Dans ce dernier cas, les échantillons de polymères métallisés dans un bain NiP ont été immergés dans une solution de  $\text{PdCl}_2$  (0,1 g/L) pendant 30 s, rincés à l'eau déionisée puis séchés sous flux d'azote avant d'être immergés pendant 5 min, sauf dans le cas d'indications contraires, dans le bain electroless de cuivre.

Les dépôts de cuivre (Cu) ont été obtenus par immersion de l'échantillon dans la solution electroless dont la composition, développée au laboratoire<sup>229</sup>, est la suivante :

- 4,5 g/L de sulfate de cuivre anhydre ( $\text{CuSO}_4$ ) ;
- 25 g/L de tartrate de potassium-sodium ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) ;
- 4 g/L de soude (NaOH) ;
- 10 mL/L de formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ).

La solution a été maintenue à 55 °C et les échantillons ont été immergés durant 5 min puis rincés à l'eau déionisée et séchés sous flux d'azote.

## 2.4 Dépôts d'or par pulvérisation cathodique et gravure humide

Des dépôts d'or sur polyimide Kapton® 500 HN ont été réalisés pour évaluer les propriétés des masques transférés de manière localisée par  $\mu\text{CP}$  et  $\text{S}\mu\text{CP}$ . Après les transferts localisés de masques, une solution de gravure humide a été utilisée afin d'obtenir des motifs d'or en surface du polyimide Kapton® 500 HN.

### 2.4.1 Dépôts d'or par pulvérisation cathodique

Les dépôts d'or par pulvérisation cathodique ont été réalisés sur des surfaces de polyimide Kapton® 500 HN préalablement dégraissées selon le protocole décrit dans la section 1.1.6.

Les dépôts d'or ont ensuite été réalisés avec un bâti Q150 RS de Quorum Technologies (East Grinstead, Angleterre), et une épaisseur de 80 nm a été déposée sur chacun des films de polyimide Kapton® 500 HN. Ce dispositif est équipé d'une balance à quartz permettant de contrôler avec précision l'épaisseur du dépôt réalisé. Après dépôt, les échantillons ont été recuits à 300°C pendant 2 h afin de conférer une bonne adhérence au dépôt. Après recuit les échantillons ont servi de substrat dans le cadre des protocoles « top-down » (voir Chapitre V).

### 2.4.2 Gravure humide localisée de l'or

Dans le cadre des procédés « top-down » (voir Chapitre V), des dépôts localisés d'octadécane-thiol et de colloïdes de palladium obtenus à partir d'octadécane-thiol ont été réalisés sur les films d'or préalablement déposés sur polyimide Kapton® HN 500. Après transfert, les échantillons ont été immergés dans une solution de gravure humide dont la composition est la suivante<sup>180</sup> :

- 2,3 g/L de thiourée ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) ;
- 8,0 g/L de nitrate de fer nonahydraté [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] ;
- 1 mL/L d'acide chlorhydrique (HCl à 37%).

Des volumes de 100 mL de cette solution ont été utilisés pour procéder à la gravure localisée des films d'or, dans lesquelles les échantillons ont été laissés 15 min. Les échantillons ont ensuite été rincés abondamment à l'eau déionisée avant d'être séchés sous flux d'azote et analysés.

## **2.5 Microtamponnage ( $\mu$ CP) et microtamponnage en milieu liquide ( $S\mu$ CP)**

Les sections suivantes présentent les différents protocoles de fabrication des tampons utilisés dans ce travail de thèse. Les protocoles de fabrication des colloïdes de palladium directement à la surface des tampons en PDMS sont également introduits, ainsi que le dispositif avec lequel les différents tamponnages ont été réalisés.

### **2.5.1 Fabrication des tampons ayant des motifs de dimensions comprises entre le centimètre et le micromètre**

Pour réaliser des tampons dont les dimensions des motifs sont comprises entre le centimètre et le micromètre, le silicone PDMS Sylgard 184, fabriqué par Dow Corning (Midland, Etats-Unis) et distribué en France par la société Samaro (Beynost, France), a été utilisé. Il a été livré sous la forme d'un kit comprenant un prépolymère et un agent réticulant. Ces deux composants ont été mélangés dans des proportions 10 :1 puis versés sur un maître modèle (substrat présentant un motif sur sa surface). Une fois coulé, le PDMS a été tiré sous vide afin d'éviter que des bulles ne soient piégées dans les motifs du master empêchant ainsi une bonne reproduction des motifs, puis recuit à 80°C pendant 12 h avant d'être démoulé.

### **2.5.2 Fabrication des tampons ayant des motifs de dimensions sub-micrométriques**

Pour la reproduction de motifs sub-micrométriques, la fabrication de tampons hybrides a été utilisée suivant le schéma présenté précédemment (voir Chapitre I section 3.2.3). Une fine couche de h-PDMS a d'abord été déposée sur le maître modèle par enduction centrifuge, puis un dos en PDMS Sylgard 184 a été déposé. Après avoir été tiré sous vide, le tout a été recuit à 80 °C pendant 12 h avant d'être démoulé. Le h-PDMS a été synthétisé d'après les recommandations de Schmid et Michel<sup>185</sup> en mélangeant deux prépolymères, un réticulant ainsi qu'un catalyseur. Les deux prépolymères sont un hydrosilane (25-35% copolymère méthylhydroxysilane/diméthylsiloxane) et un vinylsilane (copolymère 7-8% vinylméthylsiloxane/diméthylsiloxane triméthylsiloxy terminal). Leur proportion a été définie de façon que le rapport de la masse de l'hydrosilane sur celle du vinylsilane soit égal à 1,5. La préparation du h-PDMS a été réalisée en ajoutant 5 ppm du catalyseur (platine-divinyltrétraméthylsiloxane) dans la fraction de prépolymère vinylsilane ainsi que 0,1 % en

masse du réticulant (1-3-5-7-tétravinyl 1-3-5-7-tétraméthylcyclotetrasiloxane), le tout bien mélangé avant d'ajouter la portion d'hydrosilane, et, à nouveau, de mélanger.

### 2.5.3 Synthèse des colloïdes de palladium sur les tampons

Dans le cadre du développement de nouvelles techniques de fabrication de motifs métalliques, des colloïdes de palladium ont été utilisés. Ces colloïdes ont été synthétisés directement à la surface des tampons par immersion dans une solution d'alcanethiol et dans une solution de sels de palladium successivement. En fonction du procédé de localisation utilisé, deux types de colloïdes ont été synthétisés.

Ils ont été synthétisés par immersion d'un tampon dans une solution d'octanethiol (C8) (1 mmol/L) ou d'octadécaneethiol (C18) (1mmol/L) dans de l'isopropanol pendant 3 min, suivie d'un séchage sous flux d'azote, puis par une immersion dans une solution de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (1 g/L) acidifiée avec 10 mL/L de  $\text{HNO}_3$  (65%) pendant 30 s. Les tampons ont ensuite été rincés à l'eau déionisée et séchés sous flux d'azote avant d'être utilisés pour transférer les colloïdes sur une surface.

La Figure 52 montre un schéma du procédé de formation des colloïdes sur un tampon en PDMS.

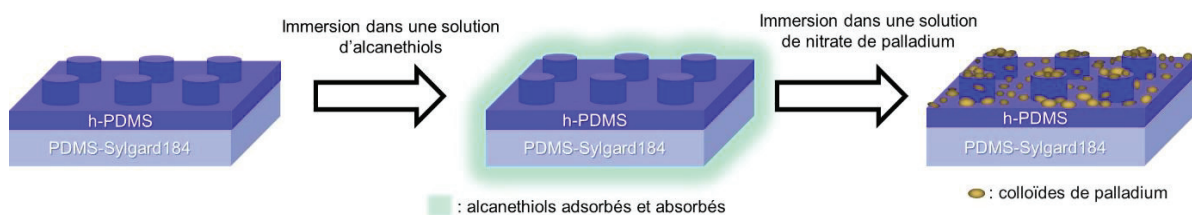


Figure 52 : Schéma du procédé de synthèse des colloïdes de palladium par immersion d'un tampon dans une solution d'alcanethiol suivie de l'immersion dans une solution de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ .

### 2.5.4 Synthèse de nanoparticules de palladium

Dans le cadre du développement du procédé « bottom-up » (voir Chapitre V). Les colloïdes de palladium ont dû être modifiés chimiquement pour leur permettre d'être catalyseurs de la réaction de métallisation électroless. Pour ce faire, une fois transférés sur une surface, les colloïdes de palladium ont été traités par plasma micro-ondes  $\text{H}_2$ , menant ainsi à la formation de nanoparticules de palladium. Ce traitement a été réalisé à l'aide du réacteur plasma micro-ondes présenté en section dans les conditions suivantes :

- atmosphère :  $\text{H}_2$  ;
- pression : 100 Pa ;
- densité de puissance : 90 W/dm<sup>3</sup> ;
- temps de traitement : 3 min.



### 2.5.5 Procédé de tamponnage

Lors des expériences réalisées en microtamponnage et en microtamponnage en milieu liquide, la reproductibilité est un paramètre important, notamment au niveau de la force appliquée sur le tampon ainsi que de la durée de contact. Un microscope optique a été adapté pour réaliser ces expérimentations. Le tampon et le substrat ont été fixés sur des plateaux solidaires par une liaison glissière. Une manivelle permet d'abaisser le tampon jusqu'à ce qu'il soit en contact avec la surface de l'échantillon. Pour les expérimentations en microtamponnage, une masse de 372 g a été appliquée sur les tampons. Celles réalisées par microtamponnage en milieu liquide ont été réalisées en déposant une goutte d'eau à la surface du substrat et en appliquant une masse de 782 g. Les photographies de la Figure 53 montrent le dispositif avant que l'échantillon et le tampon ne soient en contact, puis lorsque le contact a été réalisé.

Ce montage a permis d'avoir une précision de temps de contact à  $\pm 1$  s avec des pressions de contact appliquées identiques pour un même tampon.

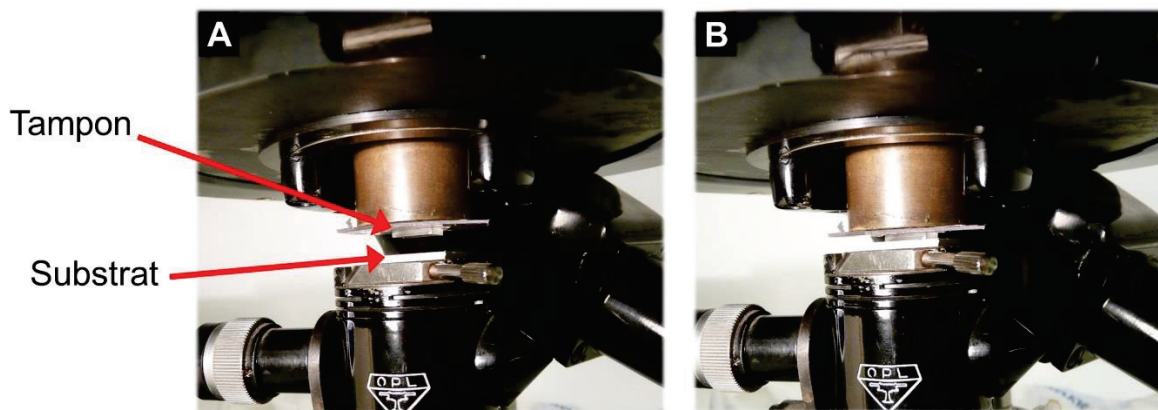


Figure 53 : Photographies montrant le procédé de tamponnage : (A) lorsque le tampon et le substrat ne sont pas en contact et (B) lorsque le tampon et le substrat sont en contact.

## 3 Techniques de caractérisation

Les sections suivantes présentent les différentes techniques d'analyse utilisées dans ce travail de thèse, ainsi que leurs principes. Dans un premier temps, les techniques d'analyse de surface sont introduites, suivie de la caractérisation optique des plasmas et du test d'adhérence des films métalliques déposés.

### 3.1 Spectroscopie d'émission optique (« Optical Emission Spectroscopy »)

La spectroscopie d'émission optique (« Optical Emission Spectroscopy » OES) est une technique d'analyse élémentaire basée sur la détection des rayonnements électromagnétiques possédant une longueur d'onde allant du domaine de l'ultra-violet au

domaine de l'infrarouge. Cette technique est notamment appliquée pour l'étude des espèces excitées dans les plasmas<sup>230</sup>. En effet, ces espèces excitées émettent un rayonnement électromagnétique, lors de leur désexcitation, qui est caractéristique des structures électroniques des atomes dont ils sont issus. L'énergie d'une onde électromagnétique est définie par l'équation suivante :

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad \text{Eq.17}$$

avec  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Le système optique de collection (fibre optique) est un équipement permettant de recueillir la lumière émise par le plasma et de l'injecter dans le spectromètre optique. Ce dernier sépare les différentes longueurs d'onde à l'aide d'un réseau de diffraction et un détecteur photosensible permet de mesurer l'intensité en fonction de la longueur d'onde. Ces spectromètres sont généralement constitués d'un connecteur pour fibre optique, d'une fente d'entrée, d'un système de miroirs, d'un réseau de diffraction et d'un détecteur photosensible. Une fois la mesure effectuée, l'identification des différentes raies d'émission du plasma détectées peut être réalisée. En effet, à partir de la longueur d'onde de la raie d'émission, il est possible de calculer son énergie (Eq.17) et ainsi d'identifier la transition électronique à l'origine de cette émission qui est caractéristique de l'atome ou de la molécule excité(e).

Dans ces travaux de thèse, les plasmas ont été caractérisés à l'aide d'une fibre optique placée directement à travers un hublot du réacteur plasma. L'analyse spectrale des émissions du plasma a été réalisée avec un spectromètre iHR320 distribué par Horiba Jobin-Yvon (Longjumeau, France). Ce spectromètre est un monochromateur de type Czerny-Turner couplé à une caméra ICCD. Le schéma de principe du spectromètre iHR320 est présenté en Figure 54.

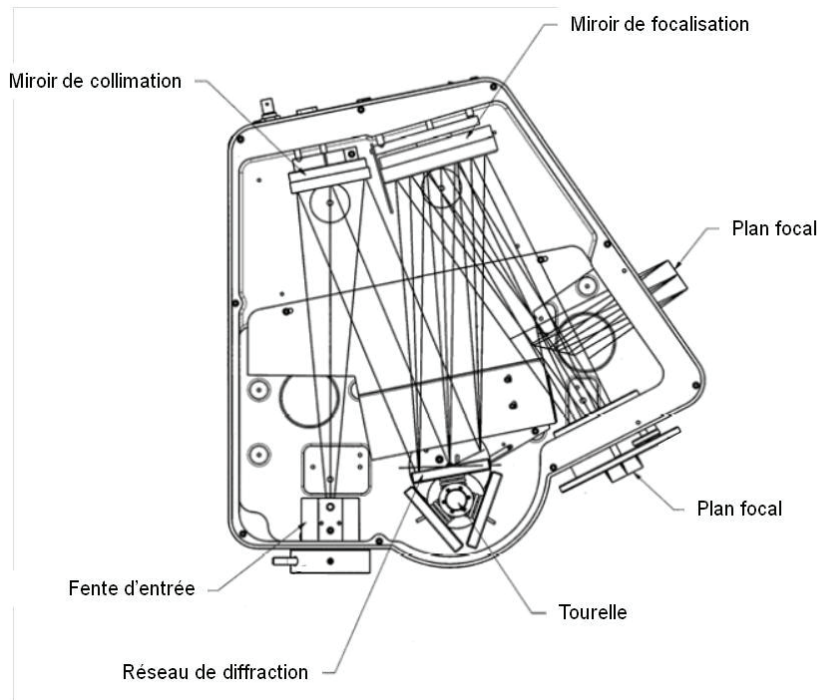


Figure 54 : Schéma optique du spectromètre iHR320 fourni par le constructeur.

La lumière collectée par la fibre optique a été injectée sur la fente d'entrée du spectromètre. La lumière a ensuite été réfléchi sur un miroir avant d'être diffractée sur le réseau. Ce spectromètre offre, en effet, la possibilité de travailler avec différents réseaux placés sur une tourelle. La lumière dispersée a alors été réfléchi sur un second miroir et deux voies de détection ont pu être employées de manière séquentielle. Le Tableau 2 résume les différentes caractéristiques utilisées sur le spectromètre iHR320 lors de ces travaux de thèse.

Tableau 2 : Caractéristiques du spectromètre iHR320 (Horiba Jobin-Yvon, Longjumeau, France), utilisé lors de ces travaux de thèse.

Caractéristiques du spectromètre	
Modèle	iHR320
Type	Czerny-Turner
Largeur fente d'entrée	50 $\mu\text{m}$
Réseau	1200 traits/mm
Détecteur	Caméra ICCD
Temps d'intégration	200 ms
Gamme spectrale	300-900 nm

## 3.2 Techniques d'analyse de surface

### 3.2.1 Mesures d'angle de contact et détermination des énergies de surface et de leurs composantes

Dans de nombreux domaines de la thermodynamique des surfaces et interfaces, les mesures d'angle de contact jouent un rôle important, notamment dans le cadre de l'étude de l'adhérence entre deux matériaux (voir Chapitre I section 2.1.2). Ces mesures peuvent être utilisées comme un simple outil d'évaluation, par exemple pour vérifier la propreté d'une surface, ou comme une mesure permettant l'obtention d'informations sur l'énergie de surface d'un solide et de ses composantes.

Pour que les mesures d'angle de contact soient utilisables et interprétables, il est nécessaire de se trouver à l'équilibre thermodynamique.

Les angles de contact permettent de déterminer les tensions interfaciales solide/vapeur et solide/liquide grâce à l'équation d'Young (Figure 55)<sup>231</sup>.

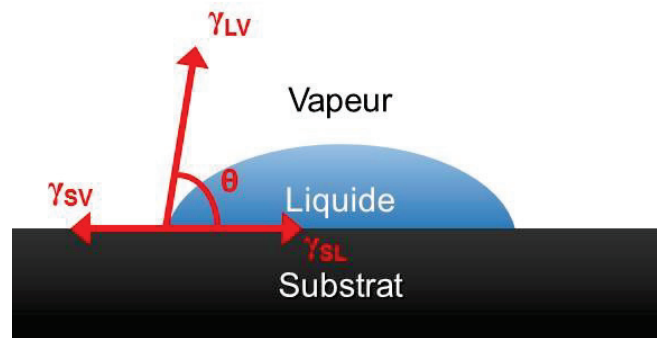


Figure 55 : Schéma d'une goutte de liquide posée sur un solide, à l'équilibre, avec la représentation du point triple et des tensions interfaciales mises en jeu.

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \pi_e \quad \text{Eq.1}$$

Avec :

- $\gamma_{SL}$  = tension superficielle à l'interface solide/liquide ;
- $\gamma_{SV}$  = tension superficielle à l'interface solide/vapeur ;
- $\gamma_{LV}$  = tension superficielle à l'interface liquide/vapeur ;
- $\pi_e$  = pression d'étalement.

Cette équation ne peut être utilisée que dans le cas où le liquide utilisé et le solide étudié sont non miscibles, et que l'atmosphère est saturée avec la vapeur du liquide.

Dupré a exprimé le travail réversible d'adhésion du liquide sur le solide avec la relation suivante :

$$W_{SL} = \gamma_{S^{\circ}} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad \text{Eq.2}$$

où  $W_{SL}$  est la variation d'énergie libre par unité d'aire lorsque le liquide et le solide sont séparés. D'après les Eq 1 et Eq 2 il est déduit que :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) + \pi_e \quad \text{Eq.3}$$

$$\pi_e = \gamma_{S^{\circ}} - \gamma_{SV} = RT \int_0^p \Gamma d(\ln p) \quad \text{Eq.4}$$

où  $\pi_e$  correspond à la pression d'étalement du liquide sur le solide, représentant la diminution de la tension superficielle solide/vapeur consécutive à l'adsorption de la vapeur du liquide ;  $p$  est la pression de vapeur saturante ;  $R$ , la constante des gaz parfaits ;  $T$ , la température absolue, et  $\Gamma$  correspond à l'adsorption d'un liquide sur une surface selon Gibbs<sup>232</sup>.

Pour les solides de tension superficielle faible, typiquement les polymères, la pression d'étalement  $\pi_e$  peut être négligée.

Les composantes de l'énergie de surface d'un solide sont des paramètres importants dans la compréhension du mouillage. En considérant l'expression théorique des forces attractives à une interface, Fowkes<sup>233</sup> a défini que la tension superficielle est la somme des contributions provenant des différentes forces intermoléculaires présentes en surface. Ainsi, par exemple, la tension superficielle de l'eau peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p \quad \text{Eq.5}$$

où d et p font respectivement référence aux interactions dispersives et polaires.

Dans le cas des surfaces polymères,  $\pi_e \approx 0$  et la tension superficielle à une interface solide liquide présentant uniquement des interactions dispersives peut s'écrire sous la forme :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad \text{Eq.6}$$

Avec l'équation d'Young, Eq.6 devient alors :

$$1 + \cos\theta = 2\sqrt{\gamma_S^d} \left( \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_{LV}} \right) \quad \text{Eq.7}$$

Owens et Wendt<sup>234</sup> ont appliqué cette théorie et l'ont élargie aux interfaces solide/liquide présentant à la fois des interactions dispersives et polaires :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad \text{Eq.8}$$

Cette équation peut également être exprimée sous la forme suivante :

$$\gamma_{SL} = \left( \sqrt{\gamma_S^d} - \sqrt{\gamma_L^d} \right)^2 + \left( \sqrt{\gamma_S^p} - \sqrt{\gamma_L^p} \right)^2 \quad \text{Eq.9}$$

Dans ce modèle, Owens et Wendt ont regroupé sous le terme  $\gamma^p$  l'ensemble des interactions dipôle-dipôle (Keesom) et dipôle-dipôle induit (Debye) présentes en surface.

D'un point de vue général, au niveau de la ligne triple entre une goutte de liquide et la surface du substrat, on obtient l'équation suivante :

$$1 + \cos\theta = 2\sqrt{\gamma_S^d} \left( \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_{LV}} \right) + 2\sqrt{\gamma_S^p} \left( \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\gamma_{LV}} \right) \quad \text{Eq.10}$$

En mettant cette équation sous la forme d'une équation du premier degré ( $y = ax + b$ ), elle s'écrit :

$$\frac{\gamma_{LV}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad \text{Eq.11}$$

Dans cette équation linéaire,  $\sqrt{\gamma_S^p}$  est la pente de la droite, et  $\sqrt{\gamma_S^d}$  est l'ordonnée à l'origine. Ainsi, en réalisant des mesures d'angle de contact avec des liquides dont les composantes polaires et dispersives de surface sont connues, il est possible d'identifier les composantes de l'énergie de surface du solide analysé. Owens et Wendt ont indiqué qu'il est possible de calculer ces composantes à l'aide de deux liquides différents, cependant, l'utilisation d'un troisième liquide permet de réduire drastiquement les écarts-types dus aux écarts d'angle mesurés entre deux gouttes. Ainsi, dans le cadre de ce travail de thèse trois liquides ont été utilisés pour ces analyses : l'eau, le formamide et le diiodométhane, dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 3. La Figure 56 montre un exemple le graphique d'Owens-Wendt en utilisant l'Eq.11 et les mesures d'angle de contact avec trois liquides différents sur une surface de LCP Vectra E820i uniquement dégraissée.

Tableau 3 : Tensions superficielles, composantes polaires et dispersives de l'eau, du formamide et du diiodométhane.

	Tension superficielle (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante Dispersive (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante polaire (mJ/m <sup>2</sup> )
Eau	72,8	21,8	51
Formamide	58	39	19
Diiodométhane	50,8	50,8	0

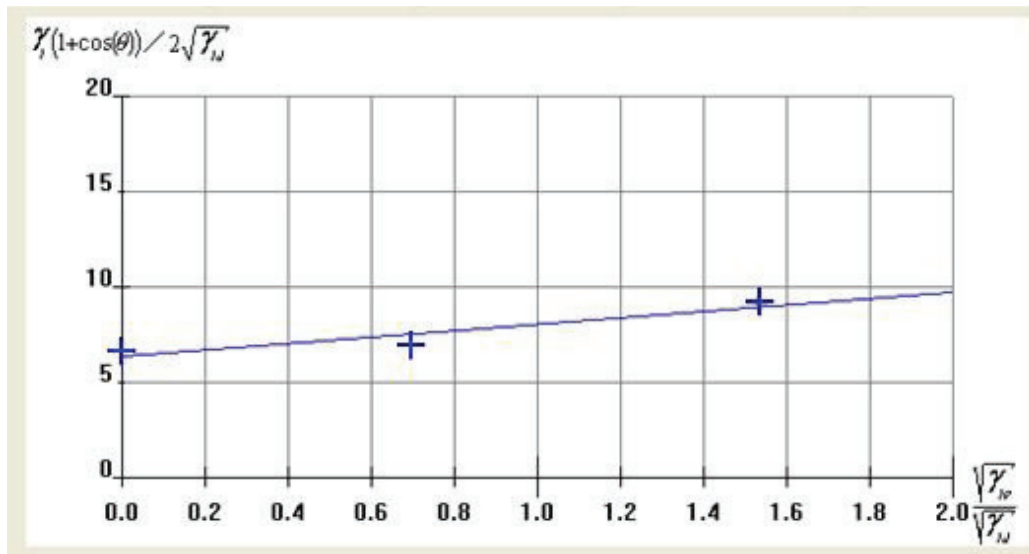


Figure 56 : Graphique d'Owens-Wendt obtenu via l'Eq.11 et des mesures d'angle de contact en utilisant trois liquides (eau, formamide et diiodométhane) sur une surface de LCP Vectra E820i dégraissée, tracé avec le logiciel Visiodrop de GBX Instruments.

Une autre approche a été développée par Van Oss<sup>235</sup>, qui a pris en compte les interactions moléculaires via des processus accepteur/donneur d'électrons, considérant des interactions acides/bases au sens de Lewis. La tension superficielle d'un solide est à nouveau constituée de deux composantes : celle résultant des interactions de Lifshitz-van der Waals  $\gamma_S^{LW}$  et celle provenant des interactions acide-base  $\gamma_S^{AB}$ , elle-même divisée entre la contribution des accepteurs  $\gamma_S^+$  et celle des donneurs  $\gamma_S^-$  d'électrons à la surface du solide :

$$\gamma_{SV} = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad \text{Eq.12}$$

En appliquant le même développement que précédemment l'équation suivante peut être obtenue :

$$\gamma_{LV}(\cos\theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} + 2\sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+} \quad \text{Eq.13}$$

Dans ce modèle, l'utilisation de trois liquides est nécessaire. De plus, Van Oss et al.<sup>236</sup> ont utilisé l'eau comme référence et considéré  $\gamma_{eau}^+ = \gamma_{eau}^- = 25,5 \text{ mJ/m}^2$ . Pour l'application de ce modèle dans ce travail de thèse, l'eau, le formamide et le diiodométhane ont à nouveau été utilisés, et leur composantes sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Tensions superficielles, composantes de Lifshitz-van der Waals, acide/base, acide et basique de l'eau, du formamide et du diiodométhane.

	Tension superficielle (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante Lifshitz-van der Waals (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante Acide/Base (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante acide (mJ/m <sup>2</sup> )	Composante basique (mJ/m <sup>2</sup> )
Eau	72,8	21,8	51	25,5	25,5
Formamide	58	39	19	2,28	39,6
Diiodométhane	50,8	50,8	0	0	0

La détermination de toutes ces caractéristiques de surface, quel que soit le modèle utilisé, est entièrement dépendante de la mesure de l'angle de contact. De nombreux paramètres expérimentaux doivent être pris en compte pour obtenir l'équilibre thermodynamique nécessaire au niveau du système constitué par la goutte de liquide sur le solide et les précautions suivantes doivent être respectées :

- les substrats doivent être idéalement plans ;
- il ne doit pas y avoir de réaction entre le liquide et le substrat ;
- l'enceinte de mesure doit être à la pression de vapeur saturante du liquide utilisé.

Durant ces travaux, la caractérisation de chaque échantillon a été faite via la mesure de 5 gouttes, chacune en une position différente, pour chaque liquide afin de moyenniser les effets induits par la rugosité des substrats.

Une autre caractéristique très étudiée au niveau du mouillage est l'hystérèse. Pour le mesurer, une des possibilités est de déposer une goutte sur une surface, de mesurer l'angle formé avec la surface du substrat (angle à l'avancée), puis d'absorber cette goutte jusqu'à ce que son périmètre soit inférieur à celui de la goutte initiale, et de mesurer à nouveau l'angle formé avec la surface (angle au recul). La différence entre l'angle à l'avancée et l'angle au recul est nommée l'hystérèse de mouillage. Une hystérèse de mouillage peut provenir de différents facteurs qui sont la rugosité, l'hétérogénéité chimique de surface et les phénomènes de reptation. Les substrats utilisés dans ces travaux (voir Chapitre II section 1.1) étant tous issus de productions industrielles, ce type de mesure n'a pas été traité dans ce travail car l'état de surface initial ne permettait pas la distinction entre ces trois phénomènes.

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées avec un Digidrop contact angle meter de la société GBX (Bourg de Péage, France).



### 3.2.2 Microscopie à force atomique (« Atomic Force Microscopy »)<sup>237,238</sup>

La microscopie à force atomique (« Atomic Force Microscopy » : AFM) est une technique de microscopie de champ proche développée par Binnig, Quate et Gerber<sup>239</sup> en 1986 suite à la découverte de la microscopie à effet tunnel (Scanning Probe Microscopy : SPM). Cette technique est basée sur l'utilisation d'une sonde locale (pointe) qui balaie la surface de l'échantillon et dont l'interaction avec celle-ci permet d'obtenir diverses informations en fonction du mode utilisé. Les images AFM sont obtenues en mesurant la déflexion (variation d'amplitude) d'un levier comprenant une fine pointe à son extrémité qui est à proximité de la surface de l'échantillon. Cette technique permet d'atteindre la résolution atomique.

Un système AFM est composé d'un micro-levier muni d'une pointe à une de ses extrémités, d'une diode laser, d'un détecteur constitué de deux ou quatre photodiodes, et de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements en X, Y et Z. Ces piézoélectriques peuvent être placés soit sous l'échantillon, soit dans le support du levier. La diode laser est dirigée sur le dos du levier et réfléchi en direction des photodiodes de façon à détecter toute déformation, de position ou d'amplitude, du levier (Figure 57).

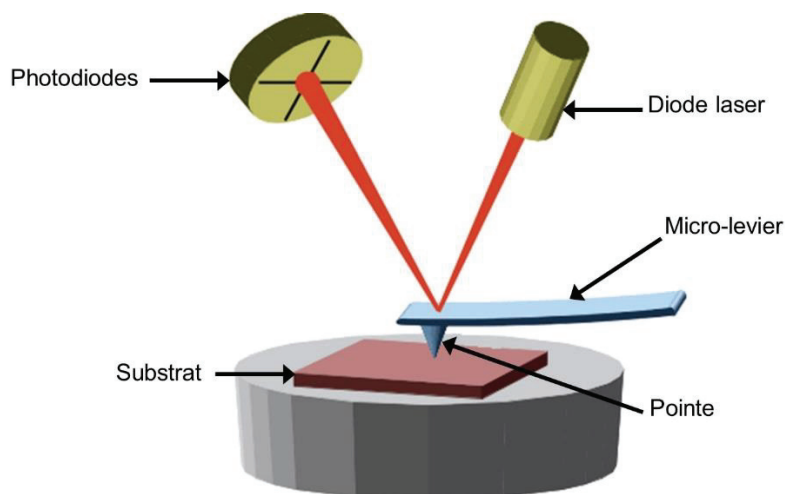


Figure 57 : Schéma de principe d'un montage de microscopie à force atomique.

Le principe de l'AFM s'appuie sur les interactions attractives et répulsives entre la pointe et la surface de l'échantillon. Lorsque la pointe interagit avec la surface, cela se traduit par une déflexion du levier qui est détectée par le déplacement du spot laser sur les photodiodes. En rapprochant la pointe de la surface, des interactions attractives vont l'attirer vers la surface, puis en arrivant au contact, les interactions répulsives prennent le relais (Figure 58).

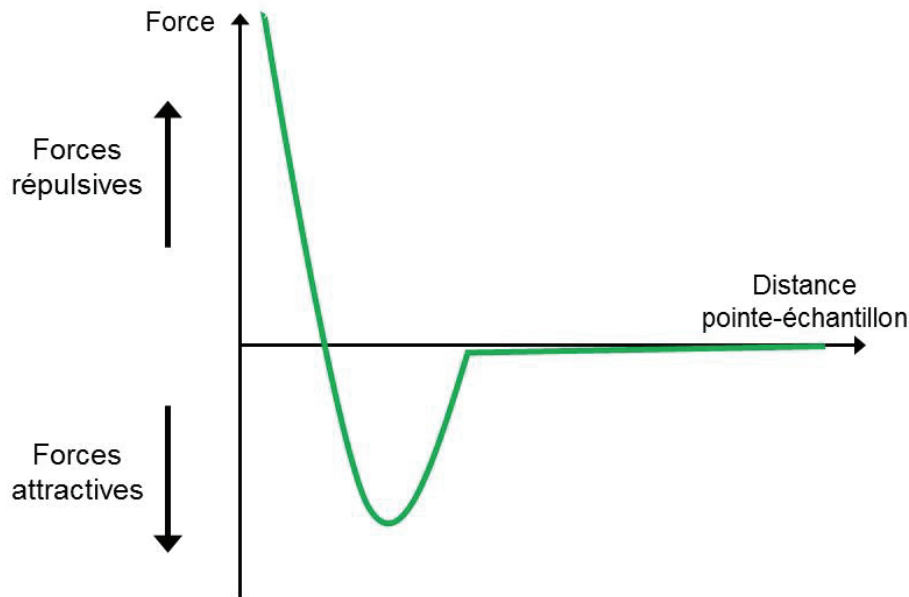


Figure 58 : Diagramme de force en fonction de la distance entre une pointe et la surface d'un échantillon.

Différents modes d'imagerie de surface ont été développés, chacun offrant ses spécificités ainsi que la mesure de diverses propriétés de la surface sondée.

Le premier est le mode contact. Dans ce mode, la pointe est en permanence en contact avec l'échantillon. Cependant, il y a deux cas différents :

- à déflexion constante (ou force constante) : la pointe est approchée de la surface jusqu'à ce que le levier présente une déflexion définie. Au cours du balayage, la topographie de l'échantillon évolue faisant également évoluer la déflexion de la pointe. Une boucle de rétroaction corrige cet écart pour revenir à la valeur de déflexion fixée en consigne en modifiant les tensions appliquées sur le piézoélectrique contrôlant Z. Ces variations de tension, et donc de hauteur, sont recueillies et définissent la topographie de la surface. Dans cette situation, les variations de déflexion du levier doivent être minimisées pour ne pas fausser les informations topographiques de la surface analysée (minimisation de l'erreur).
- à hauteur constante : à nouveau, la pointe est approchée de la surface jusqu'à ce que le levier atteigne une valeur de consigne. Durant l'analyse, il n'y a pas de boucle de rétroaction mise en place, et les informations sur les variations de déflexion du levier au cours de l'analyse constituent l'information topographique de la surface. Seuls les échantillons ne présentant que peu de rugosité sont adaptés à ce type d'analyse.

En plus de la topographie des surfaces analysées, le mode contact permet également d'accéder à la friction entre la pointe et la surface de l'échantillon. Lorsque la pointe balaie la surface à analyser, les forces de frottement induisent une torsion du levier se traduisant par un décalage horizontal de la réflexion du spot laser sur les photodiodes. Cette torsion est plus

ou moins importante en fonction de la composition chimique locale en surface et donc des interactions entre celle-ci et la pointe. Ce mode particulier est appelé Lateral Force Microscopy (LFM) et permet de distinguer deux matériaux différents présents en surface qui ne se distinguent pas par une différence de topographie mais par une différence de coefficient de friction.

Le deuxième mode est le mode contact intermittent ou « tapping ». Il diffère du mode contact par le fait que la pointe ne frotte pas la surface durant le balayage. Le levier est maintenu en oscillation permanente, au moyen d'un piézoélectrique dédié, à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Dans ce mode, le levier est mis en oscillation puis rapproché de la surface jusqu'à ce que son amplitude atteigne une valeur de consigne (inférieure à la valeur d'amplitude sans échantillon), puis cette amplitude de consigne est maintenue constante au cours de l'analyse par une boucle de rétroaction qui modifie les tensions aux bornes du piézoélectrique contrôlant Z. Les informations de variation de hauteur donnent l'information de la topographie. Le signal d'amplitude, devant être minimisé, étant l'écart entre l'amplitude réelle et celle de consigne (= l'erreur). Bien que ce type d'analyse ne donne aucune information sur les coefficients de friction de la surface, le mode « tapping » permet de faire une analyse des propriétés rhéologiques de la surface. Le signal de phase est le déphasage de l'oscillation du levier entre l'oscillation réelle de la pointe et l'excitation du piézoélectrique. Ce déphasage est provoqué par la réponse rhéologique de la surface en contact avec la pointe, et il est fonction du module d'Young du matériau. Comme dans le cas du LFM, cela permet de distinguer deux matériaux différents ne présentant pas une différence au niveau de leurs topographies. Les analyses en mode « tapping » permettent de ne pas détériorer la surface d'un échantillon fragile qui pourrait être sensible à la friction de la pointe lors d'une analyse en mode contact.

Le troisième mode est une combinaison des modes contact et « tapping » dénommé modulation de force. La pointe est approchée de la surface jusqu'à ce que le levier présente une déflexion déterminée. Une fois en contact, le levier est mis en oscillation tout en restant en contact avec la surface, ce qui implique que le levier exerce une force modulée sur la surface. La fréquence d'oscillation du levier n'est pas déterminée par sa propre fréquence de résonance, mais expérimentalement en fonction de la nature de l'échantillon. Lors de l'analyse, la pointe balaie la surface et la déflexion est maintenue constante par une boucle de rétroaction, l'acquisition des déplacements du piézoélectrique en Z donnant l'information topographique de la surface. Ce mode d'analyse donne également accès aux informations de frottement, entre la pointe et la surface de l'échantillon et est particulièrement sensible aux modulations de phase des couches de très faibles épaisseurs telles que les SAMs.

Les analyses AFM ont été réalisées avec un microscope à force atomique 5500 de Agilent Technologies (Santa Clara, CA, Etats-Unis) distribué par la société Scientec (Les Ulis, France). Les différentes pointes utilisées durant les travaux sont présentées dans le Tableau 5 et distribuées par la société Scientec (Les Ulis, France). Les images ont été traitées à l'aide du logiciel Gwyddion (logiciel libre).

Tableau 5 : Références et caractéristiques des pointes AFM utilisées dans les travaux de thèse.

Référence	Fréquence de résonance (kHz)	Raideur (N/m)	Rayon de courbure de la pointe (nm)
μmash® CSC17 AIBS	10-17	0,06-0,4	<10
AppNano® Acta-50	200-400	13-77	<10
AppNano® Acta-SS-50	200-400	13-77	<2
μmash® Hi'RES-W15/AIBS	265-400	20-75	<2
μmash® NSC18 AIBS usiné par faisceau d'ions	60-90	1,2-5,5	<2
μmash® NSC15/hard/AIBS	265-410	20-80	<20

[μmash® - Nanoandmore GmbH (Wetzlar, Allemagne) ; AppNano® (Mountain View, CA, Etats-Unis)]

### 3.2.3 Microscopie électronique à balayage (« Scanning Electron Microscopy »)<sup>240</sup>

La microscopie électronique à balayage (« Scanning Electron Microscopy » SEM) a été développée pour permettre l'observation d'objets de taille inférieure à 0,2 μm, qui est la limite du pouvoir séparateur (résolution) accessible avec un microscope optique. Cette limite est liée à la longueur d'onde des rayonnements visibles ( $\lambda/2$ ). La technique SEM est basée sur l'interaction d'un faisceau focalisé d'électrons accélérés (généralement de 5 à 30 kV) avec la surface d'un échantillon. En interagissant avec la matière en surface, le faisceau d'électrons primaires va générer différentes émissions électroniques et électromagnétiques provenant de la surface de l'échantillon (Figure 59). Un système SEM est principalement constitué d'une colonne électronique, d'une chambre échantillon ainsi que un ou plusieurs détecteurs. La colonne électronique comprend un canon à électrons ainsi que plusieurs lentilles électromagnétiques permettant de focaliser le faisceau d'électrons et de l'accélérer.

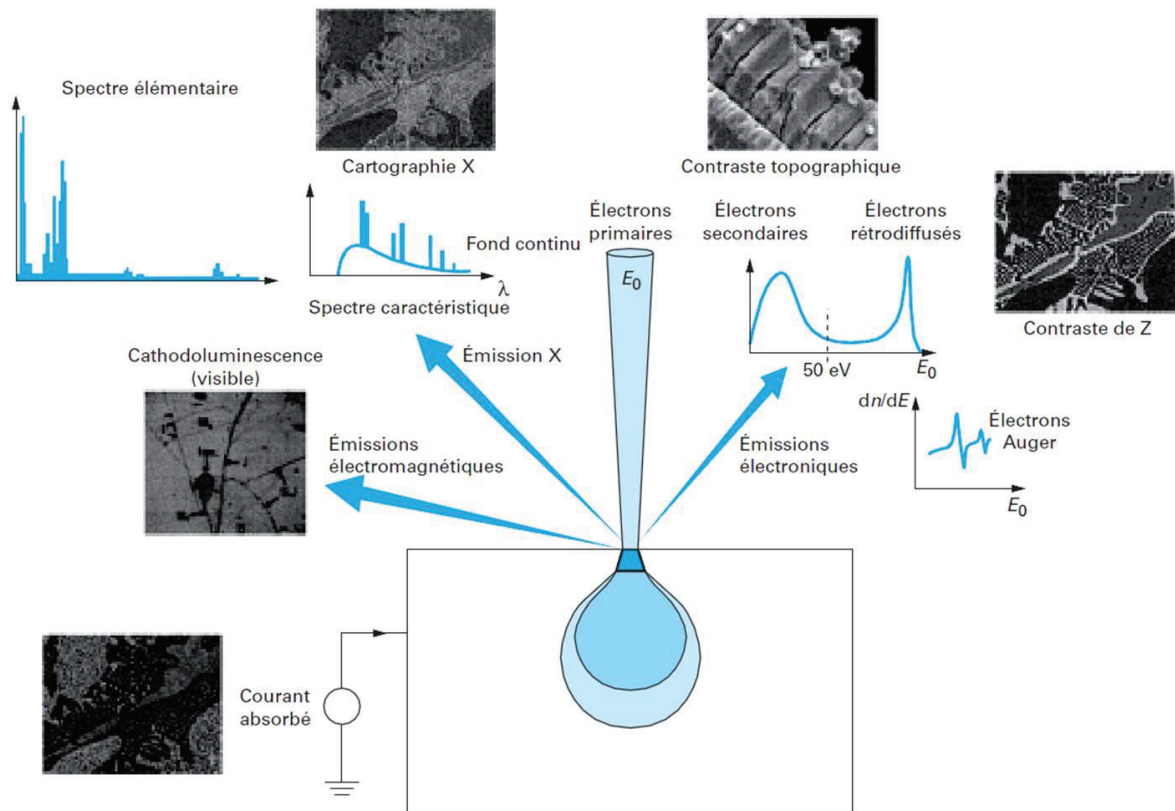


Figure 59 : Schéma des principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon. Extrait de la référence<sup>240</sup>.

Parmi ces émissions, il y a celles issues de diffusion (électrons rétrodiffusés) et celles issues de l'ionisation (électrons secondaires, rayonnements X et UV-visible). Chacun de ces signaux apporte une information différente sur la surface analysée. Ainsi, les appareillages SEM sont généralement équipés de différents détecteurs permettant de récolter les différentes émissions. Le signal le plus utilisé est l'émission d'électrons secondaires. Les électrons du faisceau primaire transmettent de l'énergie aux électrons de cœur des atomes, pouvant entraîner l'ionisation de ces atomes et donc l'émission d'électrons secondaires. Ces derniers possèdent une énergie faible (principalement inférieure à 50 eV), ce qui implique que les seuls électrons secondaires détectés sont ceux émis depuis l'extrême surface (quelques nanomètres de profondeur). Leur émission est ainsi très sensible aux irrégularités de surface, les rendant parfaitement adaptés pour réaliser des images de contraste topographique. De plus, les électrons secondaires détectés provenant essentiellement du point d'impact, une résolution latérale proche de celle du faisceau d'électrons incidents est obtenue.

L'émission d'un électron secondaire, mène à un réarrangement de la structure électronique de l'atome ionisé. Le transfert d'un électron situé à un niveau plus externe de la lacune vers celle-ci s'accompagne d'une libération d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Cette relaxation se termine soit par une transition radiative avec l'émission d'un

photon X, soit par l'émission d'un électron Auger. Les photons X sont le plus souvent analysés grâce à un analyseur EDS (« Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») et apportent une information semi-quantitative sur les éléments (pour  $Z \geq 5$ ) présents en surface. La résolution d'une analyse EDS est cependant plus faible qu'une image en électrons secondaires car les rayons X générés proviennent d'une zone plus large/profonde (diffusion des électrons voir Figure 59).

Les électrons primaires réémis par la surface sont les électrons diffusés, rétrodiffusés si la détection se fait à un angle de diffusion proche de  $180^\circ$ . Ils apportent une information de contraste chimique. En effet la probabilité de diffusion (qui est majoritairement élastique, faible perte d'énergie) est d'autant plus grande que le numéro atomique de l'élément est important.

Tous les échantillons ne peuvent pas être directement observés par SEM. En effet, les échantillons isolants électriques (majoritairement des polymères, céramiques) entraînent des phénomènes d'accumulation de charges en surface empêchant l'analyse. Ces échantillons isolants sont généralement recouverts d'un film métallique de quelques dizaines de nanomètres permettant l'évacuation des charges et donc leur analyse par SEM.

Les observations SEM ont été réalisées avec microscope électronique à balayage Vega3SB de Tescan (Brno, République Tchèque). Pour les échantillons isolants, une couche d'or d'une épaisseur comprise entre 20 et 30 nm a été déposée par sputtering avant observation avec l'équipement décrit dans le Chapitre II section 2.4.1.

### **3.2.4 Microscopie électronique en transmission (« Transmission Electron Microscopy »)**

La microscopie électronique en transmission (« Transmission Electron Microscopy » TEM) est une technique de microscopie mise au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska permettant de réaliser des images avec une résolution inférieure au nanomètre. Cette technique utilise un faisceau d'électrons accélérés (généralement de 100 à 200 kV) traversant un échantillon mince (quelques centaines de nm, généralement  $< 300\text{nm}$ ) et interagissant avec les atomes qui le constituent<sup>241</sup>. Les interactions électron/matière, sont évidemment identiques à celles qui ont été présentées en Figure 59 dans le cas de la microscopie électronique à balayage, mais du fait que les électrons sont accélérés avec des tensions plus importantes et que l'échantillon est suffisamment mince, les électrons transmis sont détectables. Ce sont ces derniers qui sont utilisés en TEM (Figure 60). Ces électrons traversent un système de lentilles magnétiques, ce qui permet l'obtention d'une image. Les modifications de courant des lentilles magnétiques permettent de visualiser sur un écran fluorescent soit la première image intermédiaire (mode image), soit l'image du plan focal de la lentille qui représente un diagramme de diffraction (mode de diffraction). Les images de l'objet peuvent donc être

directement associées à leur diagramme de diffraction. Cette technique permet une imagerie à très haute résolution (pas d'influence de la diffusion car l'échantillon est très mince) couplée à une analyse élémentaire et structurale grâce aux images de diffraction. Cependant, pour être menée à bien, l'analyse TEM doit être réalisée sous vide secondaire (entre  $10^{-4}$  et  $10^{-8}$  Torr) sur des échantillons ayant une épaisseur inférieure à 300 nm.

Les caractérisations TEM ont été réalisées avec un microscope électronique à transmission TOPCON (Tokyo, Japon) EM002B avec une énergie de 200 keV. Les nanoparticules analysées dans le Chapitre V ont été préparées par transfert de colloïdes de palladium, à l'aide d'un tampon plan, sur une grille en cuivre recouverte de Formvar® puis traitement plasma sous atmosphère de  $H_2$ .

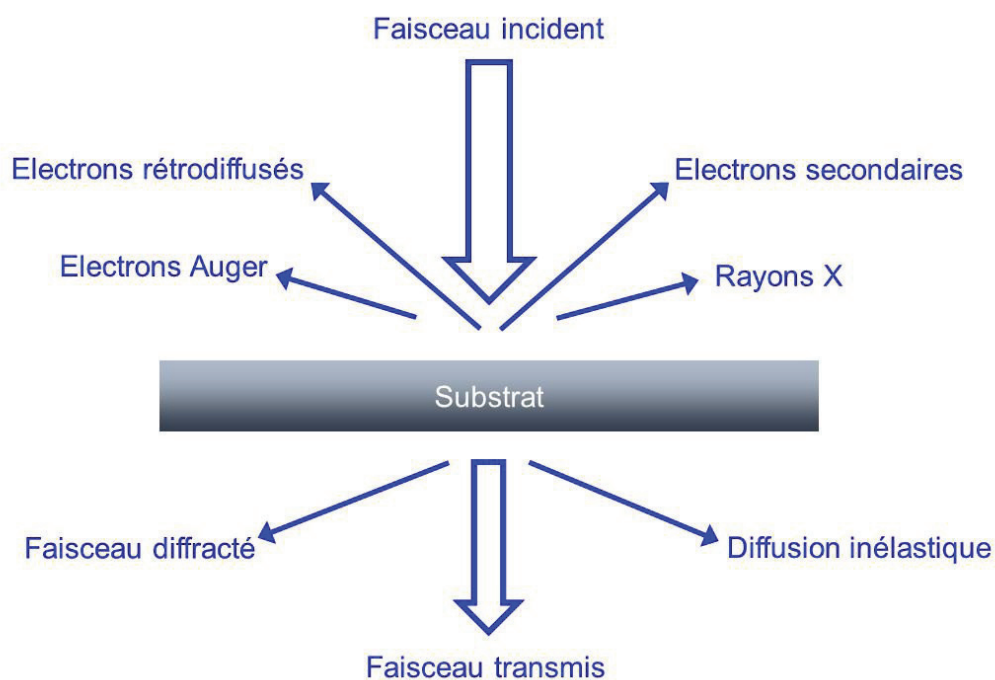


Figure 60 : Schéma des interactions entre le faisceau d'électron d'un TEM et un échantillon mince (épaisseur < 300nm).

### 3.2.5 Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (« Time of Flight-Secondary Ions Mass Spectrometry »)

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Tof-SIMS) est une technique d'analyse élémentaire et moléculaire à très haute sensibilité (ppm ppb) en extrême surface (< 0,5 nm de profondeur). Cette technique utilise un faisceau d'ions pulsés de quelques à quelques dizaines de keV qui va pulvériser la surface de l'échantillon (Figure 61), et parmi les espèces générées par le bombardement, seuls les ions dits secondaires sont récoltés puis accélérés afin d'être analysés par le

spectromètre de masse à temps de vol. Ce type d'analyse doit être réalisé dans l'ultravide ( $10^{-8}$  à  $10^{-11}$  Torr) et peut être réalisé sur tout type de substrat supportant ces conditions. Le spectromètre de masse à temps de vol est basé sur le principe physique que pour une énergie cinétique identique, la vitesse des ions secondaires est fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Ainsi, si tous les ions récoltés sont accélérés puis parcourent la même distance, ils arriveront sur le détecteur placé en bout de parcours selon des temps de vol différents. Le détecteur en temps de vol permet d'obtenir une très bonne résolution en masse ( $\Delta M/M > 10000$  à  $m/z = 28$  u.a.) grâce à un système de compensation des faibles différences d'énergie cinétique des ions de même rapport masse/charge.

Les spectres obtenus représentent l'intensité des ions en fonction de leur rapport  $m/z$ . Cette technique d'analyse est qualifiée SIMS de statique si la dose d'ions primaires (nombre d'ions par unité d'aire) est au maximum de  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Grâce à un système de balayage du canon à ions, des cartographies élémentaires et moléculaires peuvent également être réalisées.

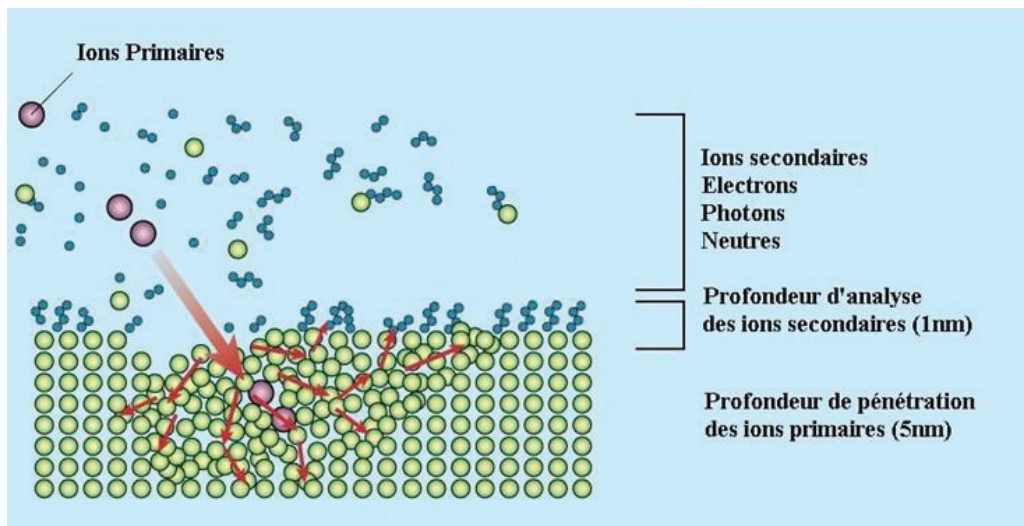


Figure 61 : Schéma du principe de la technique par bombardement ionique.

Les analyses SIMS en mode statique ont été réalisées avec un ToF-SIMS Trift III de Physical Electronics (Minneapolis, Etats-Unis), équipé d'un canon à ions Au<sup>+</sup> pulsé à 22 keV (courant ionique d'environ 2 nA) balayé sur des aires de 300  $\mu\text{m}$ \*300  $\mu\text{m}$ . Un canon à compensation de charge a été utilisé en mode pulsé et émet des électrons de faible énergie pour assurer la compensation de charge. La dose ionique a été maintenue en dessous des conditions limites du mode statique. Les spectres ont été analysés à l'aide du logiciel WinCadence. Les calibrations en masse ont été réalisées sur des ions secondaires hydrocarbonés. Les moyennes et écarts-types ont été déterminés à partir de trois analyses sur des aires différentes pour chaque échantillon pour chaque polarité (positive et négative).



### 3.2.6 Spectroscopie photoélectronique (« X-ray Photoelectron Spectroscopy »)<sup>242</sup>

La spectroscopie photoélectronique (« X-ray Photoelectron Spectroscopy » XPS), initialement nommée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), a été développée dans les années 60 par Kai Siegbahn<sup>243</sup>. C'est une technique d'analyse d'extrême surface (profondeur d'information jusqu'à environ 10 nm) permettant une analyse semi-quantitative. Tout comme dans la technique ToF-SIMS, pour effectuer les analyses, il est nécessaire d'être sous ultra vide, ce qui permet d'analyser tout type de matériau compatible avec ces conditions.

Le principe de base consiste à bombarder un échantillon avec des rayons X ( $h\nu$ ) d'énergie connue. Ceux-ci vont ioniser les atomes entraînant l'émission de photoélectrons provenant de niveaux électroniques dont l'énergie de liaison  $E_L$  est inférieure à celle des photons X d'excitation. Chaque niveau électronique a une probabilité d'ionisation (section efficace  $\sigma$ ) qui dépend de sa population électronique et de l'énergie du niveau.

La spectroscopie photoélectronique ne s'applique qu'aux éléments de  $Z > 2$  : l'hydrogène et l'hélium ne sont pas détectables car les probabilités d'ionisation de leurs niveaux électroniques sont trop faibles avec les rayonnements X utilisés. En effet, les rayonnements d'excitation sont les  $K_\alpha$  de l'aluminium (1486,6 eV) et du magnésium (1253,6 eV) car elles possèdent de faibles dispersions en énergie.

Une fois produits, les photoélectrons sont analysés avec un détecteur mesurant leur énergie cinétique. Ainsi, en connaissant l'énergie du rayon X incident ( $h\nu$ ) et en mesurant l'énergie cinétique du photoélectron émis, l'énergie de liaison ( $E_L$ ) du photoélectron peut être déduite ainsi que l'orbitale de l'élément auquel il appartenait. La relation permettant de remonter à l'énergie de liaison est donc la suivante :

$$E_L = h\nu - E_C \quad \text{Eq.14}$$

Grâce à la bonne résolution en énergie de cette technique, il est également possible de connaître le degré d'oxydation/l'environnement chimique d'un élément. En effet, un élément  $M^{z+}$  exerçant une attraction plus importante sur les électrons de son cortège électronique par rapport à  $M^0$ , il en résulte une augmentation de l'énergie de liaison des électrons internes : c'est le déplacement chimique.

Une fois le photoélectron émis, l'atome ionisé va se relaxer par réarrangement électronique en émettant un rayon X ou en émettant un électron (électron Auger) dont l'énergie cinétique fait intervenir les trois niveaux participant à sa formation (Figure 62). Les émissions correspondant à ces électrons Auger sont également observées en analyse XPS. Les pics Auger sont également sensibles aux déplacements chimiques. Cela peut être utile lorsque les

déplacements chimiques au niveau des photoélectrons se révèlent insuffisamment précis (cas des éléments de transitions).

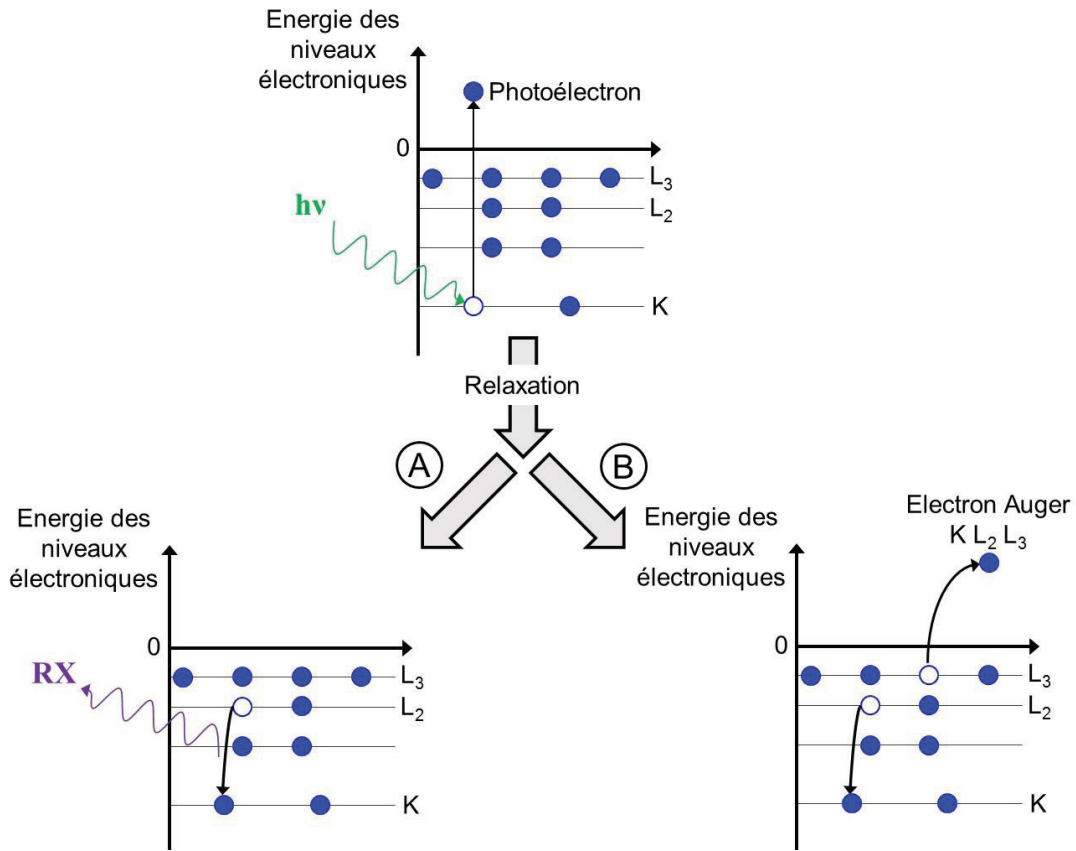


Figure 62 : Schémas de principe de l'émission de photoélectrons après interaction d'une radiation  $h\nu$  avec le niveau K d'un atome et de la relaxation aboutissant soit à une émission d'un rayon X (A) soit à celle d'un électron Auger (B).

L'analyse semi-quantitative est également possible. Pour ce faire, l'aire (A) des pics des photoélectrons les plus intenses pour chaque élément identifié est mesurée et une concentration relative est calculée en tenant compte de trois facteurs de correction connus. Premièrement, chaque niveau électronique considéré n'a pas la même probabilité (section efficace  $\sigma$ ) d'être ionisé par les rayons X incidents. Il faut ensuite tenir compte du libre parcours moyen  $\lambda$  des photoélectrons, chaque photoélectron correspondant à une profondeur d'information différente. Le troisième facteur de correction est l'efficacité du détecteur. La formule suivante correspond au calcul des pourcentages relatifs atomiques :

$$C_i = \frac{\frac{A_i}{\sigma_i \lambda_i T_i}}{\sum_i \frac{A_i}{\sigma_i \lambda_i T_i}} \quad \text{Eq.16}$$

Les travaux présentés dans le Chapitre V ont été réalisés dans une chambre sous ultra vide équipée d'une source  $\text{AlK}_\alpha = 1486,6 \text{ eV}$  monochromatique focalisée. L'angle entre la source de rayons X et le détecteur de photoélectron a été réglé à  $54,73^\circ$ . Le détecteur de photoélectrons était un analyseur hémisphérique en énergie. Les spectres XPS présentés

dans le Chapitre V ont été calibrés sur le pic du photoélectron  $\text{Si}_{2p}$ , car les analyses faites ont été réalisées sur wafer de silicium et certaines conditions de traitement ne permettaient pas d'enregistrer un signal du pic du photoélectron  $\text{C}_{1s}$  pour réaliser une calibration sans ambiguïté.

Les colloïdes de palladium analysés par XPS ont été transférés sur des wafers de silicium silanisés avec le BPAS (Chapitre II section 1.2.1) à l'aide d'un tampon plan, et les nanoparticules de palladium analysées ont été obtenues après transfert des colloïdes sur un wafer silanisé et traitement plasma sous atmosphère de  $\text{H}_2$  (voir Chapitre II section 2.5.4). Pour l'analyse quantitative, les données correspondant à l'efficacité du détecteur n'étant pas disponibles, seules les corrections liées à  $\sigma$  et  $\lambda$  ont été prises en compte.

### 3.3 Test d'adhérence

Dans le cadre des travaux présentés dans les Chapitres III et IV, de nombreuses conditions de traitement plasma ont permis d'obtenir des dépôts métalliques electroless homogènes à la surface des polymères. Afin d'étudier la qualité de l'adhérence de ces dépôts, des mesures d'adhérence ont été réalisées selon la norme ASTM 3359. Ce test consiste à former un quadrillage, de 6 lignes verticales et 6 lignes horizontales, en entaillant le dépôt à l'aide d'une pointe diamant. Une fois le quadrillage réalisé, une bande adhésive normalisée (Scotch® 3M 2525 « test d'accrochage ») est appliqué sur le quadrillage. Une fois le contact intime établi entre la bande adhésive et le film métallique, la bande adhésive est retirée d'un coup sec perpendiculairement à la surface, afin de maximiser les contraintes. La norme ASTM 3359 définit un système de notation (0-5) en fonction du pourcentage de surface métallisée arrachée.

Dans le cadre des travaux de thèse, il a été proposé, pour plus de précisions, de mesurer le pourcentage de métal arraché « exact ». Pour ce faire, une photographie de la surface de l'échantillon a été faite après le test au Scotch®. Le pourcentage de métal arraché a ensuite été déterminé à l'aide du logiciel GIMP (GNU Image Manipulation Program, logiciel libre). Le contraste entre la surface du polymère apparente et le film métallique a permis de seuiller l'image en noir et blanc, et l'histogramme résultant a permis de calculer le nombre de pixels de chaque couleur, et donc de calculer la surface de métal arraché. Des photographies (10 millions de pixels) d'une surface de PA12 métallisée quadrillée, avant et après le test au Scotch® et puis après traitement avec le logiciel GIMP sont montrées en Figure 63. Dans l'exemple présenté, le pourcentage de métal arraché a été estimé à 31,4%. A noter que le quadrillage réalisé est systématiquement compté comme surface de métal arrachée, et contribue pour des valeurs comprises entre 0,1% et 0,2% en fonction des échantillons.

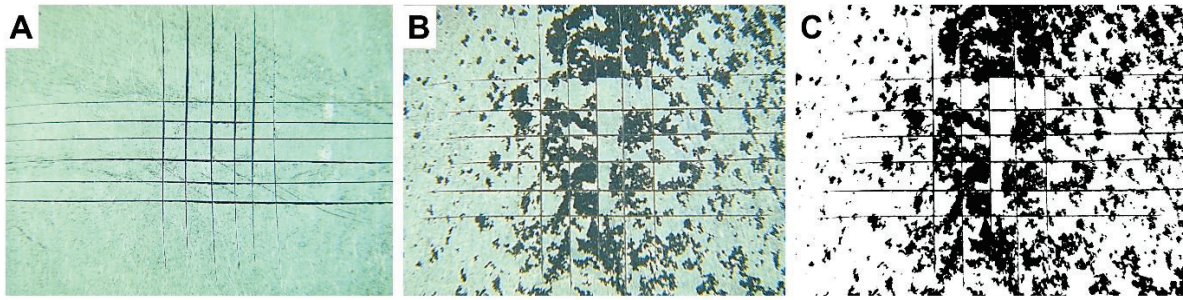


Figure 63 : Photographies de la surface d'un échantillon de PA12 métallisé (A) après quadrillage, (B) après quadrillage et test au Scotch® et (C) après quadrillage, test au Scotch® et traitement de données avec le logiciel GIMP.

## 4 Plans d'expériences et méthodes d'analyse de données

Dans ces travaux de thèse, un des objectifs a été l'utilisation d'un nouveau réacteur plasma micro-ondes sur des polymères, dont la fonctionnalisation de surface n'a pas été étudiée avec cette technique, pour leur métallisation electroless adhérente. Pour remplir cet objectif, il est donc important de connaître l'influence des différents paramètres variables expérimentaux et également de pouvoir déterminer leurs niveaux optimaux pour le résultat recherché. Ceci implique un très grand nombre d'expériences. Afin d'en diminuer le nombre, sans pour autant négliger l'influence de certaines variables, des plans d'expériences ont été mis en place et sont décrits dans les sections suivantes.

Tel que présenté dans le Chapitre II section 3.2, de nombreuses analyses de surface ont été réalisées. En fonction de la technique utilisée, les résultats expérimentaux sont plus ou moins faciles à interpréter. En particulier, dans le cas des spectres ToF-SIMS, les similarités et différences entre les différents échantillons ne sont pas forcément mises en avant devant la grande quantité d'informations disponibles. L'analyse en composante principale est une méthode d'analyse de données particulièrement utile dans ce type de configuration, et son principe de fonctionnement sera également présenté par la suite.

### 4.1 Plans d'expériences

Dans le cadre des Chapitres III et IV, des traitements plasmas optimaux ont été recherchés. Or de nombreux paramètres expérimentaux influent sur la composition des espèces actives du plasma et ses interactions avec la surface d'un échantillon. Parmi ces paramètres expérimentaux, il y a la nature du gaz, la pression, la puissance et la durée de traitement. Afin de pouvoir évaluer l'influence de chaque paramètre, un plan d'expériences (basé sur une matrice d'Hadamard) a été mis en place pour cribler ces paramètres. Cela permet également de minimiser le nombre d'essais sans handicaper la pertinence des résultats.

Une fois l'influence de chaque paramètre évaluée, les conditions expérimentales déterminantes ont été étudiées plus en détail au travers de matrices de Doehlert.

Ces deux outils sont décrits plus précisément dans les deux sections suivantes.

#### **4.1.1 Plans de criblage**

Lorsque que de nombreux paramètres sont susceptibles d'avoir une influence sur un résultat il est utile, afin d'identifier ceux qui sont les plus significatifs d'utiliser un plan d'expérience qui permet de cribler le plus grand nombre de paramètres avec le minimum d'expériences. Ces plans sont constitués de  $2^k$  expériences, où  $k$  est le nombre de paramètres variables. Ils sont qualifiés de plans de criblage. Il n'y a pas de point central car il n'y a pas de modélisation des résultats. Seuls les effets des paramètres sont ainsi étudiés.

Les plans de Plackett et Burman sont des plans de criblages basés sur des matrices d'Hadamard. Plackett et Burman ont montré de quelle façon un plan factoriel complet pouvait être fractionné de façon à produire des plans saturés pour lesquels le nombre d'expériences est un multiple de 4 et non une puissance de 2. Ces plans sont appelés des matrices d'Hadamard. Ils permettent de rapidement discriminer l'influence de chaque paramètre sur un résultat expérimental mesurable avec un minimum d'expériences. Cependant, ce modèle ne tient pas compte des interactions entre les facteurs.

Le plan de criblage réalisé dans ces travaux de thèse a été obtenu et exploité avec le logiciel NemrodW® (Marseille, France) version 2007-03.

#### **4.1.2 Matrices de Doehlert**

Une fois l'influence des paramètres les plus importants déterminée, il est nécessaire d'optimiser ces paramètres entre eux. Le plan de criblage permet de déterminer les effets des paramètres, et pour cela, il utilise des modèles mathématiques du premier degré par rapport à chaque paramètre. Pour pouvoir modéliser l'influence des paramètres et leurs interactions potentielles sur un résultat, il faut passer par des modèles mathématiques du second degré, et donc aux plans permettant la construction de surfaces de réponses. Il existe trois grandes familles de plans : plans composites, plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert.

Doehlert<sup>244</sup> a proposé des plans qui remplissent de manière homogène le domaine expérimental considéré. Du fait que les points expérimentaux sont répartis régulièrement dans le domaine expérimental, il est aisé d'étendre le plan dans n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points régulièrement répartis. Le nombre de niveaux pour chaque paramètre est variable en fonction de son importance (calculée ou estimée) sur le résultat mesuré. L'utilisation de ce type de plans est particulièrement pertinente pour déterminer les

conditions optimales dans un domaine défini. De plus, il permet d'apporter des informations sur les interactions entre les différents paramètres sur le résultat observé.

Soit le cas de deux paramètres (facteurs), les points expérimentaux sont situés aux sommets d'un hexagone régulier et il y a un point au centre (Figure 64). Avec sept points expérimentaux différents, ce plan permet au moins de calculer sept inconnues, donc sept coefficients qui sont utilisés pour la modélisation du résultat.

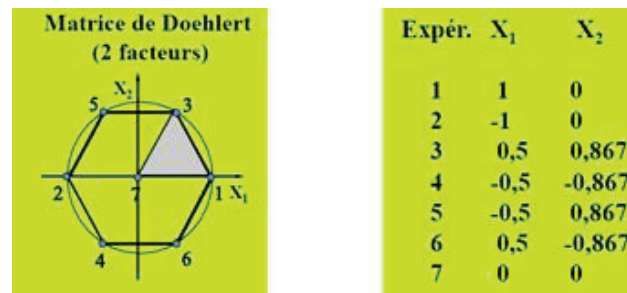


Figure 64 : Exemple de matrice de Doehlert pour deux paramètres (facteurs).

Les matrices de Doehlert utilisées dans ces travaux ont été obtenues et exploitées avec le logiciel NemrodW® (Marseille, France) version 2007-03.

## 4.2 Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode d'analyse exploratoire des données : à partir d'une population d'individus (exemple : ions secondaires ToF-SIMS) caractérisés par un ensemble de variables quantitatives initiales (exemple : les conditions de traitement plasma déterminées par un plan de criblage ou une matrice de Doehlert), l'objectif est de structurer et de résumer les variables et les individus afin de mieux appréhender l'information apportée par les variables.

Cette méthode permet ainsi de déterminer des tendances, de repérer les variables les plus porteuses d'informations et de déterminer aussi des groupes d'individus homogènes.

Ainsi, l'objectif de l'ACP est de résumer les variables initiales à l'aide d'un petit nombre de nouvelles variables synthétiques (les composantes principales) qui sont obtenues par combinaisons linéaires des variables initiales.

Les ACP réalisées dans ces travaux de thèse ont été réalisées avec le logiciel JMP® SAS (Cary, NC, Etats-Unis). Nous décrivons ci-dessous les modèles mathématiques entrant en jeu lors de ce type d'analyse de données, ainsi que les règles générales à appliquer pour les interpréter.

### 4.2.1 Définitions et notations

L'ACP s'applique à des données quantitatives représentées sous la forme d'un tableau de données  $X$  à  $n$  lignes et  $p$  colonnes (Eq.18). Chaque ligne correspond à un individu (ou une

observation)  $i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  et chaque colonne à une variable quantitative (ou descripteur)  $j = 1, 2, \dots, p$ .

$$X = \begin{bmatrix} X_{11} & \cdots & X_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{n1} & \cdots & X_{np} \end{bmatrix} \quad \text{Eq.18}$$

#### 4.2.2 Calculs préliminaires

Les données doivent être centrées et réduites : il faut calculer la moyenne (Eq.19) et l'écart-type (Eq.20) de chaque variable, ensuite pour chaque observation la moyenne est retirée et cette différence est divisée par l'écart-type pour obtenir la valeur centrée réduite correspondante (Eq.21).

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{X_{ij}}{n} \quad \text{Eq.19}$$

$$\sigma_j = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_{ij} - \bar{x})^2}{n}} \quad \text{Eq.20}$$

$$\tilde{x} = \frac{x_{ij} - \bar{x}}{\sigma_j} \quad \text{Eq.21}$$

L'étape suivante consiste à calculer les différentes corrélations entre les variables afin d'obtenir la matrice dite de corrélations qui est calculée de la manière suivante :

$$r_{ij} = \sum_{k=1}^n \frac{\tilde{x}_{ki} \cdot \tilde{x}_{kj}}{n} \quad \text{Eq.22}$$

Avec  $k$  la nouvelle valeur des colonnes de la matrice, dénommée  $p$  dans la matrice des résultats.

Cette matrice caractérise la forme du « nuage des points » individus, c'est-à-dire que chaque variable quantitative (descripteur) est placée sur un repère. Les variables présentant un comportement similaire sont ainsi regroupées sous la forme d'un nuage de points sur ce repère.

#### 4.2.3 Principe d'identification des composantes principales

Il faut ensuite identifier les axes factoriels, c'est-à-dire les directions d'allongement maximum du nuage de points. Cet allongement se traduit en terme d'inertie : chaque point  $A_i$  du nuage, construit à partir de la matrice centrée réduite, a pour coordonnées par rapport au centre de gravité  $G$  du nuage les valeurs centrées réduites des variables ; il est affecté d'une masse  $1/N$  où  $N$  est le nombre d'observations. L'inertie totale par rapport au centre de gravité  $G$  est :

$$I_n G = \sum_1^N \frac{1}{N} G A_i^2 = \text{trace}(\text{corrélations}) \quad \text{Eq.23}$$

Soit la base orthonormée ( $u_i$ ) telle que l'inertie des projections des points du nuage sur chacun des axes soit maximum, c'est à dire que sur chacun des axes, la dispersion des projections du nuage de points soit la plus grande possible.

La solution est le vecteur propre de la matrice de corrélations associé à la plus grande valeur propre. Les vecteurs propres de la matrice sont obtenus en diagonalisant la matrice.

Pour obtenir les valeurs propres  $\lambda$ , il faut d'abord obtenir le polynôme caractéristique de la matrice et en trouver les racines qui sont les valeurs propres de notre matrice.

Pour chaque valeur propre, il faut :

- former la matrice  $M = A - \lambda I$  (avec  $I$ , la matrice identité) en soustrayant  $\lambda$  des termes diagonaux de  $A$  ;
- trouver une base de l'espace des solutions du système homogène  $M \cdot X = 0$ . Les vecteurs de la base sont des vecteurs propres de  $A$ , linéairement indépendants et associés à  $\lambda$ .

Ensuite, soit l'ensemble  $S = (V_1, V_2, \dots, V_m)$  de tous les vecteurs obtenus lors des étapes précédentes. L'ensemble des vecteurs propres obtenus sont rassemblés dans une matrice dite matrice de passage :

$$D = P^{-1} \cdot X \cdot P = \begin{bmatrix} \lambda_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \lambda_n \end{bmatrix} \quad \text{Eq.24}$$

où  $\lambda_i$  sont les valeurs propres associées aux vecteurs propres  $V_i$ .

#### 4.2.4 Calcul des coordonnées des paramètres (facteurs)

Les facteurs sur les lignes sont les vecteurs donnant pour chaque individu sa coordonnée sur l'axe factoriel correspondant. Soit ensuite le tableau des coordonnées factorielles des lignes qui correspond au produit matriciel  $F_k = \text{Centrée\_Réduite} \cdot \text{Passage}$ .

Dans un deuxième temps, les contributions des différentes lignes à l'inertie de chaque axe sont calculées :

$$CTR_k = \frac{1}{N \lambda_k} * F^2_k(i) \quad \text{Eq.25}$$

où le coefficient  $1/N$  représente le poids de la ligne.

Dans un troisième temps, un troisième tableau de données est calculé qui donne les qualités de représentation (ou cosinus carrés), qui détermine si un facteur est influent ou non sur un axe considéré. Chaque terme est égal au carré de la coordonnée divisé par la somme des carrés des quatre coordonnées.

Ensuite, les coordonnées factorielles des colonnes qui sont liées à celles des lignes par les formules de transition sont calculées.

Un exemple de décomposition de données est représenté en Figure 65.



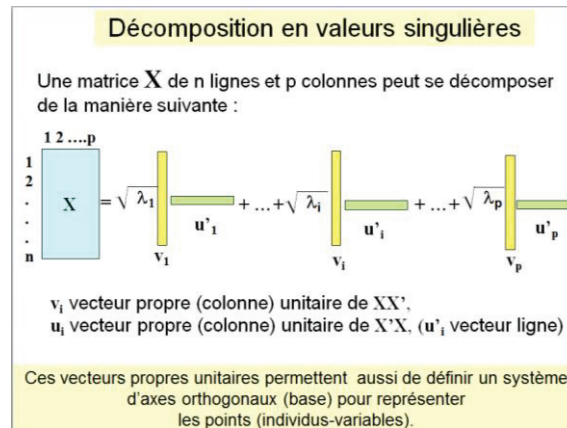


Figure 65 : Exemple de décomposition en valeurs singulières.

## 4.2.5 Règles générales d'interprétation des résultats d'une ACP

### 4.2.5.1 Etude des variables

Une variable initiale est bien représentée dans un plan si elle se projette près du cercle unité (distance au centre  $\geq 0.7$ ).

Deux variables bien représentées et se projetant en des points voisins sont positivement corrélées. Si elles se projettent en des points diamétralement opposés, elles sont négativement corrélées.

Deux variables bien représentées et situées sur des droites orthogonales passant par le centre de gravité sont indépendantes.

### 4.2.5.2 Etude des individus

La qualité de représentation d'un individu dans un plan principal se juge par le cosinus carré de l'angle de l'individu avec le plan principal. Les règles suivantes ne s'appliquent qu'à des individus bien représentés ( $\cos \alpha \geq 0.7$ ) :

- deux individus se projetant en des points voisins ont les mêmes niveaux pour toutes les variables ;
- deux individus se projetant en des points éloignés diffèrent par leurs niveaux pour au moins une variable.

### 4.2.5.3 Considérations utiles

Dans le cas où un individu est totalement isolé, il convient de reprendre l'ACP sans cet individu. Les oppositions les plus marquées entre les individus sont utiles pour interpréter les axes principaux.

Lorsque les données sont chronologiques, il est intéressant de suivre l'évolution des observations dans le plan principal.

L'examen des groupes d'individus peut mettre en évidence des paramètres (facteurs) utiles pour la compréhension des résultats considérés.



## **CHAPITRE III. ETUDES DES TRAITEMENTS PLASMA MICRO-ONDES POUR DES DEPOTS METALLIQUES ADHERENTS SUR POLYAMIDE 12 GRILAMID® CHARGE A 30% EN FIBRE DE VERRE**

### **1 Introduction**

Parmi les polymères d'intérêt pour les applications MID, le polyamide12 Grilamid® chargé à 30% en fibres de verre (PA12) représente un enjeu important. En effet, les industriels participant au projet FUI Plastronics ne possèdent pas protocole de métallisation satisfaisant. Ce polymère fait donc l'objet d'une étude complète présentée dans ce Chapitre. L'état de l'art a mis en avant la pertinence des traitements plasma sous atmosphère azotée pour la fonctionnalisation des polymères en vue de leur métallisation electroless (Chapitre I section 2.2.2.1.1). C'est d'autant plus pertinent qu'un des objectifs est de pouvoir utiliser les protocoles développés aussi bien sur substrats 2D que 3D.

Dans ce contexte, le laboratoire a fait l'acquisition d'un nouveau réacteur plasma micro-ondes (Chapitre II section 2.1) qui, contrairement aux réacteurs plasma radiofréquences, permet un traitement plus homogène sur substrat 3D<sup>245</sup>. Des essais préliminaires sans et avec traitement plasma sous atmosphère de N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> n'ont pas permis d'obtenir de dépôts, après immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub> puis dans un bain de métallisation electroless NiP. Les travaux décrits dans la littérature<sup>102-104</sup> ont montré que l'ajout de H<sub>2</sub> ou Ar modifie les propriétés du plasma et donc les fonctionnalisations de surface obtenues.

Pour déterminer les conditions favorables à la métallisation electroless du PA12 et l'influence des différents paramètres expérimentaux du traitement plasma, tout en réalisant le moins d'expériences possibles, un plan d'expériences de type criblage a été mis en place. L'utilisation de ce type de plan se traduit par la réalisation d'une matrice d'Hadamard qui définit les conditions expérimentales à réaliser (Chapitre II section 4.1.1). Pour être construite, il est nécessaire de définir les différents paramètres expérimentaux ainsi que leurs gammes de variation. Ces critères ont été choisis à partir de caractérisation du plasma par OES dans différentes conditions. Une fois la matrice déterminée, les résultats de métallisation obtenus sur PA12 ont permis de déterminer l'influence de chacun des paramètres. En parallèle, des analyses de mouillage et ToF-SIMS ont permis d'apporter des éléments de compréhension sur les modifications physico-chimiques induites par les différents traitements plasma sur les surfaces de PA12.

Le traitement des résultats du criblage d'expériences a permis de déterminer des conditions favorables à la formation d'un dépôt NiP avec une bonne adhérence. Les conditions retenues

ont ensuite été optimisées grâce à la réalisation de matrices de Doehlert (Chapitre II section 4.1.2). Une fois analysées, ces matrices ont fourni les conditions optimales de traitement dans le domaine étudié.

## 2 Le criblage de plan d'expériences sur PA12

Les sections suivantes présentent la réalisation et les interprétations du plan d'expériences de criblage. Dans un premier temps, l'établissement du plan de criblage basé sur des caractérisations OES des décharges plasma avec les différents mélanges de gaz et les données de la littérature est présenté. Dans un second temps, les résultats en termes de métallisation et d'adhérence sont discutés en fonction de l'impact résultant de chacun des paramètres. Des caractérisations de mouillage et ToF-SIMS apportant des informations sur la nature des modifications de la surface du PA12 en fonction des conditions de traitement plasma sont ensuite détaillées.

### 2.1 Sélection des conditions expérimentales de la matrice d'Hadamard

Les décharges plasma générées dans le réacteur plasma micro-ondes ont été analysées par spectroscopie d'émission optique sans présence d'échantillon dans le réacteur. Ces analyses ont permis d'identifier la nature des espèces présentes dans la décharge plasma, ainsi que leur état d'excitation. La Figure 66 montre les spectres d'émission optiques obtenus à partir des décharges plasma contenant un seul gaz (Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>). Les raies d'émission caractéristiques ont été identifiées sur chacun des spectres. Pour ce qui concerne le spectre de la décharge H<sub>2</sub> [Figure 66(A)], les principaux pics caractéristiques H<sub>α</sub> (3→2), H<sub>β</sub> (4→2) et H<sub>γ</sub> (5→2) ont été identifiés<sup>246</sup> ainsi que quelques traces de N<sub>2</sub><sup>247</sup>. Dans le cas de la décharge plasma Ar [Figure 66(C)], de nombreux pics ont été détectés, et plus particulièrement la raie Ar I (1s<sub>2</sub>-2p<sub>1</sub>) à 750,4 nm<sup>246</sup> et la raie Ar I (1s<sub>5</sub>-2p<sub>9</sub>) à 811,5 nm<sup>246</sup>. Pour ce qui concerne le spectre d'émission optique de la décharge plasma N<sub>2</sub> [Figure 66 (B)], les principaux pics correspondent au second système positif N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>-B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)<sup>247</sup>, au premier système positif N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)<sup>247</sup> et au premier système négatif N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)<sup>247</sup>. A noter qu'aucune raie d'azote atomique n'a été détectée, ce qui implique que nos conditions plasma ne permettent pas de dissocier significativement N<sub>2</sub>. Le spectre d'émission optique de la décharge plasma NH<sub>3</sub> [Figure 66 (D)] ressemble à celui de la décharge plasma N<sub>2</sub> mais le premier système positif N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) est absent. Par ailleurs, des raies d'émission atomiques sont présentes mais elles ne concernent que des émissions H. Les réactions de dissociation sont donc présentes dans la décharge plasma NH<sub>3</sub> mais il n'a pas été possible, dans nos conditions d'analyse, d'observer de raies atomiques de N. La différence principale entre les spectres de

nos décharges plasmas  $N_2$  et  $NH_3$  est observée à 336 nm avec la détection du pic du système négatif  $NH(A^3\Pi-X^3\Sigma^-)^{247}$  pour la décharge plasma  $NH_3$  (voir Figure 67).

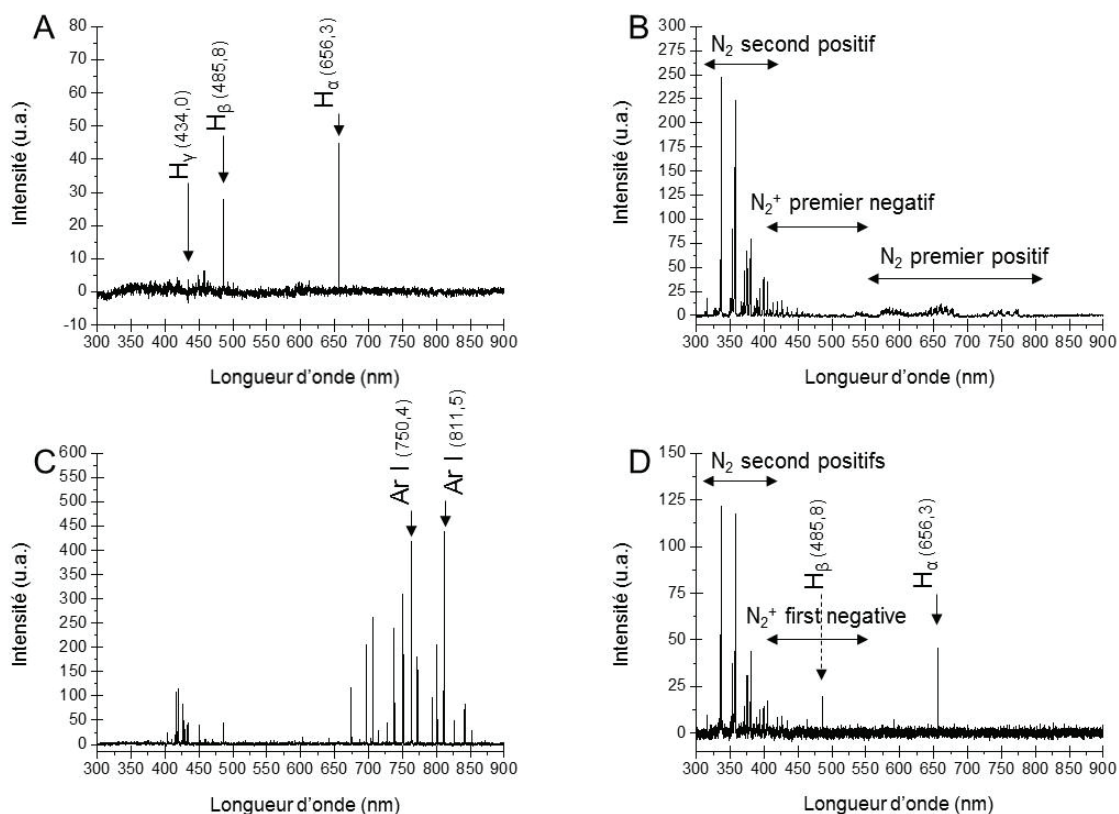


Figure 66 : Spectres d'émission optique (300-900 nm) de décharges plasma : (A)  $H_2$  ( $P = 180 \text{ W/dm}^3$ ,  $Q = 163 \text{ sccm}$ ,  $p = 100 \text{ Pa}$ ) ; (B)  $N_2$  ( $P = 108 \text{ W/dm}^3$ ,  $Q = 133 \text{ sccm}$ ,  $p = 100 \text{ Pa}$ ) ; (C)  $Ar$  ( $P = 180 \text{ W/dm}^3$ ,  $Q = 100 \text{ sccm}$ ,  $p = 87 \text{ Pa}$ ) et  $NH_3$  ( $P = 180 \text{ W/dm}^3$ ,  $Q = 50 \text{ sccm}$ ,  $p = 60 \text{ Pa}$ ).

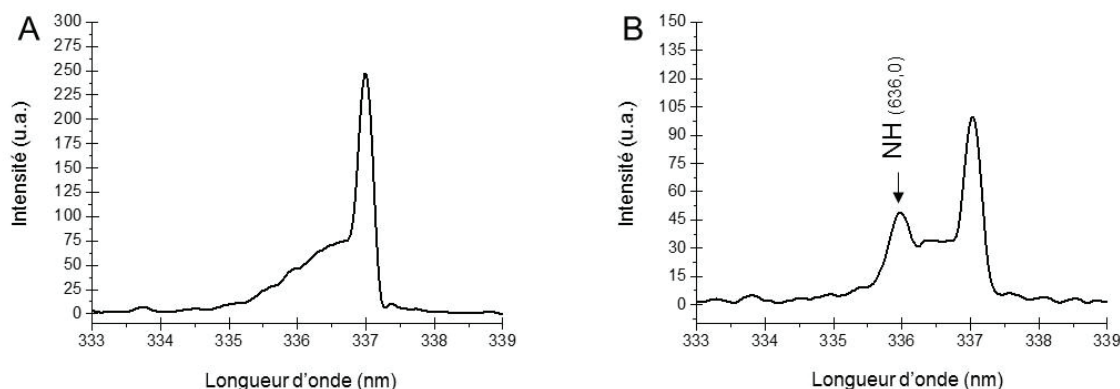


Figure 67 : Spectres d'émission optique (333-339 nm) de décharges plasma : (A)  $N_2$  ( $P = 108 \text{ W/dm}^3$ ,  $Q = 133 \text{ sccm}$ ,  $p = 100 \text{ Pa}$ ) et (B)  $NH_3$  ( $P = 180 \text{ W/dm}^3$ ,  $Q = 50 \text{ sccm}$ ,  $p = 60 \text{ Pa}$ ).

Dans un second temps, les mélanges de gaz identifiés comme potentiellement intéressants dans la littérature ont été analysés. Sur tous les spectres enregistrés, les raies caractéristiques de chaque gaz de ces mélanges ont pu être identifiées. A noter que dans toutes les conditions étudiées, aucune raie atomique de N n'a été détectée. A nouveau, la zone d'intérêt pour

distinguer l'influence de la nature des gaz se situe entre 333 et 339 nm, et les spectres d'émission optique dans cette zone spectrale pour chacun des mélanges de gaz sont donnés en Figure 68. Une attention particulière a été apportée aux intensités des raies d'émission N<sub>2</sub> (337,0 nm) et NH (336,0 nm) à cause de leur influence sur la fonctionnalisation de surface. En effet, Wang et al<sup>102</sup> ont montré lors de traitements plasma sous un mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> que pour 0 à 70% de H<sub>2</sub>, le rapport d'intensité entre le pic NH (336,0nm) et le pic N<sub>2</sub> (337,0nm) augmente progressivement de 0,12 à 0,20 puis brutalement pour atteindre 0,49 pour 90% de H<sub>2</sub>. De plus, ils ont montré que l'intensité du pic NH (336,0 nm) augmente linéairement avec la puissance. Les auteurs ont appliqués ces traitements ont été appliqués sur polystyrène et le nombre de fonctions amine greffées en surface a été directement corrélé à l'intensité du pic NH (336,0 nm). Dans notre réacteur, pour les mélanges contenant N<sub>2</sub>, la raie d'émission NH (336,0 nm) n'apparaît de façon significative que sous certaines conditions (proportion élevée de H<sub>2</sub> et densité élevée de puissance). Un exemple de conditions ( $P = 180\text{W/dm}^3$ ,  $Q_{N_2} = 90\text{ sccm}$  et  $Q_{H_2} = 90\text{sccm}$ ,  $p = 120\text{ Pa}$ ) menant à une apparition significative de la raie NH (336,0 nm) sur le spectre d'émission optique est montré en Figure 68 (A). Pour les mélanges contenant NH<sub>3</sub>, l'ajout de H<sub>2</sub> ou Ar augmente le rapport d'intensité NH/N<sub>2</sub>, et plus particulièrement dans le cas de H<sub>2</sub> pour lequel les pics NH (336,0 nm) et N<sub>2</sub> (337,0 nm) tendent à avoir une intensité égale. Dans le cas d'ajout de Ar dans les décharges plasma N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>, il est également à noter que les spectres d'émission optique obtenus sont plus intenses (Figure 68). Cette observation a été attribuée à une augmentation de l'excitation et de la dissociation des espèces du plasma en présence de Ar<sup>104</sup>. Toutefois, comme dans les cas précédents, aucune raie atomique de N n'a été détectée.

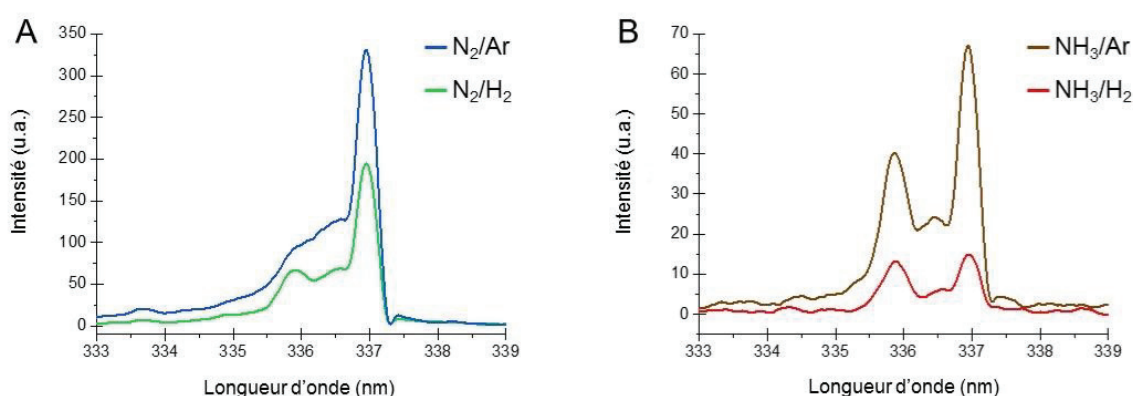


Figure 68 : Spectres d'émission optique (333-339 nm) de décharges plasma : (A)  $\blacksquare$  N<sub>2</sub>/Ar ( $P = 180\text{ W/dm}^3$ ;  $Q_{N_2} = 44\text{ sccm}$  et  $Q_{Ar} = 44\text{ sccm}$ ;  $p = 80\text{ Pa}$ ) et  $\blacksquare$  N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ( $P = 180\text{ W/dm}^3$ ;  $Q_{N_2} = 90\text{ sccm}$  et  $Q_{H_2} = 90\text{ sccm}$ ;  $p = 120\text{ Pa}$ ); (B)  $\blacksquare$  NH<sub>3</sub>/Ar ( $P = 180\text{ W/dm}^3$ ;  $Q_{NH_3} = 50\text{ sccm}$  and  $Q_{Ar} = 24\text{ sccm}$ ;  $p = 80\text{ Pa}$ ) et  $\blacksquare$  NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> ( $P = 108\text{ W/dm}^3$ ;  $Q_{NH_3} = 53\text{ sccm}$  et  $Q_{H_2} = 53\text{ sccm}$ ;  $p = 80\text{ Pa}$ ).

Les caractérisations par spectroscopie d'émission optique des différentes décharges plasma ont donc permis d'apporter des informations sur la nature des espèces présentes dans

chacune des décharges. Les principales raies d'émission caractéristiques de chaque gaz ont été identifiées et dans le cas des mélanges  $N_2/H_2$  sous certaines conditions, un pic NH (336,0 nm) significatif est détecté et est témoin de recombinaisons/réactions entre les deux gaz mélangés. En effet, une densité de puissance élevée et avec une proportion élevée de  $H_2$  permettent d'améliorer la dissociation de  $N_2$  et  $H_2$  générant ainsi une augmentation du rapport d'intensité entre le pic NH (336,0 nm) et  $N_2$  (337,0 nm). La littérature<sup>102</sup> indique que cela peut permettre une augmentation de fonctions amines greffées en surface. Un autre effet principal des mélanges est le changement du rapport d'intensités de certaines raies, comme dans le cas NH/ $N_2$  (Figure 68). De façon générale, l'ajout d'Ar dans les décharges plasma permet d'augmenter le nombre d'espèces excitées et/ou dissociées.

Sur base de ces informations, il a été décidé d'étudier l'influence des traitements de surface par plasma avec ces quatre mélanges. Pour les autres paramètres expérimentaux (densité de puissance, proportion de chaque gaz, pression et durée de traitement) il a été décidé de prendre en compte trois niveaux dans le plan de criblage. Pour la densité de puissance, les valeurs référencées dans la littérature sont très variables et dépendent des réacteurs expérimentaux utilisés. De plus, dans la majorité des articles publiés, les valeurs de puissance sont brutes (sans prendre en considération la surface/géométrie des électrode/réacteurs). Les trois niveaux que nous avons choisis ont dans ce contexte visé à couvrir l'ensemble de la gamme de notre réacteur (Chapitre II section 2.1). Concernant la pression, elle dépend également de la géométrie du réacteur ainsi que du débit du système de pompage qui influence le taux de renouvellement des espèces. Les niveaux choisis ont à nouveau couvert l'ensemble de la gamme permise par le réacteur (Chapitre II section 2.1). Au niveau de la durée de traitement, le choix a été basé sur les études réalisées précédemment au laboratoire. Le dernier paramètre variable est la proportion de chacun des gaz dans les mélanges. Favia et al<sup>103</sup> ont montré que lors de fonctionnalisations par traitement plasma sous une atmosphère  $NH_3/H_2$ , les proportions élevées de  $H_2$  permettent d'augmenter la sélectivité des fonctions greffées sur polyéthylène en permettant d'obtenir majoritairement des amines, mais décroît la concentration de fonctions azotées greffées. Il a donc été choisi de ne pas travailler avec des mélanges de gaz azotés contenant plus de 50% de  $N_2$  ou  $NH_3$ , de manière à assurer une incorporation de fonctions azotées significative en surface.

La section suivante présente les différents niveaux choisis pour chacun des paramètres variables et la matrice d'Hadamard générée à partir de ces données.

## 2.2 Description de la matrice de criblage de plan d'expériences

Comme indiqué précédemment, pour construire une matrice d'Hadamard, il faut définir les valeurs à prendre en compte pour l'ensemble des paramètres variables ainsi que le nombre



de niveaux à considérer. La section précédente a décrit les considérations prises en compte pour définir les niveaux de chaque paramètre. Ainsi, les quatre mélanges de gaz suivants ont été considérés :

- N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ;
- N<sub>2</sub>/Ar ;
- NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> ;
- NH<sub>3</sub>/Ar.

Les niveaux pour chacun des autres paramètres sont les suivants :

- densité de puissance : 45, 108 et 180 W/dm<sup>3</sup> ;
- pression : 80, 120 et 150 Pa ;
- proportion de gaz azoté dans le mélange : 50, 75 et 90% ;
- durée de traitement : 30, 120 et 300 s.

Ces données ont été incrémentées dans le logiciel NemRodW® qui a permis la construction de la matrice du Tableau 6.

Tableau 6 : Matrice d'Hadamard réalisée avec le logiciel NemrodW® pour le plan de criblage d'expériences de traitements plasma sur PA12 en vue de sa métallisation electroless.

Echantillons	Temps de traitement (s)	Densité de puissance (W/dm <sup>3</sup> )	Pression (Pa)	Mélange de gaz	Pourcentage de gaz azoté
Référence	0	0	0	0	0
1	30	45	80	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	50
2	30	108	120	N <sub>2</sub> /Ar	75
3	30	180	150	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	90
4	30	45	80	NH <sub>3</sub> /Ar	50
5	120	45	120	NH <sub>3</sub> /Ar	90
6	120	108	80	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	50
7	120	180	80	N <sub>2</sub> /Ar	50
8	120	45	150	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	75
9	300	45	150	N <sub>2</sub> /Ar	50
10	300	180	80	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	90

11	300	180	80	NH <sub>3</sub> /Ar	75
12	300	45	120	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	50
13	30	45	80	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	75
14	30	108	150	NH <sub>3</sub> /Ar	50
15	30	180	120	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	50
16	30	45	80	N <sub>2</sub> /Ar	90

Ces conditions de traitement ont été réalisées sur des surfaces de PA12 nettoyées (Chapitre II 1.1.6). Après traitement plasma, les échantillons ont été immergés dans une solution de PdCl<sub>2</sub> puis, après avoir été rincés et séchés, immergés dans la solution de dépôt electroless NiP durant 5 min (Chapitre II 2.3.1). Les résultats de métallisation et du test d'adhérence sont présentés dans la section suivante.

### 2.3 Résultats en termes de métallisation et d'adhérence

Dans cette section sont présentés les résultats obtenus en termes de métallisation et d'adhérence des dépôts NiP sur les substrats de PA12 traités préalablement par plasma dans les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6). Les images SEM de la Figure 69 montrent l'état de surface d'un échantillon de PA12 dégraissé, et ainsi que d'un échantillon de PA12 dégraissé, traité par plasma (condition 11), métallisé et soumis au test d'adhérence. Il apparaît que la rupture entre les deux matériaux a eu lieu à leur interface (observation visuelle), ce qui est révélateur d'une rupture a priori adhésive, ce qui rend encore plus judicieux l'optimisation de la fonctionnalisation de surface. A noter que cette rupture adhésive à l'interface entre le PA12 et le dépôt métallique NiP a été observée pour tous les tests d'adhérence réalisés.

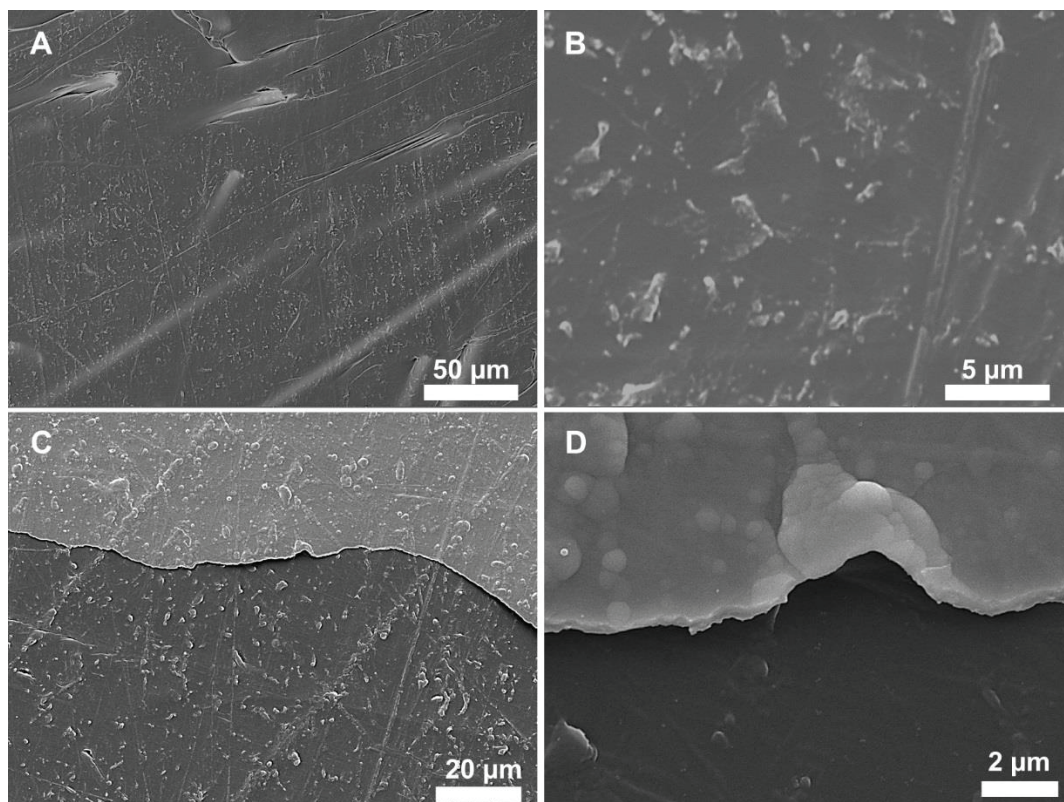


Figure 69 : Images SEM de (A) et (B) PA12 dégraissé, et (C) et (D) PA12 dégraissé, traité plasma (condition 11), plongé dans une solution de  $PdCl_2$ , puis dans un bain NiP pendant 5 min et soumis au test au Scotch®.

Des caractérisations AFM du dépôt NiP obtenu après 5 min d'immersion dans le bain electroless NiP ont également été réalisées (voir Figure 70). Le dépôt de NiP est très irrégulier en raison de la rugosité initiale du PA12. Un décollement partiel du dépôt est observé dans la zone de rupture, comme observé également en Figure 69. Une mesure précise de l'épaisseur des dépôts s'est avérée compliquée dans ce contexte, mais considérant l'analyse des différents échantillons obtenus, l'épaisseur du dépôt a pu être estimée entre 800 nm et 1 μm. Cette épaisseur de plusieurs centaines de nanomètre permet des mesure de pelage pertinentes qui relève de la nature des interactions présentes entre les deux matériaux<sup>248</sup>. L'image AFM de phase présentée en Figure 70 (B) permet de distinguer la différence de module d'élasticité entre les deux matériaux donc de confirmer la partie qui correspond au PA12 (en violet) et celle au dépôt NiP (en jaune/orange).

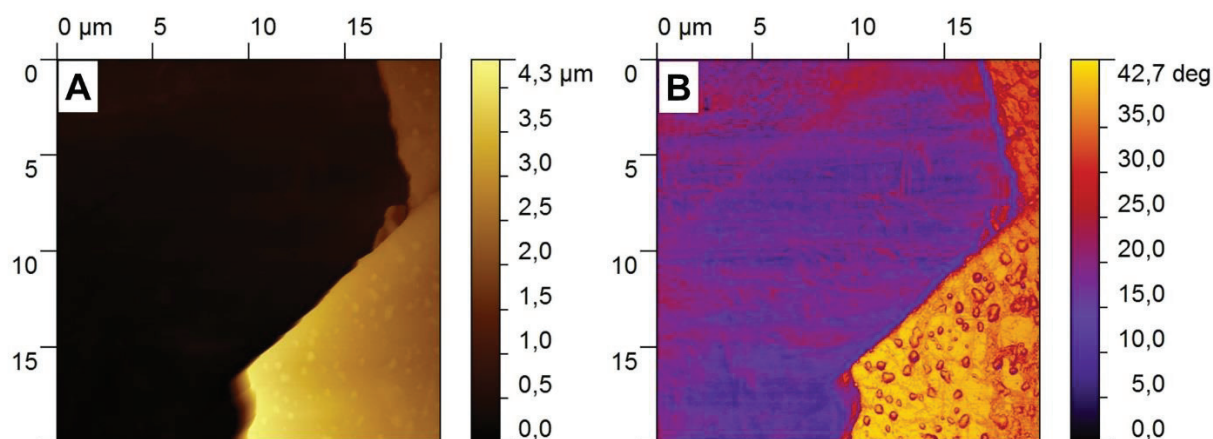


Figure 70 : (A) Image AFM d'un dépôt de NiP sur PA12 dégraissé, traité plasma (condition 11), immergé dans une solution de PdCl<sub>2</sub> puis une immersion dans un bain NiP pendant 5 min et soumis au test au Scotch® test. (B) Image AFM de phase associée à l'image (A).

La Figure 71 montre l'ensemble des échantillons obtenus après le test d'adhérence (test au Scotch®), basé sur la norme ASTM D3359. A noter que les résultats sont donnés ici en pourcentage de métal arraché selon la méthodologie que nous avons développée (Chapitre II section 3.3).

				Echantillons	Métal arraché (%)
N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	1	8	10	15	X
					X
					X
					0,9
N <sub>2</sub> /Ar	2	7	9	16	X
					X
					X
					X
NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	3	6	12	13	3,5
					1,9
					4,1
					1,7
NH <sub>3</sub> /Ar	4	5	11	14	2,9
					6,5
					11,3
					2,6

Figure 71 : Résultats en termes de métallisation et d'adhérence (test au Scotch®) des échantillons de PA12 dégraissés, traités par plasma selon les conditions déterminées par le criblage (Tableau 6), puis immergés pendant 30 s dans une solution de PdCl<sub>2</sub> et ensuite dans un bain NiP pendant 5 min et soumis au test au Scotch®.

Ces résultats expérimentaux montrent que, dans le cas des mélanges à base de N<sub>2</sub>, seule une condition de traitement plasma a mené à une métallisation complète de la surface, tandis que pour les mélanges à base de NH<sub>3</sub>, toutes les conditions de traitement plasma ont mené à une

métallisation homogène de la surface du PA12. Au niveau des résultats du test d'adhérence, le plus faible pourcentage de métal arraché correspond à l'échantillon traité par plasma avec un mélange  $N_2/H_2$ , le seul mélange à base de  $N_2$  qui ait mené à une métallisation. Les échantillons traités avec un mélange de gaz à base de  $NH_3$  montrent des résultats du test d'adhérence qui varient en fonction des conditions expérimentales. En effet, dans le cas des échantillons traités plasma avec le mélange  $NH_3/H_2$ , ceux traités à plus basse pression donnent les meilleurs résultats, tandis que pour ceux traités plasma avec le mélange  $NH_3/Ar$ , les traitements plus courts montrent les meilleurs résultats. L'utilisation de ce plan de criblage permet de déterminer statistiquement l'effet de chaque variable sous la forme de n-1 coefficients (n étant le nombre de niveaux de la variable) sur les résultats du test d'adhérence. Dans la Figure 72 est présenté le diagramme de Pareto des coefficients des effets des variables (en pourcentage) sur les résultats du test d'adhérence.

Pour les échantillons qui n'ont pas été métallisés le résultat inscrit dans le logiciel a été de 100% de surface métal arraché.

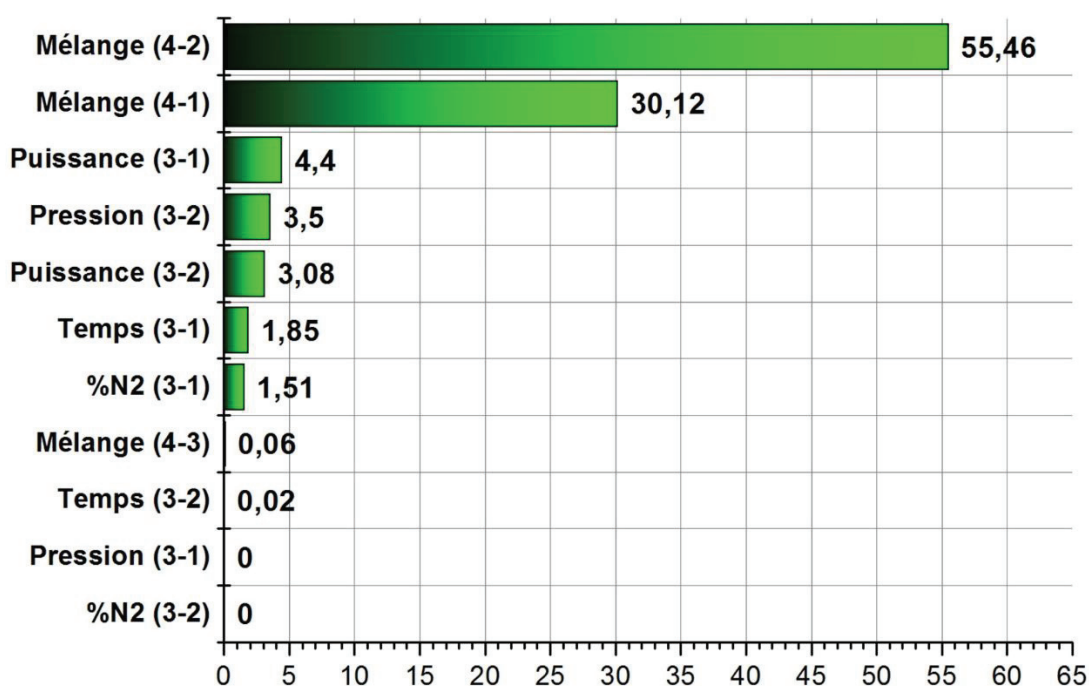


Figure 72 : Diagramme de Pareto du pourcentage des coefficients des effets des variables sur les résultats du test au Scotch® des films NiP déposés sur PA12 traités par plasma selon les conditions déterminées par le plan de criblage (Tableau 6).

La Figure 72 confirme les observations précédentes, à savoir que la nature du mélange de gaz est déterminante sur la métallisation et les résultats du test au Scotch® des dépôts NiP sur les surfaces de PA12 traitées par plasma de gaz azoté. Avec plus de 80% des variations attribuées à des coefficients dépendant de la nature du mélange de gaz, les autres variables apparaissent significativement moins décisive.

Ces premiers résultats ont montré que la nature du mélange de gaz est déterminante pour obtenir métallisation et l'adhérence (mesurée par le test au Scotch®) d'un dépôt NiP sur PA12. Les conditions expérimentales de l'échantillon 15, qui a mené à une métallisation homogène de la surface avec la meilleure adhérence parmi les conditions testées dans le plan de criblage, se démarque des autres par une proportion significative de H<sub>2</sub> (50%) et une densité de puissance élevée (180 W/dm<sup>3</sup>). Ce résultat montre que le mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> présente un potentiel intéressant pour la fonctionnalisation du PA12 en vue de sa métallisation adhérente, mais que la définition des niveaux de la proportion de gaz azoté dans le mélange n'est pas pertinente dans ce cas-ci. D'un autre côté, les échantillons traités plasma dans une atmosphère à base de NH<sub>3</sub> montrent tous une surface métallisée homogène mais avec des résultats du test d'adhérence assez variables, qui apparaissent principalement liées à la pression pour les mélanges NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> et à la durée de traitement pour les mélanges NH<sub>3</sub>/Ar. L'étude des coefficients des effets des variables a montré l'importance significative de la nature du mélange de gaz au détriment des autres paramètres.

## 2.4 Analyses par techniques de microscopie

La littérature indique que les traitements plasma induisent un changement de la rugosité de surface des polymères pour certaines conditions de traitement plasma<sup>249,250</sup>. Cet effet a plus particulièrement été observé dans le cadre de l'utilisation de décharges plasma radio-fréquence<sup>250</sup>. En effet, dans ce domaine de fréquences, les ions du plasma bombardent la surface entraînant une ablation plus importante et augmentant ainsi sa rugosité. Dans le cas d'un réacteur fonctionnant à la fréquence micro-ondes, les ions sont considérés comme étant immobiles (« gelés ») et il n'y a donc pas d'effet de décapage. Toutefois, les modifications chimiques de surface induites par la présence d'un gaz réactif peuvent également entraîner des modifications de rugosité via un effet de gravure chimique<sup>249,250</sup>.

L'ensemble des échantillons traités selon les conditions définies dans la matrice d'Hadamard (Tableau 6) ont été analysées par SEM et AFM, et les résultats sont présentés respectivement en Figure 73 et Figure 74.

Chapitre III. Etudes des traitements plasma micro-ondes pour des dépôts métalliques adhérents sur polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre

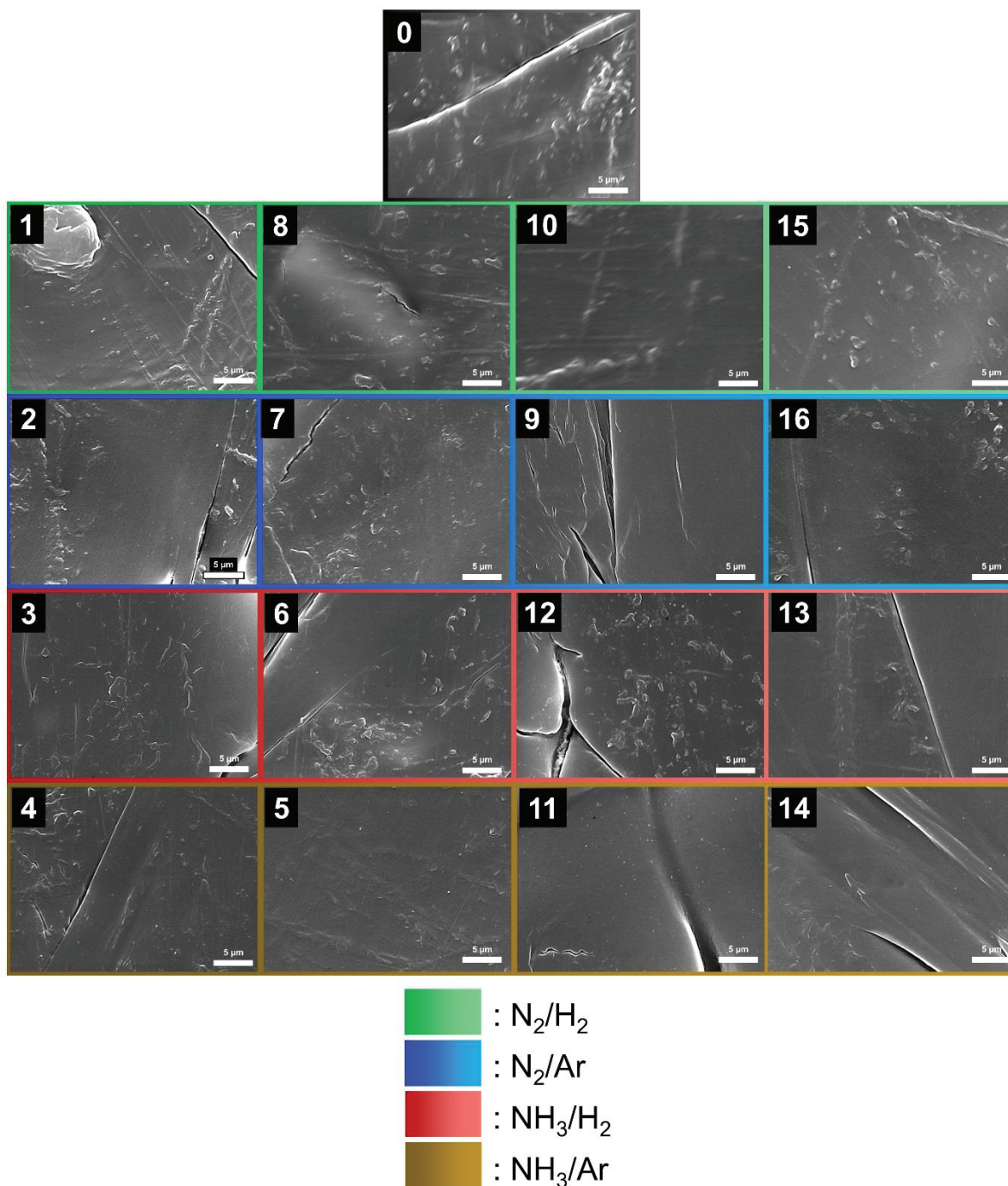


Figure 73 : Images SEM de surfaces de PA12 : (0) dégraissée, (1-16) dégraissées et traitées par plasma selon les conditions définies dans la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

Chapitre III. Etudes des traitements plasma micro-ondes pour des dépôts métalliques adhérents sur polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre

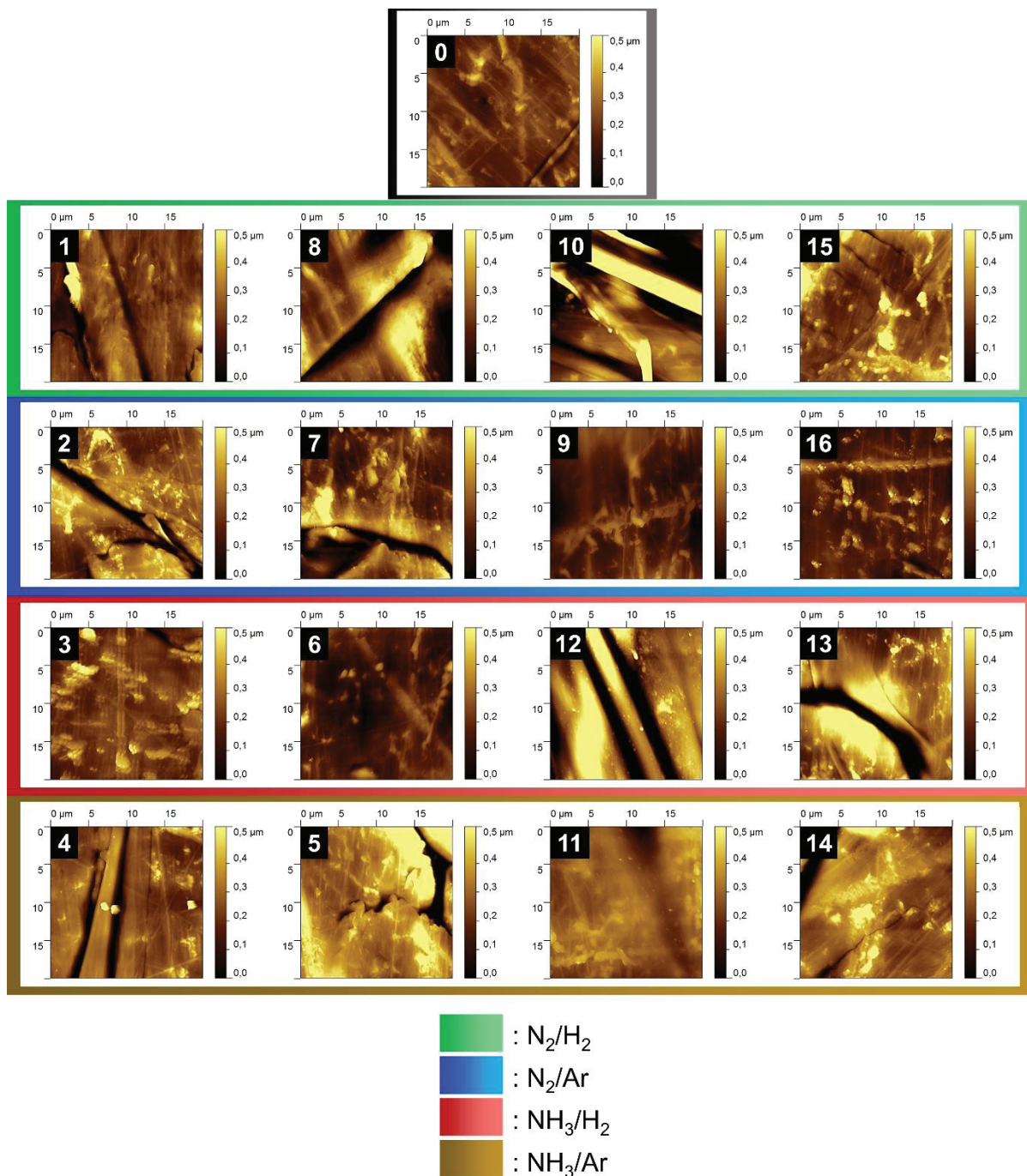


Figure 74 : Images topographiques AFM de surfaces de PA12 : (0) dégraissée, (1-16) dégraissées et traitées par plasma selon les conditions définies dans la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

L'ensemble des images indiquent que les surfaces de PA12 sont très irrégulières et montrent de nombreux défauts. Les échantillons fournis par la société A.Raymond ont été directement issus de leurs lignes de production et les moules utilisés n'étaient pas plan car ce n'est pas un paramètre prépondérant pour l'utilisation actuelle de ce type de pièces. De plus, la présence de fibres de verre réparties de façon aléatoire est également une des sources de ces hétérogénéités. Tel que montré sur les images en Figure 73 et Figure 74, il apparaît difficile de trouver deux zones identiques afin de les comparer. En particulier, les images AFM en



Figure 74 montrent de nombreuses zones pour lesquelles la hauteur est seuillée, le choix ayant été fait de présenter toutes les images avec le même contraste topographique (0 à 0,5  $\mu\text{m}$  de hauteur). L'image, prise par la caméra de l'AFM (Figure 75), de la pointe AFM au-dessus de la surface d'un échantillon illustre bien le fait qu'il ait été difficile de trouver des zones homogènes.



Figure 75 : Photographie prise par la caméra de l'AFM montrant la pointe placée au-dessus d'une surface dégraissée de PA12.

L'influence sur la rugosité de surface de ces traitements plasma n'a pu être déterminée sur les surfaces de PA12 traitées. Des essais ont toutefois également été réalisés sur un polymère présentant une surface sans rugosité initiale : le polycarbonate Lexan® (PC) fourni par la société Radiospares. La Figure 76 présente les images AFM obtenues sur une surface de PC Lexan® uniquement dégraissée et une surface de PC Lexan® dégraissée et traitée par plasma selon la condition 11 de la matrice d'Hadamard (Tableau 6). La condition 11 est un traitement plasma micro-ondes à une densité de puissance de  $180 \text{ W/dm}^3$ , 80 Pa et une durée de 5 min dans une atmosphère  $\text{NH}_3/\text{Ar}$  (75/25). Cette condition a été utilisée pour illustrer les effets de plasma en termes de rugosité car elle représente à la fois la durée de traitement la plus longue et la densité de puissance la plus élevée.

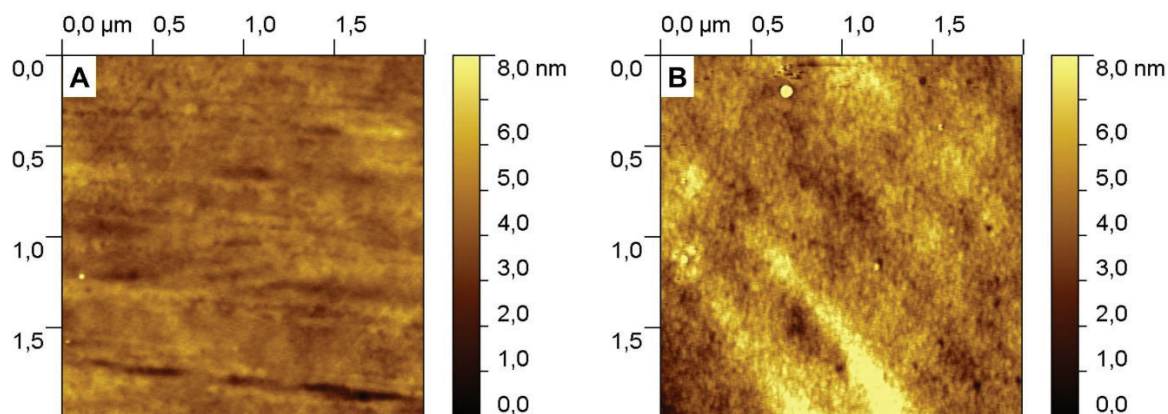


Figure 76 : Images topographiques AFM de surface de PC Lexan® : (A) dégraissé et (B) dégraissée et traitée par plasma selon la condition 11 de la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

Les images AFM de la Figure 76 montrent que la condition 11 (Tableau 6) de traitement plasma a bien eu une influence sur la rugosité de la surface du PC Lexan®. En effet, la rugosité arithmétique moyenne ( $R_a$ ) déterminée sur une surface de PC Lexan® uniquement dégraissée est de 0,4 nm alors qu'elle est de 0,8 nm pour la surface de PC Lexan® traitée selon la condition 11 (Tableau 6). Toutefois, les effets de gravure des surfaces de polymères par traitement plasma micro-ondes faisant également intervenir des réactions chimiques, entre les espèces présentes dans le plasma et la surface du polymère, il est donc difficile de transposer totalement ces résultats au cas des surfaces de PA12. De plus, étant donné que les surfaces de PA12 ont présenté, avant traitement plasma, une valeur de  $R_a$  comprise entre 100 et 400nm (en fonction des zones analysées), l'impact des traitements plasmas sur la rugosité de surface a été considéré comme négligeable.

En résumé, ces caractérisations n'ont pas permis d'identifier avec certitude l'influence des traitements plasma micro-ondes sur la rugosité des échantillons de PA12 traités.

## 2.5 Mesures des angles de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes

L'ensemble des échantillons traités selon les conditions du plan de criblage (Tableau 6) ont été analysés en mesurant les angles de contact avec trois liquides de référence (Chapitre II section 3.2.1) de façon à calculer les différentes composantes de l'énergie de surface grâce aux modèles d'une part d'Owens-Wendt<sup>48,234</sup> et, d'autre part, Van Oss<sup>235,236</sup>. Les trois liquides utilisés ont été les suivants : eau, formamide et diiodométhane. Les moyennes et écarts-type basés sur 5 mesures par liquide sont illustrés en Figure 77.

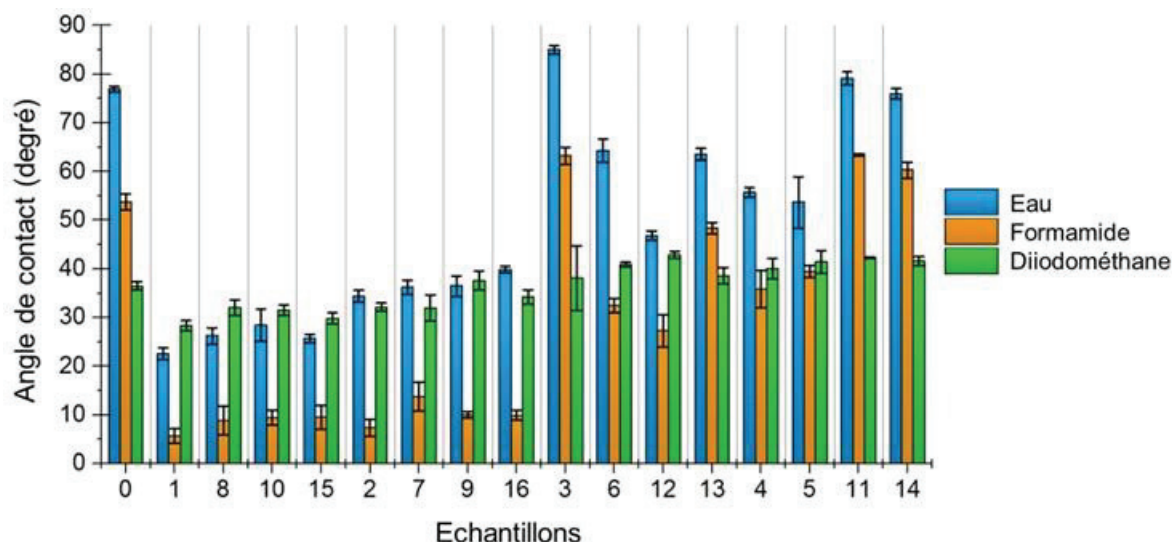


Figure 77 : Mesures d'angle de contact en utilisant trois liquides différents (eau, formamide et diiodométhane) sur (0) une surface de PA12 dégraissée et (1-16) sur des surfaces de PA12 dégraissées puis traitées par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

Après un traitement plasma avec un mélange de gaz à base de  $N_2$ , tous les échantillons ont montré des angles de contact avec l'eau et le formamide très inférieurs à ceux obtenus pour le PA12 uniquement dégraissé. Pour ce qui concerne les échantillons traités à partir d'un mélange de gaz contenant du  $NH_3$ , les angles mesurés pour les trois liquides sont par contre plus proches de ceux du PA12. Ces premiers résultats laissent supposer que les traitements plasma dans des mélanges à base de  $N_2$  induisent des modifications de surface du PA12 plus significatives que celles produites par un plasma dans des mélanges à base de  $NH_3$ . Les valeurs des composantes dispersives, des composantes polaires et des énergies de surface, résultantes des mesures d'angle de contact, ont pu être déterminées en utilisant le modèle d'Owens-Wendt, et les résultats sont présentés en Figure 78.

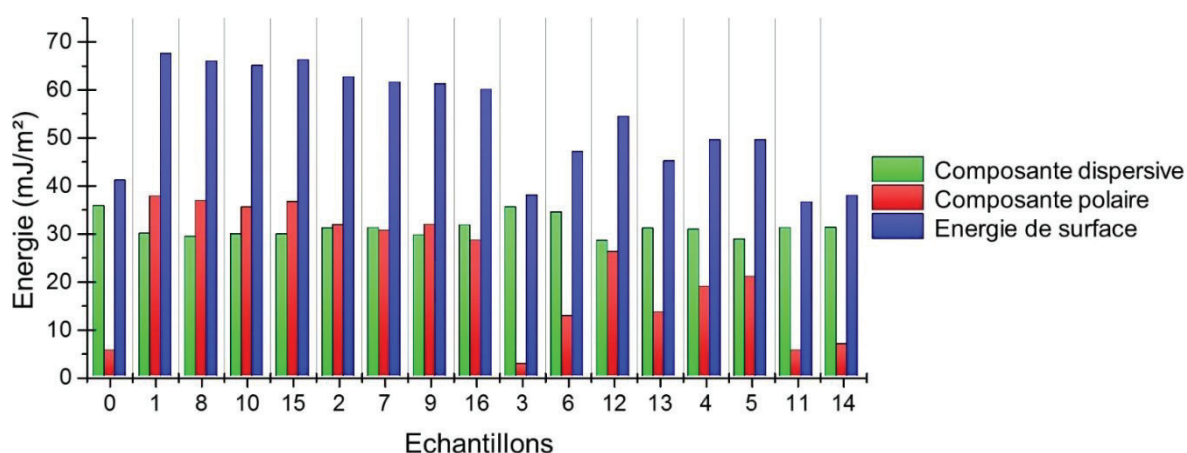


Figure 78 : Composantes dispersives, composantes polaires et énergies de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact (Figure 77) en utilisant le modèle d'Owens-Wendt, (0) de la surface du PA 12 dégraissée et (1-16) des surfaces de PA12 dégraissées puis traitées par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

La grande diminution des angles de contact avec l'eau pour les échantillons traités par plasma dans des mélanges à partir de N<sub>2</sub> mène à une augmentation importante de la composante polaire et donc de l'énergie de surface. Cela se traduit également par une augmentation de leur caractère hydrophile. De plus, pour ces échantillons, il est à noter que tous ceux traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> présentent une énergie de surface similaire de l'ordre de 66 mJ/m<sup>2</sup>, assez proche de celle pour ceux traités par plasma N<sub>2</sub>/Ar qui est de l'ordre de 64 mJ/m<sup>2</sup>. Il est cependant à remarquer cependant que ceux traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> possèdent tous une composante polaire supérieure et une composante dispersive inférieure à ceux traités par plasma N<sub>2</sub>/Ar. Bien qu'en présence de H<sub>2</sub>, une réduction des fonctions chimiques en surface, et donc une diminution de la quantité de groupement polaires, ait été a priori attendue<sup>103</sup>, ici des fonctions plus polaires et/ou une densité de fonctions plus importante ont été obtenues avec H<sub>2</sub>. A noter que ce n'est pas le cas avec mais pas avec Ar.

Dans le cas des échantillons traités plasma dans un mélange de gaz à base de NH<sub>3</sub>, il n'y a pas de comportement globalement identique comme dans le cas des échantillons traités plasma dans un mélange à base de N<sub>2</sub>. En effet, les valeurs des différentes composantes de surface varient significativement en fonction des conditions opératoires. Après traitement plasma, certains échantillons (conditions 3, 11 et 14 dans le Tableau 6) présentent même une énergie de surface inférieure à celle du PA12 uniquement dégraissé. Une métallisation homogène de la surface a toutefois pu être observée. Cette observation implique que les fonctions présentes en surface après ce type de traitement sont moins polaires et/ou en plus faible densité que les fonctions présentes en surface du PA12 dégraissé.

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée à partir des résultats des composantes de surface calculées pour l'ensemble des échantillons du plan de criblage. Les graphiques des variables et des individus résultants sont montrés en Figure 79.

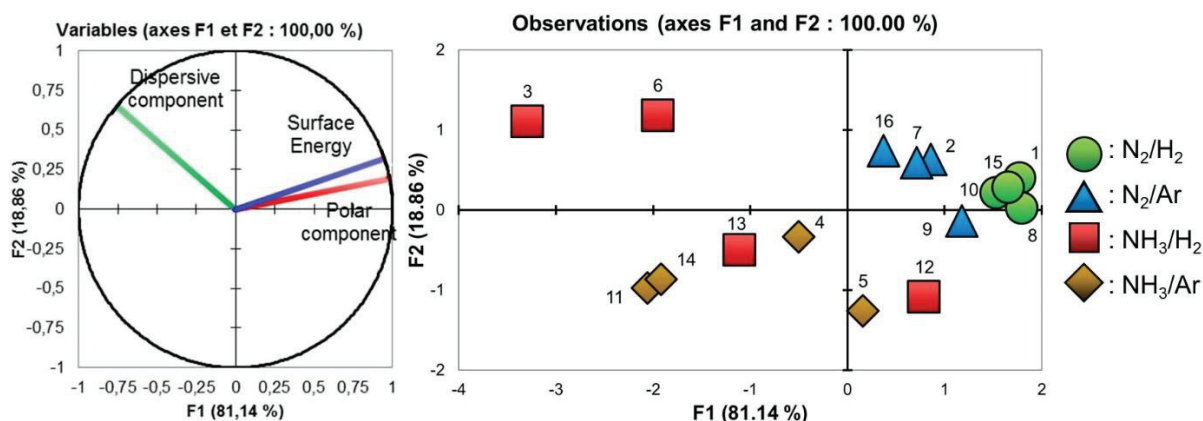


Figure 79 : Graphiques des variables et des individus réalisés par ACP sur les résultats des composantes de surface, déterminées selon le modèle d'Owens-Wendt, pour les surfaces de PA12 traitées par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

Etant donné que seulement trois réponses sont analysées dans cette ACP, l'intégralité de l'information sur les variations entre les différents traitements se retrouve sur deux composantes principales. Le graphique des variables montre que la composante polaire est très fortement corrélée avec l'énergie de surface qui sont toutes deux anti-corrélées avec la composante dispersive. Cette répartition s'explique par les variations significatives de la composante polaire par rapport à la composante dispersive entre les différents traitements. En utilisant ces deux composantes principales, les différents échantillons (individus) sont placés en fonction de leurs similitudes/différences en termes de composantes d'énergie de surface. Ainsi, le graphique des individus en Figure 79 permet en particulier de valider les observations précédentes sur l'influence significative de la nature du mélange de gaz pour obtenir des fonctionnalisations de natures différentes en surface du PA12.

Les composantes d'énergie de surface ont également été calculées à l'aide du modèle de Van Oss, et les résultats sont montrés en Figure 80.

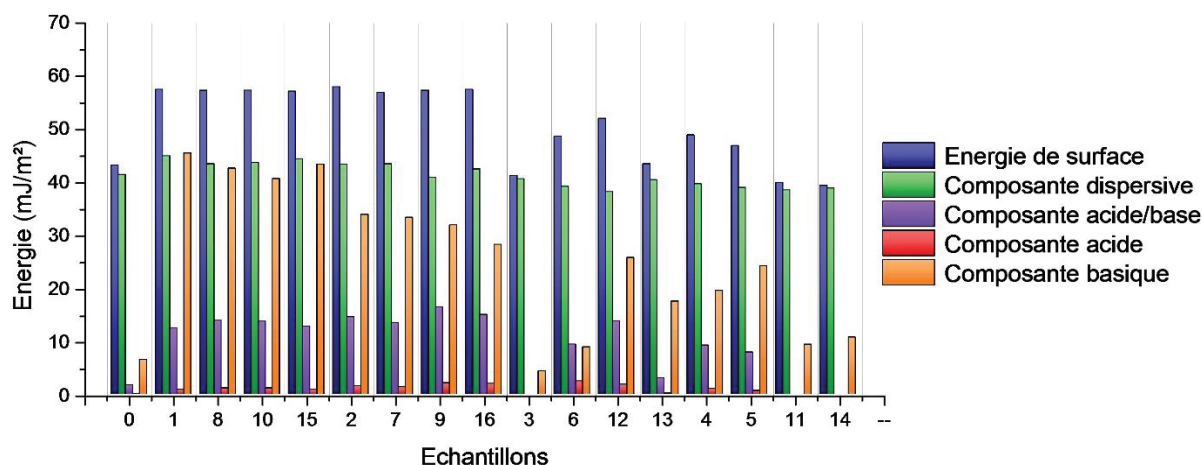


Figure 80 : Composantes dispersives, composantes acides/bases, composantes acides, composantes basiques et énergies de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact (Figure 77) en utilisant le modèle de Van Oss, (0) de la surface du PA 12 dégraissée et (1-16) des surfaces de PA12 traitées par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

Les valeurs d'énergie de surface données par ce modèle sont moins dispersées que celles obtenus à partir du modèle d'Owens-Wendt, et ce en raison de la méthode de calcul (Chapitre II section 3.2.1), mais les tendances en fonction des conditions de traitement plasma sont restées les mêmes. Le principal avantage de ce modèle est le calcul des composantes acides et basiques de la surface. En particulier, dans le cas des traitements plasma dans des mélanges de gaz à base de  $N_2$ , les échantillons traités par plasma  $N_2/H_2$  présentent une composante basique plus élevée. L'augmentation de cette composante pour ce type de mélange est cohérente avec la présence de  $H_2$ , ce qui doit entraîner une plus grande proportion de fonctions de type amine<sup>102</sup>, donc basiques, en surface. A noter que les composantes acides de surface restent faibles voire inexistantes dans certaines conditions opératoires (3, 11 et 14). Il a également été noté que les composantes basiques des

échantillons traités plasma dans des mélanges à base de  $\text{NH}_3$  ont mené à des composantes basiques de surface plus faibles que ceux traités plasma  $\text{N}_2/\text{H}_2$ . Le greffage de fonctions amines par traitements plasma à base de  $\text{NH}_3$  a été montré dans la littérature<sup>101–103,251,252</sup> et donc ces valeurs montrent que les traitements  $\text{N}_2/\text{H}_2$  ont mené à un greffage plus important de fonctions azotées ou à des fonctions plus basiques. Dans le cas des traitements plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , la valeur de cette composante est apparue directement corrélée à la durée de traitement, les temps de traitement les plus longs permettant d'obtenir les valeurs les plus importantes. Néanmoins, ces observations ne sont pas corrélées avec les résultats obtenus lors du test d'adhérence (voir Figure 71).

Une ACP a également été réalisée sur les composantes d'énergie de surface calculées par ce modèle et les résultats sont montrés en Figure 81.

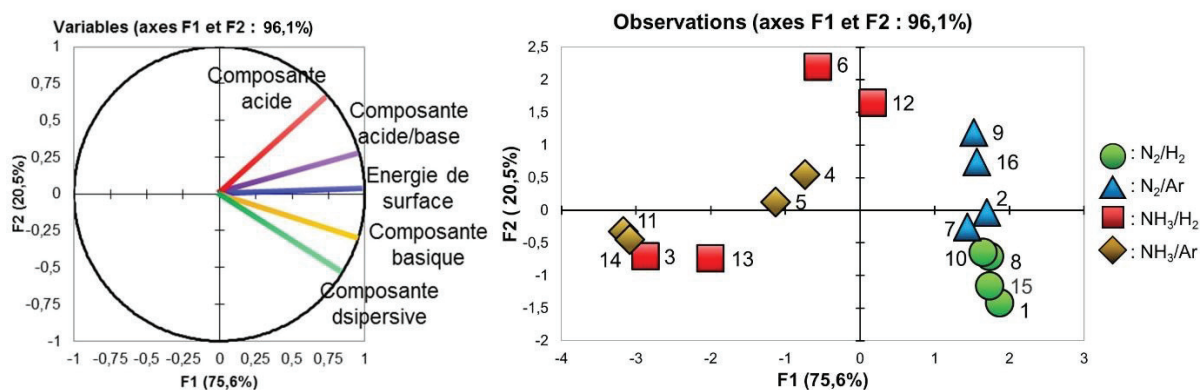


Figure 81 : Graphiques des variables et des individus réalisés par ACP sur les résultats des composantes de surface, déterminées selon le modèle de Van Oss, pour les surfaces de PA12 traitées par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

Comme dans le cas des composantes d'énergie de surface calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt, les échantillons sont apparus répartis en fonction de la nature du mélange de gaz sur le graphique des individus. Pour ce qui concerne les échantillons traités plasma dans des mélanges de gaz à base de  $\text{N}_2$ , la différence entre l'ajout de  $\text{H}_2$  ou  $\text{Ar}$  est bien marquée tandis que dans le cas de ceux traités plasma dans des mélanges de gaz à base de  $\text{NH}_3$  il n'y a pas de zone distincte entre les deux types de traitement.

Bien que l'analyse des composantes de surface ne permette pas d'expliquer toutes les différences obtenues lors du test d'adhérence, en fonction des différents traitements plasma, elle permet toutefois de comprendre l'obtention du meilleur résultat du test d'adhérence parmi toutes conditions testées selon la matrice d'Hadamard (l'échantillon 15, seul échantillon métallisé avec un traitement plasma à base de  $\text{N}_2$ ). En effet, une énergie de surface importante combinée à une composante polaire importante signifie a priori que la solution aqueuse de  $\text{PdCl}_2$  mouille mieux la surface, évitant ainsi que certaines zones ne piègent des bulles d'air à l'interface qui empêcheraient le dépôt  $\text{NiP}$  d'être en contact avec toute la surface du PA12

Chapitre III. Etudes des traitements plasma micro-ondes pour des dépôts métalliques adhérents sur polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre (Chapitre I section 2.1.2.4). Une surface spécifique de contact avec la surface du PA12 plus importante devrait en effet permettre d'augmenter la densité d'interactions entre le dépôt NiP et la surface du PA12 et également de favoriser l'ancrage mécanique, tel qu'illustré sur l'image SEM en Figure 82. La Figure 82 correspond à un échantillon de PA12 métallisé après traitement plasma selon la condition 15 après avoir procédé à 5 Scotch® tests successifs pour permettre d'arracher partiellement le film et de réaliser cette observation. Cette image permet clairement d'observer que le film métallique a pu croître même à l'intérieur des rugosités présentes, offrant ainsi une meilleure adhérence.

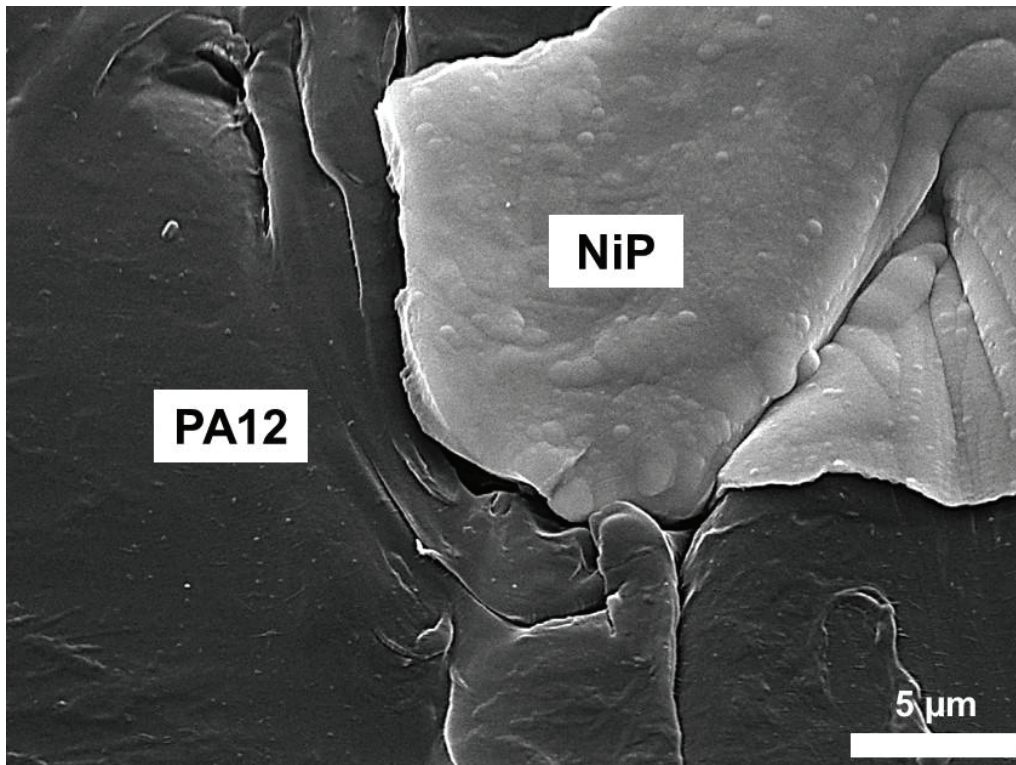


Figure 82 : Image SEM d'un film NiP sur sur PA12 dégraissé, traité plasma (condition 15 du Tableau 6), immergé dans une solution de PdCl<sub>2</sub> puis dans un bain NiP pendant 5 min et soumis au test au Scotch®.

Les mesures d'angles de contact et de calculs d'énergie de surface ont permis d'apporter des informations sur la nature chimique des modifications de surface. Comme dans le cas des résultats de métallisation, la nature du mélange de gaz utilisé pour réaliser le traitement plasma est l'élément le plus influent. Dans les traitements plasma dans des mélanges de gaz à base de N<sub>2</sub>, une augmentation significative de la composante polaire et de l'énergie de surface est systématiquement observée. De plus, le modèle de Van Oss a permis d'identifier que les traitements plasma dans des mélanges N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ont mené à un greffage plus important de fonctions basiques, potentiellement de type amine, que les traitements plasma dans des mélanges N<sub>2</sub>/Ar. Les surfaces de PA12 traitées par plasma dans des mélanges à base de NH<sub>3</sub> ont mené à des valeurs d'énergie de surface plus variées et pouvant être inférieures à celle d'une surface de PA12 uniquement dégraissée. Bien que les résultats présentés dans cette

section ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des résultats de métallisation et du test d'adhérence, ils permettent tout de même d'apporter une explication à l'excellente adhérence mesurée sur l'échantillon traité selon la condition 15 de la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

## 2.6 Caractérisations ToF-SIMS

Des analyses ToF-SIMS ont été réalisées pour étudier de manière fine les changements obtenus au niveau de la chimie de surface suite aux différents traitements plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6). Les spectres obtenus en mode négatif sont dominés en intensité par des informations principalement élémentaires, tandis que ceux obtenus à partir des ions positifs présentent des intensités assez homogènes pour les différents ions moléculaires. Dans les deux cas, les analyses ToF-SIMS n'ont pas mis en évidence l'apparition de fragments moléculaires azotés différents de ceux détectés en surface du PA12 non traité. Néanmoins, le suivi de la variation des intensités relatives des différents ions moléculaires azotés devrait permettre de comparer les échantillons entre eux du point de vue de la nature des fonctions chimiques azotées en surface. Contrairement au cas de l'ACP appliquée aux composantes d'énergie de surface présentée dans la section précédente, le nombre de réponses/variables (ici les intensités en fonction du rapport  $m/z$ ) est très important. Le nombre de  $m/z$  a été de 159 en mode négatif et de 325 en mode positif. Il est donc difficile de comprendre les différences entre les traitements plasma par la seule observation des spectres obtenus.

Lors de l'identification des ions sélectionnés, il a été noté la présence d'ions ne correspondant ni au substrat ni aux fonctions pouvant être potentiellement greffées en surface du PA12 lors des traitements plasma. Ils correspondent soit à des traces de sels, soit à des additifs incorporés dans les polymères. La réalisation d'une ACP sur les spectres de masse ToF-SIMS a alors permis de regrouper l'ensemble de ces signatures non caractéristiques selon une même composante principale (leurs variations sont en effet aléatoires), et de les séparer des  $m/z$  caractéristiques des surfaces de PA12 traités. Ce « prétraitement » des données a été utilisé aussi bien pour les spectres en mode négatif qu'en mode positif permettant ainsi de ne garder que les ions secondaires reliés à la surface du PA12 traitée. Le nombre d'ions secondaires encore pris en compte est alors passé à 95 pour le mode négatif et 220 pour le mode positif.

### 2.6.1 Analyse des spectres ToF-SIMS en mode négatif

De par les variations des intensités absolues sur les spectres ToF-SIMS en mode négatif obtenus, ce ne sont pas les valeurs absolues des intensités qui ont été utilisées pour réaliser l'ACP mais le pourcentage de variation par rapport à la moyenne de l'intensité relative de l'ion moléculaire sur l'ensemble des spectres. La Figure 83 montre le graphique des individus en



fonction des deux premières composantes principales qui représentent 79,11% de l'information totale des spectres en mode négatif.

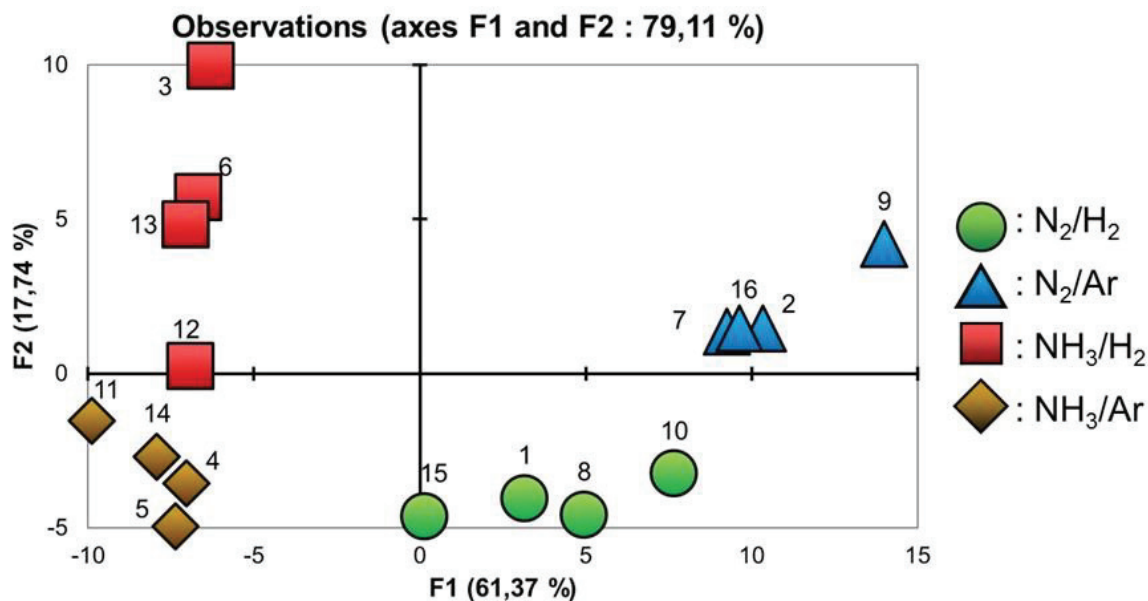


Figure 83 : Graphique des individus réalisé par ACP sur les pourcentages de variations des intensités relatives des ions secondaires enregistrés sur les spectres ToF-SIMS en mode négatif obtenus sur les surfaces de PA12 dégraissées et traitées plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

Comme dans le cas des résultats des composantes de surface (voir Figure 79), les échantillons sont apparus principalement séparés par la nature du mélange de gaz du traitement plasma. Pour comprendre la répartition des échantillons (individus), les valeurs de  $\cos \alpha$  de l'ensemble des  $m/z$  sur les différentes composantes sont utilisées, permettant de déterminer les fragments qui constituent les axes des composantes principales (Chapitre II section 4.2). Pour rappel, pour qu'un fragment soit significatif, la valeur absolue de son  $\cos \alpha$  sur l'axe doit être  $\geq 7$ . La composante principale F1, qui correspond à 61,37% de l'information totale est majoritairement associée à des ions secondaires contenant de l'oxygène (côté positif) et des ions secondaires hydrocarbonés et azotés (côté négatif) (voir Figure 84). Pour les échantillons traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, leur position sur l'axe F1 est fonction de la proportion de H<sub>2</sub> dans le mélange. L'échantillon 15 (50% de H<sub>2</sub>) est placé le plus à gauche tandis que l'échantillon 10 (10% de H<sub>2</sub>) est le plus à droite. De plus, il est à noter que tous les échantillons traités par plasma N<sub>2</sub>/Ar sont tous placés plus à droite sur l'axe positif par rapport à ceux traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. La composante principale F2 (17,74%) est principalement associée à des traces de polluants (PDMS) et à des additifs retrouvés généralement dans les polymères industriels qui n'avaient pas pu être retirés suite à la première ACP.

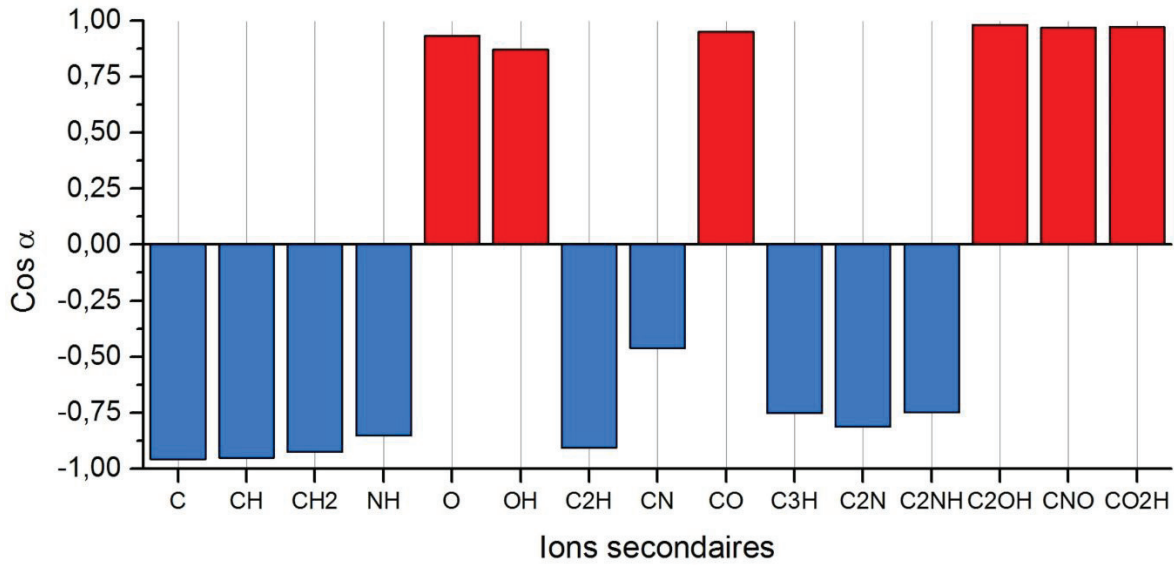


Figure 84 : Valeurs des  $\cos \alpha$  d'ions secondaires d'intensités relatives significatives selon l'axe principal F1 de l'ACP réalisée sur l'ensemble des spectres ToF-SIMS en mode négatif (conditions expérimentales de la matrice d'Hadamard - Tableau 6). Les valeurs de  $\cos \alpha$  négatives déterminant la partie négative de l'axe et celles positives dirigeant la partie positive de l'axe.

L'analyse des spectres ToF-SIMS en mode négatif a donc clairement montré que l'utilisation de  $N_2$  dans le mélange de gaz du plasma a entraîné, dans nos conditions, une augmentation des fonctions oxygénées en surface. Cette incorporation d'oxygène peut soit provenir de traces de  $O_2$  présentes dans le mélange de gaz, soit au fait que les traitements  $N_2/H_2$  induisent des fonctions en surface susceptibles davantage de réagir avec  $O_2$  lors de la remise à l'air. Parmi les ions analysés en mode négatif, nous nous sommes intéressés aux intensités relatives des ions  $CNO^-$  et  $CN^-$  ainsi qu'au rapport de ces deux fragments. Ces résultats sont présentés respectivement en Figure 85 et Figure 86.

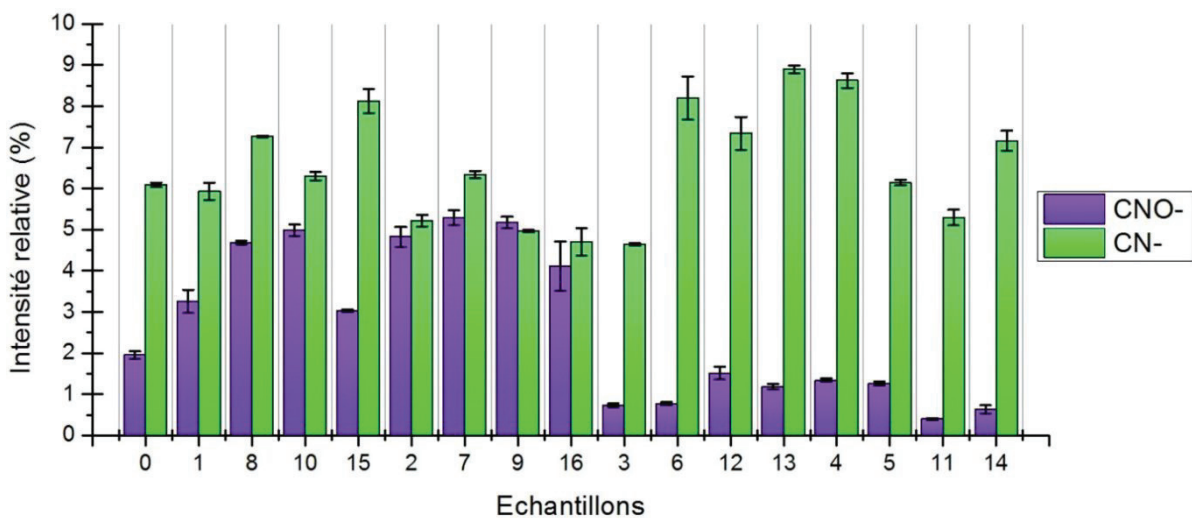


Figure 85 : Intensités relatives des ions ToF-SIMS  $CN^-$  et  $CNO^-$  pour les échantillons (0) PA12 dégraissés et (1-16) PA12 dégraissés et traités par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

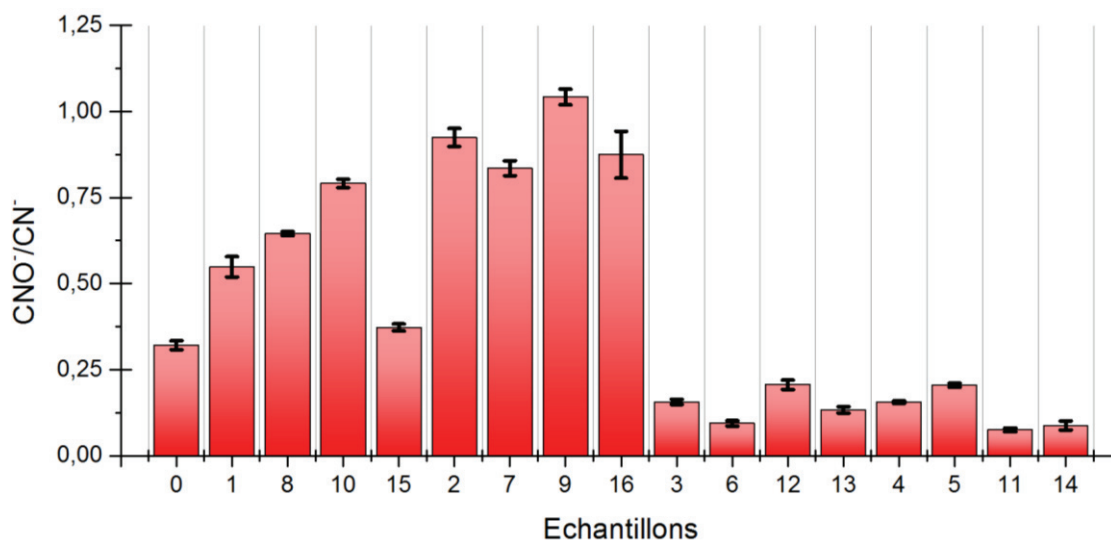


Figure 86 : Rapport entre les intensités relatives des ions ToF-SIMS CNO<sup>-</sup> et CN<sup>-</sup> pour (0) PA12 dégraissé et (1-16) PA12 dégraissés et traités par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

La différence entre les traitements plasma dans des mélanges à base de N<sub>2</sub> ou de NH<sub>3</sub> est à nouveau bien marquée. Les plasmas à base de NH<sub>3</sub> ont mené à une diminution importante de la proportion de CNO<sup>-</sup> par rapport à celle de CN<sup>-</sup>, tandis que le phénomène inverse est observé pour les plasmas à base de N<sub>2</sub>. Une fois encore, l'échantillon 15 se démarque des autres échantillons traités avec le même mélange : en effet, cet échantillon montre la plus faible augmentation de l'intensité relative de CNO<sup>-</sup> et la plus importante valeur de l'intensité relative de CN<sup>-</sup>. Au niveau du rapport de ces deux ions, il est noté qu'après le traitement plasma, seuls les échantillons présentant des valeurs de ce rapport inférieures à 0,5 ont mené à une métallisation homogène de la surface du PA12. Le rapport de ces intensités relatives est donc, dans nos conditions, un marqueur indiquant la capacité d'une surface de PA12 traitée par un plasma dans un mélange de gaz contenant un gaz azoté à adsorber suffisamment d'espèces palladiées pour être métallisée de façon homogène.

## 2.6.2 Analyse des spectres ToF-SIMS en mode positif

Pour ce qui concerne l'analyse des spectres ToF-SIMS en mode positif, une ACP a également été réalisée, cette fois sur les intensités relatives issues des spectres, et le graphique des individus résultant est présenté en Figure 87. Pour rappel, les intensités relatives des m/z détectés en mode positif sont plus homogènes, ce qui permet d'utiliser directement ces valeurs.

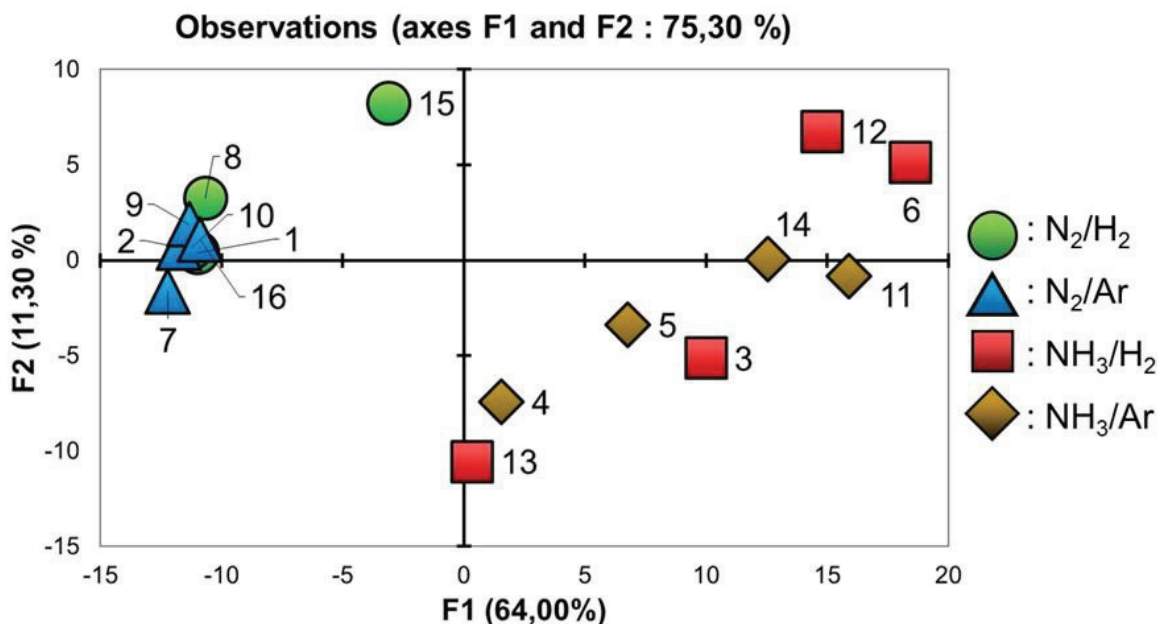


Figure 87 : Graphique des individus réalisé par ACP sur les  $m/z$  sélectionnés des spectres ToF-SIMS en mode positif obtenus sur les surfaces de PA12 dégraissées et traitées par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

Une fois de plus, les échantillons sont apparus séparés principalement en fonction du mélange de gaz, et 75,30% de l'information totale est associée à la représentation des deux composantes principales en Figure 87. Cette fois, la composante F1, qui représente 64,00% de l'information totale, correspond principalement à des signatures de types amide<sup>253</sup> (ions hydrocarbonés comprenant un atome d'oxygène et d'azote) et amine<sup>254</sup> (ions hydrocarbonés comprenant un atome d'azote). La Figure 88 présente les ions moléculaires les plus significatifs du côté positif et négatif de la composante principale F1. Bien que de part et d'autre de l'axe, des ions moléculaires présentant des signatures chimiques proches soient présents, il est à noter que ceux qui contribuent du côté négatif sont de faible  $m/z$  et plutôt saturés tandis que ceux qui contribuent du côté positif sont de  $m/z$  supérieur et plutôt insaturés.

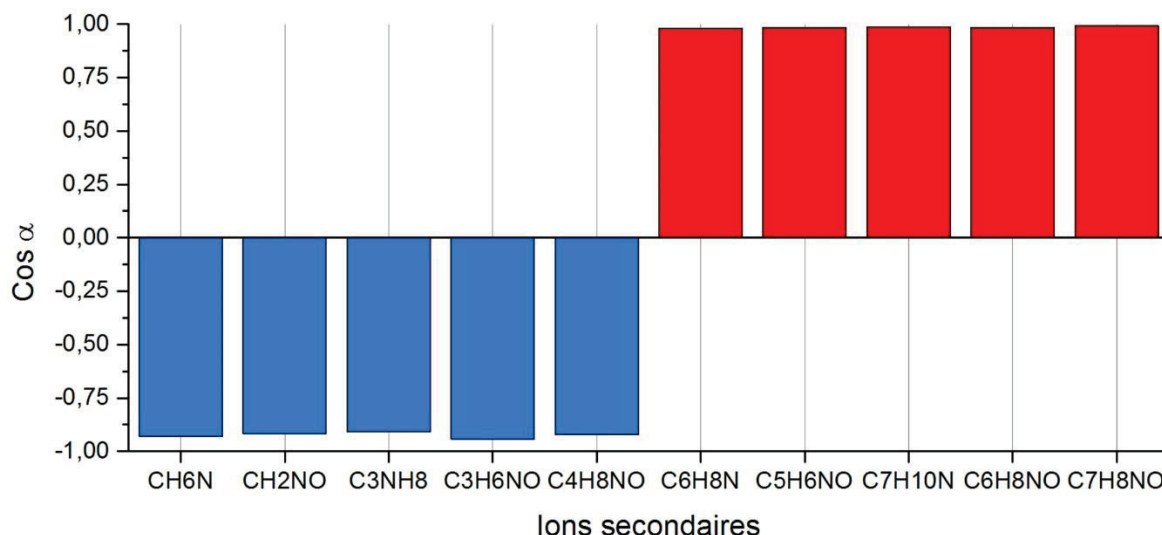


Figure 88 : Valeurs des  $\cos \alpha$  d'ions secondaires d'intensités relatives significatives selon l'axe principal F1 de l'ACP réalisée sur les spectres ToF-SIMS en mode positif. Les valeurs de  $\cos \alpha$  négatives dirigeant le côté négatif de l'axe et celle positive dirigeant le côté positif de l'axe.

La seconde composante principale F2, qui représente 11,30% de l'information totale, présente du côté positif de son axe des ions secondaires liés à des signatures de types amide et amine autres que celles liées à F1, tandis que du côté négatif, ce sont principalement des ions hydrocarbonés de faible m/z (voir Figure 89).

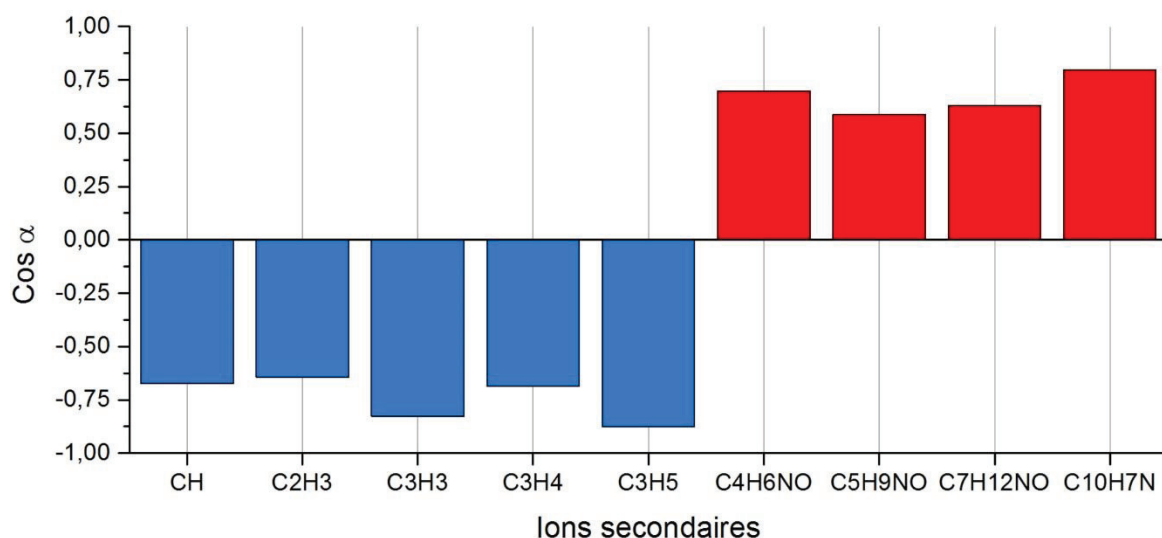


Figure 89 : Valeurs des  $\cos \alpha$  d'ions secondaires d'intensités relatives significatives selon l'axe principal F2 de l'ACP réalisée sur les spectres ToF-SIMS en mode positif. Les valeurs de  $\cos \alpha$  négatives dirigeant le côté négatif de l'axe et celle positive dirigeant le côté positif de l'axe.

L'identification des ions moléculaires contribuant à chaque composante principale permet une meilleure interprétation de la répartition des différentes conditions de traitement plasma sur le graphique des individus (Figure 87). Les échantillons traités par plasma avec un mélange de gaz à base de  $N_2$  sont très regroupés du côté des ions secondaires présentant des fonctions azotées de faible m/z et saturés, à l'exception de la condition 15 qui se démarque significativement du côté positif de F2 par une présence importante d'ions moléculaires azotés

peu intenses dans les spectres correspondant aux autres conditions. Ainsi il peut être déduit que la condition 15, qui a mené à une métallisation homogène du PA12 avec le meilleur résultat du test d'adhérence parmi toutes les conditions de la matrice d'Hadamard, est caractérisée par une signature azotée spécifique en surface. Cette observation est en bon accord avec les mesures d'émission optique qui ont indiqué la présence significative d'une raie d'émission NH dans ces conditions. Dans le cas des traitements plasma avec des mélanges de gaz à base de  $\text{NH}_3$ , les échantillons sont plus dispersés mais sont tous du côté positif de l'axe F1, ce qui correspond à des signatures azotées plutôt insaturées de m/z élevé. Pour ce qui concerne leur répartition sur l'axe F2, à nouveau, la répartition est variable selon les différentes conditions de traitement plasma. Ces observations montrent que les différentes conditions opératoires jouent un rôle plus important dans le cas des traitements plasma avec des mélanges de gaz à base de  $\text{NH}_3$  que dans le cas de ceux à base de  $\text{N}_2$ .

La Figure 90 représente les intensités relatives des ions moléculaires positifs correspondant à des chaînes hydrocarbonées contenant un atome d'azote pour le PA12 uniquement dégraissé et pour tous les échantillons traités par plasma.

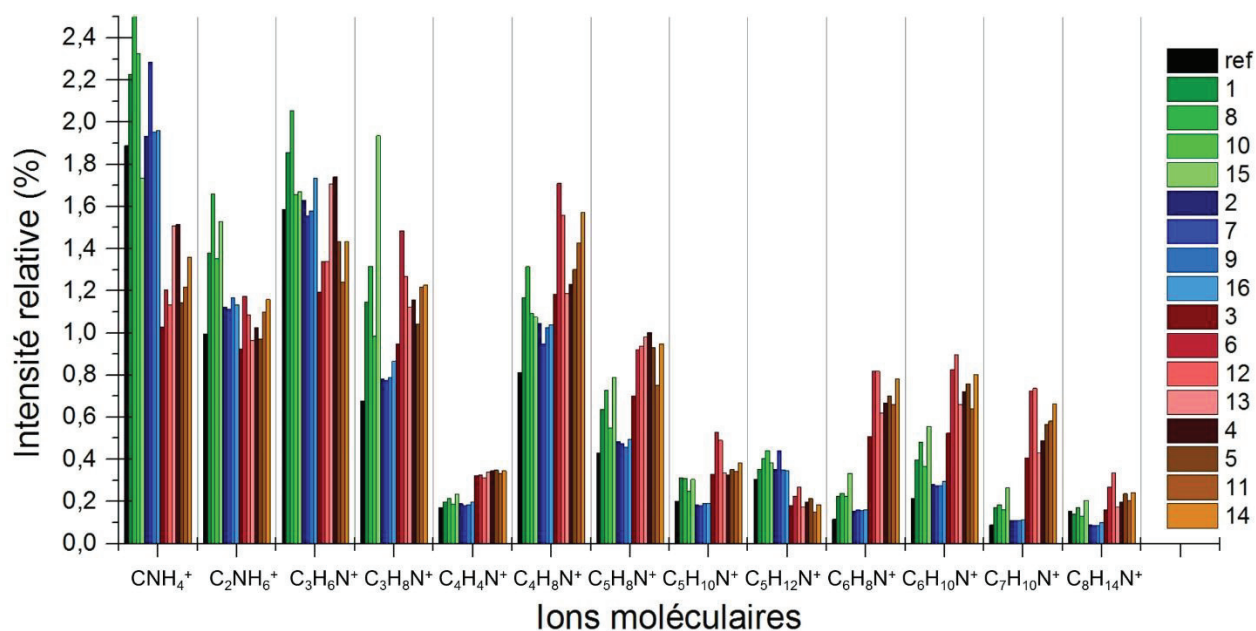


Figure 90 : Intensités relatives des ions secondaires ToF-SIMS en mode positif correspondant à des chaînes hydrocarbonées comprenant un atome d'azote pour les échantillons suivants : (ref) PA12 dégraissé et (1-16) PA12 dégraissés et traités par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

Ces ions sont a priori caractéristiques de la présence de fonction de type amine en surface<sup>254</sup>. La Figure 90 met en évidence que les plasmas avec des mélanges de gaz à base de  $\text{N}_2$  sont caractérisés par une proportion de fonctions amines saturées plus importante et par une plus faible proportion des amines insaturées par rapport à ceux à base de  $\text{NH}_3$ , confirmant bien les constatations précédentes. En particulier, la série des ions  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}^+$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$  et  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$  est révélatrice de cette différence en terme de fonctionnalisation. Ce résultat peut être relié à un

effet de « crosslinking » (réticulation) plus important dans les plasmas avec des mélanges de gaz à base de  $\text{NH}_3$ . Cela apparaît également au niveau des intensités relatives d'ions secondaires en mode positif associés à des ions hydrocarbonés aromatiques<sup>255</sup>, tel que montré en Figure 91.

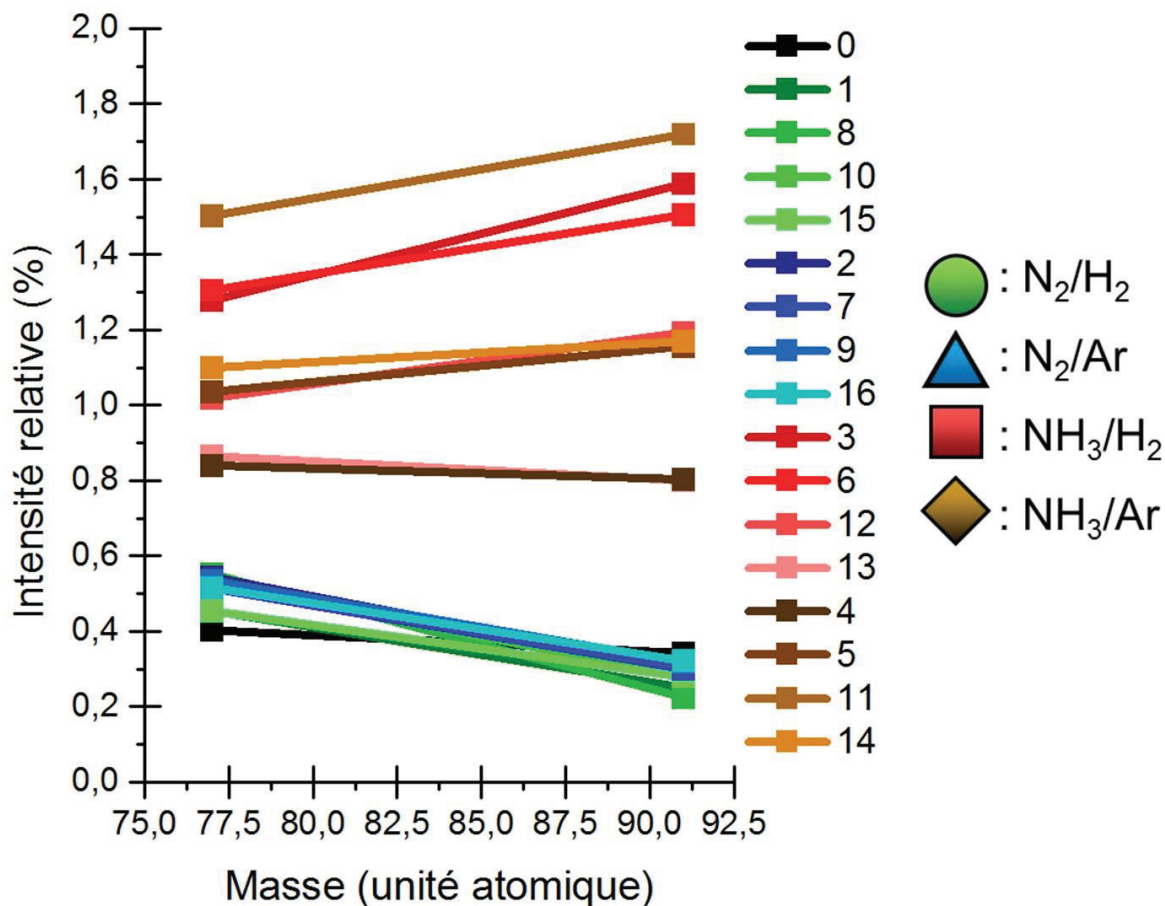


Figure 91 : Intensités relatives des ions moléculaires ToF-SIMS  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  ( $m/z = 77,0391$ ) et  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  ( $m/z = 91,0547$ ) pour (Ref) PA12 dégraissé et (1-16) PA12 dégraissés et traités par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

L'évolution de l'intensité relative de certains ions secondaires hydrocarbonés en mode positif comportant à la fois un atome d'oxygène et un atome d'azote, a priori liés à des fonctions de type amide<sup>254</sup>, est illustré en Figure 92.

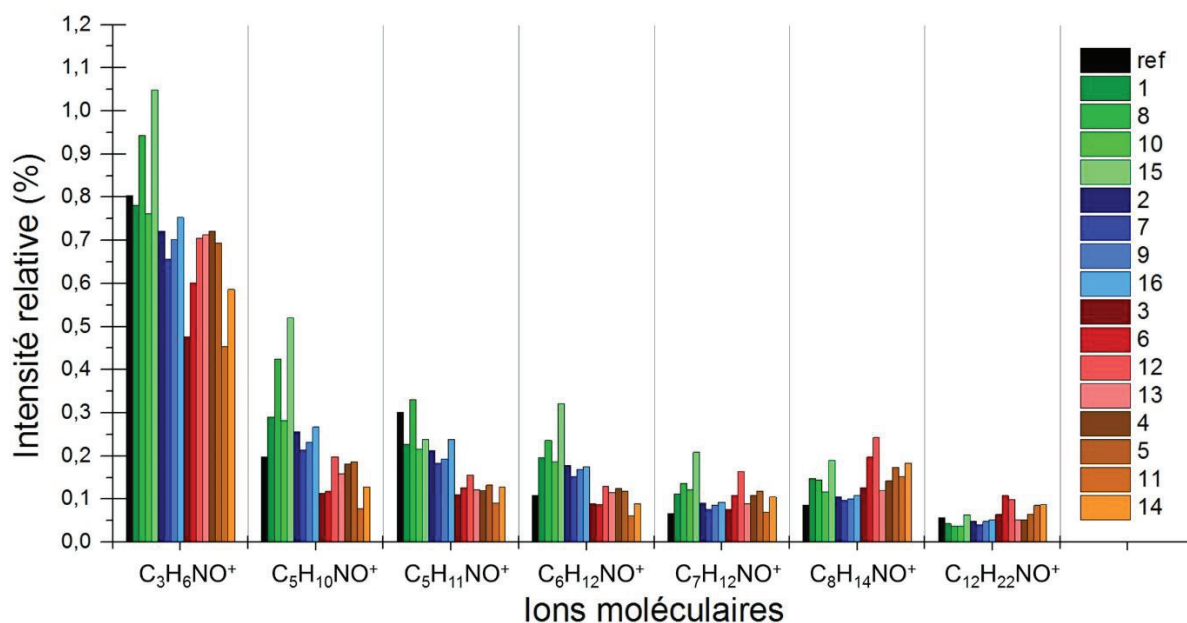


Figure 92 : Intensités relatives de certains ions secondaires ToF-SIMS en mode positif correspondant à des chaînes hydrocarbonées comprenant un atome d'azote et un atome d'oxygène pour les échantillons suivants : (ref) PA12 dégraissé et (1-16) PA12 dégraissés et traités par plasma selon les conditions déterminées par la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

Une fois de plus, dans la Figure 92, des tendances sont apparues similaires pour les échantillons traités par plasma avec le même mélange de gaz : ceux traités par plasma dans un mélange à base de N<sub>2</sub> présentent une proportion plus importante d'ions secondaires de faible m/z que ceux traités dans un mélange de gaz à base de NH<sub>3</sub>, mais cette tendance s'inverse pour les hautes valeurs de m/z entre les deux types de mélange de gaz. Comme dans le cas de l'étude des ions moléculaires caractéristiques de fonctions de type amine, ces constatations confirment bien celles obtenues grâce à l'étude ACP réalisée sur ces spectres. Toutefois, il est à noter que dans le cas des échantillons traités par plasma dans un mélange de gaz à base de NH<sub>3</sub>, les conditions 12, 13, 4 et 5 (voir Tableau 6) ont mené à une proportion d'ions moléculaires de faible m/z plus importante que ceux à hautes valeurs de m/z en comparaison avec les conditions 3, 6, 11 et 14 (voir Tableau 6), ce qui explique la dispersion plus importante entre ces différents traitements sur le graphique des individus (Figure 87) résultant de l'ACP appliquée aux spectres ToF-SIMS en mode positif.

### 2.6.3 Conclusion sur les caractérisations ToF-SIMS

Les analyses ToF-SIMS présentées dans cette section ont apporté de nombreuses informations complémentaires sur les modifications de surface induites par les différents traitements plasma. Afin de pouvoir étudier et interpréter au mieux les spectres de masse de surface obtenus, l'ACP s'est révélée être un outil particulièrement utile et efficace, notamment lors du prétraitement des données permettant ainsi en particulier de séparer les ions secondaires intrinsèques aux surfaces de PA12 modifiées par rapport aux signatures de



contaminations observées dans des proportions aléatoires. Toutefois, il n'est pas exclu que certains polluants aient été conservés et aient subi des modifications chimiques suite aux traitements plasma. La réalisation d'une seconde ACP a alors permis de distinguer les différents échantillons en fonctions de la variation des  $m/z$  conservés (après retrait des signatures des polluants identifiés) en fonction de deux composantes principales se référant chacune à des ions secondaires différents et qui représentent, aussi bien dans le mode négatif que dans le mode positif, plus de 75% de l'information totale. Les surfaces de PA12 traitées par plasma sont alors apparues dépendre essentiellement de la nature du gaz azoté utilisé dans le mélange. En effet, les surfaces de PA12 traitées dans un mélange de gaz à base de  $N_2$  ont présenté une proportion plus importante de fonctions oxygénées en surface. Cette incorporation d'oxygène a été attribuée soit à la présence de traces d' $O_2$  dans le mélange, soit à des recombinaisons avec  $O_2$  lors de la remise à l'air. En particulier, le rapport  $CNO^-/CN^-$  s'est révélé être un marqueur spécifique dans nos conditions de la capacité d'une surface de PA12 à être métallisée de manière homogène après un traitement plasma avec un mélange de gaz contenant un gaz azoté. De plus, le traitement des spectres ToF-SIMS en mode positif a permis une discussion détaillée des signatures associées à la présence de fonctions amides et amines. Il a été ainsi remarqué que les plasmas avec un mélange de gaz à base de  $N_2$  ont mené à la formation de groupements azotés plutôt saturés de faible  $m/z$  tandis que ceux à base de  $NH_3$  ont mené à la formation de groupements plus insaturés, en liaison avec un effet de « crosslinking »<sup>249,250</sup> plus important dans ces plasmas. Cet effet pourrait également expliquer la plus faible incorporation de fonctions oxygénées pour les surfaces traitées plasma dans un mélange de gaz à base de  $NH_3$  lors de la remise à l'air. Les différences entre les  $m/z$  obtenus pour les deux types de gaz azotés ont été attribuées à un taux de fonctions azotées greffées plus important dans le cas des plasmas à base de  $N_2$ , ne laissant ainsi que peu de longues chaînes hydrocarbonées sans fonctions azotées<sup>100</sup>, ce qui contribue également à expliquer pourquoi la condition 15 a mené au meilleur résultat du test d'adhérence parmi toutes les conditions de la matrice d'Hadamard (Tableau 6).

## 2.7 Conclusion sur les résultats du plan de criblage

L'optimisation du traitement de surface a été basée sur une première étape, celle de l'étude de l'influence des différents paramètres variables sur le résultat recherché. Dans le cadre de nos études, le greffage en surface du PA12 de fonctions azotées susceptibles d'adsorber des espèces palladiées permettant une métallisation electroless homogène ainsi que l'adhérence d'un dépôt métallique NiP constituent le résultat à optimiser.

Le greffage de fonctions azotées en surface des polymères par plasma avait déjà été étudié dans la littérature<sup>101-108,251,252,256-258</sup>, mais l'application visée a été le plus souvent différente de celle de la métallisation electroless. Chaque réacteur étant différent, les conditions trouvées

dans la littérature n'ont, par ailleurs, pu être directement reproduites, mais les tendances ont été prises en compte.

Le criblage de plan d'expériences réalisé a alors permis de tester les différents paramètres expérimentaux du traitement plasma pour évaluer leur importance sur le résultat recherché. Les résultats ont montré que la nature du mélange de gaz est le paramètre le plus influent vis-à-vis de la fonctionnalisation de la surface du PA12. En effet, les résultats de métallisation, ceux du test d'adhérence, ainsi que les résultats d'analyse de surface ont clairement montré l'importance significative de la nature du gaz azoté présent dans l'atmosphère du plasma :  $N_2$  ou  $NH_3$ . Les mélanges  $NH_3/H_2$  et  $NH_3/Ar$  ont systématiquement mené à une métallisation homogène des surfaces de PA12 mais ont également mené à des résultats variables au niveau du test d'adhérence. Pour les mélanges  $NH_3/H_2$ , la pression est apparue comme étant le deuxième paramètre expérimental le plus influent avec de meilleurs résultats du test d'adhérence pour les faibles pressions, tandis que pour les mélanges  $NH_3/Ar$ , des durées de traitement assez petites ont permis d'obtenir les meilleurs résultats du test d'adhérence. Les traitements plasma avec des mélanges de gaz à base de  $N_2$  n'ont par contre pas permis d'obtenir une métallisation homogène de la surface du PA12, à l'exception de la condition 15 [ $N_2/H_2$  (50/50) ;  $P = 180 \text{ W/dm}^3$  ;  $p = 120 \text{ Pa}$  ; durée de traitement = 30 s] qui non seulement a permis d'obtenir une métallisation homogène mais a mené au meilleur résultat pour le test d'adhérence. Cette condition se démarque par la plus grande proportion de  $H_2$  dans le mélange ainsi que l'utilisation de la densité de puissance la plus élevée parmi celles testées. Les analyses par spectroscopie d'émission optique, réalisées sans échantillons, avaient également montré la spécificité de ces conditions via la détection significative d'un pic NH (336,0 nm) absent des spectres des décharges plasma  $N_2$  et  $H_2$ . Ce pic d'émission a été également détecté dans les décharges plasma à base de  $NH_3$  et semble être ainsi un prérequis, dans nos conditions, pour obtenir des fonctions azotées susceptibles d'adsorber des espèces palladiées permettant un dépôt NiP homogène.

Les surfaces de PA12 traitées ont également été soumises à des mesures d'angle de contact afin de déterminer leurs énergies de surface ainsi que les composantes de celles-ci grâce aux modèles d'Owens-Wendt et de Van Oss. Comme attendu, la nature du gaz azoté utilisé pour le traitement plasma a déterminé les principales modifications de surface observées. Les surfaces de PA12 traitées plasma dans un mélange de gaz à base de  $N_2$  ont toutes présenté une augmentation significative de leur composante polaire, tandis que celles traitées dans un mélange de gaz à base de  $NH_3$  ont présenté des valeurs similaires à celles d'une surface de PA12 uniquement dégraissée. L'étude des composantes de l'énergie de surface avec les deux modèles utilisés n'a pas permis d'obtenir de corrélation directe avec les résultats du test

Chapitre III. Etudes des traitements plasma micro-ondes pour des dépôts métalliques adhérents sur polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre d'adhérence, mais a montré que la condition permettant le dépôt le plus adhérent (condition 15) est également celle qui mène à la plus haute valeur d'énergie de surface.

Les analyses ToF-SIMS des échantillons de PA12 traités par plasma ont apporté différentes informations complémentaires sur le type de fonctions azotées greffées en surface. Le recours à l'ACP s'est avéré être une méthode très utile pour le traitement des données ToF-SIMS. En effet, la sensibilité à l'extrême surface de cette technique d'analyse a mené à la détection de nombreux ions non liés à la fonctionnalisation recherchée mais plutôt soit à des additifs de polymères soit à des contaminants adsorbés en surface. La majorité des signatures de ces espèces étant décorrélées des signatures liées à la surface du PA12 modifiée par plasma, (confirmé par ACP) elles ont été supprimées de la liste des ions pris en compte. La réalisation d'une seconde ACP a alors permis de constater à nouveau que les échantillons sont séparés en fonction de la nature du gaz azoté.

Dans le cas de l'étude des spectres ToF-SIMS en mode négatif, la composante principale F1, liée à des ions secondaires oxygénés d'un côté et à des ions secondaires azotés de l'autre, a permis de séparer les échantillons traités par plasma dans un mélange de gaz à base de N<sub>2</sub> ou de NH<sub>3</sub>. Cette détection significative de fonctions oxygénées en surface lors des traitements plasma dans un mélange de gaz à base de N<sub>2</sub> a été attribuée soit à la présence de traces de O<sub>2</sub> dans le mélange ou à des recombinaisons avec O<sub>2</sub> lors de la remise à l'air. Le suivi des intensités relatives des ions secondaires CNO<sup>-</sup> et CN<sup>-</sup>, et notamment leur rapport CNO<sup>-</sup>/CN<sup>-</sup> est apparu être un marqueur pertinent pour déterminer si une surface PA12 traitée par plasma pourra être métallisée ou pas : en effet, tous les échantillons ayant pu être métallisés sont caractérisés par une valeur inférieure à 0,5 pour ce rapport.

Pour ce qui concerne l'étude des spectres ToF-SIMS en mode positif, les échantillons ont été à nouveau séparés par ACP en fonction de la nature du mélange de gaz utilisé au cours du traitement, mais cette fois, l'échantillon 15 est apparu bien spécifiquement. La composante principale F1 est associée à des ions secondaires qui sont des signatures caractéristiques de la présence de fonctions amides et amines, mais des fonctions différentes de déterminent les côtés positif et négatif de l'axe. Cette composante a permis de distinguer les échantillons de PA12 traités par plasma dans un mélange de gaz à base de N<sub>2</sub> qui sont caractérisés par des ions secondaires saturés de faible m/z, tandis que ceux traités dans un mélange de gaz à base de NH<sub>3</sub> le sont via des ions secondaires insaturés présentant un m/z supérieur. Au niveau de la composante F2, les ions caractéristiques ont été des ions secondaires caractéristiques de la présence de fonctions azotés (non présents dans la composante F1) du côté positif et des ions secondaires purement hydrocarbonés du côté négatif. Cet axe a permis de distinguer l'échantillon 15 des autres conditions dans un mélange de gaz à base de N<sub>2</sub>. Les différences de m/z ont potentiellement été attribuées à un taux d'azote greffé plus important dans les

plasmas de mélange de gaz à base de  $N_2$ , tandis les fragments insaturés plus présents dans les plasmas de mélange de gaz à base de  $NH_3$  ont été attribués à un effet de « crosslinking » plus significatif dans ces conditions. Ce qui pourrait également expliquer la différence d'incorporation de fonctions oxygénées en surface lors de la remise à l'air des échantillons.

Afin d'identifier le domaine d'optimisation, le choix de travailler par mélange de gaz a été fait suite aux résultats expérimentaux et à l'interprétation du diagramme de Pareto des coefficients des variables (Figure 72). En effet, ce diagramme a montré que, devant l'importance de la nature du mélange de gaz, l'estimation de l'influence des autres paramètres n'a pas été possible. Les mélanges de gaz  $N_2/Ar$  n'ayant pas donné des résultats de métallisation convenable, ils ne seront pas davantage étudiés. Bien que les mélanges  $N_2/H_2$  n'aient donné lieu qu'à un seul traitement efficace pour la métallisation, c'est celui qui a présenté le meilleur résultat de toute la matrice d'Hadamard (Tableau 6) pour le test d'adhérence. Les traitements plasma avec des mélanges  $N_2/H_2$  ont alors été choisis pour être davantage étudiés et mieux discerner les effets des autres paramètres expérimentaux pour les optimiser à leur tour. Comme en particulier une proportion élevée de  $H_2$  est apparue favorables pour obtenir la métallisation du PA12, les études suivantes prendront en compte des proportions de  $H_2$  plus importantes que celles qui avaient été expérimentées en premier. Pour ce qui concerne les traitements plasma avec des mélanges de gaz à base de  $NH_3$ , seul le mélange  $NH_3/H_2$  a été retenu et sera étudié plus en détail, du fait qu'il a donné le meilleur résultats au niveau du test d'adhérence.

Les prochaines sections présentent les plans d'expériences du second degré, décrits par des matrices de Doehlert, qui ont été réalisées pour chacun des deux mélanges de gaz sélectionnés pour le traitement plasma. Ce type de plan factoriel, particulièrement bien adapté pour la détermination d'un résultat optimal dans un domaine bien défini, devrait mettre en avant les valeurs optimales des autres paramètres expérimentaux pour l'obtention du meilleur résultat au test d'adhérence.

### **3 Utilisation des matrices de Doehlert**

Le plan de criblage a mis en évidence que le paramètre le plus influent au niveau de la fonctionnalisation par plasma du PA12 pour obtenir une métallisation homogène est la composition du mélange de gaz, mais n'a donné que peu d'informations quant à l'influence des autres paramètres expérimentaux. L'effet de ces autres paramètres va être étudié plus en détails dans les sections suivantes via deux matrices de Doehlert réalisées pour les traitements plasma avec les deux mélanges de gaz les plus intéressants. Le premier mélange qui va être étudié est  $NH_3/H_2$ . Toutes les conditions présentées dans la matrice d'Hadamard ont mené à une métallisation homogène de la surface du PA12 mais les résultats du test

d'adhérence variaient en fonction des autres paramètres expérimentaux dont en particulier la pression : les traitements réalisés à plus basse pression ont permis d'obtenir des dépôts métalliques NiP plus adhérents.

Dans un second temps, une matrice de Doehlert a également été réalisée pour les traitements plasma avec le mélange  $N_2/H_2$ . Les conditions étudiées dans la matrice d'Hadamard avec ce mélange de gaz n'ont permis d'obtenir la métallisation de la surface du PA12 que lors de l'utilisation de la proportion la plus élevée de  $H_2$  et de la plus haute densité de puissance. Ce criblage a permis de montrer que ce type de mélange peut permettre une bonne fonctionnalisation de la surface du PA12 pour obtenir une métallisation homogène. Toutefois, il serait également judicieux d'augmenter la proportion de  $H_2$  utilisée dans le mélange de gaz dans le cadre de la définition de la matrice de Doehlert.

Les modifications de surface n'ont pu être analysés par ToF-SIMS vu le grand nombre d'échantillons impliqués et de par les délais imposés dans ce travail de thèse.

### **3.1 Optimisation des conditions de traitement plasma $NH_3/H_2$**

Les sections suivantes vont présenter la définition de la matrice de Doehlert pour les conditions de traitement  $NH_3/H_2$ , les résultats de métallisation et du test d'adhérence des dépôts résultant des traitements plasma dans les conditions déterminées, ainsi que les analyses de surfaces réalisées. Le traitement statistique de cette matrice permettra d'identifier l'influence de l'ensemble des paramètres expérimentaux sur les résultats (métallisation et adhérence) ainsi que de dégager les conditions optimales de traitement.

#### **3.1.1 Définition des paramètres de la matrice de Doehlert**

Les paramètres variables, leurs gammes de variation ainsi que le nombre de niveaux doivent être définis. Dans la matrice définie ici, les paramètres et leurs gammes de variations sont les suivants :

- pression (80-220 Pa) ;
- densité de puissance (36-180 W/dm<sup>3</sup>) ;
- proportion de  $NH_3$  (10-90%) dans le mélange  $NH_3/H_2$  ;
- durée de traitement (30-300 s).

Les gammes de variations de ces paramètres sont donc identiques à celles du plan criblage à l'exception de la proportion de  $NH_3$  pour laquelle la gamme est de 10-90% au lieu de 50-90%. Comme discuté dans le Chapitre III section 2.1, les proportions de gaz azotés avaient été initialement définies comme devant être  $\geq 50\%$  de sorte à assurer une concentration d'azote

importante dans le plasma, mais les résultats concernant le mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ont poussé à étendre la gamme aux plus faibles proportions de gaz azoté.

L'utilisation de ce type de matrice implique également de définir un nombre de niveaux différents en fonction de l'influence estimée d'un paramètre sur le résultat recherché. Les expériences préliminaires réalisées ayant montré que la pression joue un rôle significatif sur l'adhérence des dépôts NiP, ce paramètre a donc été considéré comme le plus influent et 7 niveaux ont été attribués. La proportion de NH<sub>3</sub> ainsi que la densité de puissance ont été mis au même niveau d'influence et ont été couverts par 5 niveaux, tandis que la durée de traitement a été considérée comme la moins influente et a été couverte par 3 niveaux. La matrice résultante réalisée avec le logiciel NemrodW est décrite dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Matrice de Doehlert pour l'optimisation des conditions de traitement plasma avec le mélange NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>.

Echantillons	Pression (Pa)	Densité de puissance (W/dm <sup>3</sup> )	Pourcentage de NH <sub>3</sub> (%)	Durée de traitement (s)
A1	150	180	50	165
A2	150	36	50	165
A3	220	144	50	165
A4	80	72	50	165
A5	80	144	50	165
A6	220	72	50	165
A7	170	144	90	165
A8	130	72	10	165
A9	130	144	10	165
A10	200	108	10	165
A11	170	72	90	165
A12	100	108	90	165
A13	170	144	60	300
A14	130	72	40	30
A15	130	144	40	30
A16	200	108	40	30

A17	150	108	80	30
A18	170	72	60	300
A19	100	108	60	300
A20	150	108	20	300
A21	150	108	50	165
A22	150	108	50	165
A23	150	108	50	165

Cette matrice comporte 21 conditions expérimentales différentes dont une est répétée 3 fois (A21, A22 et A23) de manière à établir un écart-type expérimental sur le résultat mesuré qui sera utilisé dans les calculs du modèle.

La section suivante présente les résultats de métallisation et du test d'adhérence obtenus pour les dépôts NiP réalisés sur les surfaces de PA12 traitées selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert du Tableau 7.

### 3.1.2 Résultats en termes de métallisation et d'adhérence

Dans cette section, les résultats de métallisation de la surface du PA12 traitée par plasma, selon les conditions définies dans le Tableau 7 ainsi que les résultats du test d'adhérence sont présentés. Comme dans le cas des conditions du plan de criblage pour un traitement plasma avec ce mélange de gaz (voir Chapitre III section 2.3), l'ensemble des conditions étudiées dans cette matrice de Doehlert ont permis d'obtenir une métallisation homogène de la surface du PA12. Les dépôts NiP ont ensuite été soumis au test d'adhérence et les photographies des échantillons sont présentées en Figure 93.

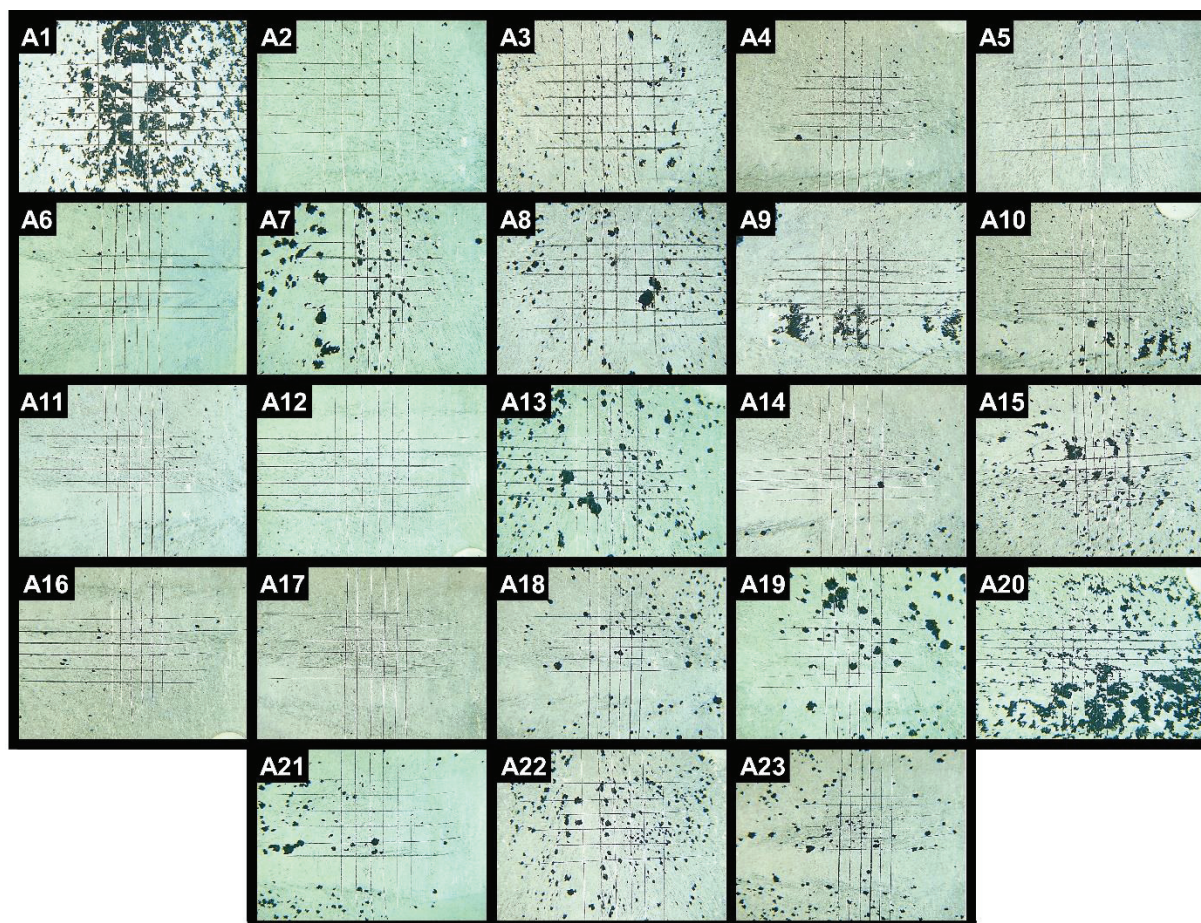


Figure 93 : Photographies des surfaces de PA12 après traitement plasma  $NH_3/H_2$ , selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 7, immersion dans une solution de  $PdCl_2$ , métallisation electroless NiP et test au Scotch®.

Ces photographies permettent de constater que les résultats du test d'adhérence sont très variables en fonction des conditions opératoires. Les pourcentages de métal arraché pour chaque échantillon sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Pourcentages de métal arraché après le test au Scotch® appliqué sur des dépôts NiP obtenus par immersion dans un bain electroless de surfaces de PA12 traitées par plasma  $NH_3/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 7.

Echantillon A1 30,2%	Echantillon A2 3,5%	Echantillon A3 9,6%	Echantillon A4 6,0%	Echantillon A5 1,9%
Echantillon A6 2,5%	Echantillon A7 10,0%	Echantillon A8 9,9%	Echantillon A9 10,9%	Echantillon A10 7,1%
Echantillon A11 3,4%	Echantillon A12 4,0%	Echantillon A13 11,7%	Echantillon A14 3,5%	Echantillon A15 9,3%
Echantillon A16 4,5%	Echantillon A17 0,8%	Echantillon A18 6,0%	Echantillon A19 7,9%	Echantillon A20 23,9%



Echantillon A21	Echantillon A22	Echantillon A23
5,1%	8,5%	6,7%

Contrairement aux échantillons étudiés dans le plan criblage, les valeurs obtenues lors du test d'adhérence sont plus dispersées et varient de 0,8% de métal arraché (échantillon A17) à 30,2% (échantillon A1). Certaines tendances se dégagent de ces résultats expérimentaux. Aucune condition à puissance maximale n'a permis d'obtenir des dépôts adhérents (< 5% de métal arraché). De plus, il y a des échantillons présentant une adhérence élevée pour l'ensemble des conditions étudiées en termes de pression et durée de traitement ne montrant ainsi a priori pas de tendance particulière. Enfin, pour ce qui concerne la proportion de NH<sub>3</sub>, les mélanges contenant au minimum 40% ont permis d'obtenir une bonne adhérence du dépôt NiP. Ces premières observations permettent de noter que la combinaison d'une densité de puissance élevée et d'une proportion de NH<sub>3</sub> faible dans le mélange de gaz n'est pas favorable du point de vue de l'adhérence du dépôt NiP. Concernant la pression et la durée de traitement il est a priori difficile de dégager une tendance.

Les sections suivantes présentent les résultats des mesures d'angle de contact ainsi que le traitement statistique des données.

### **3.1.3 Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes**

Dans cette section, les mesures d'angle de contact ainsi que les valeurs des énergies de surface et de leurs composantes sont discutés pour les échantillons de PA12 traités par plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 7. La Figure 94 montre les valeurs des angles de contact mesurés avec les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) et la Figure 95 montre les valeurs d'énergies de surface et de leurs composantes calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt.

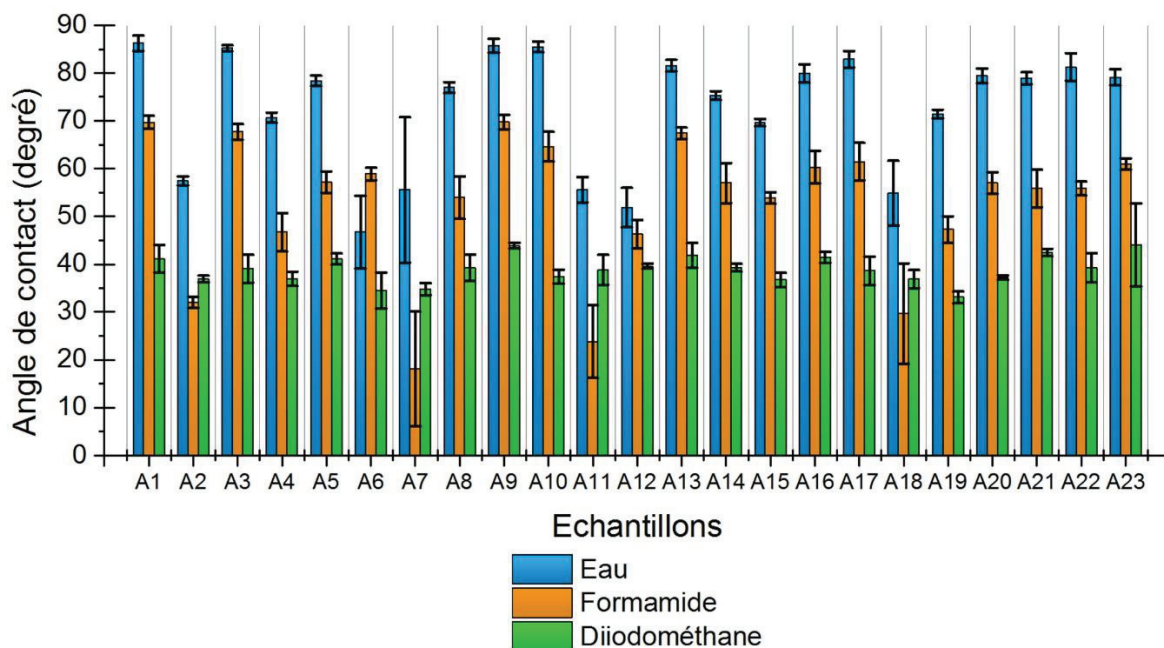


Figure 94 : Mesures d'angle de contact en utilisant les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sur des surfaces de PA12 traitées par plasma  $NH_3/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 7.

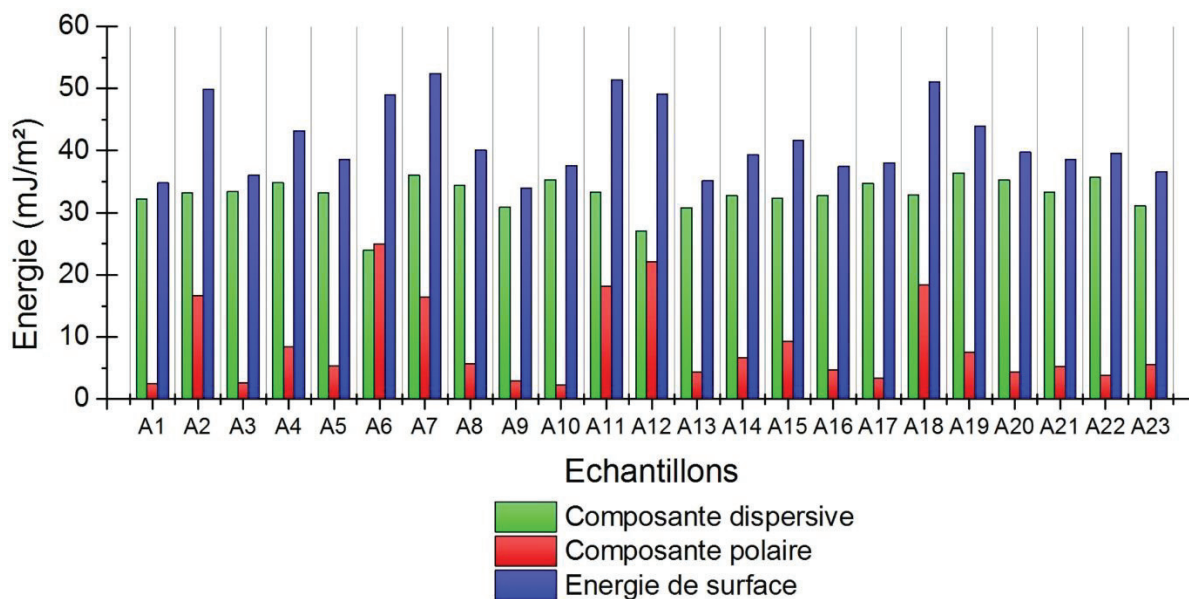


Figure 95 : Composantes dispersives, composantes polaires et énergies de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 94, calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt, sur des surfaces de PA12 traitées par plasma  $NH_3/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 7.

Comme pour les échantillons traités plasma avec ce mélange de gaz dans le cadre du plan de criblage (voir Chapitre III section 2.5), toutes les valeurs d'énergie de surface observées oscillent autour de celles de la surface du PA12 uniquement dégraissée (composante dispersive = 35,6 mJ/m<sup>2</sup>, composante polaire = 5,3 mJ/m<sup>2</sup> et énergie de surface = 40,9 mJ/m<sup>2</sup>). Les échantillons A2, A6, A7, A11, A12 et A18 se démarquent toutefois par une énergie de surface plus élevée (> 49mJ/m<sup>2</sup>), mais ces conditions ne correspondent pas forcément aux meilleurs résultats au niveau du test d'adhérence. Pour ce qui concerne les échantillons de

plus faible valeur d'énergie de surface ( $< 40\text{mJ/m}^2$ ), à savoir les échantillons A1, A3, A5, A10, A13, A14, A16, A17, A20 et A21 à A23 (répétitions), il n'y a à nouveau pas de corrélation a priori avec les résultats du test d'adhérence, les pourcentages de métal arraché variant de 0,8% (A17) à 30,2% (A1). Ces résultats confirment que des valeurs proches en énergie de surface et pour ses composantes peuvent de fait correspondre à des fonctions chimiques de nature et/ou densité différentes.

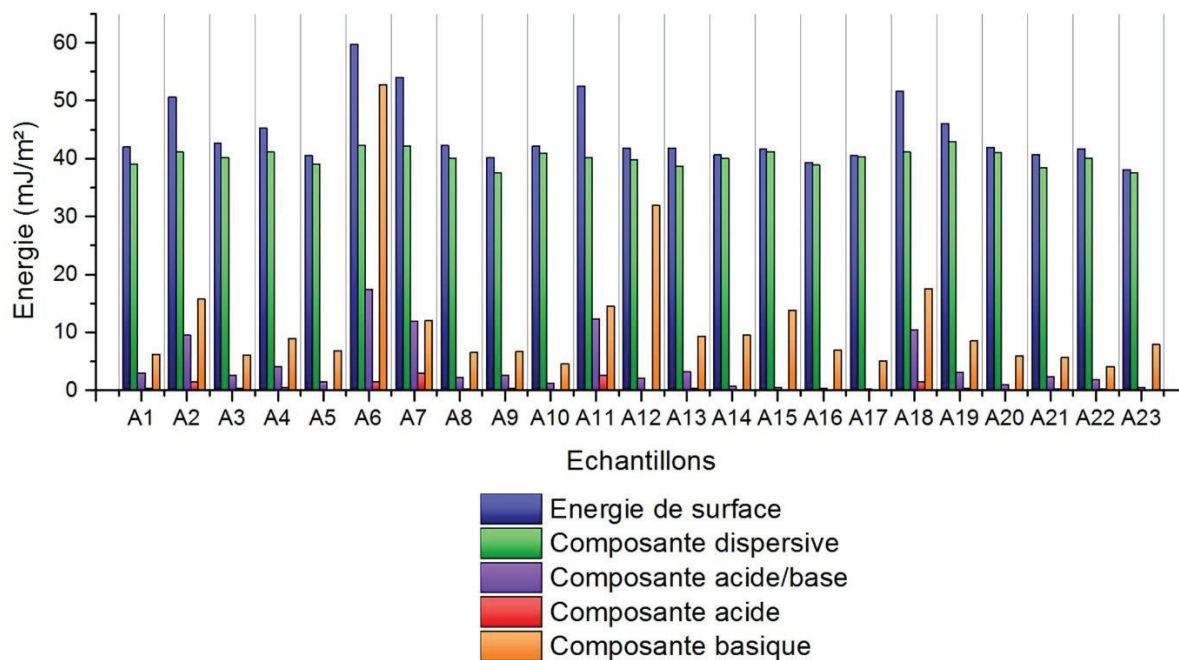


Figure 96 : Energies de surface, composantes dispersives, composantes acide/base, composantes acides et composantes basiques déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 94, calculées à partir du modèle de Van Oss, sur des surfaces de PA12 traitées par plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 7.

La Figure 96 présente les valeurs des énergies de surface et de leurs différentes composantes déterminées par le modèle de Van Oss. Tel que discuté précédemment, l'utilisation de ce modèle donne des écarts de valeurs d'énergie de surface plus faibles que le modèle d'Owens-Wendt, bien que les tendances générales soient les mêmes. Les valeurs des composantes basiques de surface présentent des variations importantes entre certains échantillons. En particulier, les échantillons A6 ( $52,7\text{ mJ/m}^2$ ) et A12 ( $31,9\text{ mJ/m}^2$ ) présentent des valeurs très supérieures à celles des autres échantillons. Cela n'apparaît pas directement corrélé aux résultats du test d'adhérence, mais montre que les autres conditions opératoires des traitements pour un même mélange de gaz ont une influence significative sur la fonctionnalisation de surface lors du traitement plasma.

Les énergies de surface et leurs composantes, calculées à partir des mesures d'angle de contact de liquides de référence, ont permis de mettre en évidence l'influence des autres conditions opératoires des traitements plasma sur les modifications de surface induites par un traitement plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ . Il est toutefois difficile de dégager des tendances claires en fonction

de ces différentes conditions de traitement. La section suivante présente donc les résultats du traitement statistique des données obtenues afin d'apporter plus d'informations sur les effets et l'influence de chacun des paramètres sur l'adhérence (mesurée par le test au Scotch®), et également de déterminer les conditions optimales de traitement pour maximiser cette propriété.

### 3.1.4 Traitement statistique des données

L'ensemble des résultats expérimentaux constituant les réponses ont été traités à l'aide du logiciel NemrodW® via une modélisation avec un polynôme du second degré. Cette modélisation du résultat du test d'adhérence comme réponse devrait permettre d'identifier l'effet de chaque paramètre sur cette réponse et donc également de déterminer les conditions optimales pour maximiser cette réponse, c'est-à-dire obtenir le traitement de surface qui mènera à la meilleure adhérence du dépôt NiP.

Dans un premier temps, le coefficient de corrélation ( $R^2$ -coefficient de Pearson) et le coefficient de corrélation ajusté ( $R^2$  ajusté-coefficient de Pearson ajusté) ont été calculés à partir de l'écart-type expérimental mesuré sur les trois répétitions (échantillons A21-A22-A23). Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Ecart-type expérimental du test d'adhérence du dépôt NiP sur les échantillons de PA12 traités par plasma  $NH_3/H_2$ , selon les conditions A21, A22 et A23 du Tableau 7, coefficient de corrélation et coefficient de corrélation ajusté du modèle.

Ecart-type de la réponse	1,740
$R^2$	0,911
$R^2$ ajusté	0,702

Si le modèle caractérise bien les résultats expérimentaux, une valeur  $R^2 > 0,5$  est attendue. Dans le cas de cette étude, le modèle basé sur un polynôme du second degré présente un  $R^2 = 0,911$ , ce qui permet d'affirmer qu'il existe une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales des résultats du test d'adhérence et les valeurs calculées par le modèle. Le graphique des résidus et l'étude de la normalité des résultats expérimentaux sont un autre moyen de caractériser la qualité du modèle. Le graphique des résidus représente la différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par le modèle. La répartition des résidus en fonction du résultat calculé, étudiée grâce au test de normalité, permet de déterminer si le modèle modélise correctement les résultats expérimentaux ou s'il ne le modélise que partiellement, et également si des résultats expérimentaux sont aberrants. Les graphiques des résidus et l'étude de normalité sont montrés en Figure 97.

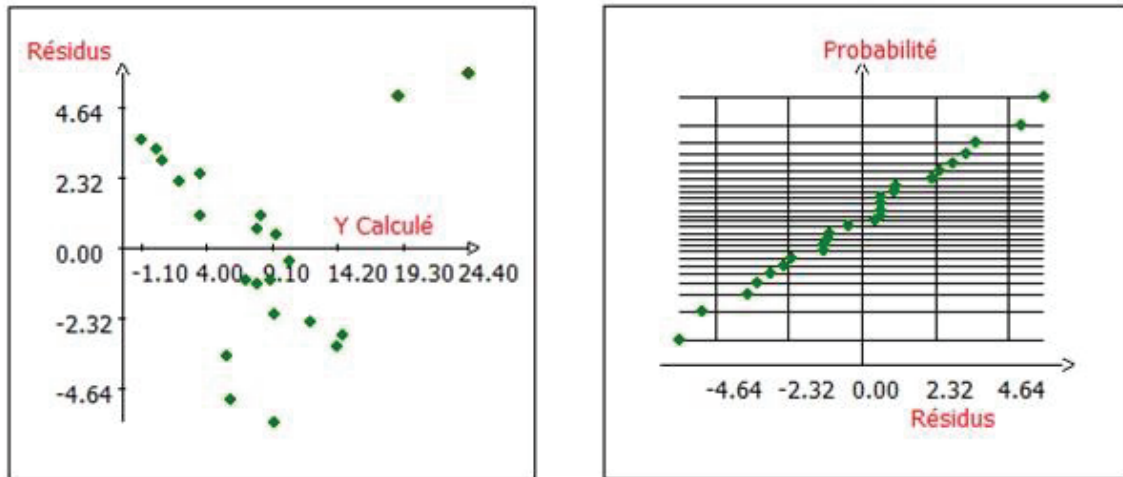


Figure 97 : Graphique des résidus en fonction du résultat (test d'adhérence calculé), et étude de la normalité des réponses du test d'adhérence des films NiP sur PA12 dégraissés et traités par plasma  $NH_3/H_2$  mesurées en fonction des résidus.

Le graphique des résidus et le test de normalité (Figure 97) montrent que les valeurs de résidus sont réparties aléatoirement. Ces valeurs des résidus sont faibles mais tendent à augmenter pour des valeurs calculées du test d'adhérence plus élevées. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'écart-type n'a pu être calculé que pour une seule condition de traitement plasma. Les résidus suivent une loi normale, ce qui montre que le modèle calculé caractérise correctement les résultats expérimentaux, c'est-à-dire qu'il prend en compte correctement les interactions entre les différents paramètres variables expérimentaux sur le résultat (test d'adhérence dans ce cas-ci).

Une dernière méthode permettant de caractériser le modèle créé est l'analyse de variance (ANOVA). Cette méthode est basée sur la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés par le modèle (analyse de variance) et de leurs erreurs respectives (manque d'ajustement) au travers de tests de Fisher. Dans un premier temps, l'analyse de variance est basée sur la comparaison entre les résultats du modèle (régression) et les résultats expérimentaux (résidus) s'assurant ainsi que le modèle n'engendre pas de bruits supplémentaires. Dans un second temps, le manque d'ajustement est déterminé par la comparaison entre l'erreur du modèle (validité) et l'erreur expérimentale (erreur) vérifiant ainsi que les écarts des résultats expérimentaux sont bien pris en compte par le modèle. Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) sont donnés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Analyse de la variance du modèle polynomial du second degré obtenu pour les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur PA12 dégraissés et traités par plasma  $NH_3/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 7.

Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Carré moyen = somme des carrés/degres de liberté (variance)	Rapport (coefficient de Fisher calculé)	Significativité en % (résultat du test de Fisher)
Régression (modèle calculé)	196,7	14	14,1	7,6	0,22
Résidus (expérimental)	16,7	9	1,9		
Validité (erreur modèle)	12,4	4	3,1	3,6	9,70
Erreur (erreur expérimentale)	4,3	5	0,9		
Total	213,5	23			

La significativité est la valeur issue du test de Fisher entre le coefficient de Fisher calculé et celui retrouvé dans les tables. Pour considérer que le modèle est correct (pas de bruits supplémentaires), il faut que la significativité du modèle (régression) soit inférieure à 5%, et afin de s'assurer qu'il n'y a pas de manque d'ajustement entre le modèle calculé et les résultats expérimentaux, la valeur de significativité de la validité doit être supérieure à 5%. Dans le cas de notre étude, les valeurs de significativité calculées (Tableau 10) permettent de confirmer que le modèle est correct et n'engendre pas d'erreurs supplémentaires.

Le modèle calculé comprend 14 degrés de liberté qui correspondent aux effets et interactions des variables (paramètres expérimentaux) sur les résultats enregistrés, dans notre cas les résultats du test d'adhérence. Ce nombre est fixé par le modèle polynomial utilisé et le nombre de variables expérimentales, et dans notre cas fait donc intervenir le coefficient des variables au carré qui signifie que le paramètre n'a pas une influence linéaire sur la réponse étudiée. L'étude des effets et interactions est réalisée grâce à un test de Student qui permet de donner la significativité d'un facteur, et tout facteur dont la significativité est inférieure à 5% est considéré comme influent sur le résultat, ici les résultats du test d'adhérence. Le Tableau 11

présente les statistiques des variables permettant de déterminer leur significativité sur l'adhérence des dépôts NiP sur les surfaces de PA12 traitées par plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions déterminées par la matrice de Doehlert du Tableau 7.

Tableau 11 : Statistiques des coefficients du modèle polynomial issus des résultats du test d'adhérence du dépôt NiP sur PA12 comme réponse : MC moyenne centrée expérimentale, P la densité de puissance, p la pression, NH<sub>3</sub> la proportion de NH<sub>3</sub> dans le mélange et T la durée de traitement.

Nom des coefficients du modèle	Valeurs des coefficients [(X'X) <sup>-1</sup> X'Y]	Écarts-types	Valeur de Student calculée (coefficient/écart type)	Significativité (%) Test de Student
MC	6,767	1,005	6,74	0,0521
P	3,683	1,005	3,67	1,05
p	0,548	0,778	0,7	50,7
NH <sub>3</sub>	-2,143	0,870	-2,46	4,89
T	2,303	0,926	2,49	4,74
P <sup>2</sup>	0,417	2,246	0,19	85,9
p <sup>2</sup>	-2,494	1,674	-1,49	18,7
NH <sub>3</sub> <sup>2</sup>	1,694	1,530	1,11	31,0
T <sup>2</sup>	-0,597	1,580	-0,38	71,9
P-p	6,466	2,009	3,22	1,82
P-NH <sub>3</sub>	1,143	2,246	0,51	62,9
p-NH <sub>3</sub>	3,213	2,368	1,36	22,4
P-T	-2,720	2,234	-1,16	28,8
p-T	0,189	2,405	0,08	94,0
NH <sub>3</sub> -T	6,395	3,417	1,87	11,0

Le Tableau 11 permet de mettre en évidence les variables et/ou combinaisons de variables jouant un rôle important sur le résultat du test d'adhérence. Ainsi, la significativité du coefficient de la densité de puissance (P) est le plus influent sur le modèle, la proportion de NH<sub>3</sub> dans le mélange (NH<sub>3</sub>) et la durée de traitement (T) étant également des paramètres influents. Contrairement aux observations faites suite au plan de criblage (Chapitre III section 2.7), le

coefficient de la pression ( $p$ ) n'est pas directement influent sur le résultat d'adhérence, toutefois il interagit de façon très significative avec le coefficient de la densité de puissance ( $P-p$ ) ce qui peut expliquer la conclusion issue du plan de criblage.

Une fois la validité du modèle vérifiée et l'influence des variables sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur PA12 estimée, les courbes d'isoréponse peuvent être calculées afin d'étudier l'évolution du résultat (valeur du test d'adhérence) en fonction des conditions expérimentales. Dans notre étude qui comprend 4 variables expérimentales, les graphiques d'isoréponse sont donnés sous la forme de graphiques en fonction de deux variables, tandis que les deux autres sont fixées. Etant donné que les matrices de Doehlert sont centrées sur un domaine expérimental, la plupart des graphiques d'isoréponse discutés ci-dessous utiliseront les valeurs moyennes pour les deux paramètres fixés car cela permet d'utiliser plus de résultats expérimentaux dans la modélisation des courbes d'isoréponse. L'objectif est ici de dégager les conditions optimales pour obtenir le résultat souhaité dans le domaine d'étudié, soit le pourcentage de métal arraché le plus faible possible (0%).

La présentation des résultats du test d'adhérence dans le Chapitre III section 3.1.2 a permis de noter que l'utilisation d'une densité de puissance élevée ne permettait pas d'obtenir des dépôt adhérents. Dans ce contexte, la Figure 98 présente les courbes d'isoréponse issues des résultats du test d'adhérence pour trois niveaux fixés de densité de puissance ( $180 \text{ W/dm}^3$ ,  $108 \text{ W/dm}^3$  et  $36 \text{ W/dm}^3$ ) avec un temps fixé et moyen de 165 s et en fonction des deux autres paramètres (pression et proportion de  $\text{NH}_3$  dans le mélange).



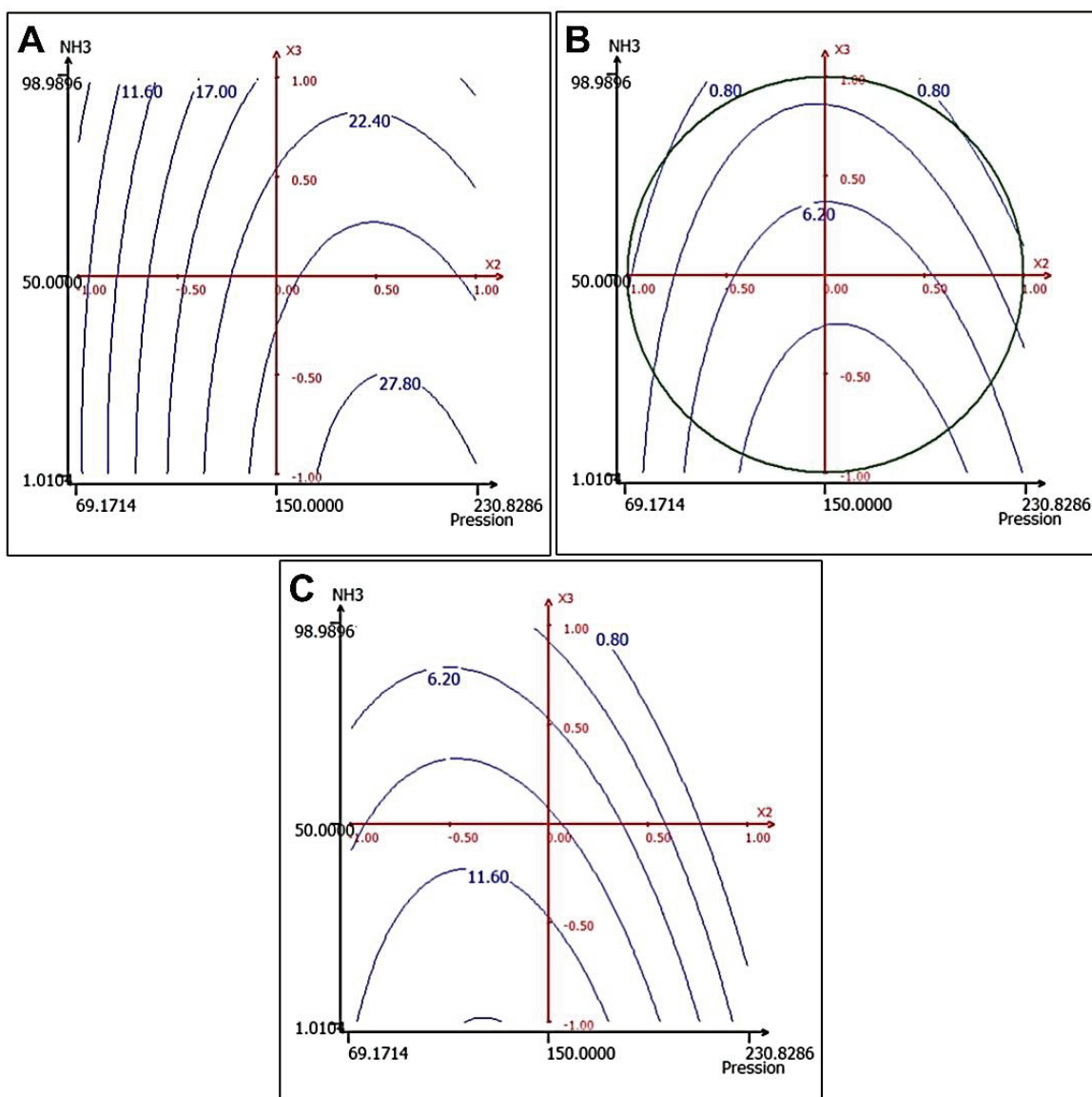


Figure 98 : Courbes d'isoreponse issues du modèle basé sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur PA12 en fonction de la pression et de la proportion de  $\text{NH}_3$  dans le mélange, pour une densité de puissance de (A)  $180 \text{ W/dm}^3$  ; (B)  $108 \text{ W/dm}^3$  et (C)  $36 \text{ W/dm}^3$ , et pour un temps de traitement fixé à 165 s. Ces courbes d'isoreponse ont été réalisées avec le logiciel NemrodW®.

La conclusion en Chapitre III section 3.1.2 se vérifie avec l'absence de résultats du test d'adhérence  $< 10\%$  dans le cas de la de densité de puissance de  $180 \text{ W/dm}^3$ . Par contre, l'influence de la combinaison de la pression et de la proportion de  $\text{NH}_3$  n'est pas la même pour les densités de puissance de  $108 \text{ W/dm}^3$  et de  $36 \text{ W/dm}^3$  de densité de puissance. En effet, ces deux densités de puissance permettent d'obtenir des résultats du test d'adhérence équivalent à  $0,8\%$  de métal arraché mais pas pour les mêmes valeurs de pression et de proportion de  $\text{NH}_3$ . Dans le cas de la densité de puissance de  $108 \text{ W/dm}^3$ , ce résultat est obtenu en dehors du domaine expérimental (domaine matérialisé par le cercle vert), alors que pour une densité de puissance de  $36 \text{ W/dm}^3$ , des pressions élevées ( $> 200 \text{ Pa}$ ) et une proportion de  $\text{NH}_3 > 50\%$  permettent d'obtenir des dépôts adhérents.

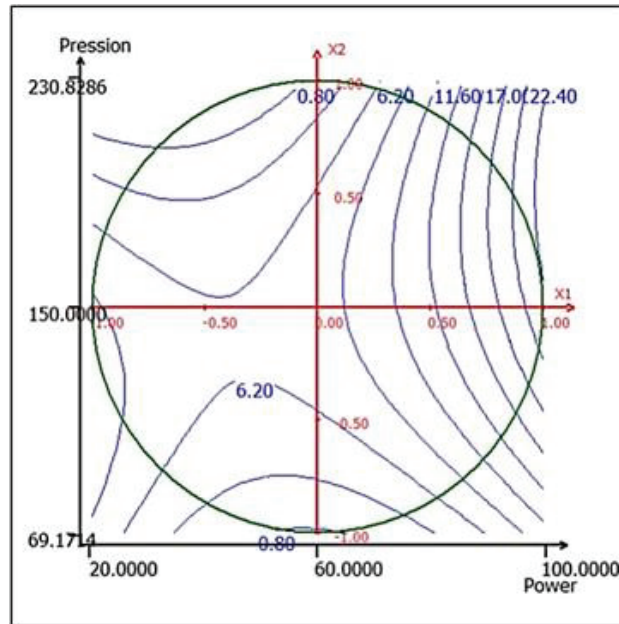


Figure 99 : Courbes d'isoréponse issues du modèle basé sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur PA12, en fonction de la pression et de la densité de puissance, pour une proportion de  $NH_3$  de 50 % et un temps de traitement de 165 s, réalisée avec le logiciel NemrodW®.

L'effet négatif sur l'adhérence des dépôts NiP d'une densité de puissance élevée est également bien observé sur la courbe d'isoréponse présentée en Figure 99. En effet les valeurs de pourcentage de métal arraché y apparaissent croître avec la densité de puissance. Cependant, il est également à noter que, pour des densités de puissance comprises entre 36 et 108  $W/dm^3$ , des résultats optimaux au niveau du test d'adhérence peuvent être obtenus soit à haute soit à basse pression, quand la proportion de  $NH_3$  est fixée à 50%.

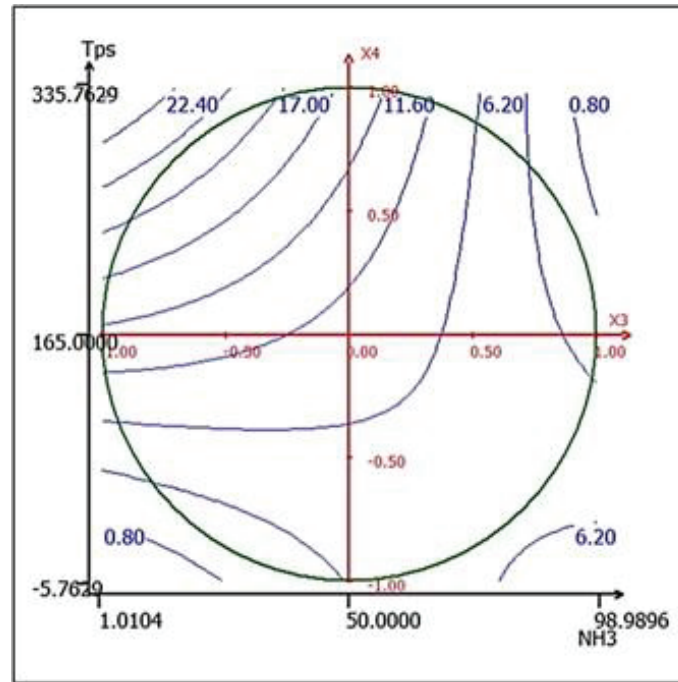


Figure 100 : Courbes d'isoreponse issues du modèle basé sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur PA12 en fonction de la durée de traitement et de la proportion de  $\text{NH}_3$ , pour une densité de puissance de  $108 \text{ W/dm}^3$  et une pression de  $150 \text{ Pa}$ , réalisée avec le logiciel NemrodW®.

Sur la courbe d'isoreponse des résultats du test d'adhérence présentée en Figure 100, l'effet de la durée de traitement en fonction de la proportion de  $\text{NH}_3$  est étudié pour une densité de puissance de  $108 \text{ W/dm}^3$  et une pression de  $150 \text{ Pa}$ . Il apparaît que des durées de traitement comprises entre 30 et 165 s et une proportion de  $\text{NH}_3 > 50\%$  semblent être les conditions les plus favorables pour obtenir les dépôts avec les meilleurs résultats au test d'adhérence. Afin de confirmer cette tendance, la courbe d'isoreponse des résultats du test d'adhérence, pour un traitement de 30 s et une proportion de  $\text{NH}_3$  de 80% est présentée en Figure 101, en fonction de la durée de traitement et de la densité de puissance.

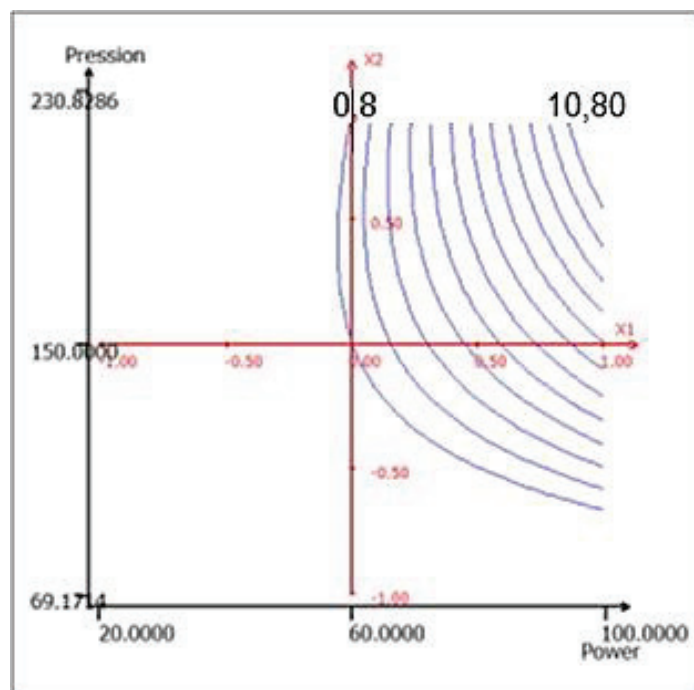


Figure 101 : Courbes d'isoresponse issues du modèle basé sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur PA12 en fonction de la densité de puissance et de la pression, avec une durée de traitement fixée à 30 s et une proportion de  $\text{NH}_3$  de 80%, réalisée avec le logiciel NemrodW®.

Sur le graphique d'isoresponse de la Figure 101, un large domaine de conditions de pression et de densité de puissance permet l'obtention de dépôts NiP avec une bonne adhérence. L'effet négatif de l'augmentation de la densité de puissance est également à nouveau observé. Cette courbe montre également que les proportions  $> 50\%$  de  $\text{NH}_3$  dans le mélange sont plus favorables et à nouveau l'influence peu importante de la pression, tel que montré dans le Tableau 11.

Dans le domaine des valeurs considérées, les conditions optimales pour l'obtention d'une adhérence correspondant à 0% de métal arraché et déterminées par le modèle sont les suivantes :

- durée de traitement : 109 s ;
- densité de puissance :  $72 \text{ W/dm}^3$  ;
- pression : 203 Pa ;
- proportion de  $\text{NH}_3$  : 72%.

Le niveau de chacun des paramètres opératoires présenté ci-dessus est en accord avec les observations précédemment faites, à savoir une durée de traitement et une densité de puissance faibles, ainsi qu'une pression et une proportion de  $\text{NH}_3$  élevées. Ces conditions ont été utilisées et une photographie du résultat après le test au Scotch® est montrée en Figure 102.



Figure 102 : Photographie d'un dépôt de NiP sur PA12 après le test au Scotch®. Le PA12 a été traité par plasma selon les conditions optimales avec le mélange  $NH_3/H_2$  déterminées par le modèle polynomiale du second degré : densité de puissance =  $72 W/dm^3$  ; pression =  $203 Pa$  ; proportion de  $NH_3 = 72\%$  et durée de traitement =  $109 s$ .

Le dépôt NiP est adhérent à la surface du PA12 et seulement 0,1% de métal a été arraché, ce qui correspond à la surface du quadrillage dans nos conditions de mesure (voir Chapitre II section 3.3). Ce résultat montre qu'effectivement le modèle employé prend en compte l'ensemble des interactions des paramètres expérimentaux influençant les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur les surfaces traitées par plasma  $NH_3/H_2$ .

En conclusion, l'étude d'optimisation des traitements plasma  $NH_3/H_2$  via une matrice de Doehlert a permis d'identifier l'influence, dans le domaine défini, des différents paramètres variables et également de définir les conditions optimales pour l'obtention d'un dépôt métallique NiP totalement adhérent à la surface du PA12. L'effet négatif de valeurs de densité de puissance élevées, menant à de mauvais résultats au niveau du résultat du test d'adhérence, est attribué à une dissociation trop importante de  $NH_3$  qui entraîne une augmentation de la concentration en H dans le plasma. Ceci mène à une diminution de la concentration en N en surface, bien que les fonctions greffées soit essentiellement des amines en surface<sup>103,252</sup>. Cet effet se retrouve également dans le cas des faibles proportions de  $NH_3$  dans le mélange qui sont défavorables à l'obtention de dépôt NiP adhérents en surface du PA12. Ces constatations indiquent que, bien que la présence d'amines en surface permettent l'adsorption d'espèces palladiées, catalyseurs de la métallisation electroless, les densités de fonctions azotées, qui ne sont plus exclusivement des amines, plus élevées sont plus favorable à l'adhérence du dépôt<sup>90</sup>. A noter enfin que le modèle a permis de déterminer des conditions optimales pour les traitements plasma  $NH_3/H_2$ , du point de vue du résultat du test d'adhérence et dans le domaine expérimental étudié, rendant possible des dépôts NiP présentant une très bonne adhérence (0,1% de métal arraché).

## 3.2 Optimisation des conditions de traitement plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

Les sections suivantes vont présenter la définition d'une matrice de Doehlert pour les conditions de traitement plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> dans le but de l'optimisation de l'adhérence de dépôts métalliques sur PA12 traités par ce type plasma. Dans le cadre du plan de criblage (voir Chapitre III section 2), ce mélange n'a permis de métalliser de façon homogène la surface du PA12 qu'en utilisant une forte proportion de H<sub>2</sub> dans le mélange de gaz et une densité de puissance élevée. Ces conditions correspondent toutefois au meilleur résultat du test d'adhérence au Scotch® du criblage. Dans un premier temps la définition de la matrice de Doehlert, prenant en compte ces considérations, est présentée, suivie des résultats du test d'adhérence et de mouillage, et enfin le traitement statistique des résultats de manière à dégager les conditions de traitement permettant de maximiser l'adhérence des dépôts.

### 3.2.1 Définition des paramètres de la matrice de Doehlert

A l'identique du cas de la matrice de Doehlert définie pour le mélange NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> (voir Chapitre III section 3.1.1), la première étape a consisté en la définition des paramètres variables, de leurs gammes de variations ainsi que de leur importance, importance à laquelle sera associée un certain nombre de niveaux. Dans le cas du mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, les mêmes paramètres expérimentaux que ceux utilisés lors du criblage ont été repris dans les mêmes gammes, à l'exception de la proportion de N<sub>2</sub> qui est comprise ici entre 10 et 60%. En effet, durant les expériences du plan de criblage (voir Chapitre III section 2.7), il avait été noté qu'une densité de puissance élevée couplée à un pourcentage élevé de H<sub>2</sub> dans le mélange de gaz avait conduit à une métallisation homogène avec le meilleur résultat du test d'adhérence parmi toutes les conditions du plan de criblage. Cependant, seule la gamme de la proportion de N<sub>2</sub> a été modifiée car nous voulons également étudier si, en modifiant seulement ce paramètre, les densités de puissance élevées sont toujours nécessaires. Pour ces raisons, dans cette matrice de Doehlert, 7 niveaux ont été attribués à la densité de puissance, 5 niveaux à la proportion de N<sub>2</sub> et à la pression, et enfin, comme pour l'optimisation des traitements plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, seulement 3 niveaux pour la durée de traitement. La matrice de Doehlert réalisée avec le logiciel NemrodW® est donnée en Tableau 12.

Tableau 12 : Matrice de Doehlert pour l'optimisation des conditions de traitement plasma pour le mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Echantillons	Pression (Pa)	Densité de puissance (W/dm <sup>3</sup> )	Pourcentage de N <sub>2</sub> (%)	Durée de traitement (s)
B1	220	108	35	165

Chapitre III. Etudes des traitements plasma micro-ondes pour des dépôts métalliques adhérents sur polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre

B2	80	108	35	165
B3	190	180	35	165
B4	110	36	35	165
B5	190	36	35	165
B6	110	180	35	165
B7	190	132	60	165
B8	110	84	10	165
B9	190	84	10	165
B10	150	156	10	165
B11	110	132	60	165
B12	150	60	60	165
B13	190	132	41	300
B14	110	84	29	30
B15	190	84	29	30
B16	150	156	29	30
B17	150	108	54	30
B18	110	132	41	300
B19	150	60	41	300
B20	150	108	16	300
B21	150	108	35	165
B22	150	108	35	165
B23	150	108	35	165

Elle comporte le même nombre d'expériences que dans le cas de l'optimisation des traitements plasma avec un mélange NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> car elle étudie le même nombre de paramètres variables et comprend également trois répétitions (B21, B22 et B23).

Les sections suivantes vont présenter les résultats de métallisation et du test d'adhérence obtenus pour les dépôts NiP réalisés sur les surfaces de PA12 traitées selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert pour le mélange  $N_2/H_2$  (Tableau 12).

### 3.2.2 Résultats en termes de métallisation et d'adhérence

Les photographies de la Figure 103 présentent les résultats de métallisation et du test d'adhérence pour les échantillons de PA12 traités selon les conditions présentées dans le Tableau 12 puis immergés successivement dans une solution de  $PdCl_2$ , et dans un bain de métallisation electroless NiP et enfin soumis au test au Scotch®.

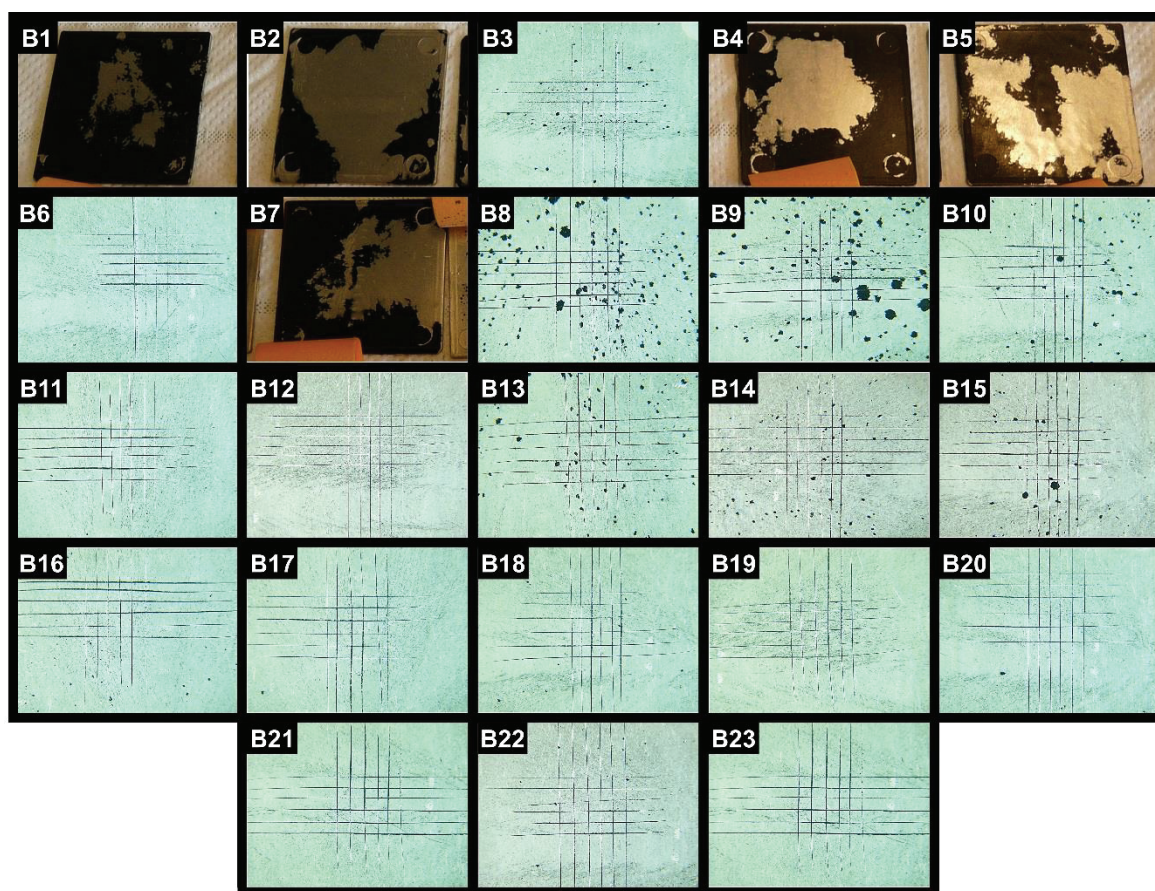


Figure 103 : Photographies des surfaces de PA12 après traitement plasma  $N_2/H_2$ , selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 12, immersion dans une solution de  $PdCl_2$ , métallisation electroless NiP et test au Scotch®.

Comme dans le cas des échantillons du plan de criblage avec un traités par plasma avec un mélange de gaz  $N_2/H_2$  (voir Chapitre III section 2.3), les conditions étudiées ne mènent pas toute à une métallisation homogène de la surface des échantillons de PA12. Les échantillons B1, B2, B4, B5 et B7 n'ont pas été métallisés de façon homogène contrairement aux autres échantillons, et par conséquent le test d'adhérence n'a pas été appliqué pour ces dépôts incomplets. Toutes les autres conditions définies dans la matrice ont mené à une métallisation



homogène de la surface et les résultats du test d'adhérence de ces dépôts NiP sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Pourcentages de métal arraché après le test au Scotch® appliqué sur des dépôts NiP obtenus par immersion dans un bain électroless de surfaces de PA12 traitées par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 12.

Echantillon B1 XXX	Echantillon B2 XXX	Echantillon B3 1,7%	Echantillon B4 XXX	Echantillon B5 XXX
Echantillon B6 1,1%	Echantillon B7 XXX	Echantillon B8 7,6%	Echantillon B9 7,8%	Echantillon B10 4,5%
Echantillon B11 1,1%	Echantillon B12 0,3%	Echantillon B13 4,6%	Echantillon B14 3,8%	Echantillon B15 4,1%
Echantillon B16 3,0%	Echantillon B17 1,2%	Echantillon B18 2,2%	Echantillon B19 1,4%	Echantillon B20 1,3%
	Echantillon B21 2,0%	Echantillon B22 2,6%	Echantillon B23 2,3%	

Parmi les conditions du Tableau 12 qui ont permis d'obtenir une métallisation homogène de la surface du PA12 après un traitement plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, de nombreux cas présentent d'excellents résultats au niveau du test d'adhérence, c'est-à-dire un pourcentage de métal arraché ≤ 3%. Dans le cas de la matrice de Doehlert pour le mélange NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> (voir Chapitre III section 3.1.2), il avait été difficile de tirer directement des conclusions sur les mécanismes privilégiant l'adhérence du dépôt NiP en fonction des conditions du traitement plasma. Dans ce cas-ci, parmi les conditions à 35% de N<sub>2</sub> dans le mélange (B1, B2, B3, B4, B5, B6, B21, B22 et B23), celles qui ont mené à la métallisation sont celles pour lesquelles la densité de puissance a été maximale (B3 et B6) et une pour laquelle la densité de puissance était intermédiaire (108 W/dm<sup>3</sup>) (B21, B22 et B23). Dans ces conditions, la densité de puissance semble donc jouer un rôle important. Il y a trois conditions (B1, B2 et B21, B22, B23) avec la proportion de N<sub>2</sub> à 35% et une densité de puissance de 108 W/dm<sup>3</sup> mais seules celles (B21, B22 et B23) à une pression intermédiaire ont permis d'obtenir une métallisation homogène. La pression est donc également un paramètre influent. La seule autre condition qui n'a pas permis d'obtenir un dépôt homogène de NiP sur la surface du PA12 est la condition B7 qui était basée sur un mélange à 60% de N<sub>2</sub>, la proportion maximale considérée parmi les conditions du Tableau 12. Deux autres conditions (B11 et B12) ont également été basées sur la même proportion de N<sub>2</sub> mais ont été mises en œuvre à une pression plus faible, ce qui confirme que le paramètre de la pression doit être pris en compte lors de l'utilisation du mélange de gaz N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Par ailleurs,

il a été difficile d'estimer l'influence des paramètres du traitement sur les résultats du test d'adhérence pour de nombreux échantillons (B3, B6, B11, B12, B16, B17, B18, B19, B20, B21, B22 et B23) et ce en raison de leurs très faibles pourcentages de métal arraché lors du test au Scotch®.

Afin de mieux identifier l'influence des différentes conditions de traitement, ces échantillons ont été reproduits mais une étape de dépôt electroless de cuivre a été ajoutée après le dépôt NiP. Les conditions utilisées ont été discutées dans le Chapitre II section 2.3.2. Cette étape de croissance métallique supplémentaire a pour but d'entraîner une augmentation des contraintes sur le dépôt ainsi que son épaissement. Ces contraintes ont différentes causes (différence de paramètre de maille entre le dépôt NiP et le dépôt Cu, ainsi que l'accumulation de défaut d'empilement lors de l'épaississement) et mènent à une diminution de l'adhérence des dépôts<sup>259</sup>. Cette métallisation supplémentaire devrait donc permettre de mieux évaluer l'influence des fonctionnalisations de surface induites par les traitements plasma sur PA12 qui ont mené à des pourcentages de métal arraché inférieurs à 3% lors du test au Scotch®. L'épaisseur de cuivre a été mesurée par AFM et une caractérisation topographique ainsi que l'image de phase résultante sont montrées en Figure 104.

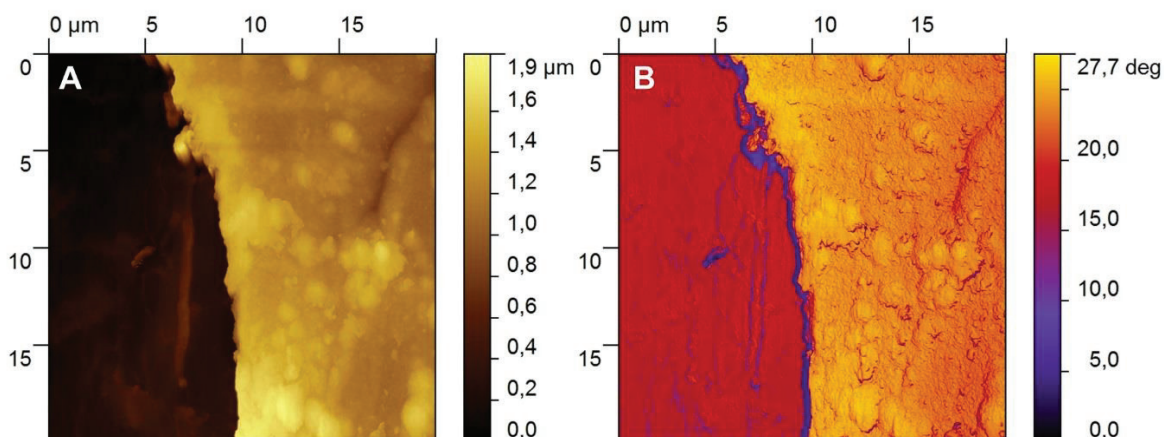


Figure 104 : (A) Image AFM de la topographie d'un dépôt de NiP-Cu sur PA12 après traitement plasma  $N_2/H_2$  (condition B18), immersion dans une solution de  $PdCl_2$  (1g/L), immersion dans un bain electroless de NiP pendant 5 min, puis immersion dans une solution de  $PdCl_2$  (0,1 g/L) et l'immersion dans un bain electroless de cuivre pendant 5 min et enfin test au Scotch®. (B) Image AFM de phase associée à l'image (A).

Comme déjà discuté (Chapitre III section 2.4), les nombreux défauts topographiques des surfaces initiales de PA12 ainsi que le décollement partiel des dépôts lors de la réalisation d'une marche ont rendu difficile la mesure précise de l'épaisseur déposée. Néanmoins, sur l'ensemble des images réalisées, l'épaisseur globale du dépôt NiP-Cu a été en moyenne mesurée à 1,5  $\mu m$ , ce qui implique une épaisseur de cuivre comprise entre 500 et 700 nm. L'image de phase présentée en Figure 104 (B) a permis par ailleurs de confirmer la différence de réponse rhéologique entre la pointe et la surface dans les deux zones de topographie différente, et ainsi valider la présence d'un côté du PA12 sans dépôt et de l'autre du dépôt

Chapitre III. Etudes des traitements plasma micro-ondes pour des dépôts métalliques adhérents sur polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre multicouches (NiP-Cu). Une image SEM d'un dépôt NiP-Cu sur un PA12 traité selon la condition B16 (Tableau 12) après test au Scotch® est montrée en Figure 105, permettant ainsi de visualiser les différentes couches.

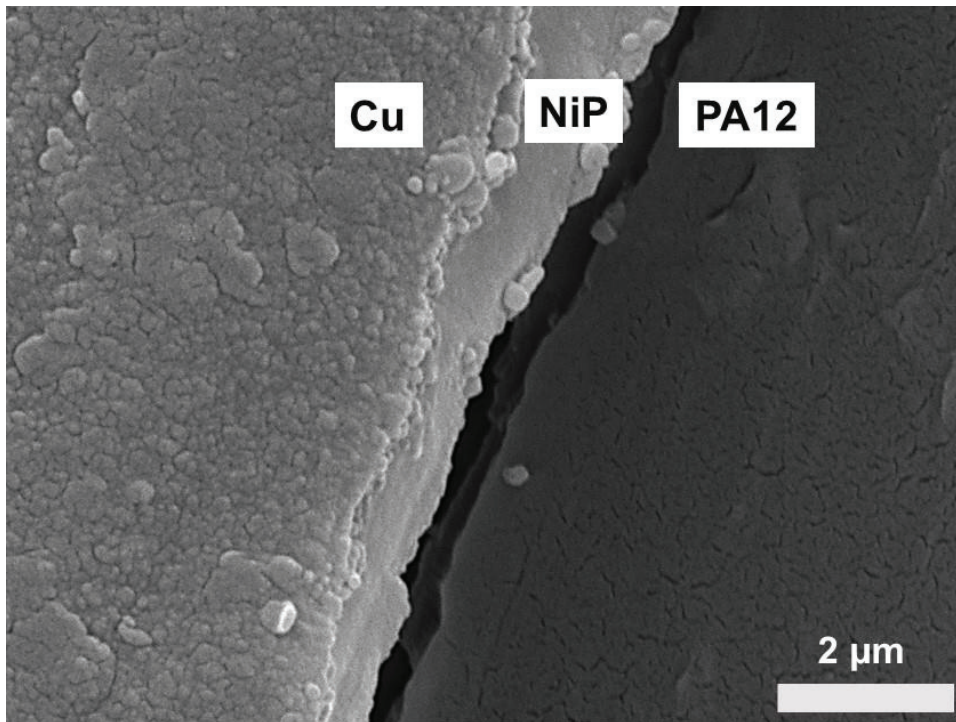


Figure 105 : Image SEM d'une surface de PA12 après traitement plasma selon la condition B16 (Tableau 12), immersion dans une solution de  $\text{PdCl}_2$  (1g/L), immersion dans un bain electroless NiP pendant 5 min, immersion dans une solution de  $\text{PdCl}_2$  (0,1 g/L), immersion dans un bain electroless de Cu pendant 5 min et test au Scotch®.

Il est également observé sur l'image SEM que le dépôt de cuivre ne présente pas la même morphologie que le dépôt NiP car il est cristallin (voir annexe 3). Malgré cette différence structurale, lors du test d'adhérence, comme dans le cas des dépôts NiP seuls, les ruptures ont été des ruptures adhésives (observation à l'œil), donc intervenant à l'interface entre le dépôt NiP et la surface du PA12. Cette observation renforce l'intérêt d'optimiser les fonctionnalisations de surface du PA12 car la région limitante du point de vue de l'adhérence se situe bien à l'interface avec le dépôt métallique.

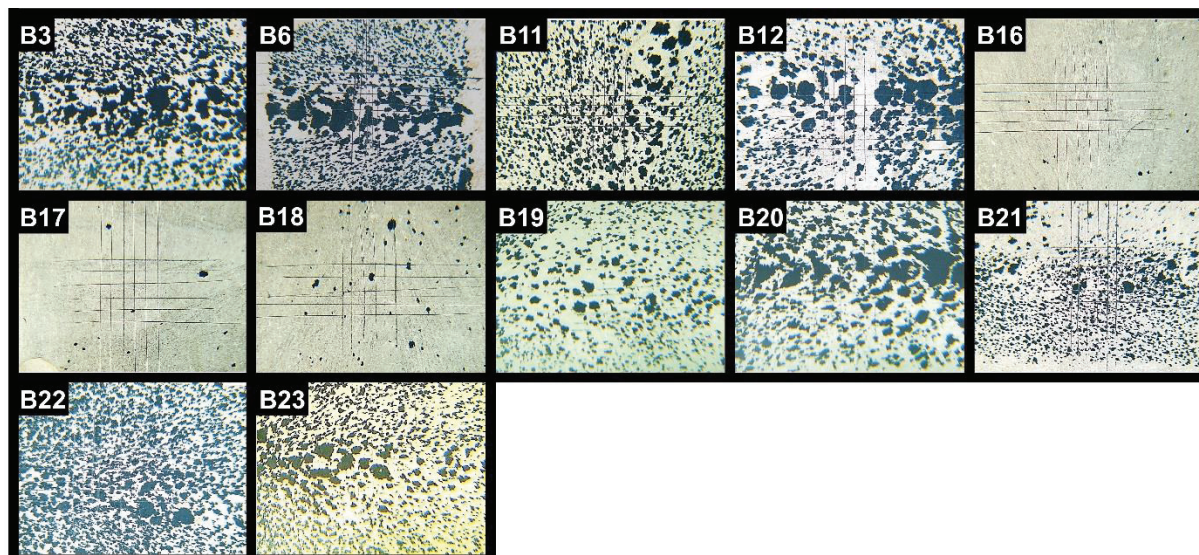


Figure 106 : Photographies des surfaces de PA12 après traitement plasma  $N_2/H_2$ , selon les conditions B3, B6, B11, B12, B16, B17, B18, B19, B20, B21, B22 et B23) de la matrice de Doehlert du Tableau 12, immersion dans une solution de  $PdCl_2$ , immersion dans un bain de métallisation electroless NiP pendant 5 min, immersion dans une solution de  $PdCl_2$  (0,1 g/L), immersion dans un bain de métallisation electroless Cu pendant 5 min et test au Scotch®.

Après le dépôt de cuivre, un test au Scotch® a été réalisé sur les échantillons B3, B6, B11, B12, B16, B17, B18, B19, B20, B21, B22, B23 et les photographies correspondantes sont présentées Figure 106. Les résultats du test d'adhérence des films NiP-Cu pour les échantillons B3, B6, B11, B12, B16, B17, B18, B19, B20, B21, B22 et B23 sont donnés dans le Tableau 14 sous la forme habituelle du pourcentage de métal arraché après le test au Scotch®.

Tableau 14 : Pourcentages de métal arraché après le test au Scotch® des dépôts NiP-Cu obtenus selon le protocole détaillé dans la légende de la Figure 106 sur des surfaces de PA12 traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions B3, B6, B11, B12, B16, B17, B18, B19, B20, B21, B22 et B23 de la matrice de Doehlert du Tableau 12.

Echantillon B3 53,6 %	Echantillon B6 45,9%	Echantillon B11 34,8%	Echantillon B12 37,4%	Echantillon B16 1,6 %
Echantillon B17 1,9%	Echantillon B18 2,8%	Echantillon B19 23,1%	Echantillon B20 42,5%	Echantillon B21 31,2%
Echantillon B22 44,8%	Echantillon B23 34,4%			

Les pourcentages de métal arrachés présentent ici des variations importantes en fonction des conditions de traitement, de 53,6% pour la condition B3 jusqu'à 1,6% pour la condition B16. L'étape de croissance métallique supplémentaire au cuivre a donc bien permis de générer suffisamment de contraintes pour faire apparaître les différences liées à la fonctionnalisation du PA12 pour les différentes conditions des traitements plasma qui avaient donné des résultats du test d'adhérence similaires pour les seuls dépôts NiP.

La section suivante présente les résultats des mesures d'angle de contact et de calculs d'énergies de surface du PA12 traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 12.

### 3.2.3 Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes

Cette section présente les des mesures d'angle de contact sur les échantillons de PA12 traités selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert pour le mélange  $N_2/H_2$  (Tableau 12). Les mesures des angles de contact réalisées avec les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sont données en Figure 107 alors que les énergies de surfaces et leurs composantes calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt sont présentées en Figure 108.

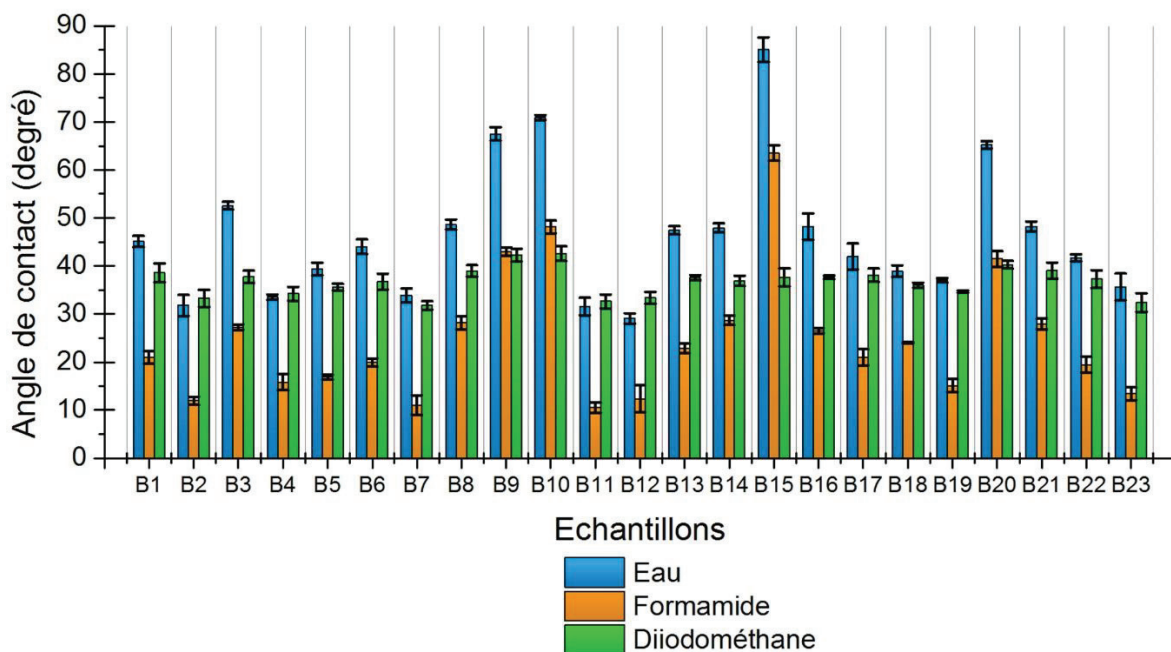


Figure 107 : Mesures d'angle de contact en utilisant les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sur des surfaces de PA12 traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Tableau 12).

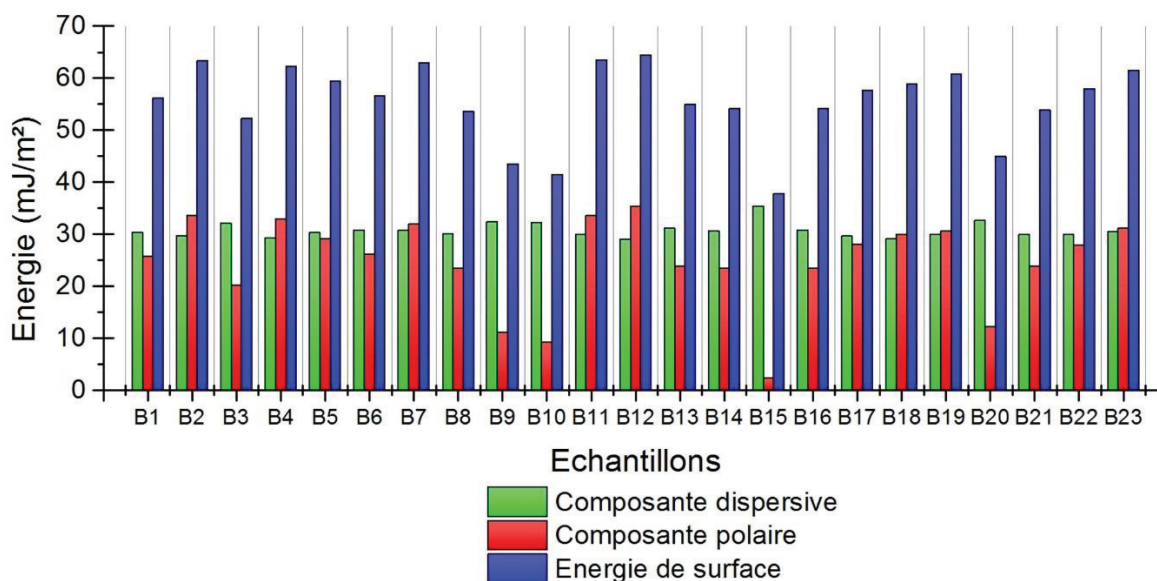


Figure 108 : Composantes dispersives, composantes polaires et énergies de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 107, calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt, sur des surfaces de PA12 traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 12.

Les échantillons présentent tous des valeurs d'énergie de surface supérieures à celles du PA12 uniquement dégraissé ( $40,9 \text{ mJ/m}^2$ ), comme déjà noté lors du plan de criblage (voir Chapitre III section 2.5), à l'exception de l'échantillon B15. Cet échantillon se démarque à la fois par la durée de traitement (30 s) et l'utilisation d'une pression la plus élevée (190 Pa) parmi les échantillons traités durant 30 s.

L'augmentation de l'énergie de surface observée pour l'ensemble des échantillons est principalement due à l'augmentation de la composante polaire de surface. En effet, les valeurs de la composante dispersive de surface varient de  $29,1 \text{ mJ/m}^2$  (échantillon B18) à  $32,7 \text{ mJ/m}^2$  (échantillon B20), tandis que celles des composantes polaires de surface varient de  $2,4 \text{ mJ/m}^2$  (échantillon B15) à  $35,4 \text{ mJ/m}^2$  (échantillon B12). Considérant plus particulièrement les valeurs des composantes polaires en fonction des différentes conditions expérimentales, il est à noter que les valeurs apparaissent fortement liées à la proportion de  $N_2$  dans le mélange de gaz. Comme le montrent les graphiques de la Figure 109, l'augmentation de la composante polaire, et donc de l'énergie de surface de PA12 traitée par plasma  $N_2/H_2$ , apparaît fortement corrélée à la proportion de  $N_2$  dans le mélange de gaz.

Chapitre III. Etudes des traitements plasma micro-ondes pour des dépôts métalliques adhérents sur polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre

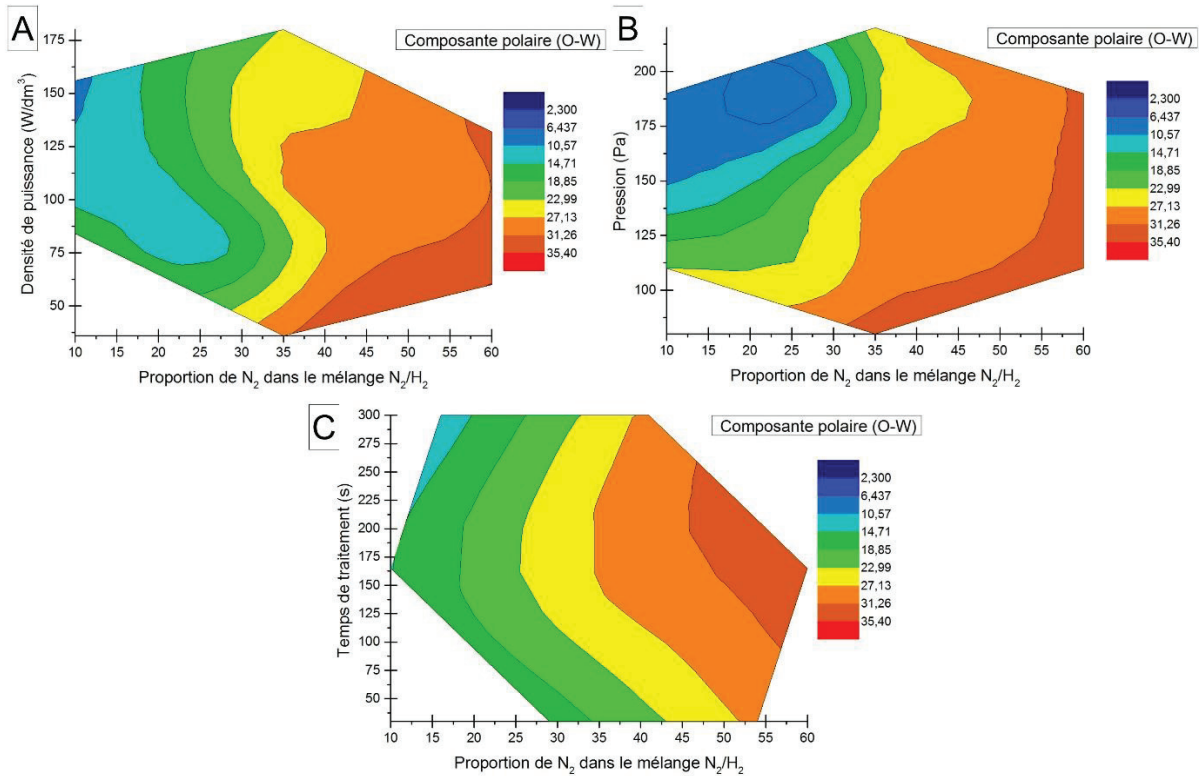


Figure 109 : Valeurs moyennes des composantes polaires, déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 107, calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt en fonction de la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> et (A) la densité de puissance ; (B) la pression ; (C) le temps de traitement.

Contrairement à ce qui serait attendu, l'augmentation de la valeur de composante polaire ne correspond pas forcément à une augmentation de l'adhérence mesurée par le test au Scotch®. Ce résultat montre bien que les conditions expérimentales dans leur ensemble influent sur la nature et/ou la densité de fonctions azotées greffées en surface.

Dans un second temps, les énergies de surface et leurs composantes ont également été calculées à partir du modèle de Van Oss, et les résultats sont montrés en Figure 110.

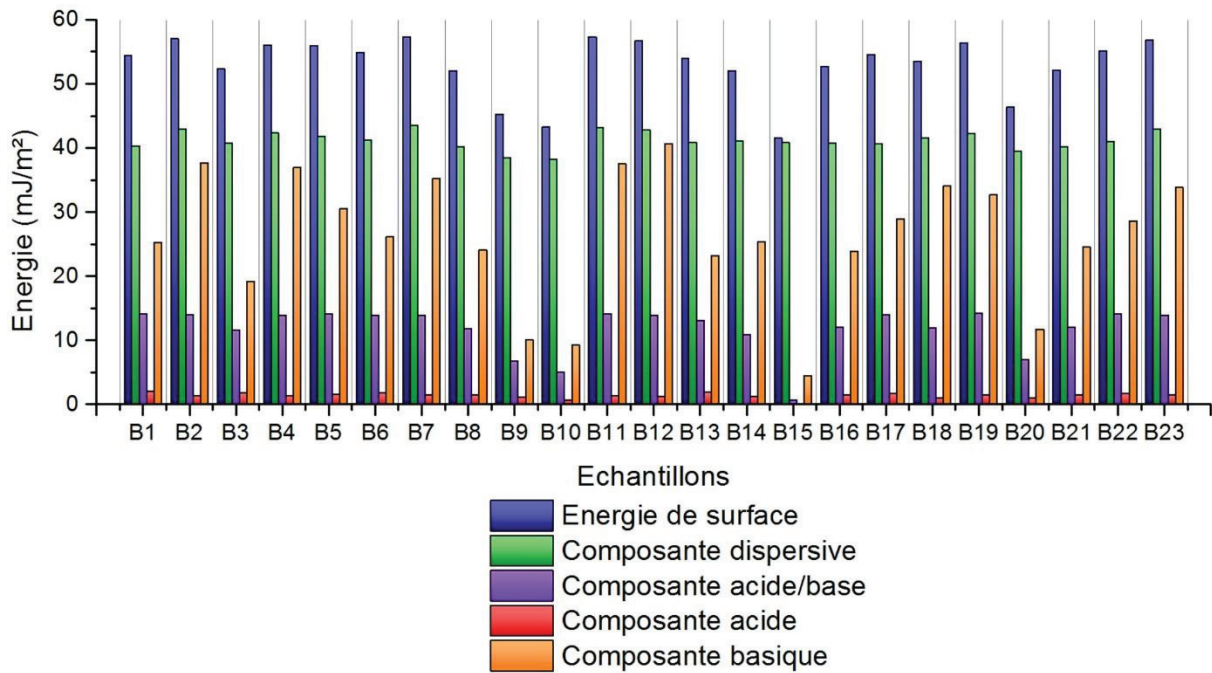


Figure 110 : Energies de surface, composantes dispersives, composantes acide/base, composantes acides et composantes basiques déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 107, calculées à partir du modèle de Van Oss, sur des surfaces de PA12 traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions déterminées par la matrice de Doehlert (Tableau 12).

Au niveau des valeurs d'énergie de surface ainsi que de celles des composantes dispersives, des tendances similaires à celles décrites via le modèle d'Owens-Wendt sont observées. Les variations de la composante polaire du modèle d'Owens-Wendt en fonction de la proportion de  $N_2$  dans le mélange de gaz se retrouvent également ici au niveau de la composante acide-base et de la composante basique selon le modèle de Van Oss (Figure 111).



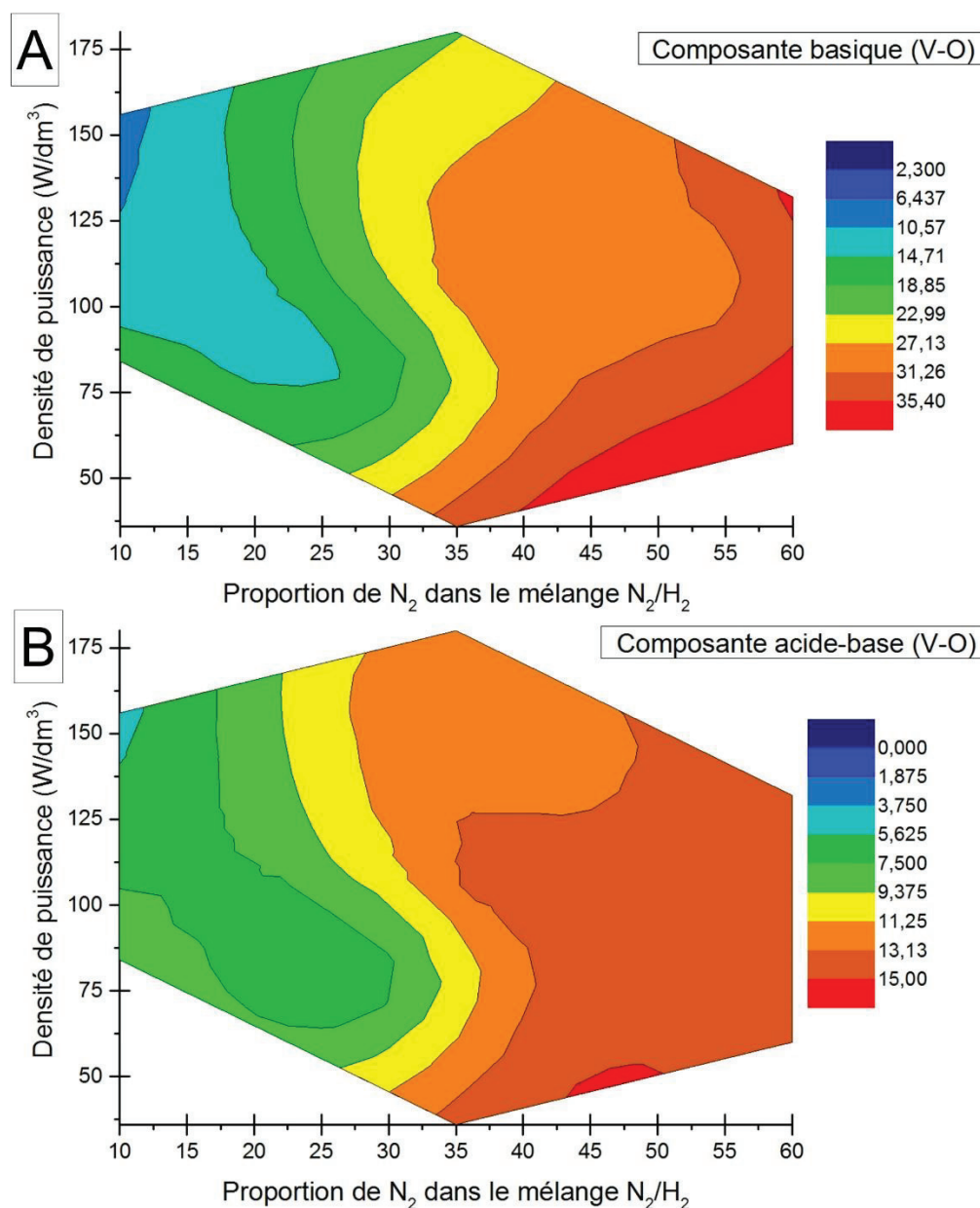


Figure 111 : Valeurs moyennes des composantes (A) basiques et (B) acide-base déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 107, calculées à partir du modèle de Van Oss en fonction de la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> et de la densité de puissance.

Cette observation permet de déduire que l'augmentation de la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange permet de greffer une plus grande densité de fonctions azotées ou des fonctions azotées plus basique que celles greffées avec de plus faibles proportions de N<sub>2</sub> dans le mélange de gaz.

En résumé, cette section a présenté les mesures d'angle de contact, ainsi que les valeurs des énergies de surfaces et de leurs composantes, pour les surfaces de PA12 traitées par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 12. Dans le domaine des conditions étudiées ici, des variations des composantes de surface plus importantes que celles obtenues lors du criblage ont été observées. Cependant, aucune corrélation directe

entre ces valeurs et les résultats du test d'adhérence n'a été relevée, mais il est à noter que la composante polaire (Owens-Wendt) et la composante basique (Van Oss) apparaissent directement liées à la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange de gaz utilisé pour le traitement plasma.

### 3.2.4 Traitement statistique des données

Les résultats du test d'adhérence ont été modélisés en fonction des paramètres expérimentaux à l'aide du logiciel NemrodW® via un polynôme du second degré. Tel que présenté dans la section dédiée au traitement statistique des résultats pour les traitements plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, la validité du modèle est étudiée dans un premier temps. L'étude des coefficients du modèle sera ensuite faite dans un second temps, puis les conditions optimales permettant le meilleur résultat du test d'adhérence seront présentées.

Tel que présenté dans la section résultat de métallisation et d'adhérence, deux types de dépôts (NiP et NiP-Cu) ont été réalisés, menant donc à deux grilles de résultats du test d'adhérence différents (Tableau 13 et Tableau 14). En conséquence, deux analyses statistiques ont été réalisées, une première ne prenant en compte que les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP et une seconde basée sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP et des dépôts NiP-Cu. Les conditions n'ayant pas mené à une métallisation homogène ou n'ayant pas été conduites pour la réalisation de dépôts NiP-Cu ont été enregistrées avec un résultat de 100% de métal arraché pour les tests d'adhérence correspondants.

L'écart-type expérimental ainsi que les coefficients de corrélation du modèle sont donnés dans le Tableau 15, tandis que le graphique des résidus et l'étude de normalité des résultats du test d'adhérence sont présentés en Figure 112.

Tableau 15 : Ecart-type expérimental du test d'adhérence du dépôt NiP sur les échantillons de PA12 traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, selon les conditions B21, B22 et B23 du Tableau 12, coefficient de corrélation et coefficient de corrélation ajusté du modèle.

Ecart type de la réponse	0,300
R <sup>2</sup>	0,769
R <sup>2</sup> ajusté	0,364

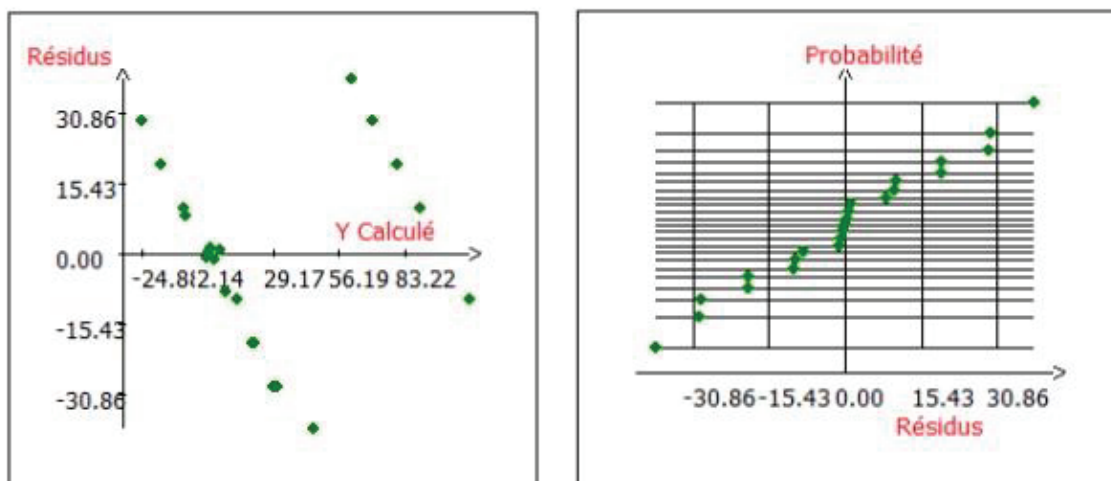


Figure 112 : Graphique des résidus en fonction du résultat (test d'adhérence calculé), et étude de la normalité des réponses du test d'adhérence des films NiP sur PA12 dégraissés et traités par plasma  $N_2/H_2$  mesurées en fonction des résidus.

Le Tableau 15 montre que l'écart-type expérimental, déterminé à partir des résultats du test d'adhérence des échantillons B21, B22 et B23, est très faible (0,3%), et que le modèle caractérise correctement les résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation de 0,769. L'étude des résidus montrée en Figure 112 montre deux populations de résultats expérimentaux qui présentent des valeurs beaucoup plus importantes que dans le cas de l'étude sur le mélange de gaz  $NH_3/H_2$ , mais suivent tout de même une loi normale. Ces variations importantes au niveau des résidus sont liées au fait que les échantillons non métallisés correspondent à 100% de métal arraché (ils sont représentés par les 5 résidus présents à droite du graphique des résidus de la Figure 112). Cette répartition des résidus peut traduire le fait que le modèle utilisé ne tient pas compte de toutes les interactions entrant en jeu du point de vue des résultats du test d'adhérence des dépôts. Néanmoins, tel que noté précédemment, les résultats obtenus suivent une loi normale, ce qui indique que le modèle interprète bien les expériences. Une analyse de variance a également été réalisée et les résultats sont montrés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Analyse de la variance du modèle polynomial du second degré, obtenus pour les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur PA12 dégraissés et traités par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert du Tableau 12.

Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Carré moyen = somme des carrés/degres de liberté (variance)	Rapport (coefficient de Fisher calculé)	Significativité en % (résultat du test de Fisher)

Régression (modèle calculé)	28413,9	14	2029,6	22550,7	< 0,01
Résidus (expérimental)	8540,9	8	1067,6		
Validité (erreur modèle)	8540,7	6	1423,5	15816,1	< 0,1
Erreur (erreur expérimentale)	0,2	2	0,1		
Total	36954,8	22			

Les résultats de l'analyse de variance du modèle montrent que celui-ci présente une significativité < 5% pour la régression, validant ainsi que le modèle interprète bien les interactions des variables sur les résultats du test d'adhérence. Cependant, il est également à noter que le manque d'ajustement du modèle présente une significativité < 5%, ce qui indique que l'erreur du modèle est bien supérieure à l'erreur expérimentale. Ce manque d'ajustement vient du fait que l'écart-type expérimental est très faible (0,3%) et que les résultats du test d'adhérence varient de 0,3% (échantillon B12) à 100% pour les conditions qui n'ont pas mené à une métallisation homogène de la surface du PA12. Le modèle calculé pourrait être amélioré du point de vue de l'analyse statistique en retirant les résultats des conditions n'ayant pas mené à une métallisation homogène. Ce choix n'a pas été réalisé, car en retirant ces conditions, le modèle résultant considérerait que tout le domaine expérimental permet d'obtenir une métallisation homogène, ce qui n'est pas le cas expérimentalement, et pourrait tendre vers des conditions optimales qui ne permettraient pas en pratique la métallisation de la surface du PA12 traitée par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Tableau 17 : Statistiques des coefficients du modèle polynomial obtenus pour les résultats du test d'adhérence du dépôt NiP sur PA12 comme réponse : MC moyenne centrée expérimentale, p la pression, P la densité de puissance, N<sub>2</sub> la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange et T la durée de traitement.

Nom des coefficients du modèle	Valeurs des coefficients [(X'X) <sup>-1</sup> X'Y]	Écarts-types	Valeur de Student calculée (coefficient/écart type)	Significativité (%) Test de Student
MC	2,3	0,173	13,28	0,562
p	10,240	0,134	76,32	0,0172

P	-28,602	0,134	-213,19	< 0,01
N <sub>2</sub>	13,187	0,134	98,29	0,01
T	-0,411	0,134	-3,06	9,2
p-p	97,700	0,274	356,75	< 0,01
P-P	31,966	0,274	116,73	< 0,01
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	-5,542	0,260	-21,33	0,22
T-T	-24,185	0,248	-97,52	0,01
p-P	0,346	0,346	1,00	42,3
p-N <sub>2</sub>	60,318	0,387	155,74	< 0,01
P-N <sub>2</sub>	14,554	0,387	37,58	0,07
p-T	-14,372	0,402	-35,71	0,0783
P-T	-25,606	0,402	-63,62	0,02
N <sub>2</sub> -T	-33,347	0,402	-82,85	0,01

Les coefficients du modèle polynomiale sont donnés dans le Tableau 17. Les valeurs de significativité des coefficients du modèle présentées dans le Tableau 17 montrent que les coefficients des variables sont tous significatifs, à l'exception du coefficient de la durée de traitement (T) ainsi que de celui de l'interaction entre la pression et la densité de puissance (p-P). Néanmoins, le coefficient carré de la durée de traitement (T-T) est significatif, ce qui montre que ce paramètre a tout de même une influence qui est non linéaire sur le résultat observé (le test d'adhérence). Contrairement au cas du modèle pour les résultats obtenus avec le mélange de gaz NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> (Chapitre III section 3.1.4), les fonctionnalisations avec un traitement plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> sont significativement plus impactées par les variations des conditions expérimentales.

La Figure 113 montre les courbes d'isoreponse issues du modèle basé sur les résultats du test d'adhérence et du calcul des composantes polaires (modèle d'Owens-Wendt) en fonction de la pression et de la densité de puissance, avec une proportion de 35% de N<sub>2</sub> et une durée de traitement de 165 s.

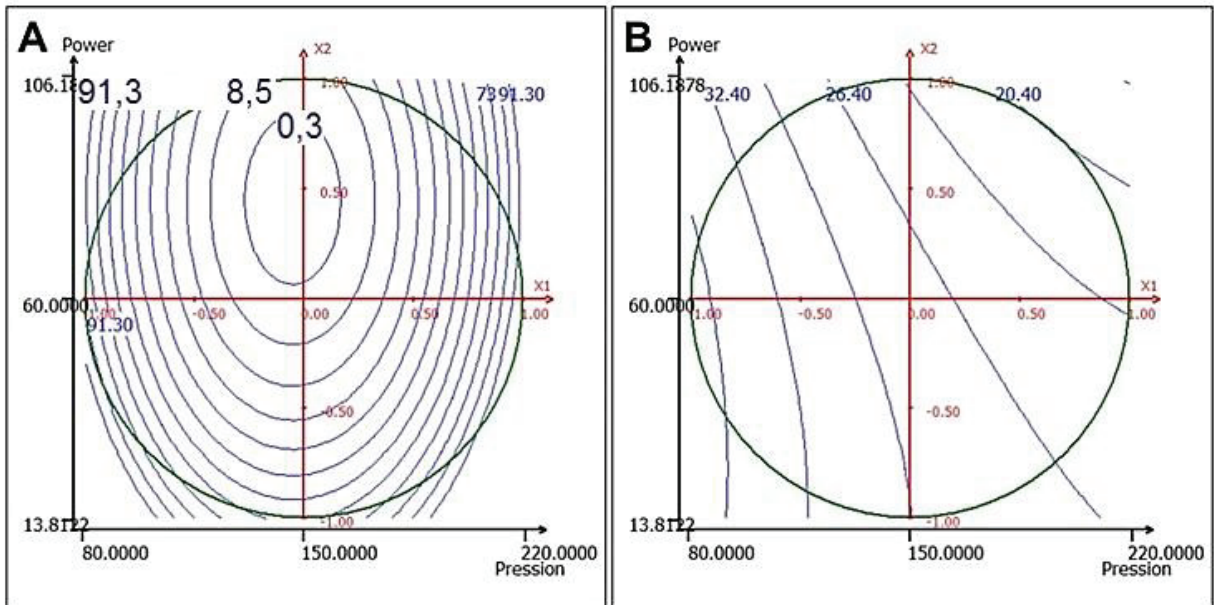


Figure 113 : Courbes d'isoréponse issues du modèle basé sur les (A) résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur PA12 et (B) résultats de composantes polaires en fonction de la pression et de la densité de puissance, avec une proportion de  $N_2$  de 35 % et une durée de traitement de 165 s, réalisées avec le logiciel NemrodW®.

Ces courbes confirment le fait que les résultats du test d'adhérence ne sont pas dans ce cas-ci corrélés avec la composante polaire et donc avec l'énergie de surface (voir Chapitre III section 3.2.3). Ce constat confirme à nouveau le fait que les variables expérimentales influencent à la fois la densité de fonctions greffées mais également leur nature. En effet, la composante polaire décroît pour des densités de puissance et pressions croissantes, alors que le maximum d'adhérence (mesuré au test au Scotch®) semble être obtenu dans une région centrée sur le domaine expérimental étudié. Ces courbes mettent aussi en évidence qu'une densité de puissance supérieure à  $90 \text{ W/dm}^3$  ainsi qu'une pression intermédiaire autour des 150 Pa semblent être des prérequis pour obtenir des dépôts adhérents. Cette tendance est confirmée par les courbes d'isoreponse présentées en Figure 114.

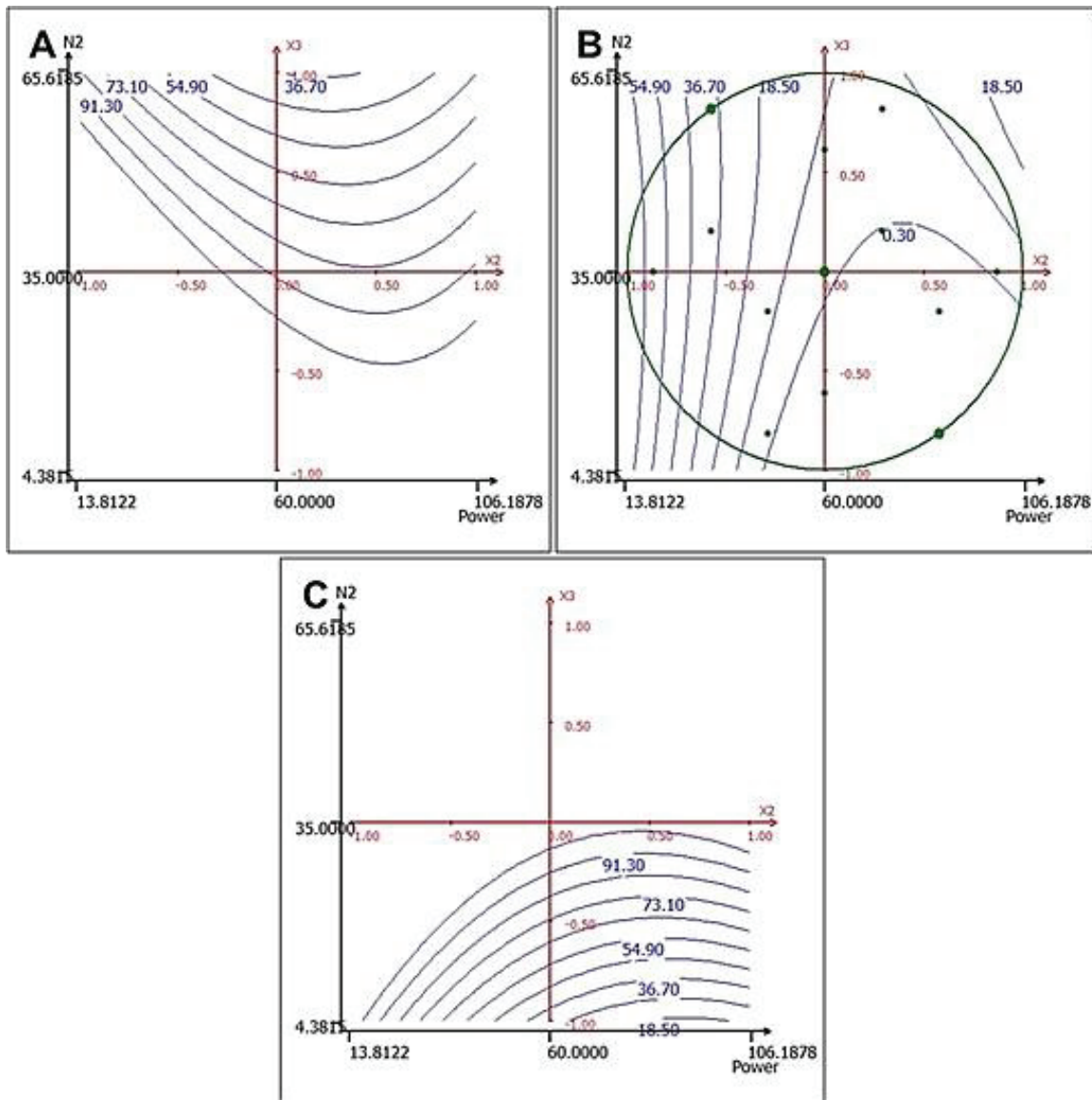


Figure 114 : Courbes d'isoréponse issues du modèle basé sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur PA12 en fonction de la densité de puissance et de la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, avec une pression de (A) 80 Pa ; (B) 150 Pa et (C) 220 Pa et une durée de traitement de 165 s, réalisées avec le logiciel NemrodW®.

Les trois graphiques des courbes d'isoréponse montrés en Figure 114 confirment que de faibles pourcentages de métal arraché ne peuvent être obtenus que pour des pressions intermédiaires et ce, quelles que soient la densité de puissance et la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange.

Il a été montré en section résultats de métallisation et d'adhérence que les échantillons présentant une très bonne adhérence des dépôts NiP ( $\leq 3\%$  de métal arraché lors du test au Scotch®), ont pu être différenciés en réalisant une étape de dépôt supplémentaire dans un bain electroless de cuivre. Comme indiqué en début de section, les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP-Cu ont été additionnés à ceux des dépôts NiP et les échantillons n'ayant pas été soumis à cette de croissance supplémentaire ont été considérés comme ayant

Chapitre III. Etudes des traitements plasma micro-ondes pour des dépôts métalliques adhérents sur polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre mené à 100% de métal arraché. Le modèle via un polynôme du second degré a été recalculé avec ces données. La Figure 115 présente le graphique des résidus et l'étude de normalité pour le modèle recalculé.

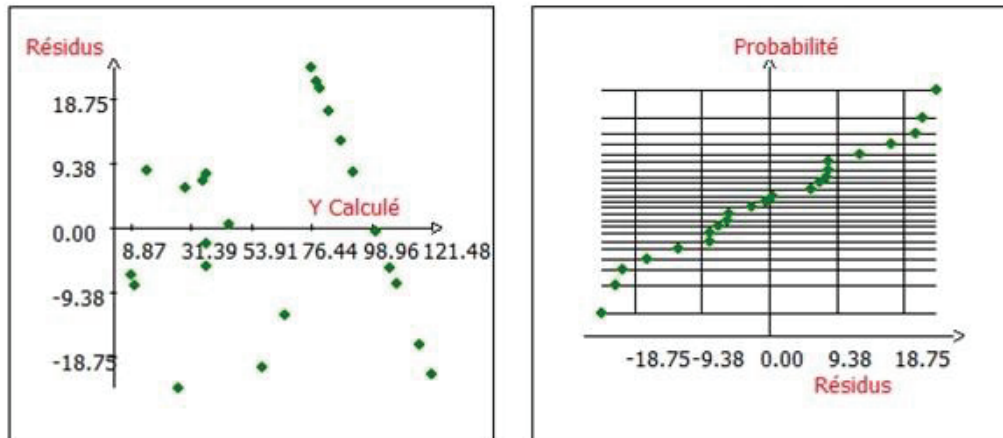


Figure 115 : Graphique des résidus en fonctions du résultat (test d'adhérence des dépôts NiP et NiP-Cu calculés), et étude de la normalité des réponses du test d'adhérence des films NiP et NiP-Cu sur PA12 dégraissés et traités par plasma  $N_2/H_2$  mesurées en fonction des résidus.

Le graphique des résidus montre qu'il y a deux populations d'échantillons différentes qui correspondent, d'un côté, à ceux pour lesquels des tests d'adhérence pour les dépôts NiP et NiP-Cu ont été réalisés (côté gauche), et, de l'autre, ceux pour lesquels le test d'adhérence du dépôt NiP-Cu n'a pas été réalisé (côté droit). Malgré cette répartition, il a été remarqué que la population d'intérêt, celle sur laquelle un dépôt NiP-Cu a été réalisé, présente une distribution aléatoire des résidus, indiquant que le modèle caractérise bien les différences des résultats des tests d'adhérence en fonction des différentes conditions. Il est également à noter que, dans ce modèle, les valeurs des résidus sont très inférieures à celle du modèle précédent. Ce qui s'explique par l'écart-type des résultats expérimentaux basés sur les échantillons B21, B22 et B23 qui ont respectivement mené aux valeurs de pourcentage de métal arraché suivantes : 31,2%, 44,8% et 34,4% conférant ainsi un écart-type expérimental de 7,11%. Le test de normalité valide l'hypothèse que les échantillons suivent une loi normale et que le modèle est donc correct vis-à-vis des résultats expérimentaux (test d'adhérence).



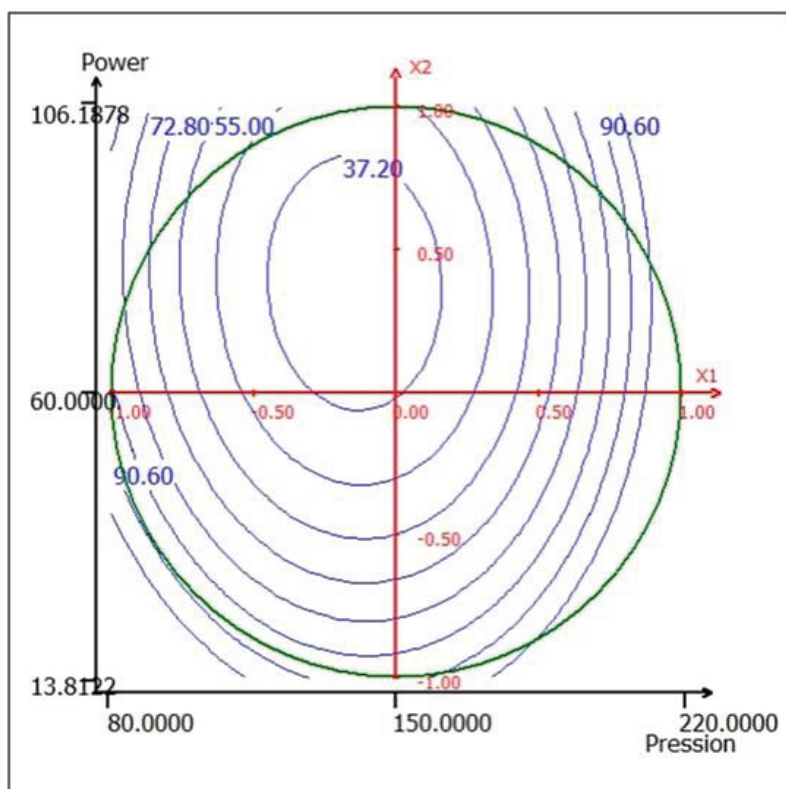


Figure 116 : Courbes d'isoreponse issues du modèle basé sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP et NiP-Cu sur PA12 en fonction de la pression et de la densité de puissance, avec une proportion de N<sub>2</sub> de 35 % et une durée de traitement de 165 s, réalisées avec le logiciel NemrodW®.

La Figure 116 présente les courbes d'isoreponse issues des résultats d'adhérence pour les deux dépôts (NiP et NiP-Cu) en fonction de la pression et de la densité de puissance, avec une proportion de 35% de N<sub>2</sub> et une durée de traitement de 165 s.

Les courbes d'isoreponse obtenues avec le modèle recalculé (résultats du test d'adhérence des deux dépôts) montrent des tendances similaires à celles obtenues lors de l'étude des résultats du test d'adhérence du seul dépôt NiP (Figure 113), à l'exception près que le domaine optimal semble légèrement déplacé vers les plus faibles pressions et densités de puissance. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'étape de croissance supplémentaire a seulement été mise en œuvre pour les échantillons présentant une très bonne adhérence du dépôt NiP.

Le modèle utilisé définit les conditions suivantes comme étant les conditions optimales dans le domaine expérimental considéré :

- durée de traitement : 324 s ;
- densité de puissance : 90W/dm<sup>3</sup> ;
- pression : 132 Pa ;
- proportion de N<sub>2</sub> : 37%.

Ces valeurs sont cohérentes avec les observations faites précédemment ; seule la durée de traitement, supérieure aux durées utilisées dans l'étude, semble importante. Cependant,

l'étude des coefficients du modèle (Tableau 17) a montré que son influence seule n'est pas significative sur les résultats du test d'adhérence, mais qu'elle interagit fortement avec les autres variables. Ainsi la durée de traitement optimale est en fait en fonction des valeurs des autres variables.

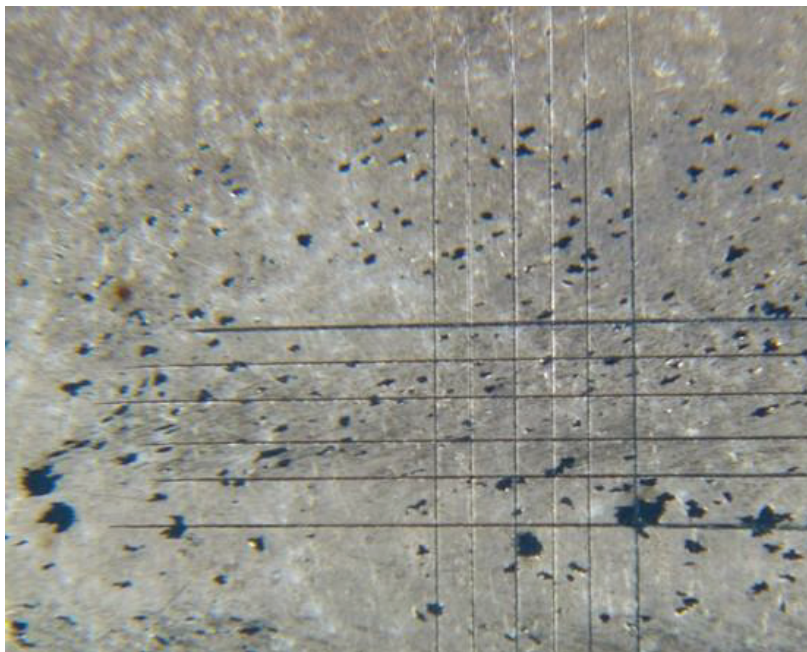


Figure 117 : Photographie d'un dépôt de NiP-Cu sur PA12 après le test au Scotch®. Le PA12 a été traité par plasma selon les conditions optimales avec le mélange  $N_2/H_2$  déterminées par le modèle polynomial du second degré : densité de puissance =  $90 W/dm^3$  ; pression =  $132 Pa$  ; proportion de  $NH_3$  = 37% et durée de traitement = 324 s.

Ces conditions ont été mises en œuvre sur un échantillon de PA12, puis les étapes de dépôts des films métalliques NiP et Cu ont été réalisées. Le résultat après le test d'adhérence est montré en Figure 117. Cet échantillon présente 5,7% de métal arraché, ce qui est plus que les échantillons B16, B17 et B18, mais qui est cohérent avec l'écart-type expérimental sur les mesures du test d'adhérence du dépôt NiP-Cu (7,11%). Les conditions optimales déterminées par le modèle ne semblent peut être pas le point optimal du plan, notamment en raison de la durée de traitement élevée. L'interprétation des interactions entre la durée de traitement et les autres variables n'est peut-être pas correctement modélisée à nouveau en raison de la présence d'une majorité d'échantillons (13 sur 23 échantillons) enregistrés comme ayant un résultat de 100% de métal arraché au test d'adhérence. Néanmoins, ces conditions « optimales » permettent tout de même d'obtenir de très bons résultats au niveau de l'adhérence.

En conclusion, l'étude des traitements plasma avec un mélange de gaz  $N_2/H_2$  via une matrice de Doehlert a permis de déterminer l'influence des paramètres de traitement sur les résultats du test d'adhérence. Comme dans le cas du plan de criblage, l'ensemble des conditions étudiées n'ont pas mené à une métallisation homogène de la surface du PA12, mais parmi

celles qui ont permis la métallisation, une majorité (10 échantillons sur 18 métallisés) a présenté d'excellents résultats au test d'adhérence du dépôt NiP (< 3% de métal arraché). Afin de pouvoir différencier l'influence des différents paramètres, ces 10 conditions ont été renouvelées avec une étape de croissance supplémentaire dans un bain électroless de Cu. Les résultats du test d'adhérence du dépôt NiP-Cu ont mené à des valeurs allant de 1,6% à 53,6% permettant ainsi de mieux distinguer les fonctionnalisations obtenues suite aux différentes conditions de traitement. Les mesures d'angle de contact et les calculs des énergies de surface et de leurs composantes ont mis clairement en évidence l'augmentation de l'énergie de surface du PA12 pour la grande majorité des traitements plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Cette augmentation a été principalement associée à l'augmentation de la composante polaire (Owens-Wendt) et de la composante basique (Van Oss) qui sont liées à la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange. Cependant, ces valeurs n'étaient pas corrélées avec les résultats du test d'adhérence. Le traitement statistique des données a montré la significativité des coefficients du modèle (les variables et leurs interactions). Des conditions « optimales » ont été déterminées, et bien que le meilleur résultat du test d'adhérence n'ait pas été atteint dans ces conditions, elles sont comprises dans l'écart-type expérimental calculé et permettent l'obtention de dépôts métalliques adhérents.

#### **4 Conclusion sur l'étude des traitements plasma micro-ondes à base de gaz azotés pour l'obtention de dépôts métalliques adhérents sur polyamide12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre**

Ce Chapitre a présenté les différentes études réalisées sur la fonctionnalisation par traitement plasma micro-ondes azoté du polyamide12 Grilamid® chargé à 30% (PA12) en vue de sa métallisation électroless avec une bonne adhérence dans le cadre du projet Plastronique. Pour réaliser ces études, un nouveau réacteur plasma micro-ondes a été acquis par le laboratoire. Afin d'optimiser les conditions opératoires des traitements plasmas, il a été nécessaire de connaître leurs influences sur la surface à traiter.

Une caractérisation préliminaire par spectroscopie d'émission optique des décharges plasmas produites dans ce réacteur micro-ondes sous différents mélanges de gaz azotés a été réalisée. Cela a permis ensuite de définir les conditions d'étude de la fonctionnalisation du PA12 à travers un plan de criblage. Ce criblage a permis de mettre en évidence que les traitements plasma à base de NH<sub>3</sub> ont systématiquement permis d'obtenir une métallisation homogène de la surface, contrairement à ceux à base de N<sub>2</sub> qui n'ont permis de métalliser la surface du PA12 que dans une seule condition.

Du point de vue des résultats du test d'adhérence des films NiP déposés, les surfaces de PA12 traitées plasma à base de  $\text{NH}_3$  ont mené à des résultats variables, tandis que la seule condition permettant la métallisation avec un mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$  a donné le meilleur résultat du test d'adhérence parmi toutes les conditions du plan criblage. L'étude de l'influence des différents paramètres a été réalisée à travers un diagramme de Pareto qui a montré que la nature du mélange représentait plus de 80% de l'information des variations d'adhérence.

Des études SEM et AFM ont également été réalisées afin de déterminer si les traitements plasma micro-ondes ont induit une modification de la rugosité de surface, mais les résultats ont montré qu'aucun impact significatif ne pouvait être détecté.

Les mesures d'angle de contact, les valeurs des énergies de surface et de leurs composantes ont montré que les modifications chimiques de surfaces sont principalement affectées par la nature du gaz azoté présent dans le mélange. Les traitements plasma à base de  $\text{N}_2$  ont systématiquement entraîné une importante augmentation de l'énergie de surface, tandis que ceux à base de  $\text{NH}_3$  ont donné des valeurs proches de celles du PA12 uniquement dégraissé. C'est un élément de réponse quant à la raison de l'obtention du meilleur résultat du test d'adhérence pour une condition de traitement plasma  $\text{N}_2/\text{H}_2$ .

Des analyses ToF-SIMS ont également été réalisées sur ces échantillons. Le recours à l'ACP pour l'analyse des spectres obtenus aussi bien en mode positif qu'en mode négatif s'est avéré être un excellent moyen de distinguer les différences de fonctionnalisation induites par les traitements plasma considérés. Une fois encore, un comportement similaire a été retrouvé pour les échantillons traités par des plasmas à base soit de  $\text{NH}_3$ , soit de  $\text{N}_2$ . Les spectres ToF-SIMS en mode négatif ont montré que les traitements à base de  $\text{N}_2$  ont mené à une proportion plus importante de fonctions oxygénées en surface, tandis que ceux à base de  $\text{NH}_3$  ont favorisé la présence de fonctions de type amine. La proportion plus importante de fonctions oxygénées en surface du PA12 pour les traitements plasmas à base de  $\text{N}_2$  a été en bonne corrélation avec les mesures d'angle de contact et de l'énergie de surface. Cette fonctionnalisation a été attribuée soit à la présence de  $\text{O}_2$  dans le mélange de gaz soit à des réactions de recombinaison lors de la remise à l'air. Ces analyses ont également permis de mettre en évidence que le rapport des intensités relatives des ions secondaires  $\text{CNO}^-/\text{CN}^-$  était un indicateur utile dans nos conditions. L'étude des spectres ToF-SIMS en mode positif a permis de distinguer les traitements plasmas à base de  $\text{N}_2$  de ceux à base de  $\text{NH}_3$  au niveau du type de fonctions azotées greffées en surface. Dans les deux cas, des signatures caractéristiques de fonctions amines et amides ont été observées, mais celles induites par les traitements plasma à base de  $\text{N}_2$  sont de faible m/z et plutôt saturées, alors que celles générées par les traitements plasma à base de  $\text{NH}_3$  présentent un m/z plus élevé et sont plutôt insaturées. Cette différence a été attribuée à une proportion d'azote greffé plus importante

dans les plasmas à base de  $N_2$ , tandis que la présence d'insaturations plus importantes a été liée à un effet de « crosslinking » via les espèces actives des plasmas à base de  $NH_3$ . Ce dernier effet a également permis d'apporter un élément de compréhension à la présence plus importante de fonctions oxygénées en surface du PA12 traité par plasma dans un mélange à base de  $N_2$ .

Afin de déterminer l'influence des paramètres expérimentaux autres que la nature du mélange de gaz sur la fonctionnalisation du PA12, deux mélanges de gaz ont été sélectionnés ( $NH_3/H_2$  et  $N_2/H_2$ ) pour être optimisés via des matrices de Doehlert. Les conditions de la matrice de Doehlert pour le mélange  $NH_3/H_2$  ont permis systématiquement la métallisation de la surface du PA12 dans l'ensemble des conditions étudiées. Contrairement au cas des expériences du plan de criblage, les valeurs des énergies de surface calculées n'ont pas pu être corrélées aux résultats du test d'adhérence. Ces résultats ont été modélisés et le modèle obtenu a été analysé. Ainsi, il a été mis en évidence qu'une densité de puissance élevée et de faibles proportions de  $NH_3$  dans le mélange sont défavorables à l'adhérence des dépôts NiP sur PA12. La modélisation des résultats du test d'adhérence a également permis de déterminer les conditions expérimentales optimales, dans le domaine étudié, pour l'obtention de dépôts NiP très adhérents.

Une matrice de Doehlert a également été mise en place pour étudier l'influence des paramètres expérimentaux des traitements plasma  $N_2/H_2$ . A partir des observations faites lors du plan de criblage, les proportions de  $N_2$  ont été fortement diminuées dans cette étude. Les conditions du domaine expérimental étudié ont permis d'obtenir la métallisation homogène pour la plupart des échantillons dont une grande partie ont mené à de très faibles pourcentages de métal arraché. Pour différencier ces différentes conditions, elles ont été reproduites en réalisant une étape d'épaississement supplémentaire dans un bain électroless de Cu. Les résultats du test d'adhérence du dépôt NiP-Cu ont permis de clarifier les différences au niveau des échantillons réalisés sous différentes conditions. Une fois encore, les mesures d'angle de contact et les énergies de surface et leurs composantes n'ont pas permis d'observer une corrélation directe avec les résultats du test d'adhérence. Cependant, il a été noté que l'augmentation de l'énergie de surface des échantillons de PA12 traités par plasma  $N_2/H_2$ , liée à l'augmentation de la composante polaire (Owens-Wendt) et de la composante basique (Van Oss), a principalement été fonction de la proportion de  $N_2$  dans le mélange. Deux modèles des résultats du test d'adhérence ont été calculés, un ne prenant en compte que les résultats pour les dépôts NiP et le second prenant en compte les résultats des dépôts NiP et NiP-Cu. L'analyse de ces modèles a montré que l'ensemble des coefficients du modèle (à l'exception de la durée de traitement) sont significatives par rapport aux résultats du test d'adhérence, ce qui rend difficile l'interprétation des paramètres expérimentaux sur les résultats du test

Chapitre III. Etudes des traitements plasma micro-ondes pour des dépôts métalliques adhérents sur polyamide 12 Grilamid® chargé à 30% en fibre de verre d'adhérence. Néanmoins, des conditions optimales ont tout de même pu être dégagées permettant l'obtention de dépôts NiP-Cu adhérents.

Le prochain Chapitre présentera l'utilisation des matrices de Doehler de ce Chapitre sur deux autres polymères couramment utilisés dans la plastronique : le LCP Vectra® E135i chargé à 30% en fibre de verre et l'ABS/PC Cycloloy®. La question est de savoir si les traitements optimisés dans ce Chapitre sur le PA12 peuvent être transposés à ces nouveaux polymères, et également, de comparer l'influence des paramètres expérimentaux des traitements plasma en fonction de la nature de l'échantillon traité.



## **CHAPITRE IV. EXTENSION DE LA DEMARCHE DEVELOPPEE SUR PA12 POUR LES POLYMERES INDUSTRIELS ABS/PC ET LCP**

### **1 Introduction**

Le Chapitre III a présenté une étude complète sur la fonctionnalisation du PA12 par plasma micro-ondes pour sa métallisation électroless avec la recherche de la meilleure adhérence. Cette étude a permis de déterminer les mélanges de gaz les plus pertinents, l'influence des paramètres expérimentaux et de dégager des conditions optimales pour la fonctionnalisation de ce polymère (PA12) dans le but recherché. Cependant, d'autres polymères présentent également un intérêt pour la réalisation de MID, et notamment deux polymères en particuliers : le copolymère ABS/PC et le LCP. Ces polymères sont déjà utilisés dans de nombreux domaines d'applications et représente donc un enjeu important. En particulier, le LCP est actuellement le polymère le plus utilisé pour la fabrication de MID. Pour des raisons évidentes de délais vis-à-vis du projet Plastronique, réaliser une étude aussi poussée et complète que celle réalisée précédemment sur PA12 pour chacun de ces deux polymères n'était pas envisageable. Le choix fait a été de transposer les matrices de Doehlert définies pour le PA12 pour les deux mélanges de gaz étudiés ( $\text{NH}_3/\text{H}_2$  et  $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) sur ces deux polymères. Bien que la transposition ne soit pas directe (influence de la nature de la surface<sup>249</sup>), les deux matrices permettent d'étudier un domaine expérimental suffisamment large pour de dégager des conditions permettant une métallisation homogène de ces polymères avec une bonne adhérence. Au-delà des considérations temporelles du projet, la transposition de ces études sur ces polymères pourra également s'avérer intéressante pour comparer l'influence des paramètres expérimentaux en fonction de la nature chimique de la surface à traiter.

Les premières sections de ce Chapitre vont présenter les études réalisées sur l'ABS/PC, tandis que le LCP sera étudié par la suite. Dans chaque cas, les résultats de métallisation et du test d'adhérence ainsi que ceux des caractérisations de surface seront présentés. De plus, les études statistiques des données permettront de comparer l'influence des paramètres plasma ainsi que des conditions optimales obtenues sur différents polymères pour une même matrice d'expérimentation.

### **2 ABS/PC Cycloloy® 1200 HF**

Dans les sections suivantes, les études de l'optimisation des traitements plasma pour l'obtention de dépôts métalliques adhérents sur le copolymère ABS/PC sont présentées. Les travaux présentés précédemment sur le PA12, en particulier les matrices de Doehlert pour les



mélanges  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  et  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , ont, comme indiqué ci-dessus, servi de base à cette étude. Ces études vont nous permettre à la fois de déterminer des conditions pour obtenir un dépôt métallique adhérent à la surface de l'ABS/PC mais également d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux des traitements plasmas en les comparant à ceux déterminés dans le cas de l'étude sur PA12 (voir Chapitre III section 3).

## 2.1 Prétraitement des surfaces d'ABS/PC

Des études préliminaires réalisées sur ce polymère ont montré qu'il est possible d'obtenir une métallisation homogène après un traitement plasma micro-ondes, immersion dans une solution de  $\text{PdCl}_2$  puis dans un bain de dépôt électroless NiP. Cependant, la formation de cloques a été observée dès la première minute de dépôt, traduisant ainsi une très mauvaise adhérence. Afin de pallier cette difficulté, et de pouvoir réaliser des épaisseurs de dépôt similaires à celles obtenues sur PA12, il a été mis en place une étape de prétraitement en solution avant la fonctionnalisation plasma. Elle a consisté en une immersion dans une solution de potasse ( $\text{KOH}$  10 mol/L à  $60^\circ\text{C}$ ) pendant 2 min. Ce traitement a eu pour but de créer de la rugosité en surface afin d'améliorer l'ancrage mécanique des films métalliques déposés, mais ce traitement devrait également mener à une modification chimique de surface. La Figure 118 présente des images SEM réalisées sur des surfaces d'ABS/PC avant et après le prétraitement dans la solution de  $\text{KOH}$ .

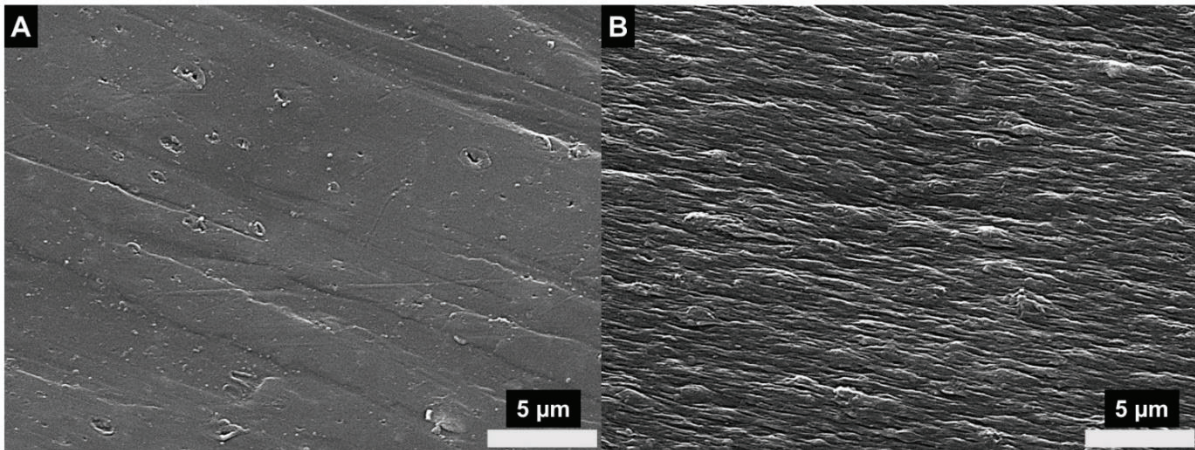


Figure 118 : Images SEM de surfaces d'ABS/PC : (A) uniquement dégraissée et (B) dégraissée et après 2 min d'immersion dans une solution de  $\text{KOH}$  (10 mol/L à  $60^\circ\text{C}$ ).

Ces images montrent clairement l'effet de gravure qui a eu lieu lors de l'immersion dans la solution de  $\text{KOH}$ . Ce suivi a également été réalisé par AFM (Figure 119).

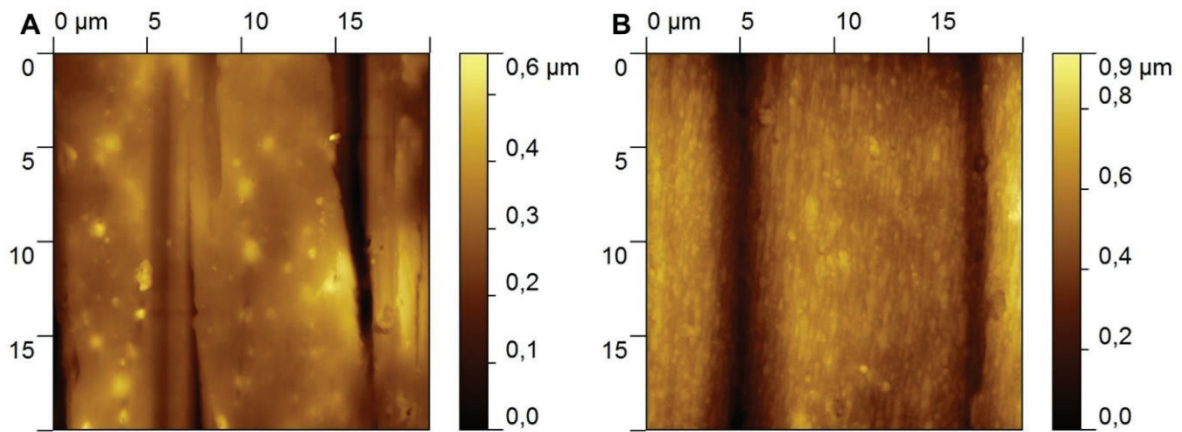


Figure 119 : Images AFM topographiques de surfaces d'ABS/PC (A) uniquement dégraissée et (B) dégraissée puis immergée pendant 2 min dans une solution de KOH (10 mol/L à 60°C).

Comme pour les images SEM, les images AFM montrent que le traitement de surface de l'ABS/PC dans une solution de KOH a bien mené à une gravure de celle-ci avec une augmentation de rugosité. En effet, il est à remarquer qu'avant traitement, la surface paraît lisse et présente quelques défauts topographiques comme des rayures ou des aspérités, alors qu'après traitement, un élargissement des rayures est observé et la surface est devenue granuleuse. Sur l'ensemble des zones analysées, les surfaces uniquement dégraissées ont un  $R_a \approx 50$  nm tandis que celles dégraissées et traitées KOH ont un  $R_a \approx 150$  nm.

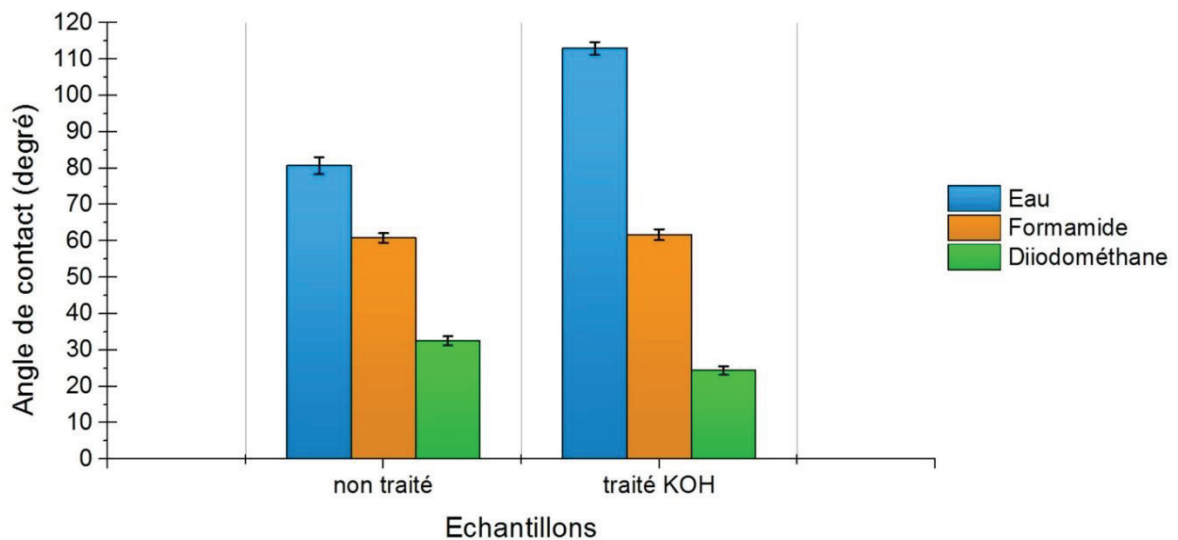


Figure 120 : Mesures d'angle de contact en utilisant les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sur des surfaces d'ABS/PC uniquement dégraissée (« non traité ») et dégraissée puis immergée dans une solution de KOH (10 mol/L à 60°C) pendant 2 min (« traité »).

Ce traitement permet donc bien une modification de rugosité importante qui devrait favoriser l'ancrage mécanique des films métalliques déposés. L'éventuelle modification chimique de la surface a été caractérisée par mouillage (Figure 120). Les valeurs des énergies de surface et

de leurs composantes ont également été déterminées à partir de ces angles en utilisant les modèles d'Owens-Wendt (Figure 121) et de Van Oss (Figure 122).

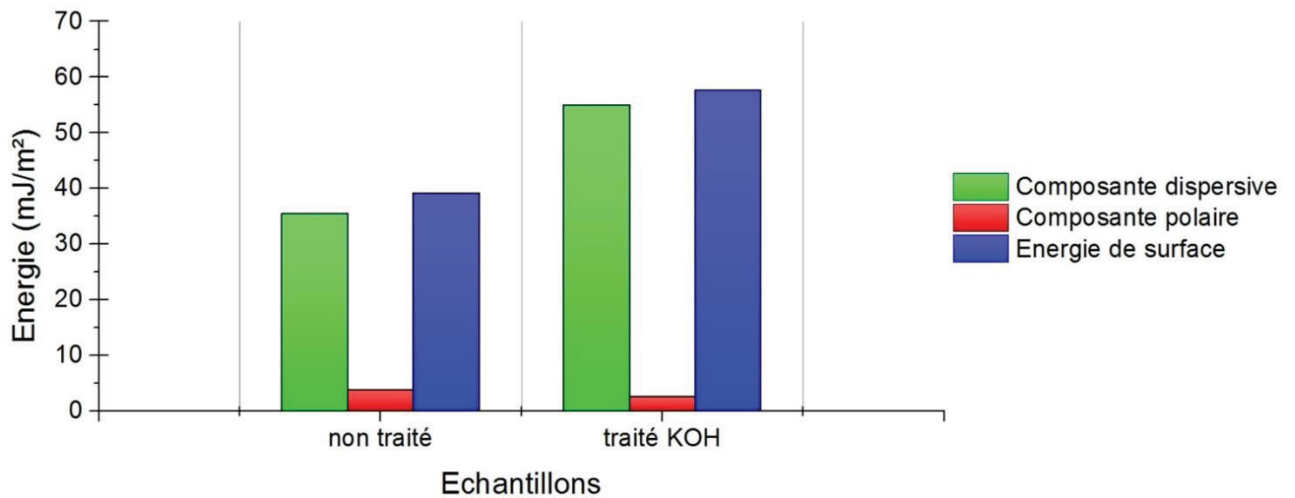


Figure 121 : Composantes dispersives, composantes polaires et énergies de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 120 en utilisant le modèle d'Owens-Wendt, sur des surfaces d'ABS/PC uniquement dégraissée (« non traité ») et dégraissée puis immergée dans une solution de KOH (10 mol/L à 60°C) pendant 2 min (« traité »).

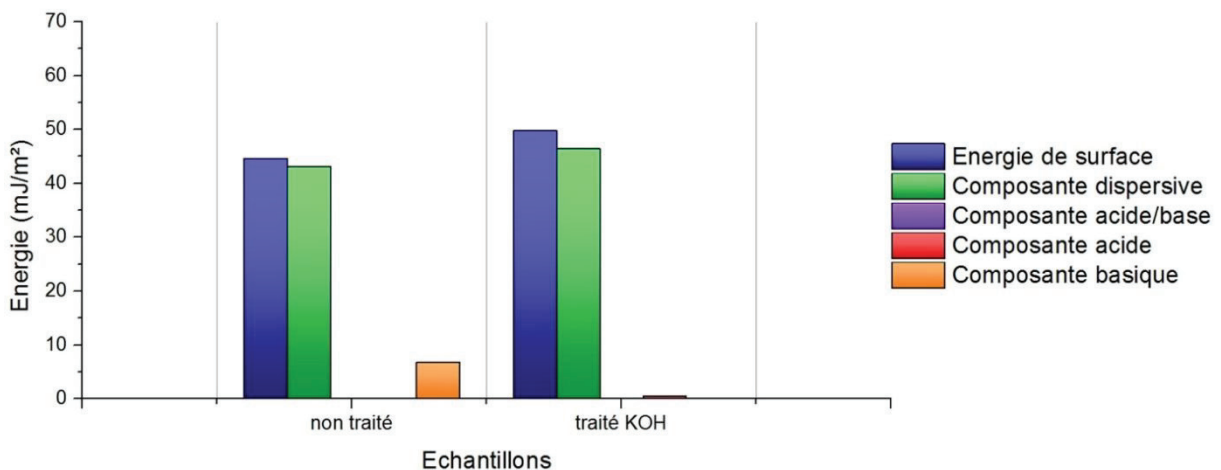


Figure 122 : Énergies de surface, composantes dispersives, composantes acide/base, composantes acides et composantes basiques de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 120 en utilisant le modèle de Van Oss, sur des surfaces d'ABS/PC uniquement dégraissée (« non traité ») et dégraissée puis immergée dans une solution de KOH (10 mol/L à 60°C) pendant 2 min (« traité »).

Ces résultats montrent que le traitement a mené à une diminution de la composante polaire de la surface de l'ABS/PC et à une importante augmentation de la composante dispersive. L'utilisation du modèle de Van Oss permet de mettre en évidence que la surface de l'ABS/PC présente une faible composante basique avant traitement, qui devient nulle après traitement alors qu'une faible composante acide est apparue. Ces résultats tendent à montrer que le traitement dans une solution KOH a permis d'induire une gravure sélective du copolymère avec une attaque préférentielle des parties acrylonitriles et une formation préférentielle de carboxylates<sup>260</sup>.

Cette étude préliminaire à l'étude des traitements plasma a présenté les modifications de surface induites par l'immersion d'un échantillon d'ABS/PC dégraissé dans une solution de KOH. Ce traitement a pour but de graver la surface afin d'en augmenter la rugosité. Les états de surfaces obtenus après gravure, caractérisées par SEM et AFM, ont confirmé l'évolution de la rugosité des surfaces. Outre ces modifications physiques, des modifications chimiques ont également été observées, et les surfaces traitées ont été analysées par des mesures d'angle de contact. Les valeurs des énergies de surface et de leurs composantes ont été calculées. La gravure dans une solution KOH a mené à une augmentation de la composante dispersive des échantillons, ainsi qu'à la disparition de la composante basique en faveur de l'apparition d'une composante acide. Ces résultats ont été interprétés comme une gravure préférentielle des fonctions acrylonitrile du copolymère, avec une oxydation la fonction nitrile en carboxylate. Ceci peut également mener à une augmentation de la proportion en surface des autres polymères qui sont entièrement composés de chaînes hydrocarbonées (butadiène et styrène), ce qui est cohérent avec l'augmentation significative de la composante dispersive après traitement.

## **2.2 Optimisation des conditions de traitement plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>**

Cette section est consacrée à l'étude de l'optimisation des traitements plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> sur les surfaces d'ABS/PC prétraitées par immersion dans une solution de KOH. Comme dans le Chapitre III, cette étude a été basée sur les réponses de métallisation et des résultats du test d'adhérence (test au Scotch®), les mesures d'angle de contact, les calculs des énergies de surface et de leurs composantes. L'analyse statistique du modèle créé à partir des données expérimentales devrait permettre de déterminer l'influence des paramètres expérimentaux sur les résultats du test d'adhérence et de dégager des conditions optimales pour obtenir un dépôt métallique adhérent.

### **2.2.1 Résultats en termes de métallisation et d'adhérence**

Cette section présente les résultats de métallisation et du test d'adhérence des dépôts NiP sur ABS/PC après traitement plasma, selon les conditions définies par la matrice de Doehlert NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> pour le PA12 (Chapitre III Tableau 7), immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub> puis dans une solution electroless NiP. Les photographies des résultats après le test au Scotch® sont présentées en Figure 123.

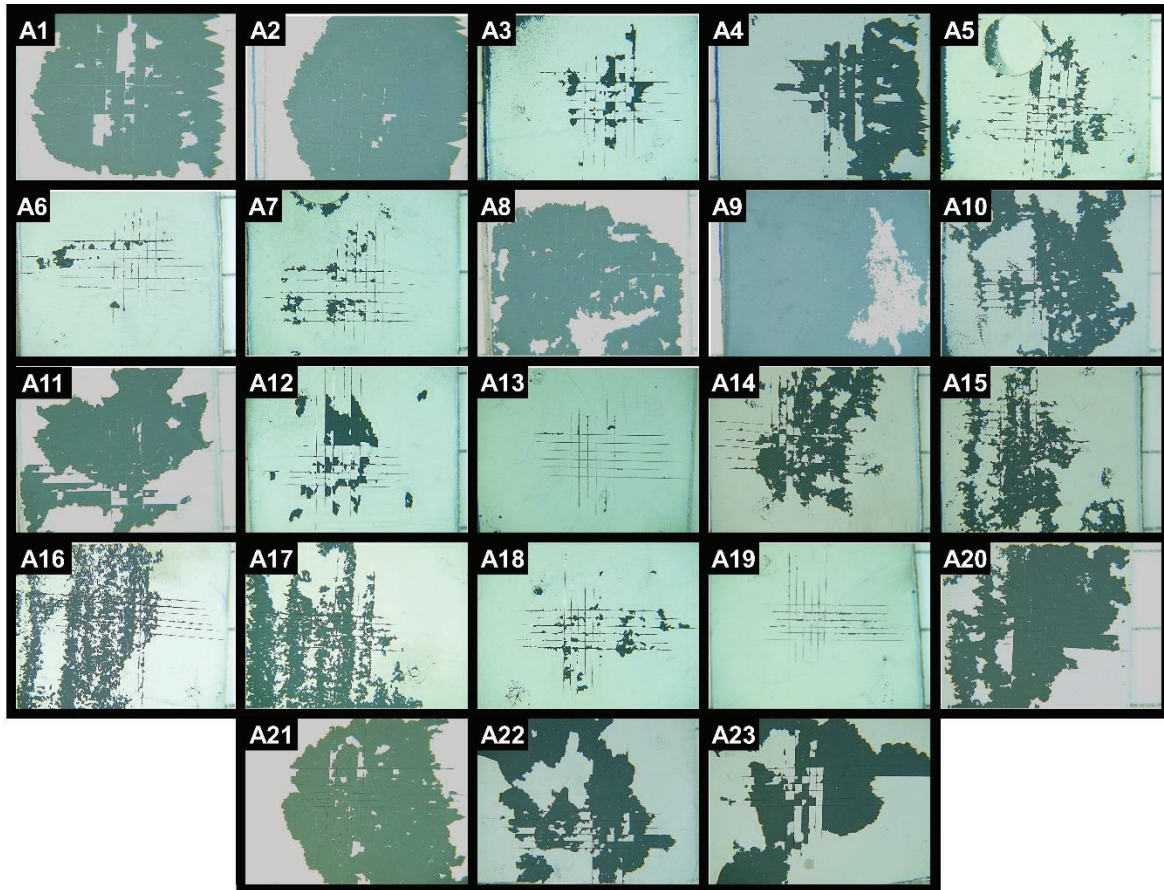


Figure 123 : Photographies des surfaces d'ABS/PC après immersion dans une solution de KOH, traitement plasma selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert  $NH_3/H_2$  (Chapitre III Tableau 7), immersion dans une solution de  $PdCl_2$ , immersion dans un bain de métallisation electroless NiP et test au Scotch®.

Toutes les conditions définies par la matrice de Doehlert ont permis d'obtenir une métallisation homogène des surfaces d'ABS/PC à l'exception de la condition 9 (pression : 130 Pa ; densité de puissance :  $144 W/dm^3$  ; proportion de  $NH_3$  : 10% ; durée de traitement : 165 s) qui se démarque par une proportion très faible en  $NH_3$  et une densité de puissance élevée. Les pourcentages de métal arraché mesurés après le test au Scotch® sont résumés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Pourcentages de métal arraché après test au Scotch® des films NiP déposés sur ABS/PC après immersion dans une solution de KOH, traitement plasma selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert  $NH_3/H_2$  (Chapitre III Tableau 7), immersion dans une solution de  $PdCl_2$  et immersion dans un bain de métallisation electroless NiP.

Echantillon A1 68,2%	Echantillon A2 75,9%	Echantillon A3 7,1%	Echantillon A4 40,4%	Echantillon A5 13,7%
Echantillon A6 3,2%	Echantillon A7 5,1%	Echantillon A8 66,2%	Echantillon A9 XXX	Echantillon A10 42,3%
Echantillon A11 53,9%	Echantillon A12 9,8%	Echantillon A13 2,6%	Echantillon A14 26,5%	Echantillon A15 30,1%

Echantillon A16 34,2%	Echantillon A17 35,4%	Echantillon A18 5,2%	Echantillon A19 2,2%	Echantillon A20 62,7%
	Echantillon A21 61,4%	Echantillon A22 41,9%	Echantillon A23 43,0%	

Comme dans le cas du PA12, les résultats du test d'adhérence mettent en avant des ruptures adhésives entre le film métallique et l'ABS/PC (observation à l'œil). Dans le domaine étudié, les résultats du test d'adhérence varient avec des conditions qui ont mené à une métallisation homogène de 2,2% de métal arraché (condition A19) à 75,9% de métal arraché (condition A2). Les meilleurs résultats du test d'adhérence correspondent aux échantillons qui ont été traités avec des proportions de  $\text{NH}_3 \geq 50\%$  ou pour les traitements les plus longs (300 s). A noter qu'aucun des échantillons traités durant 30 secondes n'a permis d'obtenir moins de 26,5% de métal arraché. Ces deux paramètres semblent être les plus significatifs.

### **2.2.2 Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes**

Dans cette section sont présentées les caractérisations par mesures d'angle de contact réalisées sur les surfaces d'ABS/PC traitées selon les conditions définies par la matrice de Doehlert pour le mélange  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  (Chapitre III Tableau 7). Les mesures des angles de contact réalisées avec les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sont présentées en Figure 124, tandis que les résultats des valeurs des énergies de surface et de leurs composantes pour le modèle d'Owens-Wendt ou le modèle de Van Oss sont présentés respectivement en Figure 125 et Figure 126.

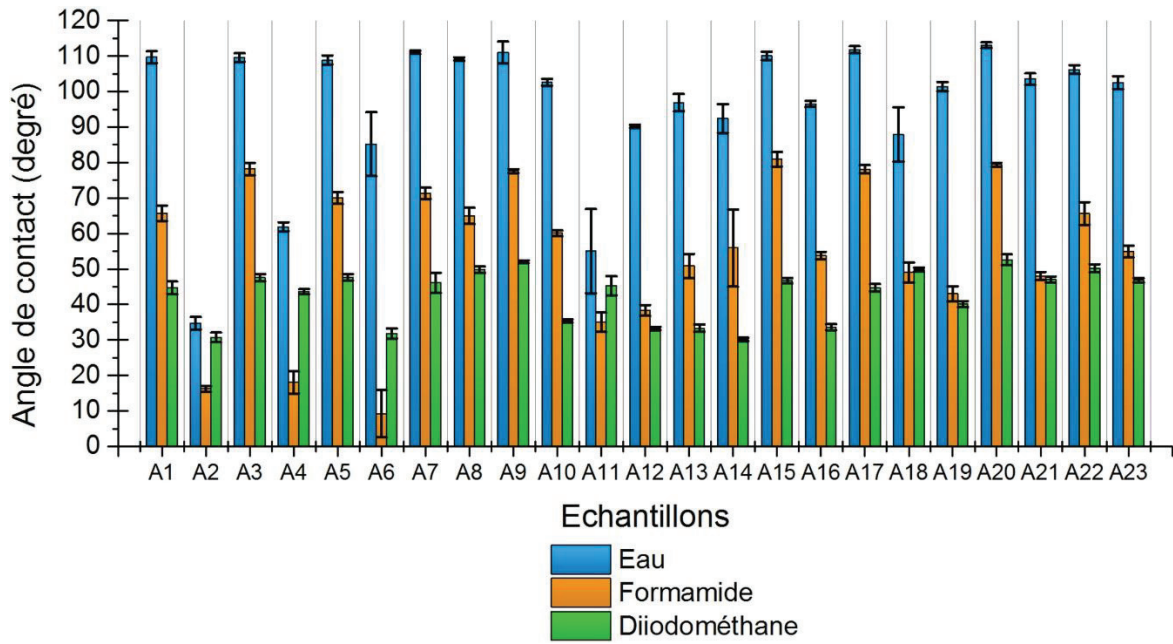


Figure 124 : Mesures d'angle de contact en utilisant les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sur des surfaces d'ABS/PC immergées dans une solution KOH avant d'être traitées par plasma  $NH_3/H_2$  selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7).

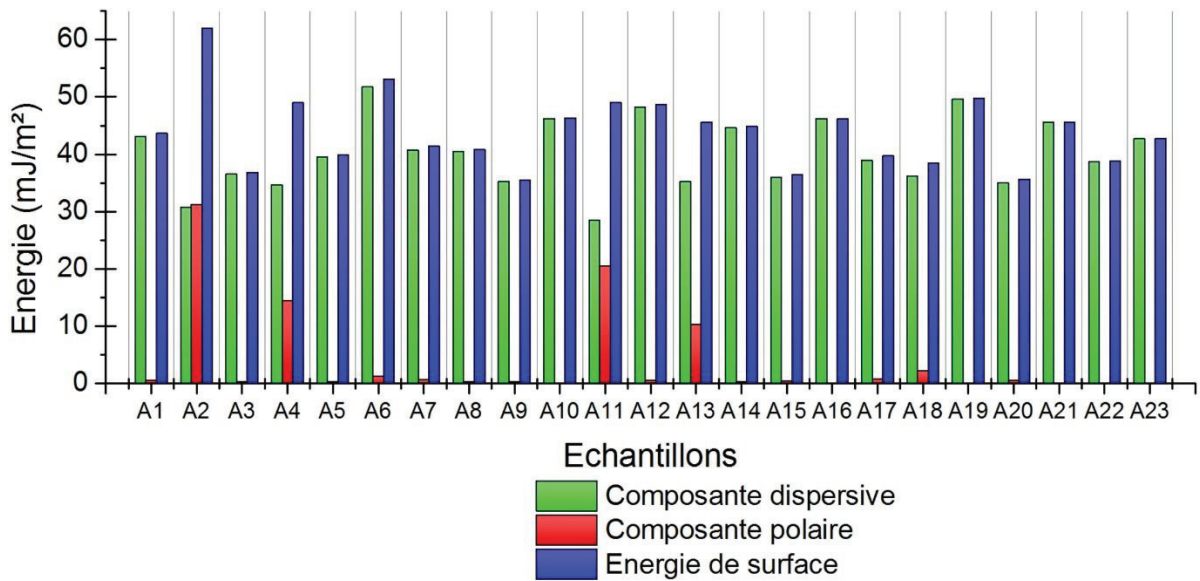


Figure 125 : Composantes dispersives, composantes polaires et énergies de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 124, calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt, sur des surfaces d'ABS/PC immergées dans une solution KOH avant d'être traitées par plasma  $NH_3/H_2$  selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7).

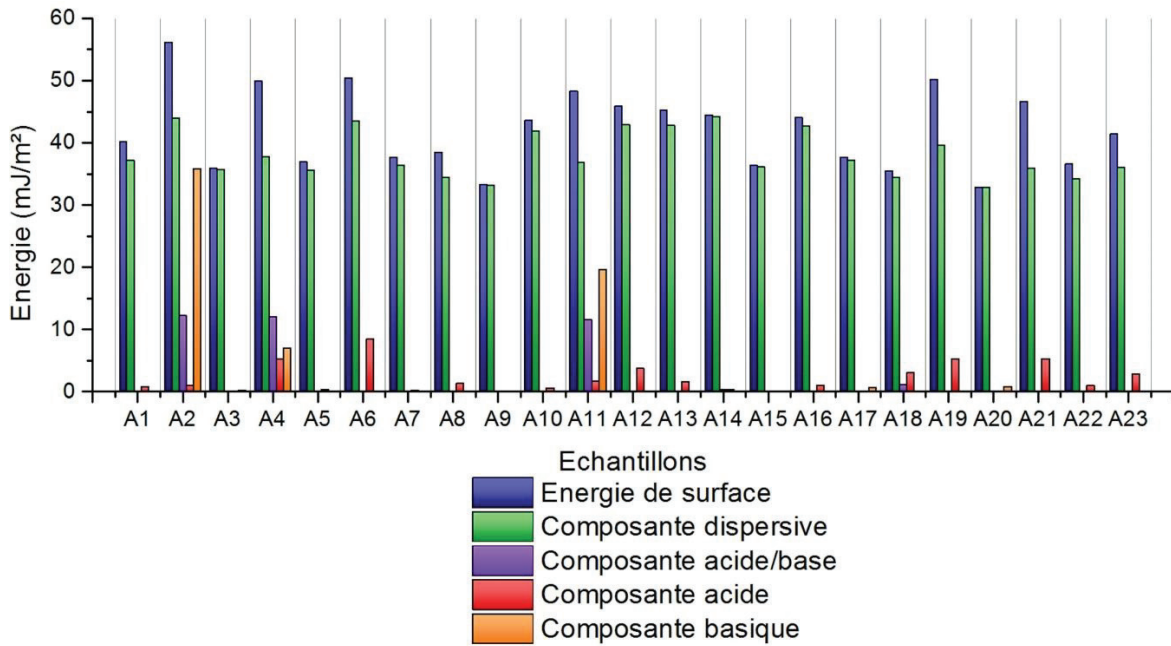


Figure 126 : Energies de surface, composantes dispersives, composantes acide/base, composantes acides et composantes basiques de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 124, calculées à partir du modèle de Van Oss, sur des surfaces d'ABS/PC immergées dans une solution KOH avant d'être traitées par plasma  $NH_3/H_2$  selon les conditions définies dans la matrice de Doehler (Chapitre III Tableau 7).

Comparées aux valeurs des énergies de surface obtenues pour une surface d'ABS/PC traitée dans une solution de KOH ( $57,6 \text{ mJ/m}^2$ ), toutes les valeurs obtenues, à l'exception de celle pour l'échantillon A2, ont été plus faibles. Cette diminution de l'énergie de surface pour les échantillons traités par plasma provient essentiellement d'une baisse significative de la valeur de leur composante dispersive. Au niveau des échantillons ayant des valeurs de composante polaire non négligeable (échantillons A2, A4, A6, A11, A13 et A18) (modèle d'Owens-Wendt), il n'y a pas de corrélation directe avec les résultats du test d'adhérence. Par contre, grâce au modèle de Van Oss, qui permet de distinguer la composante acide et la composante basique de l'énergie de surface, une corrélation a été observée. En effet, certains échantillons (A2, A4 et A11) ont une composante basique élevée tandis que les autres (A6, A13 et A18) ont une composante acide élevée. Or, les échantillons présentant une composante basique élevée sont caractérisés par de mauvais résultats au niveau du test d'adhérence, tandis que ceux avec une composante acide élevée y présentent de très bons résultats. Ce résultat est surprenant car les fonctions amines, favorables à l'adsorption d'espèces palladiées<sup>90</sup>, sont basiques, mais à l'évidence, elles n'ont pas mené à une bonne adhérence des dépôts NiP.

A noter toutefois que tous les résultats du test d'adhérence ne sont pas directement corrélés aux résultats issus de l'application du modèle de Van Oss : certains échantillons, notamment l'échantillon A7, ont une composante acide quasi nulle et présentent tout de même un faible pourcentage de métal arraché (5,1% pour l'échantillon A7). Il serait judicieux de compléter ces résultats avec ceux issus d'analyses XPS et ToF-SIMS pour mieux identifier les fonctions



chimiques liées à ces composantes. Toutefois, ces analyses n'ont pu être réalisées dans les travaux de thèse présentés.

### 2.2.3 Traitement statistique des données

Le traitement statistique des données récoltées sur les différents échantillons (réalisées avec le logiciel NemrodW®) est présenté dans cette section. Comme dans le Chapitre 3 section 3, une modélisation des résultats du test d'adhérence a été réalisée avec un polynôme du second degré, et la validité de ce modèle est discutée. Le Tableau 19 présente l'écart-type expérimental des résultats du test d'adhérence, calculé sur les échantillons A21, A22 et A23, ainsi que les coefficients de corrélation du modèle.

Tableau 19 : Ecart-type expérimental des résultats du test d'adhérence du dépôt NiP sur les échantillons d'ABS/PC immergés dans une solution de KOH et traités par plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions A21, A22, A23 définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7) ; coefficient de corrélation et coefficient de corrélation ajusté du modèle polynomial du second degré.

Ecart-type de la réponse	9,21
R <sup>2</sup>	0,955
R <sup>2</sup> ajusté	0,876

Ce tableau montre que le coefficient de corrélation du modèle est de 0,955, indiquant ainsi que le modèle caractérise bien les résultats expérimentaux. La Figure 127 montre le graphique des résidus ainsi que la droite de normalité issus de la modélisation du résultat du test d'adhérence à partir des résultats expérimentaux.

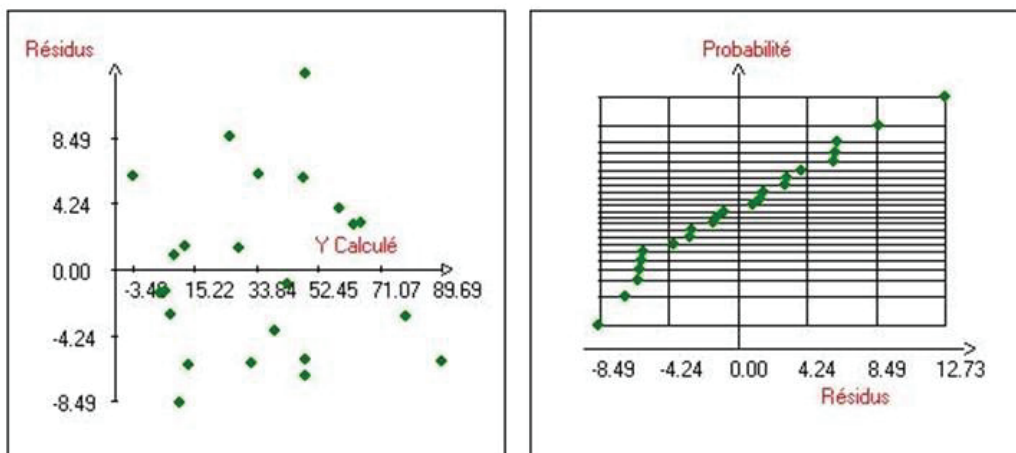


Figure 127 : Graphique des résidus en fonction des résultats du test d'adhérence calculés, et étude de la normalité des réponses du test d'adhérence des films NiP sur ABS/PC immergés dans une solution de KOH puis traités par plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7) mesurées en fonction des résidus.

Le graphique des résidus montre une répartition aléatoire avec des valeurs comprises dans l'écart-type expérimental (9,21%) ; de plus, ces résidus respectent la loi normale, confirmant

que le modèle prend bien en compte l'effet des différents paramètres influençant les résultats du test d'adhérence.

Tableau 20 : Analyse de la variance du modèle polynomial du second degré, sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP en surface d'ABS/PC immergés dans une solution de KOH et traités par plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7).

Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Carré moyen = somme des carrés/degres de liberté (variance)	Rapport (coefficient de Fisher calculé)	Significativité en % (résultat du test de Fisher)
Régression (modèle calculé)	14345,6	14	1024,7	12,0782	0,07
Résidus (expérimental)	678,7	8	84,8		
Validité (erreur modèle)	438,7	6	73,1	0,6093	73
Erreur (erreur expérimentale)	240,0	2	120,0		
Total	15024,3	22			

Le Tableau 20 présente les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) du modèle calculé. Les résultats de l'analyse de variance du modèle montrent que celui-ci présente une significativité bien inférieure à 5% pour la régression (modèle) et que la significativité du manque d'ajustement (validité) est > 5%. Cela confirme les observations précédentes, c'est-à-dire que le modèle ne rajoute pas de bruits aux résultats calculés et que l'erreur des résultats calculés est très inférieure à l'erreur expérimentale.

Tableau 21 : Statistiques des coefficients du modèle polynomial issus des résultats du test d'adhérence du dépôt NiP sur ABS/PC comme réponse : MC moyenne centrée expérimentale, P la densité de puissance, p la pression, NH<sub>3</sub> la proportion de NH<sub>3</sub> dans le mélange et T la durée de traitement.

Nom des coefficients du modèle	Valeurs des coefficients [(X'X) <sup>-1</sup> X'Y]	Ecart-types	Valeur de Student calculée (coefficient/écart type)	Significativité (%) Test de Student

MC	48,767	5,318	9,17	< 0,01
P	-6,840	4,119	-1,66	13,5
p	-8,210	4,119	-1,99	8,1
NH <sub>3</sub>	-26,810	4,119	-6,51	0,0186
T	-8,459	4,119	-2,05	7,4
P-P	23,283	8,408	2,77	2,43
p-p	-51,316	8,408	-6,10	0,0288
NH <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub>	-0,867	7,977	-0,11	91,6
T-T	-32,467	7,614	-4,26	0,275
P-p	17,667	10,636	1,66	13,5
P-NH <sub>3</sub>	-46,908	11,891	-3,94	0,427
p-NH <sub>3</sub>	10,678	11,891	0,90	39,5
P-T	1,739	12,357	0,14	89,2
p-T	-33,064	12,357	-2,68	2,81
NH <sub>3</sub> -T	-43,171	12,358	-3,49	0,816

Les coefficients des variables sont étudiés dans le Tableau 21. Le tableau des coefficients du modèle montre que les coefficients des paramètres sont tous significatifs mais n'influencent pas le résultat du test d'adhérence de la même manière. Le coefficient de la proportion de NH<sub>3</sub> montre un effet linéaire de cette variable sur les résultats du test d'adhérence, tandis que les autres résultats traduisent une influence non linéaire (voir la significativité de leur coefficient carrés). Au niveau des coefficients des interactions, il est noté que ceux de la proportion de NH<sub>3</sub> avec la densité de puissance et la durée de traitement sont significatifs de même que celui de la pression avec la durée de traitement.

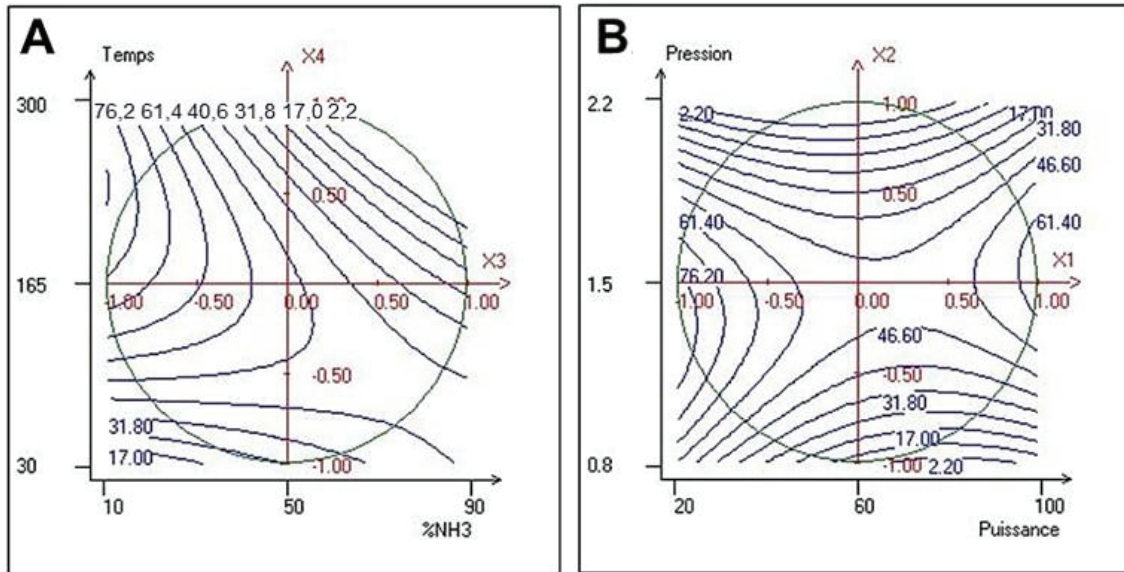


Figure 128 : Courbes d'isoréponse issues des résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur ABS/PC (A) en fonction de la proportion de  $NH_3$  et de la durée de traitement, avec une pression de 150 Pa et une densité de puissance de  $108 W/dm^3$  ; (B) en fonction de la densité de puissance et de la pression, avec une proportion de  $NH_3$  de 50% et une durée de traitement de 165 s, réalisées avec le logiciel NemrodW®.

La Figure 128 présente les courbes d'isoréponse des résultats du test d'adhérence obtenues à partir du modèle. Les courbes d'isoréponse montrées en Figure 128 (A) confirment les observations précédentes, à savoir que les proportions de  $NH_3$  et durées de traitement élevées sont favorables à l'obtention de dépôt adhérent. Les courbes d'isoréponse présentées en Figure 128 (B) indiquent que les densités de puissance intermédiaires semblent les plus favorables à l'obtention d'un dépôt adhérent. Du côté de l'influence de la pression, les pressions faibles ou élevées semble être favorisées. Cependant il a été montré que le coefficient de cette variable non linéaire interagit significativement avec la durée de traitement et il est donc difficile de conclure directement sur les valeurs souhaitables pour optimiser l'adhérence (mesurée par le test au Scotch®).

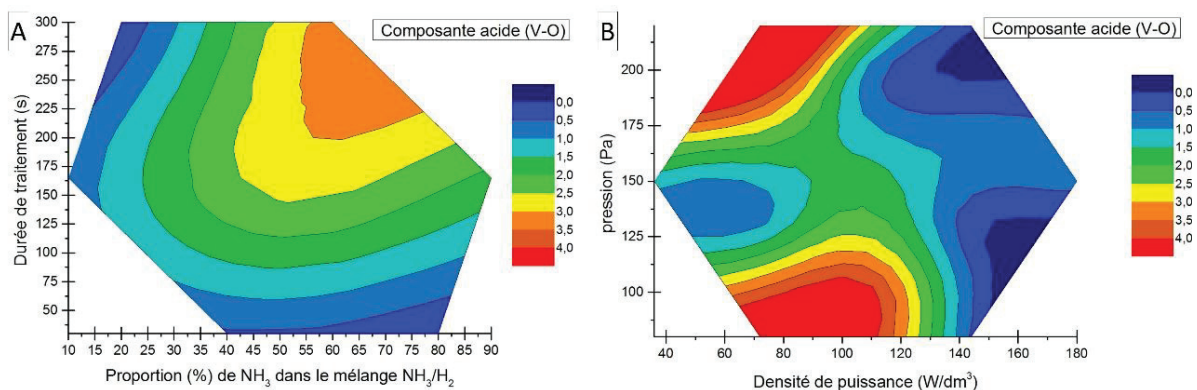


Figure 129 : Valeurs moyennes des composantes acides déterminées à partir du modèle de Van Oss (A) en fonction de la proportion de  $NH_3$  dans le mélange  $NH_3/H_2$  et de la durée de traitement ; (B) en fonction de la densité de puissance et de la pression.

La Figure 129 présente les valeurs moyennes des composantes acides des échantillons en fonction de la proportion de  $\text{NH}_3$  dans le mélange et de la durée de traitement, ainsi qu'en fonction de la densité de puissance et de la pression. Le graphique montré en Figure 129 (A) montre une corrélation importante entre les valeurs moyennes de composantes acides et les courbes d'isoréponse déterminées à partir du modèle [Figure 128 (A)]. Les valeurs de composantes acides sont donc corrélées aux résultats du test d'adhérence en fonction de ces paramètres. Pour ce qui concerne l'étude en fonction de la densité de puissance et de la pression [Figure 129(B)], il est noté qu'il n'y a pas de corrélation totale avec les courbes d'isoréponse en fonction des mêmes paramètres [Figure 128 (B)]. En effet, les valeurs moyennes de composantes acides montrent que des valeurs élevées ne peuvent être obtenues qu'avec une faible densité de puissance, ce qui n'est pas au niveau des courbes d'isoréponses des résultats du test d'adhérence qui montrent une évolution similaire à des valeurs de densité de puissance élevées ou faibles.

Contrairement au cas des études sur PA12, dans cette étude et les suivantes, les conditions optimales ont été déterminées à partir du graphique du « chemin optimal ». Ce graphique trace le niveau des paramètres en fonction du résultat calculé. L'évolution de ces niveaux en fonction des résultats calculés est liée aux valeurs du Tableau 21. Étant donné que tous les paramètres n'ont pas la même gamme de variation, une normalisation a été appliquée (valeurs comprises entre -1 et 1), et il en est de même pour le résultat calculé. Le graphique du « chemin optimal » obtenu à partir des résultats du test d'adhérence et du modèle calculé est montré en Figure 130.

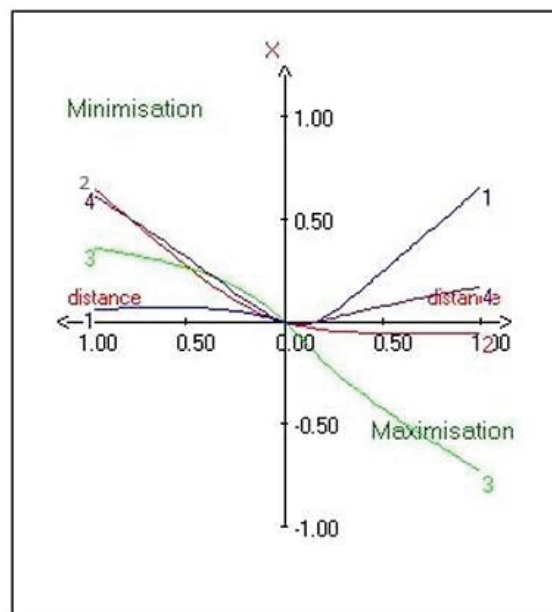


Figure 130 : Graphique du « chemin optimal » avec le pourcentage de métal arraché en surface de dépôts NiP sur ABS/PC obtenus après immersion dans une solution de KOH, traitement plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  selon les conditions déterminées dans le Chapitre III Tableau 7, immersion dans une solution de  $\text{PdCl}_2$  puis dans un bain électroless

*NiP et test au Scotch®, comme réponse : 1, densité de puissance ; 2, pression ; 3, proportion de NH<sub>3</sub> dans le mélange de gaz et 4, durée de traitement, obtenu avec le logiciel NemrodW®.*

Le graphique du « chemin optimal » confirme les interprétations faites quant à l'influence des paramètres sur les résultats d'adhérence, à savoir que seule la proportion de NH<sub>3</sub> montre un effet linéaire sur le résultat. Ce graphique permet de déterminer le niveau de chacun des paramètres, soit pour maximiser soit pour la minimiser le pourcentage de métal arraché. Dans notre cas, la minimisation de ce résultat est bien évidemment recherchée. Les conditions optimales sont alors les suivantes :

- durée de traitement : 225 s ;
- densité de puissance : 100 W/dm<sup>3</sup> ;
- pression : 190 Pa ;
- proportion de NH<sub>3</sub> : 62,5%.

Ces valeurs sont en accord avec les observations réalisées précédemment à savoir une proportion de NH<sub>3</sub>, une durée de traitement élevées et une densité de puissance intermédiaire. En ce concerne la pression, les valeurs élevées et faibles semblaient favorables, mais étant donné la sélection des niveaux des autres paramètres, le modèle préconise l'utilisation d'une pression élevée.

En résumé, le traitement statistique des données a permis de déterminer l'influence et l'effet des paramètres expérimentaux sur les résultats du test d'adhérence. En effet, il a été montré que des proportions de NH<sub>3</sub> dans le mélange, des pressions et des durées de traitements élevées sont favorables à l'obtention de dépôt adhérent ainsi qu'une faible densité de puissance. L'étude des courbes d'isoreponse a montré que des corrélations existent entre les résultats du test d'adhérence et la composante acide (modèle de Van Oss), ce qui en fait un indicateur pour l'adhérence des dépôts NiP obtenus sur ABS/PC.

## **2.2.4 Conclusion**

Cette partie a présenté l'étude des traitements plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> sur ABS/PC, prétraité dans la solution de KOH, en vue de sa métallisation avec une bonne adhérence, en se basant sur la matrice de Doehlert définie pour le PA12 (Chapitre III Tableau 7). Bien que ces conditions ait été établies à l'origine pour un polymère ne présentant pas la même composition chimique, de nombreuses conditions expérimentales ont permis l'obtention d'une métallisation homogène de l'ABS/PC avec une bonne adhérence. Contrairement au cas du PA12, l'analyse des énergies de surface et de leurs composantes avec le modèle de Van Oss a permis de dégager des tendances en terme de corrélation avec les résultats du test d'adhérence. En particulier, la présence d'une composante acide est un marqueur de la capacité d'un dépôt electroless NiP à présenter une bonne adhérence avec la surface de l'ABS/PC. Par ailleurs, la présence

d'une composante basique significative ne semble pas permettre une bonne adhérence des dépôts. Le traitement statistique des données a montré que le modèle calculé caractérise de manière correcte les résultats expérimentaux et a permis d'interpréter les effets des paramètres du traitement plasma sur les résultats du test d'adhérence. Tout comme dans le cas du PA12, les faibles proportions de  $\text{NH}_3$  et les densités de puissances élevées sont des conditions défavorables à l'adhérence du dépôt electroless NiP, bien qu'elles permettent toutes une métallisation homogène de la surface. Ce résultat est attribué à une réduction significative de la surface (Chapitre III section 3.1.4). Pour ce qui concerne la pression, le modèle calculé pour l'ABC/PC tend vers les valeurs élevées qui sont également recommandées dans le cas du PA12. La durée de traitement s'est également révélée être un paramètre important et des valeurs élevées sont requises. L'étude de la matrice de Doehlert sur le PA12 a par contre indiqué des durées de traitement courtes, ce qui en fait le seul paramètre qui permette de distinguer clairement les conditions optimales pour ces deux polymères. Ces résultats confirment enfin l'intérêt du choix initialement fait, de la réutilisation de la matrice de Doehlert définie pour le traitement plasma du PA12 pour l'étude d'un autre polymère avec le même réacteur plasma. La définition d'une large gamme de variation des paramètres est un élément qui a certainement contribué à ces bons résultats.

## **2.3 Optimisation des conditions de traitement plasma $\text{N}_2/\text{H}_2$**

Cette partie concerne l'étude réalisée sur l'optimisation des traitements plasma  $\text{N}_2/\text{H}_2$  appliqués sur des surfaces d'ABS/PC prétraitées par immersion dans une solution de KOH. Comme pour le cas de l'étude du mélange  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , les conditions définies lors de l'étude du PA12 ont été utilisées telles quelles (Chapitre III Tableau 12).

### **2.3.1 Résultats en termes de métallisation et d'adhérence**

Dans cette section sont discutés les résultats en termes de métallisation et du test d'adhérence des dépôts NiP sur les substrats d'ABS/PC prétraités par immersion dans une solution de KOH puis traités par plasma selon les conditions définies par la matrice de Doehlert développée pour le traitement plasma  $\text{N}_2/\text{H}_2$  du PA12 (Chapitre III Tableau 12). Les photographies des échantillons, après immersion dans une solution de KOH, traitement plasma, immersion dans une solution de  $\text{PdCl}_2$ , dépôt electroless NiP et test au Scotch® sont présentées en Figure 131.

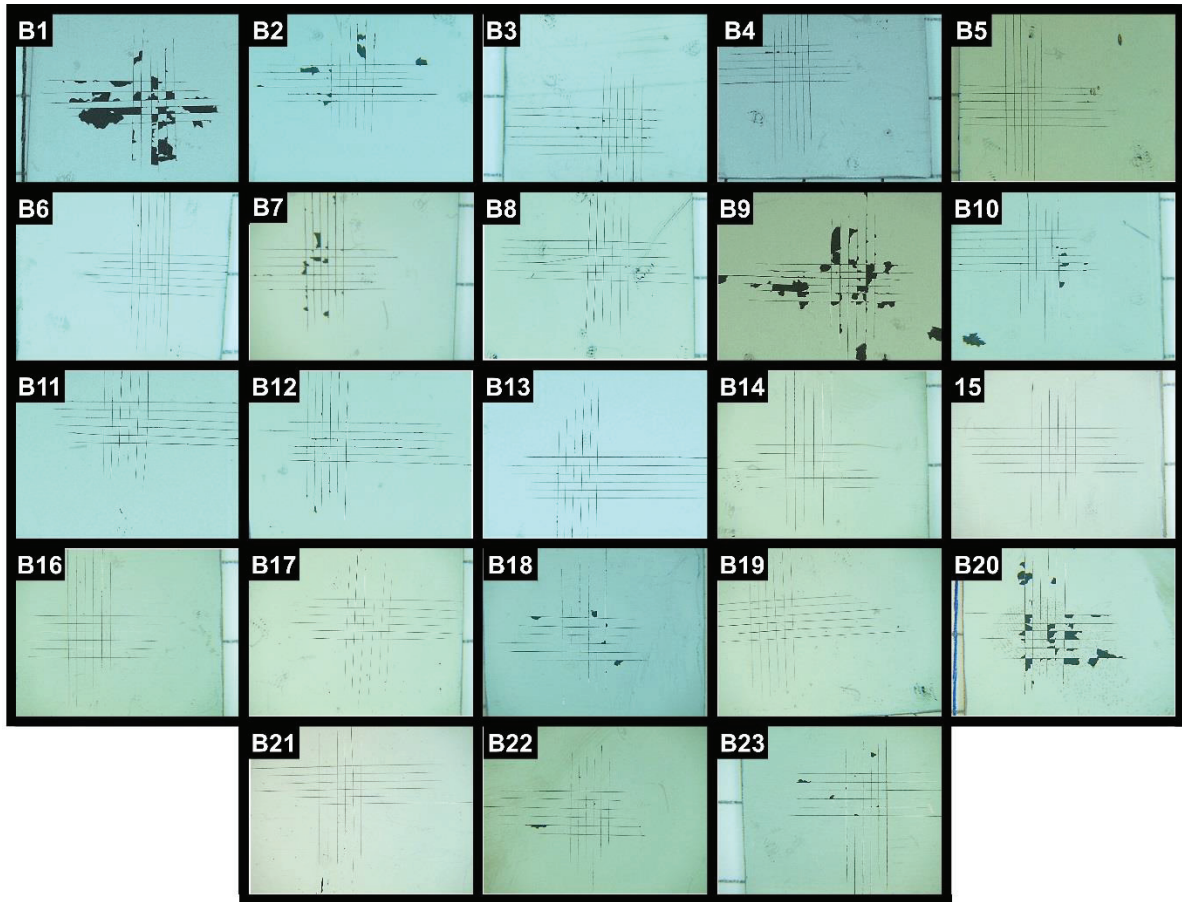


Figure 131 : Photographies des surfaces d'ABS/PC après immersion dans une solution de KOH, traitement plasma selon les conditions définies par la matrice de Doehlert  $N_2/H_2$  (Chapitre III Tableau 12), immersion dans une solution de  $PdCl_2$ , métallisation electroless NiP et test au Scotch®.

Contrairement à l'étude réalisée sur le PA12 (Chapitre III section 3.2.2), l'ensemble des conditions de traitement plasma définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12) ont mené à une métallisation homogène de la surface. Les pourcentages de métal arraché après le test au Scotch® sont fournis dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Pourcentages de métal arraché après test au Scotch® des dépôts NiP sur ABS/PC après immersion dans une solution de KOH, traitement plasma selon les conditions définies par la matrice de Doehlert  $N_2/H_2$  (Chapitre III Tableau 12), immersion dans une solution de  $PdCl_2$  et métallisation electroless NiP.

Echantillon B1 7,8%	Echantillon B2 2,3%	Echantillon B3 2,4%	Echantillon B4 1,8%	Echantillon B5 2,3%
Echantillon B6 2,0%	Echantillon B7 2,3%	Echantillon B8 1,9%	Echantillon B9 6,0%	Echantillon B10 2,5%
Echantillon B11 1,9%	Echantillon B12 2,1%	Echantillon B13 2,0 %	Echantillon B14 1,8%	Echantillon B15 1,3%
Echantillon B16 1,6%	Echantillon B17 1,7%	Echantillon B18 2,3%	Echantillon B19 2,0%	Echantillon B20 4,4%



Echantillon B21 1,6%	Echantillon B22 2,2%	Echantillon B23 2,8%
-------------------------	-------------------------	-------------------------

La majorité des conditions ont permis l'obtention d'un dépôt NiP adhérent, notamment les conditions B4, B6, B8, B11, B13, B14, B15, B16, B17, B19 et B21 (B22 et B23) qui présentent toutes un pourcentage de métal arraché après le test au Scotch®  $\leq 2\%$ . Les conditions B21, B22 et B23 sont des répétitions, et montrent un écart-type faible et donc une incertitude de mesure faible.

De même que dans le cas de l'étude de ce mélange de gaz avec le PA12 (Chapitre III section 3.2.2), les conditions menant à la formation de dépôts très adhérents, dans ce cas-ci, les échantillons B4, B6, B8, B11, B13, B14, B15, 16, B17, B19 et B21, ont été reproduites avec une étape de croissance métallique supplémentaire dans une solution electroless de cuivre. Cette étape a pour but d'augmenter les contraintes en réalisant un dépôt supplémentaire, permettant ainsi la différenciation des conditions de traitement plasma menant à de très bons résultats au niveau du test d'adhérence. Après le dépôt de la couche métallique NiP, ces échantillons ont ainsi été immergés dans une solution de PdCl<sub>2</sub> (0,1 g/L) avec 1 mL/L de HCl durant 30 s afin de recouvrir par déplacement la surface de NiP avec un film Pd<sup>0</sup> puis immergés dans la solution electroless Cu (Chapitre II section 2.3.2). L'image AFM et le profil mesuré du dépôt multicouches NiP-Cu sont montrés en Figure 132.

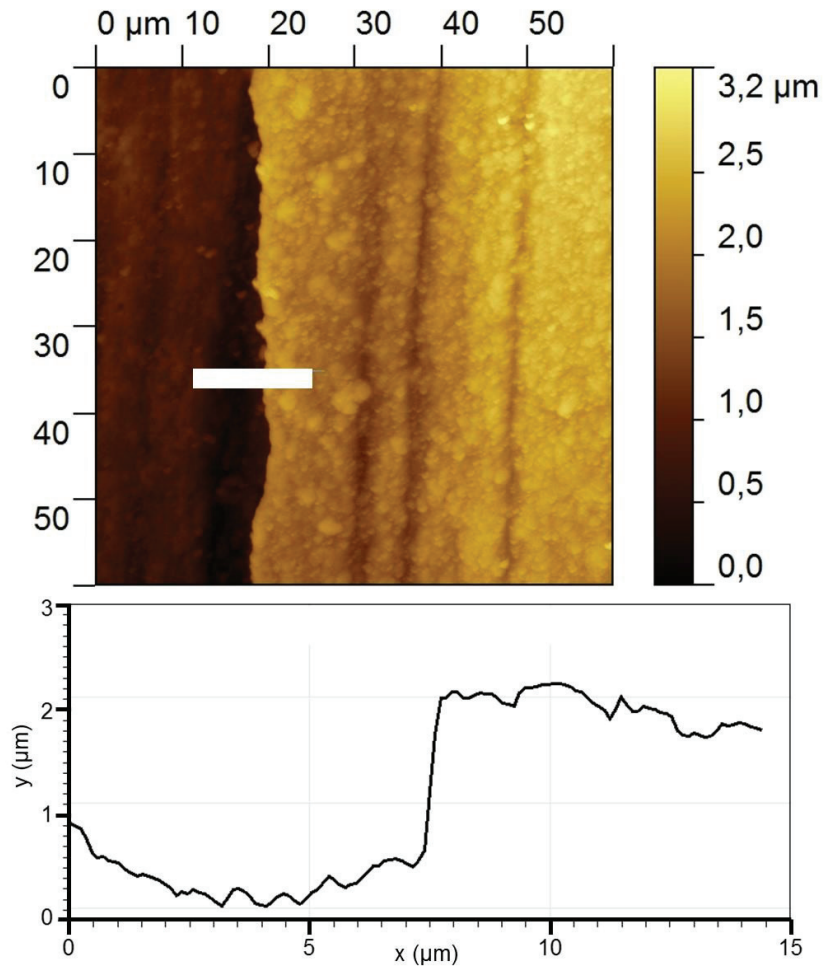


Figure 132 : Image AFM de la topographie d'un dépôt de NiP-Cu sur ABS/PC après traitement plasma (condition B13), immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub> (1g/L), immersion dans un bain électroless de NiP pendant 5 min, une immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub> (0,1 g/L), puis immersion dans un bain électroless de cuivre pendant 5 min, ainsi que le profil associé à la bande blanche sur l'image AFM.

La topographie moins irrégulière de l'ABS/PC a permis de déterminer plus facilement la hauteur du dépôt multicouche (de l'ordre de 1,5 μm), ce qui correspond aux résultats présentés précédemment (Chapitre III section 3.2.2). Les photographies des échantillons avec dépôts NiP-Cu après le test au Scotch® sont présentées en Figure 133 et les pourcentages de métal arraché après le test au Scotch® sont donnés dans le Tableau 23.

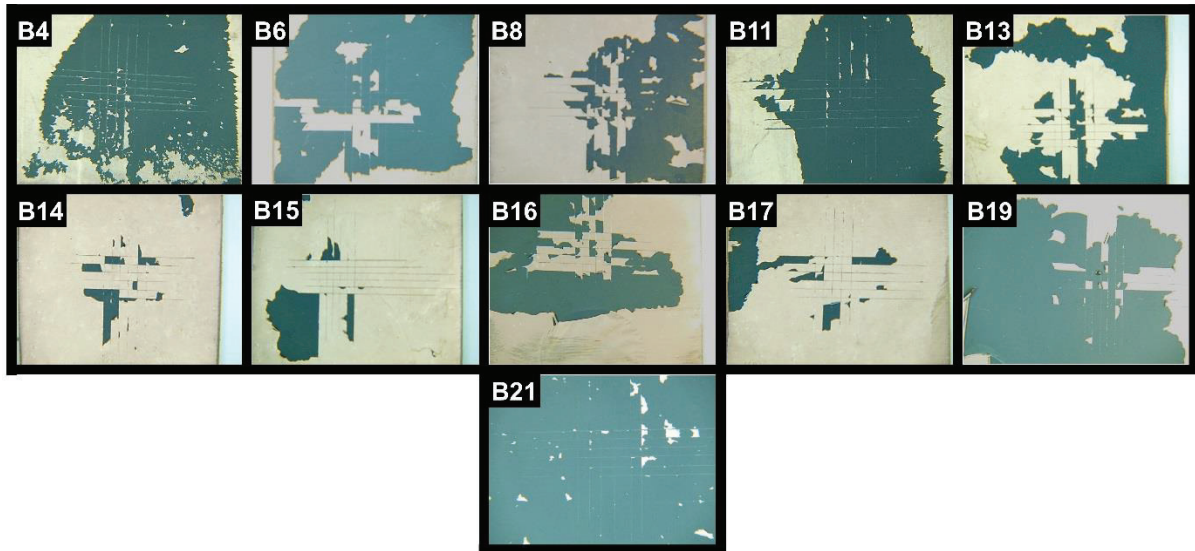


Figure 133 : Photographies des surfaces d'ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon les conditions (B4, B6, B8, B11, B13, B14, B15, B16, B17, B19 et B21) définie dans la matrice de Doehlert  $N_2/H_2$  (Chapitre III Tableau 12), immersion dans une solution de  $PdCl_2$ , métallisation electroless NiP pendant 5 min, immersion dans une solution de  $PdCl_2$  (0,1 g/L), métallisation electroless Cu pendant 5 min et test au Scotch®.

Tableau 23 : Pourcentages de métal arraché après le test au Scotch® des films NiP-Cu déposés sur PA12 traités par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions B4, B6, B8, B11, B13, B14, B15, B16, B17, B19 et B21 définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12).

Echantillon B4 67,8%	Echantillon B6 72,7%	Echantillon B8 39,0%	Echantillon B11 61,1%	Echantillon B13 45,6%
Echantillon B14 5,7%	Echantillon B15 10,4%	Echantillon B16 50,9%	Echantillon B17 12,5%	Echantillon B19 77,4%
		Echantillon 21 97,5%		

Une grande disparité des résultats du test d'adhérence a été observée parmi les conditions étudiées. En effet, les pourcentages varient entre 5,7% pour la condition B14 et 97,5% pour la condition B21. Les conditions qui ont permis d'obtenir les pourcentages de métal arraché les plus faibles (conditions B14, B15 et B17) sont toutes caractérisées par une durée de traitement de 30s. La durée de traitement apparaît alors comme un paramètre important lors de la fonctionnalisation de l'ABS/PC par traitement plasma  $N_2/H_2$ . Toutefois, l'échantillon B16, également traité plasma durant 30 s, n'a pas présenté pas un faible pourcentage de métal arraché après le test au Scotch® (50,9%). Cette condition se démarque par contre par la plus grande densité de puissance utilisée parmi tous les traitements de 30 s. La densité de puissance semble donc également être influente sur les résultats du test d'adhérence.

En résumé, les traitements plasma  $N_2/H_2$  ont permis la métallisation homogène de l'ABS/PC immergé préalablement dans une solution KOH dans toutes les conditions définies dans la matrice de Doehlert. Comme dans le cas de l'étude du PA12, de nombreuses conditions ont donné lieu à de très bons résultats du test d'adhérence ( $\leq 2\%$  de métal arraché). Ces conditions ont donc été reproduites avec une étape de dépôt electroless de Cu supplémentaire, permettant d'obtenir des résultats du test d'adhérence plus variés. Parmi les variables expérimentales, de courtes durées de traitement semblent être un prérequis à l'obtention d'un dépôt métallique adhérent, pour autant que la densité de puissance soit faible ou intermédiaire.

### 2.3.2 Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes

Cette section présente les mesures d'angle de contact et les valeurs des énergies de surface et de leurs composantes pour les surfaces d'ABS/PC immergées dans une solution KOH puis traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions définies dans la matrice Doehlert (Chapitre III Tableau 12). Les mesures d'angle de contact réalisées avec les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sont montrées sur la Figure 134.

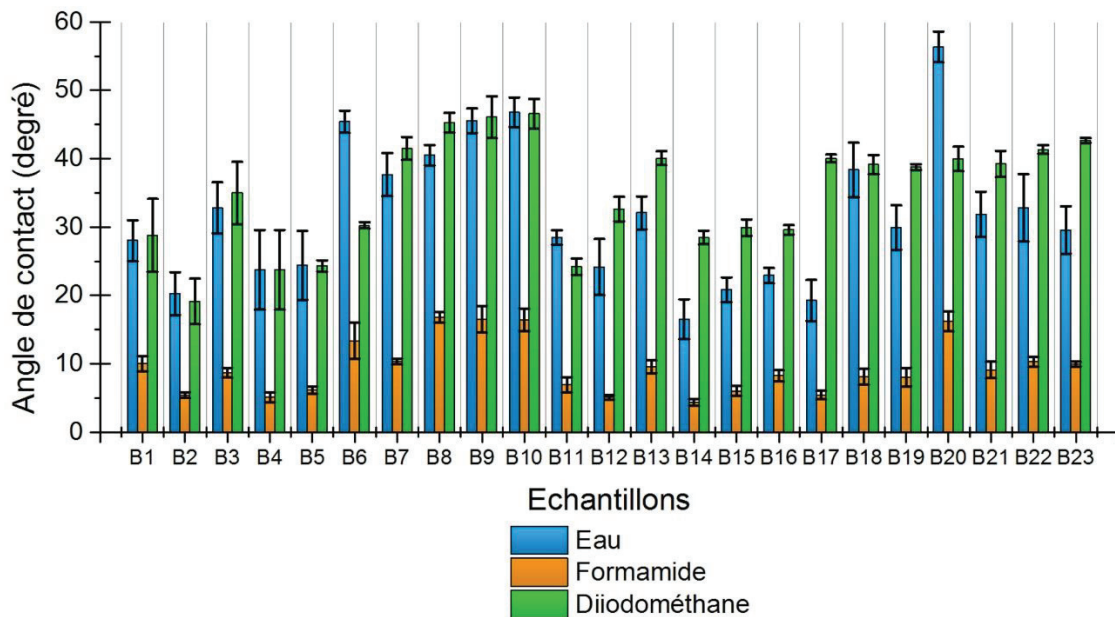


Figure 134 : Mesures d'angle de contact en utilisant les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sur des surfaces d'ABS/PC immergées dans une solution KOH avant d'être traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12).

Les énergies de surface et leurs composantes, calculées à partir des modèles d'Owens-Wendt et de Van Oss, sont présentées respectivement en Figure 135 et Figure 136.

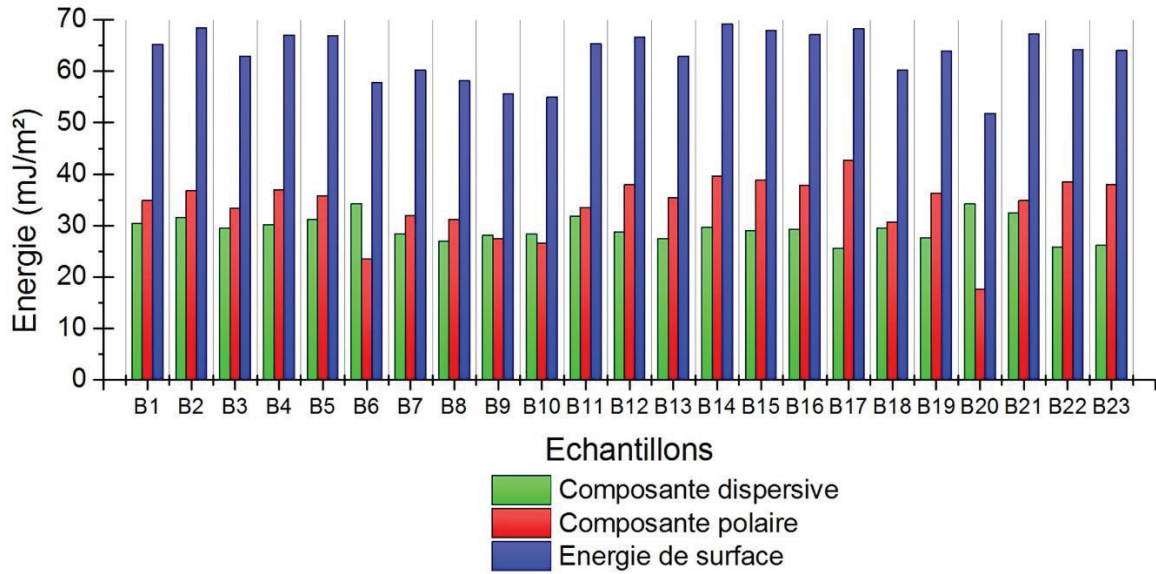


Figure 135 : Composantes dispersives, composantes polaires et énergies de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 134, calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt, sur des surfaces d'ABS/PC immergées dans une solution KOH avant d'être traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12).

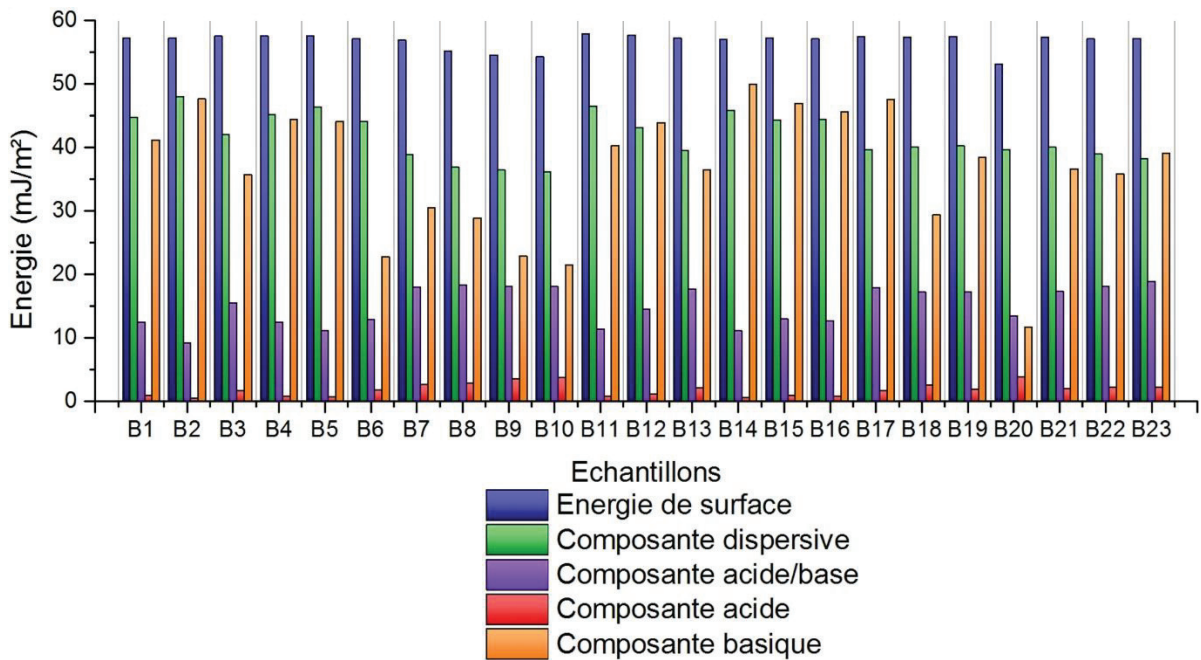


Figure 136 : Énergies de surface, composantes dispersives, composantes acide/base, composantes acides et composantes basiques déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 134, calculées à partir du modèle de Van Oss, sur des surfaces d'ABS/PC immergées dans une solution KOH avant d'être traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12).

Contrairement aux traitements plasma dans un mélange  $NH_3/H_2$ , toutes les conditions ici étudiées pour les mélanges  $N_2/H_2$  ont mené à une augmentation significative de la composante polaire de la surface de l'ABS/PC avec des valeurs comprises entre 23,5 et 42,6  $mJ/m^2$  (Figure 135). A noter également une diminution significative de la valeur de la composante dispersive (modèle Owens-Wendt) par rapport à celle avant traitement plasma (55  $mJ/m^2$ ). Les valeurs d'énergie de surface calculées pour ces échantillons sont néanmoins toutes supérieures ou

égale à la valeur obtenue avant le traitement plasma ( $57,6 \text{ mJ/m}^2$ ), à l'exception des échantillons B9 ( $55,6 \text{ mJ/m}^2$ ), B10 ( $54,9 \text{ mJ/m}^2$ ) et B20 ( $51,8 \text{ mJ/m}^2$ ), contrairement au cas du mélange  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ . Les échantillons B9 et B10 se démarquent par une proportion de  $\text{N}_2$  de 10% dans le mélange et de 16% pour l'échantillon 20, ce qui peut expliquer leur faible augmentation d'énergie de surface. Cependant, il est difficile de corrélérer ces mesures avec les résultats du test d'adhérence présentés précédemment. Dans le cas des résultats obtenus avec le modèle de Van Oss, les énergies de surface varient peu entre les différents échantillons, avec pour tous les échantillons une composante basique beaucoup plus importante que la composante acide. Dans l'étude des traitements plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  (Chapitre IV section 2.2.2), il a été noté que les composantes acides et basiques calculées via le modèle de Van Oss étaient directement corrélées aux résultats du test d'adhérence. La Figure 137 présente les valeurs moyennes de ces deux composantes en fonction de la proportion de  $\text{N}_2$  dans le mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$  et de la densité de puissance.

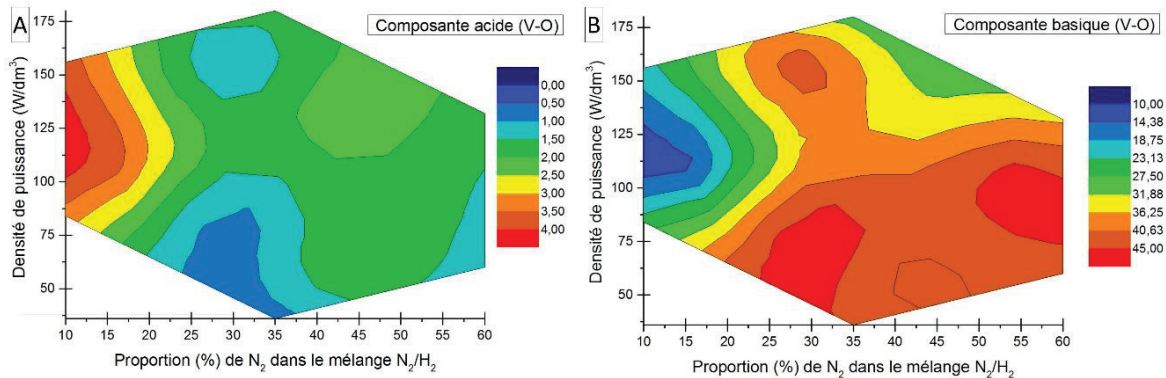


Figure 137 : Valeurs moyennes des (A) composantes acides et (B) composantes basiques calculées à partir du modèle de Van Oss sur base des mesures d'angle de contact de la Figure 134 en fonction de la proportion de  $\text{N}_2$  dans le mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$  et de la densité de puissance.

Les graphiques présentés sur la Figure 137 montrent que les valeurs des composantes acides et basiques sont anti-corrélées et principalement dépendantes de la proportion de  $\text{N}_2$  dans le mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$ . La composante acide est favorisée par une faible proportion de  $\text{N}_2$  dans le mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , tandis que les proportions élevées mènent à une valeur élevée de la composante basique. Ce résultat est surprenant, car les fortes proportions de  $\text{H}_2$  dans un mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$  sont reconnues pour favoriser le greffage d'amines<sup>102,105</sup>, fonctions chimiques à caractère basique. Contrairement au cas de l'étude du mélange  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , les valeurs de ces composantes ne sont a priori pas directement corrélées aux résultats du test d'adhérence.

### 2.3.3 Traitement statistique des données

Les données ont été analysées à l'aide du logiciel NemrodW® afin de déterminer l'influence des paramètres expérimentaux sur les résultats du test d'adhérence. Comme dans les cas précédents (Chapitre III section 3), une modélisation à l'aide d'un polynôme du second degré a été utilisée. La validation du modèle calculé est d'abord discutée, et l'étude des coefficients

du modèle devrait permettre de déterminer les conditions optimales. Les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP-Cu seront ensuite ajoutés afin d'affiner ces conditions optimales. L'écart-type expérimental et les coefficients de corrélation du modèle sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Ecart-type expérimental des résultats du test d'adhérence de dépôts NiP sur les échantillons d'ABS/PC immergés dans une solution de KOH puis traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12), coefficient de corrélation et coefficient de corrélation ajusté du modèle.

Ecart-type de la réponse	0,6
R <sup>2</sup>	0,810
R <sup>2</sup> ajusté	0,477

Tel que présenté dans la section résultats en termes de métallisation et d'adhérence, l'écart type expérimental est faible et le modèle présente un coefficient de corrélation > 0,5, cela indique que les résultats sont bien caractérisés.

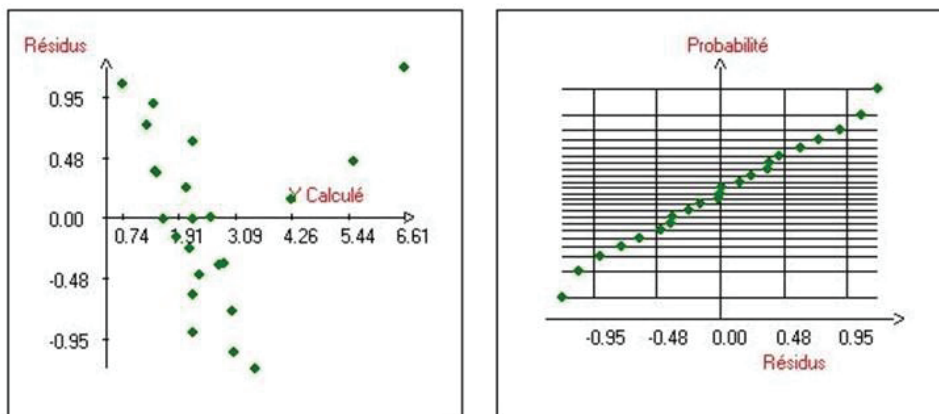


Figure 138 : Graphique des résidus en fonction des résultats du test d'adhérence calculés, et étude de la normalité des réponses du test d'adhérence des films NiP sur ABS/PC immergés dans une solution de KOH puis traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12) mesurées en fonction des résidus.

Le graphique des résidus et l'étude de leur normalité sont présentés en Figure 138. Les résidus sont ici très faibles et cohérents avec l'incertitude sur la mesure expérimentale du Tableau 24. Il est également noté que les résidus sont répartis de façon aléatoire et suivent une loi normale, confirmant ainsi que le modèle est correct vis-à-vis des résultats expérimentaux. L'analyse de variance (ANOVA) du modèle a également été réalisée et les résultats sont présentés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Analyse de la variance du modèle polynomial du second degré, sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP en surface d'ABS/PC immergés dans une solution de KOH et traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12).

Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Carré moyen = somme des carrés/degres de liberté (variance)	Rapport (coefficient de Fisher calculé)	Significativité en % (résultat du test de Fisher)
Régression (modèle calculé)	40,9	14	2,9	2,4	10,4
Résidus (expérimental)	9,6	8	1,2		
Validité (erreur modèle)	8,9	6	1,5	4,1	20,8
Erreur (erreur expérimentale)	0,7	2	0,4		
Total	50,6	22			

Les résultats présentés dans le Tableau 25 montrent que la variance du modèle présente une significativité > 5% pour le modèle (régression), ce qui indique que le modèle utilisé ajoute du bruit par rapport aux résultats expérimentaux. Au niveau du manque d'ajustement (validité), une significativité > 5% est observée ce qui indique que l'erreur expérimentale est intégrée par le modèle. Bien que les premières évaluations du modèle aient indiqué que celui-ci caractérise correctement les résultats expérimentaux, l'analyse de variance a montré que ce modèle comporte une erreur supérieure. Ce résultat peut s'expliquer par l'écart-type expérimental, déduit des échantillons B21, B22 et B23 qui est très faible (0,6%). Malgré ce bruit supplémentaire, les significativités des coefficients du modèle peuvent être étudiées, car les tendances expérimentales sont prises en compte (voir Tableau 24 et Figure 138), et sont donnés dans le Tableau 26.



Tableau 26 : Statistiques des coefficients du modèle polynomial issus des résultats du test d'adhérence de dépôts NiP sur ABS/PC comme réponse : MC moyenne centrée expérimentale ; p la pression ; P densité de puissance ; N<sub>2</sub> la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange et T la durée de traitement.

Nom des coefficients du modèle	Valeurs des coefficients [(X'X) <sup>-1</sup> X'Y]	Ecart-types	Valeur de Student calculée (coefficient/écart type)	Significativité (%) Test de Student
MC	2,2	0,633	3,48	0,837
p	1,560	0,490	3,18	1,30
P	-0,127	0,490	-0,26	80,2
N <sub>2</sub>	-0,959	0,490	-1,96	8,6
T	0,755	0,490	1,58	15,3
p-p	2,850	1,001	2,85	2,15
P-P	-1,050	1,001	-1,05	32,5
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	0,350	0,949	0,37	72,2
T-T	-0,410	0,906	-0,45	66,3
p-P	-0,058	1,266	-0,05	96,5
p-N <sub>2</sub>	-2,245	1,415	-1,59	15,1
P-N <sub>2</sub>	-0,141	1,415	-0,10	92,3
p-T	-2,014	1,471	0,49	63,4
P-T	-33,064	1,471	-1,19	26,8
N <sub>2</sub> -T	-43,171	1,471	-1,37	20,8

Les valeurs de significativité des coefficients du modèle (Tableau 26) indiquent que seul le coefficient de la pression est significatif sur les résultats du test d'adhérence. Bien qu'influence sur les résultats des composantes de surface, le coefficient de la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> n'est pas considéré ici comme significatif (8,6%), c'est toutefois le deuxième pourcentage de significativité le plus faible. Il est également à noter que parmi les coefficients du modèle, celui de la densité de puissance est le moins significatif.

Cette absence de significativité des autres coefficients est expliquée par les faibles différences des résultats du test d'adhérence. En effet, seulement trois conditions (B1, B9 et B20) ont

mené à des pourcentages de métal arraché élevés ( $> 2,5\%$ ) et ces trois conditions se différencient principalement par la pression et la proportion de  $N_2$ . Ces constatations justifient d'autant plus les expériences supplémentaires avec un dépôt electroless Cu. La Figure 139 présente les courbes d'isoréponse calculées à partir du modèle et des résultats expérimentaux du test d'adhérence.

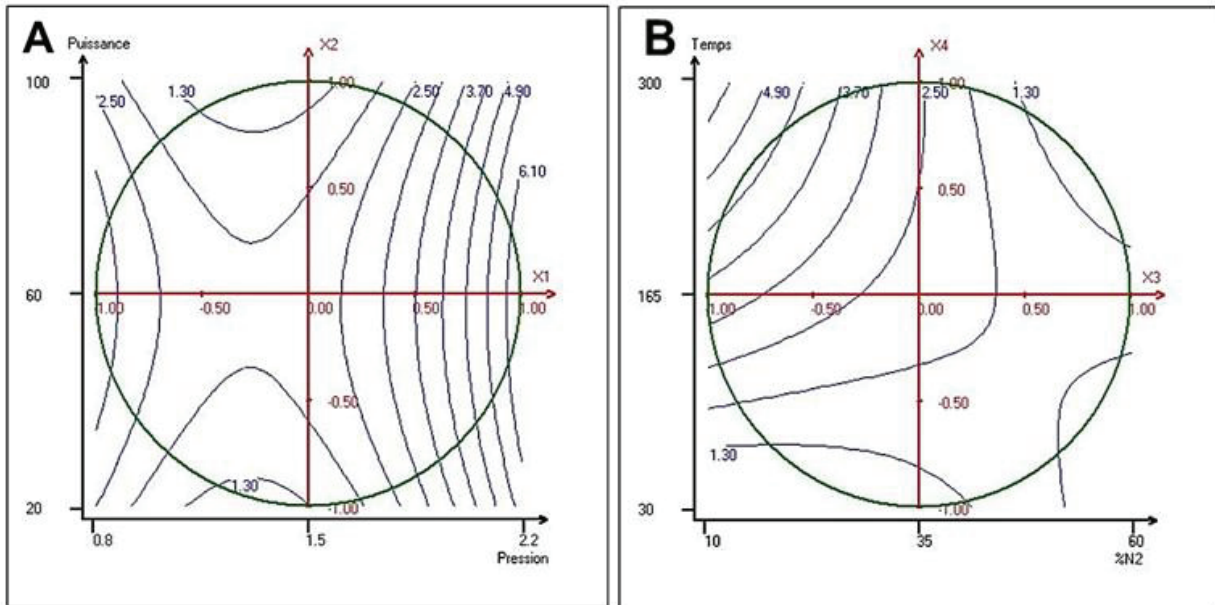


Figure 139 : Courbes d'isoréponse issues des résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur ABS/PC (A) en fonction de la pression et de la densité de puissance, avec une proportion de  $N_2$  de 35% et une durée de traitement de 165 s ; (B) en fonction de la proportion de  $N_2$  et de la durée de traitement, avec une pression de 150 Pa et une densité de puissance de  $108 \text{ W/dm}^3$ , réalisées avec le logiciel NemrodW®.

Les courbes d'isoréponse en Figure 139 (A) illustrent l'évolution des résultats d'adhérence en fonction de la pression et de la densité de puissance. Pour obtenir des dépôts adhérents, des pressions inférieures à 150 Pa avec une densité de puissance très faible ou très élevée semblent favorables. L'étude des résultats du test d'adhérence en fonction de la proportion de  $N_2$  et de la durée de traitement [Figure 139 (B)] montre que l'augmentation de la proportion de  $N_2$  a mené à la diminution des résultats du test d'adhérence, sauf dans le cas de traitements courts pour lesquels la proportion de  $N_2$  n'a plus d'influence. Les traitements courts ont en effet systématiquement mené à de faibles pourcentages de métal arraché. En comparant avec les données en Figure 137, il a été remarqué que, dans le cas de cette étude, les valeurs élevées de composantes basiques contribuent à améliorer les résultats du test d'adhérence, ce qui est la tendance inverse de l'étude réalisée précédemment sur le mélange  $NH_3/H_2$  (Chapitre IV section 2.2.2). Ces constatations traduisent le fait que malgré les similitudes que présentent les mélanges  $N_2/H_2$  et  $NH_3/H_2$ , la nature des fonctions azotées greffées est très différente.

La détermination des coefficients du modèle a permis d'obtenir le graphique du « chemin optimal » pour minimiser ou maximiser le résultat étudié, dans notre cas minimiser le résultat du test d'adhérence (pourcentage de métal arraché). Ce graphique est montré en Figure 140.

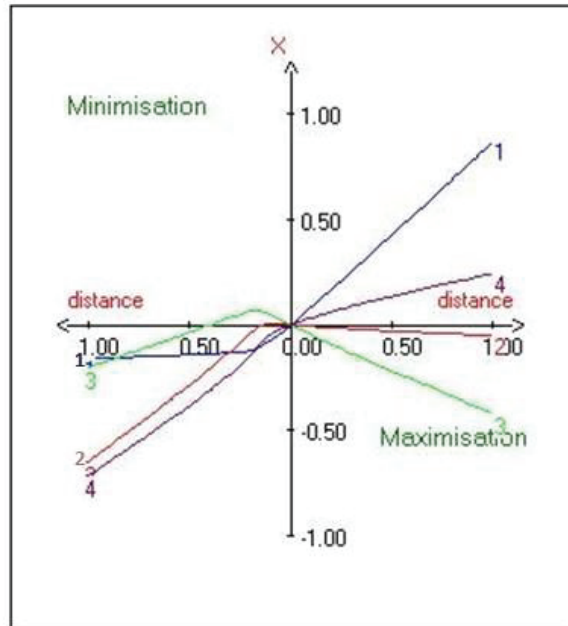


Figure 140 : Graphique du « chemin optimal » avec le pourcentage de métal arraché en surface de dépôts NiP sur ABS/PC obtenus après immersion dans une solution de KOH, traitement plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions déterminées dans le Chapitre III Tableau 12, immersion dans une solution de  $PdCl_2$  puis dans un bain électroless NiP et test au Scotch®, comme réponse : 1, pression ; 2, densité de puissance ; 3, proportion de  $NH_3$  dans le mélange de gaz et 4, durée de traitement, obtenu avec le logiciel NemrodW®.

Pour la réponse du pourcentage de métal arraché qui est à minimiser, les conditions optimales sont les suivantes :

- durée de traitement : 60 s ;
- densité de puissance : 50 W/dm<sup>3</sup> ;
- pression : 140 Pa ;
- proportion de  $N_2$  : 30%.

Ces résultats sont en accord avec les observations précédentes, à savoir une pression inférieure à 150 Pa, une faible durée de traitement et une proportion de  $N_2$  intermédiaire. A noter que pour la densité de puissance, les niveaux haut et bas semblaient pertinents pour l'obtention de dépôts NiP adhérents [Figure 139 (A)] mais que les coefficients déterminés pour les interactions avec les autres paramètres ont préconisé des valeurs faibles (50 W/dm<sup>3</sup>).

Bien que le modèle utilisé ait déterminé ces conditions comme étant optimales, il a été observé que nombreuses conditions ont mené à un pourcentage de métal arraché  $\leq 2\%$  ce qui explique l'absence de significativité de la quasi-totalité des coefficients (Tableau 26). Il est alors à nouveau proposé d'ajouter les résultats du test d'adhérence du dépôt multicouche NiP-Cu dans les réponses expérimentales enregistrées. Pour les échantillons n'ayant pas subi l'étape d'épaissement supplémentaire au cuivre, le résultat inscrit a une nouvelle fois été 100% du dépôt arraché (= adhérence nulle). Le nouveau graphique du « chemin optimal » est présenté en Figure 141.

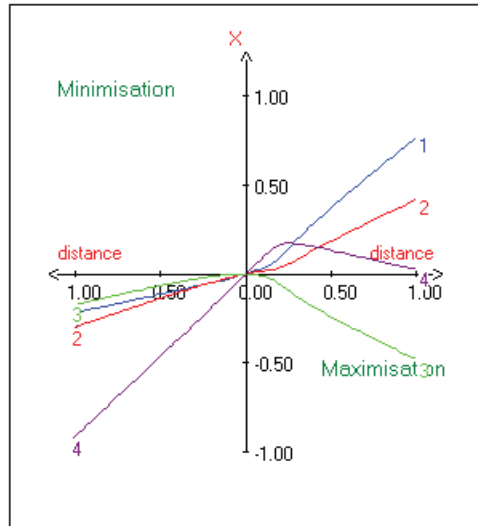


Figure 141 : Graphique du « chemin optimal » avec le pourcentage de métal arraché en surface de dépôts NiP et NiP-Cu sur ABS/PC obtenus après immersion dans une solution de KOH, traitement plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions déterminées dans le Chapitre III Tableau 12, immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub> puis dans un bain electroless NiP et dans un bain electroless Cu, et enfin test au Scotch®, comme réponses : 1, pression ; 2, densité de puissance ; 3, proportion de NH<sub>3</sub> dans le mélange de gaz et 4, durée de traitement, obtenu avec le logiciel NemrodW®.

Les conditions optimales pour l'adhérence du dépôt multicouches sont les suivantes :

- durée de traitement : 35 s ;
- densité de puissance : 80 W/dm<sup>3</sup> ;
- pression : 130 Pa ;
- proportion de N<sub>2</sub> : 31%.

Ces conditions diffèrent des conditions déterminées précédemment notamment par une durée de traitement plus faible et une densité de puissance légèrement supérieure. Ces résultats sont en adéquation avec les observations faites dans le Chapitre IV section 2.3.1, à savoir que les durées de traitement plus courtes se sont révélées être la condition nécessaire et indispensable à l'obtention de dépôts NiP-Cu adhérents.

### 2.3.4 Analyses ToF-SIMS

Afin de mieux comprendre les différences de fonctionnalisation de surface de l'ABS/PC traité par plasma dans un mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, des analyses ToF-SIMS ont été réalisées (voir annexe 4). Toutes les conditions n'ont pu être analysées faute de temps. Certaines conditions ont donc été choisies afin de mettre en évidence les différences induites par les traitements de surface. Ainsi, 5 échantillons ont été analysés :

- 1 : ABS/PC uniquement dégraissé ;
- 2 : ABS/PC dégraissé puis immersion dans une solution de KOH (10 mol/L à 60°C) durant deux minutes ;

- 3 : ABS/PC dégraissé, immergé dans la solution de KOH puis traité par plasma selon la condition B14 ( $p = 110 \text{ Pa}$  ;  $P = 84 \text{ W/dm}^3$  ;  $\%N_2 = 29\%$  ; durée = 30 s) ;
- 4 : ABS/PC dégraissé, immergé dans la solution de KOH puis traité par plasma selon la condition B1 ( $p = 220 \text{ Pa}$  ;  $P = 108 \text{ W/dm}^3$  ;  $\%N_2 = 35\%$  ; durée = 165 s) ;
- 5 : ABS/PC dégraissé, immergé dans la solution de KOH puis traité par plasma selon la condition B6 ( $p = 110 \text{ Pa}$  ;  $P = 180 \text{ W/dm}^3$  ;  $\%N_2 = 35\%$  ; durée = 165 s).

Parmi les trois échantillons traités par plasma qui ont été analysés (échantillons 3, 4, 5), la condition B14 est celle qui a mené au plus faible pourcentage de métal arraché (test au Scotch®) du dépôt multicouche NiP-Cu, la condition B1 est celle qui a mené au pourcentage de métal arraché le plus élevé (test au Scotch®) du dépôt NiP, et la condition B6 est celle qui a mené à un faible pourcentage de métal arraché (test au Scotch®) du dépôt NiP mais à un pourcentage de métal arraché élevé (test au Scotch®) du dépôt NiP-Cu. Comme dans le cas des analyses ToF-SIMS réalisées sur PA12 (Chapitre III section 2.6), les spectres en modes positif et négatif comportent un grand nombre d'ions secondaires présentant une intensité significative (> 200 fragments moléculaires), et donc le recours à l'ACP a été de nouveau mise en œuvre pour le traitement de données. L'analyse des spectres ToF-SIMS a montré une très faible présence de polluants en surface, et donc il n'a pas été nécessaire de prétraiter les données avant l'ACP.

#### **2.3.4.1 Analyse des spectres ToF-SIMS en mode négatif**

Cette section est consacrée à l'analyse des spectres ToF-SIMS en mode négatif par ACP (voir Chapitre II section 4.2). Le graphique des individus en fonction des deux premières composantes principales est montré en Figure 142.

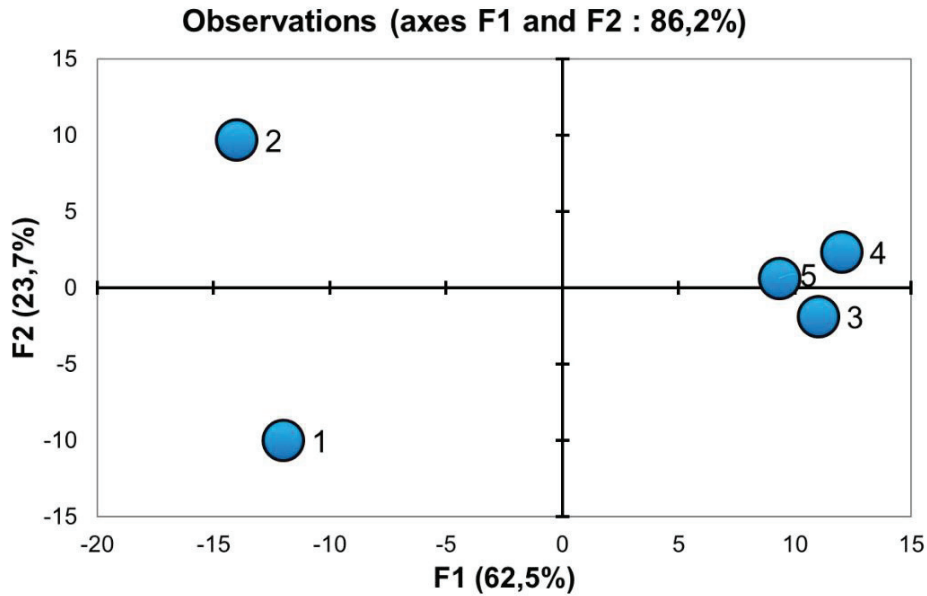


Figure 142 : Graphique des individus réalisé par ACP sur les ions secondaires enregistrés sur les spectres ToF-SIMS en mode négatif, en fonction des composantes principales F1 et F2. (1) : ABS/PC dégraissé ; (2) : ABS/PC dégraissé et immergé dans une solution de KOH ; (3) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition 14 (Chapitre III Tableau 12) ; (4) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition 1 (Chapitre III Tableau 12) et (5) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition 6 (Chapitre III Tableau 12).

Ces deux composantes représentent 86,2% de l'information totale des spectres. Les trois échantillons traités par plasma se retrouvent du côté positif de la composante principale F1 tandis que ceux qui n'ont pas été traités par plasma sont du côté négatif de cet axe. Cette composante permet donc de démarquer clairement les échantillons qui ont été traités par plasma de ceux qui n'ont pas subi ce traitement. La composante F2 permet par ailleurs de distinguer essentiellement l'ABS/PC uniquement dégraissé de celui dégraissé puis immergé dans une solution KOH, mais différencie peu les échantillons traités par plasma. La Figure 143 présente le graphique des individus sur les composantes principales F1 et F3, avec F3 qui représente 10,5% de l'information totale des spectres.

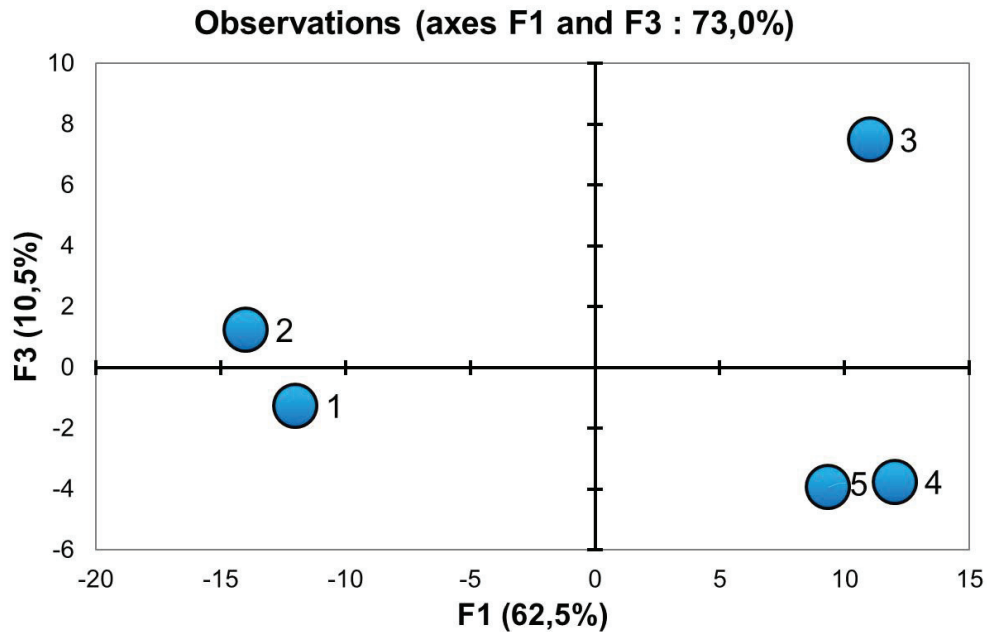


Figure 143 : Graphique des individus réalisé par ACP sur les ions secondaires enregistrés sur les spectres ToF-SIMS en mode négatif, en fonction des composantes principales F1 et F3. (1) : ABS/PC dégraissé ; (2) : ABS/PC dégraissé et immergé dans une solution de KOH ; (3) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition 14 (Chapitre III Tableau 12) ; (4) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition 1 (Chapitre III Tableau 12) et (5) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition 6 (Chapitre III Tableau 12).

Le graphique de la Figure 143 montre que le composante F3 est caractérisée par des ions secondaires principalement issus des traitements plasma, permettant ainsi de différencier les échantillons traités par plasma entre eux. L'échantillon 3 (meilleur résultat du test d'adhérence NiP-Cu de la matrice de Doehlert  $N_2/H_2$ ) a été séparé des échantillons 4 et 5 qui ont présenté de moins bons résultats aux tests d'adhérence (NiP et/ou NiP-Cu). Ce résultat montre que les fonctionnalisations par plasma  $N_2/H_2$  menant à de très bons résultats d'adhérence sont caractérisés par des ions moléculaires issus de fonctions spécifiques. Cependant, l'ensemble des ions moléculaires retrouvés sur la composante F3 présentent tous un  $m/z > 200$  et de très faibles intensités (non illustré). Ces fragments sont donc difficilement identifiables en raison des multiples combinaisons possibles pour l'identification et l'incertitude sur le  $m/z$  exact.

L'étude des spectres ToF-SIMS en mode négatif par ACP a mis en avant les modifications chimiques apportées par les différents traitements. La distinction entre les différences de fonctionnalisation parmi les trois échantillons traités par plasma  $N_2/H_2$  peut être observée grâce à l'utilisation de la composante principale F3. Toutefois, la nature des ions moléculaires caractérisant cette composante ne peut être identifiée avec certitude empêchant ainsi les interprétations sur les fonctions chimiques greffées par les différents traitements plasma.

### 2.3.4.2 Analyse des spectres ToF-SIMS en mode positif

Cette section traite de l'analyse des spectres ToF-SIMS en mode positif par ACP (Chapitre II section 4.2). Le graphique des individus en fonction des deux premières composantes principales est présenté en Figure 144.

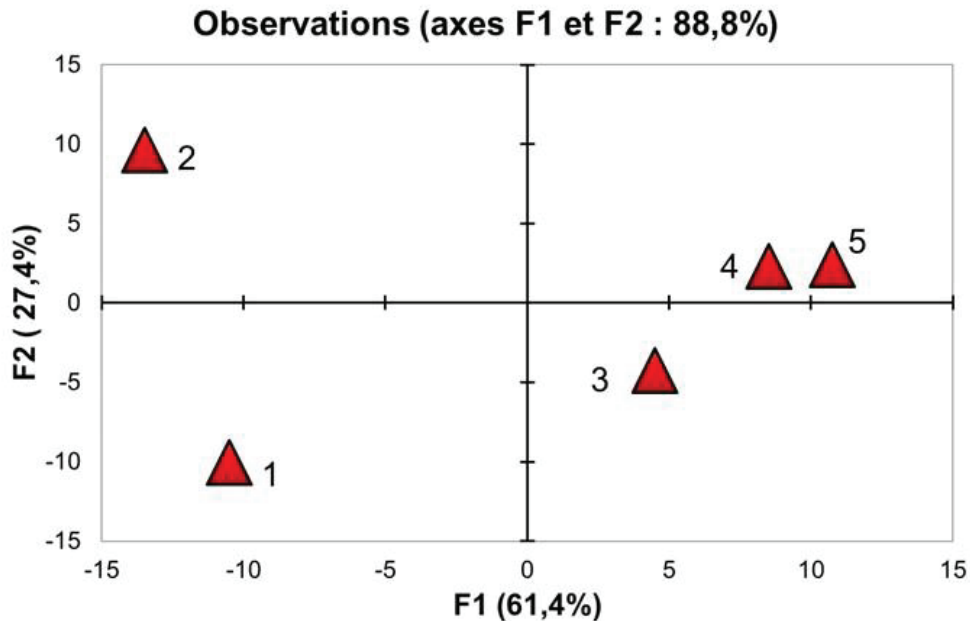


Figure 144 : Graphique des individus réalisé par ACP sur les ions secondaires enregistrés sur les spectres ToF-SIMS en mode positif, en fonction des composantes principales F1 et F2. (1) : ABS/PC dégraissé ; (2) : ABS/PC dégraissé et immergé dans une solution de KOH ; (3) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition B14 (Chapitre III Tableau 12) ; (4) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition B1 (Chapitre III Tableau 12) et (5) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition B6 (Chapitre III Tableau 12).

Les différents échantillons sont répartis de manière similaire au cas de l'ACP sur les spectres en mode négatif (Figure 142) et 88,8% de l'information de variations entre les spectres est comprise sur ces deux composantes principales, ce n'est pas une surprise vu les résultats du mode négatif. A nouveau, l'axe principal F1 distingue les échantillons traités par plasma et ceux non traités, et la composante principale F2 distingue l'ABS/PC uniquement dégraissé de celui dégraissé et immergé dans la solution de KOH. A noter que contrairement au graphique des individus en mode négatif, l'échantillon 3 [(ABS/PC dégraissé, immergé dans la solution de KOH puis traité par plasma selon la condition B14 ( $p = 110 \text{ Pa}$  ;  $P = 84 \text{ W/dm}^3$  ;  $\%N_2 = 29\%$  ; durée = 30 s)] se distingue légèrement des deux autres traités par plasma (échantillons 4 et 5) selon les deux composantes principales. Pour comprendre la répartition des échantillons (individus), les valeurs de  $\cos \alpha$  de l'ensemble des  $m/z$  sur les différentes composantes sont utilisées, permettant de déterminer les fragments qui constituent les axes des composantes principales (Chapitre II section 4.2.5). Pour rappel, pour qu'un fragment soit significatif, la valeur absolue de son  $\cos \alpha$  sur l'axe doit être  $\geq 7$ . Du côté de l'axe positif de la composante principale F1, les ions secondaires caractéristiques sont des ions hydrocarbonés



azotés et/ou oxygénés, tandis que les ions secondaires caractéristiques du côté négatif sont majoritairement des ions purement hydrocarbonés à tendance insaturée. Les ions secondaires les plus intenses contribuant à la composante principale F1 sont présentés sur la Figure 145.

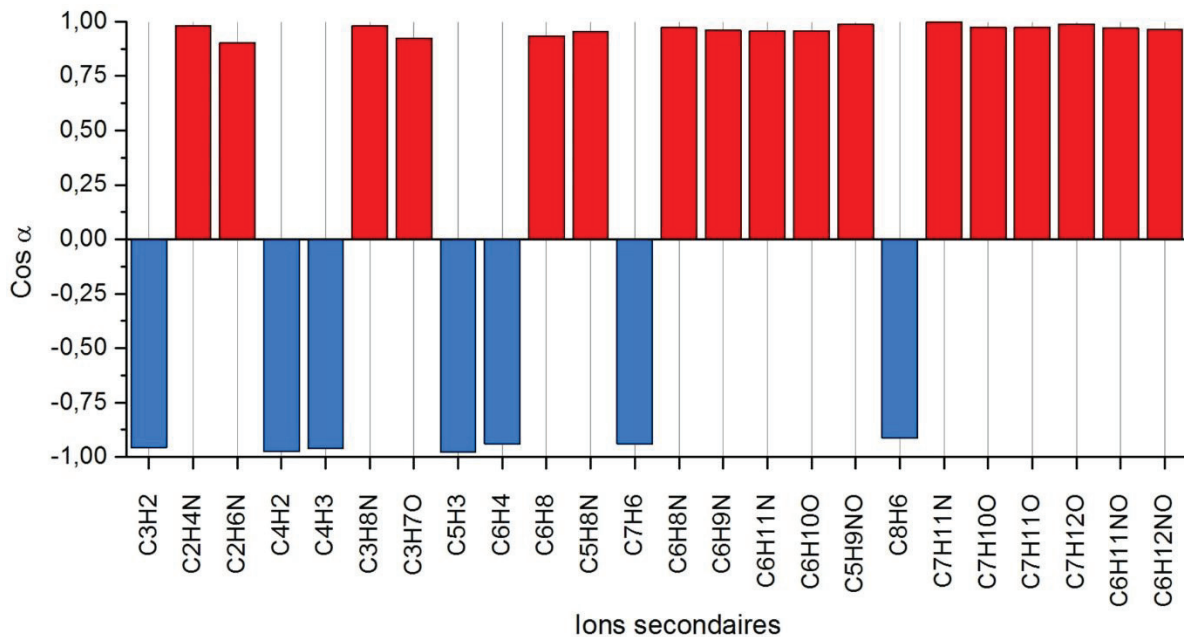


Figure 145 : Valeurs des  $\cos \alpha$  d'ions moléculaires d'intensités relatives significatives selon l'axe principal F1 de l'ACP réalisée sur les spectres ToF-SIMS en mode positif. Les valeurs de  $\cos \alpha$  négatives dirigent le côté négatif de l'axe et celles positives dirigent le côté positif de l'axe.

La Figure 145 indique que la composante principale F1 différencie les échantillons principalement via la présence de nouveaux ions caractéristiques des traitements plasma  $N_2/H_2$ . Les ions secondaires caractéristiques de la composante principale F2 sont du côté de l'axe positif sont des ions hydrocarbonés de  $m/z$  élevé pouvant contenir un ou plusieurs atomes d'oxygène. L'axe négatif de la composante principale F2 est caractérisé majoritairement par des ions hydrocarbonés oxygénés, et également un azoté, mais de  $m/z$  globalement inférieur à ceux des ions qui déterminent l'axe positif. Les ions moléculaires les plus intenses contribuant à la composante principale F2 sont présentés en Figure 146.

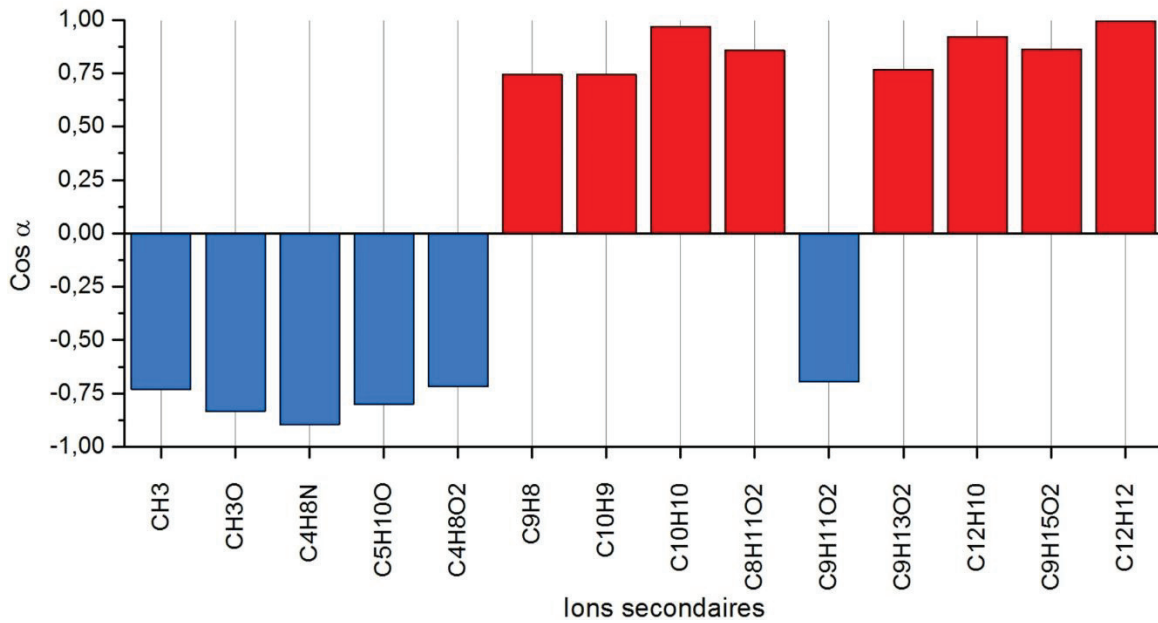


Figure 146 : Valeurs des cos α d'ions secondaires d'intensités relatives significatives selon l'axe principal F2 de l'ACP réalisée sur les spectres ToF-SIMS en mode positif. Les valeurs de cos α négatives dirigent le côté négatif de l'axe et celles positives dirigent le côté positif de l'axe.

Les deux premières composantes principales étant, comme attendu, liées aux différents traitements (sans traitement, traitement KOH, traitement plasma), il est intéressant d'étudier à nouveau la troisième composante principale F3 obtenue à partir de l'ACP des spectres ToF-SIMS en mode positif. Le graphique des individus résultant est montré en Figure 147.

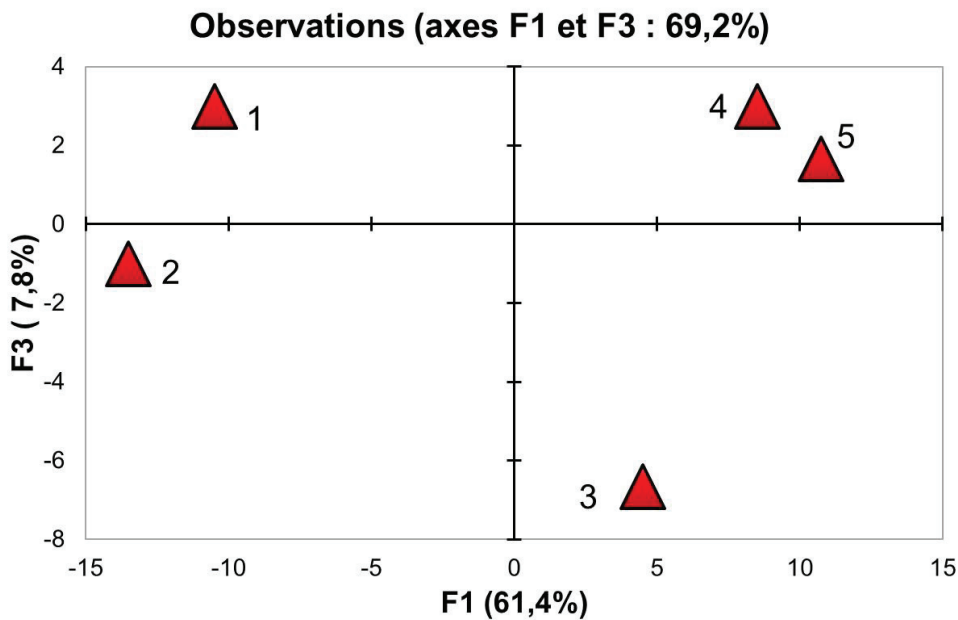


Figure 147 : Graphique des individus réalisé par ACP sur les ions secondaires enregistrés sur les spectres ToF-SIMS en mode positif, en fonction des composantes principales F1 et F3. (1) : ABS/PC dégraissé ; (2) : ABS/PC dégraissé et après immersion dans une solution de KOH (10 mol/L à 60°C) durant 2 min ; (3) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition B14 (Chapitre III Tableau 12) ; (4) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition B1 (Chapitre III Tableau 12) et (5) : ABS/PC après immersion dans une solution de KOH et traitement plasma selon la condition B6 (Chapitre III Tableau 12).

La composante principale F3 représente 7,8% de l'information des variations des différents spectres. Elle met en évidence que l'échantillon 3 se démarque clairement des autres. Pour rappel, c'est celui qui a mené au meilleur résultat au niveau du test d'adhérence. La Figure 148 présente les valeurs des  $\cos \alpha$  qui déterminent les axes de cette composante.

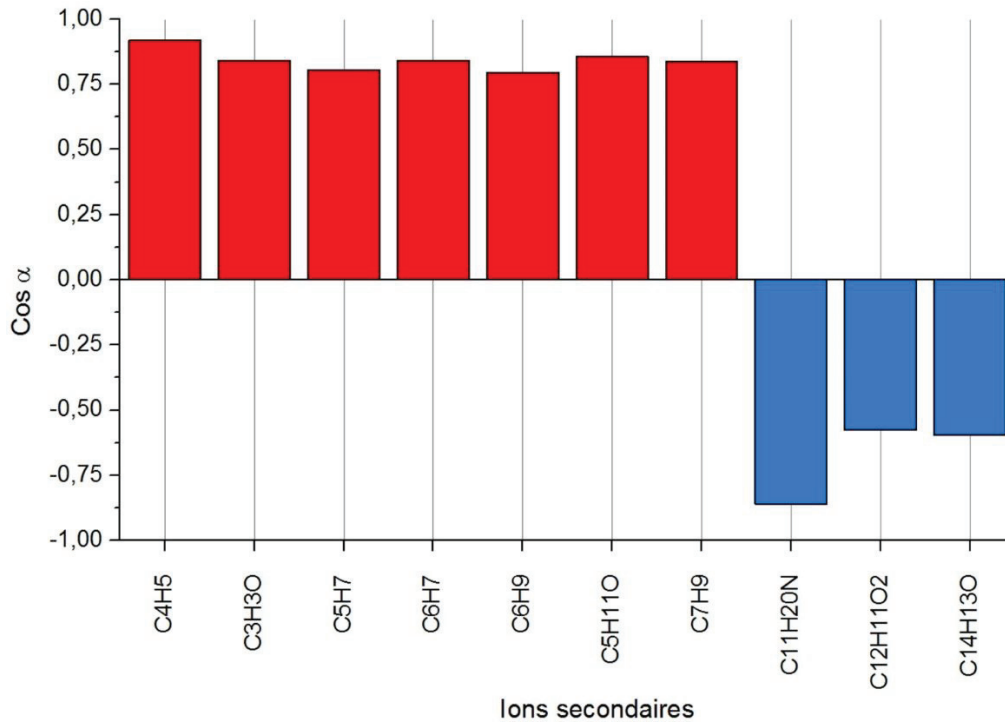


Figure 148 : Valeurs des  $\cos \alpha$  d'ions secondaires d'intensités relatives significatives selon l'axe principal F3 de l'ACP réalisée sur les spectres ToF-SIMS en mode positif. Les valeurs de  $\cos \alpha$  négatives dirigent le côté négatif de l'axe et celles positives dirigent le côté positif de l'axe.

Du fait que la composante principale F3 ne représente que 7,8% de l'information des variations des spectres, peu d'ions moléculaires composent cette composante et donc peu d'entre eux présentent des valeurs de  $\cos \alpha > 0,7$ . Le graphique des individus montré en Figure 147 montre que c'est le côté négatif de l'axe de la composante F3 qui différencie clairement l'échantillon 3. L'ion moléculaire le plus significatif dirigeant le côté négatif de cet axe est l'ion  $C_{11}H_{20}N^+$ . Cet ion présent de façon significative sur l'échantillon 3 permet de supposer que la famille de pics qu'il représente ( $C_xH_{2(x-1)}N^+$ ) est caractéristique du type de fonction azotée greffée dans les conditions particulières de traitement plasma  $N_2/H_2$  B14 (Chapitre III Tableau 12) et qu'elle permettrait de favoriser l'adhérence des dépôts métalliques NiP-Cu. Cette famille de pic est différente de celles retrouvées lors de l'analyse des spectres ToF-SIMS en mode positif du plan de criblage sur PA12 (Chapitre III section 2.6). Cependant, il n'a pas été noté de différences significatives entre les échantillons 4 et 5, tous deux traités par plasma  $N_2/H_2$  (respectivement condition B1 et B6 voir Chapitre III Tableau 12) qui ont présenté des résultats du test d'adhérence NiP différents.

### 2.3.4.3 Conclusion sur l'analyse des spectres ToF-SIMS

Les résultats de l'analyse des spectres ToF-SIMS par ACP ont été présentés dans les sections précédentes. L'ACP sur les données ToF-SIMS a permis de distinguer nettement les échantillons au niveau des deux premières composantes principales qui représentent > 85% de l'information des variations entre les spectres. Comme attendu, les surfaces d'ABS/PC traitées par plasma se distinguent des surfaces uniquement dégraissées et/ou immergées dans la solution KOH (composante principale F1), tandis que celle dégraissée est distinguée de celle immergée dans la solution de KOH (composante principale F2).

Les échantillons 3, 4 et 5 ont été traités par plasma dans des conditions différentes et ont mené à des résultats du test d'adhérence différents. Les différences de fonctionnalisation entre ces échantillons ont pu être observées sur la composante principale F3. L'analyse des spectres ToF-SIMS en mode négatif n'a pas permis de déterminer la nature des ions moléculaires caractérisant cette composante principale, contrairement au cas de l'analyse des spectres ToF-SIMS en mode positif. En effet, ces analyses ont mis en avant une famille de pics  $C_xH_{2(x-1)}N^+$  (via  $C_{10}H_{20}N^+$ ) qui permet de distinguer l'échantillon 3 des deux autres. L'échantillon 3 étant celui qui a mené au meilleur résultat du test d'adhérence des dépôts NiP-Cu, ces ions sont considérés comme des signatures des fonctions azotées permettant la bonne adhérence des dépôts. Toutefois, il n'y a pas de corrélation retrouvée entre cette famille de pics et celles retrouvées lors de l'étude sur PA12, ce qui montre que la nature des fonctions azotées greffées est également fonction de la nature du polymère.

### 2.3.5 Conclusion sur l'étude des traitements plasma $N_2/H_2$ sur l'ABS/PC

Pour réaliser cette étude, l'utilisation de la matrice de Doehlert définie pour le PA12 (Chapitre III Tableau 12) s'est révélée pertinente comme l'indiquent les nombreux très bons résultats de métallisation et du test d'adhérence. De nombreuses conditions de traitements plasma ayant présenté d'excellents résultats du test d'adhérence du dépôt NiP (< 2% de métal arraché), une étape de croissance métallique supplémentaire dans un bain électroless Cu a été réalisée. L'analyse des énergies de surface et de leurs composantes a mis en évidence que les composantes acides et basiques sont fonction de la proportion de  $N_2$  dans le mélange  $N_2/H_2$ , mais que, contrairement au cas de l'étude du mélange  $NH_3/H_2$  (voir Chapitre IV section 2.2.2), les valeurs de ces composantes n'apparaissent pas directement corrélées avec les résultats du test d'adhérence.

La modélisation calculée a permis de déterminer l'influence des variables expérimentales sur les résultats du test d'adhérence et de déterminer les conditions optimales pour l'obtention d'un dépôt adhérent. Les conditions optimales de traitement sont similaires de celles déterminées dans l'étude du mélange  $N_2/H_2$  sur PA12 (Chapitre III Tableau 12) à l'exception de la durée de traitement qui, dans le cas de l'ABS/PC est de 35 s contre 324 s dans le cas

du PA12. Les autres paramètres (densité de puissance, pression et proportion de  $N_2$ ) étant au même niveau pour les deux polymères, il semble que les espèces générées dans le plasma pour favoriser l'adhérence des dépôts métalliques sont donc a priori identiques.

Des analyses ToF-SIMS ont été réalisées sur quelques échantillons traités dans des conditions plasma pour lesquelles les résultats d'adhérence étaient très diffus. L'étude des spectres par ACP a permis de distinguer une famille de pics azotés favorables à l'obtention des meilleurs résultats du test d'adhérence après métallisation. Néanmoins, cette famille de pics azotés n'a pas été retrouvée sur les échantillons de PA12 traités plasma avec le même mélange de gaz.

## **2.4 Conclusion sur l'étude des traitements plasmas azotés sur ABS/PC**

Les sections précédentes ont détaillé les études d'optimisation de l'adhérence (mesurée par le test au Scotch®) de dépôts métalliques sur des surfaces d'ABS/PC traitées par plasmas  $NH_3/H_2$  et  $N_2/H_2$ . Contrairement aux études réalisées sur PA12, un prétraitement dans une solution de KOH a été utilisé avant le traitement plasma, afin de permettre des dépôts d'épaisseur avec la même durée d'immersion dans le bain electroless NiP. L'optimisation de l'adhérence des dépôts métalliques a été réalisée à partir des matrices de Doehlert définies lors de l'étude sur le PA12. Ce choix était motivé par une question de temps mais s'est révélé productif, permettant de très bons résultats au test d'adhérence. Les résultats ont montré un comportement similaires au niveau de leurs conditions optimales, montrant que malgré leurs différences chimiques, le même type de traitement plasma peut être utilisé pour ces deux polymères (PA12 et ABS/PC).

L'étude du mélange  $NH_3/H_2$  pour le traitement plasma de l'ABS/PC a montré que la quasi-totalité des conditions expérimentales étudiées ont mené à une métallisation homogène de la surface, présentant toutefois des résultats assez variables au test d'adhérence. Le calcul des énergies de surface et de leurs composantes via le modèle de Van Oss s'est révélée pertinent et a présenté une corrélation entre la composante acide et les résultats du test d'adhérence. L'analyse statistique a montré une influence négative des hautes densités de puissance et des faibles proportions de  $NH_3$  sur l'adhérence des dépôts, similaire à celle observée sur PA12, attribuée à des conditions plasma trop réductrices. Ce modèle a également permis de déterminer des conditions optimales de traitement qui ne diffèrent de celles obtenues sur PA12 que par une durée de traitement plus courte.

L'étude du mélange  $N_2/H_2$  a montré que les conditions de la matrice de Doehlert ont mené, comme dans le cas du PA12, à de nombreuses conditions présentant un résultat du test d'adhérence < 2% de métal arraché. Ces conditions ont été reproduites avec une étape de

croissance au Cu après un premier dépôt NiP, de manière à mieux différencier l'influence des paramètres des traitements plasma. A nouveau, les résultats des énergies de surface et de leurs composantes calculées via le modèle de Van Oss s'est révélée pertinente pour illustrer l'influence de la proportion de N<sub>2</sub> sur la nature chimique des fonctions présentes en surface. Cependant, les composantes acides et basiques ne sont pas directement corrélées avec les résultats du test d'adhérence. L'analyse statistique du modèle a permis de déterminer les conditions optimales de traitements plasma. Ces conditions sont à nouveau similaires à celles obtenues sur PA12 mais différent par leur durée de traitement. Des analyses ToF-SIMS réalisées sur les surfaces d'ABS/PC traitées dans un mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ont permis de mettre en évidence une famille de fragments azotés favorables à l'adhérence qui n'a pas été observée sur PA12.

### **3 LCP Vectra® E135i**

Dans les sections suivantes, l'étude de l'optimisation des traitements plasma avec les mélanges NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> a été réalisée sur un troisième polymère, le LCP Vectra® E135i (renforcé à 30% de fibres de verre). Les matrices de Doehlert développées dans le cadre du PA12 (respectivement Chapitre III Tableau 7 et Chapitre III Tableau 12) ont déjà été transposées à l'ABS/PC et ont montré de très bons résultats en termes de métallisation et du test d'adhérence. Des similarités entre les conditions optimales ont été observées. Il sera intéressant de d'étudier dans les sections suivante si, dans le cas d'un polymère présentant des fonctions chimiques différentes des deux premiers étudiés (PA12 et ABS/PC), des résultats similaires peuvent être obtenus.

#### **3.1 Optimisation des conditions de traitement plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>**

Dans cette section vont être présentés les résultats de l'étude de la matrice de Doehlert pour le mélange NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> (Chapitre III Tableau 7) appliquée au cas du LCP Vectra® E135i. Avant d'être traités par plasma, les échantillons ont été dégraissés durant 15 min dans une solution d'isopropanol sous ultrasons. Ils ont ensuite été séchés puis traités par plasma. Après le traitement plasma, les échantillons ont été immergés 30 s dans la solution de PdCl<sub>2</sub>, rincés et séchés et enfin immergés dans la solution de dépôt electroless NiP durant 5 min (Chapitre II section 2).

Les polymères LCP Vectra® E135i fournis par le partenaire industriel étant de couleur beige, cela a rendu difficile les mesures des pourcentages de métal arraché. Ils ont donc été directement mesurés sur les morceaux de Scotch® utilisés pour réaliser le test d'adhérence. Un exemple de la surface d'un échantillon de LCP après métallisation et test d'adhérence, et celle du morceau de Scotch® correspondant sont présentés en Figure 149.

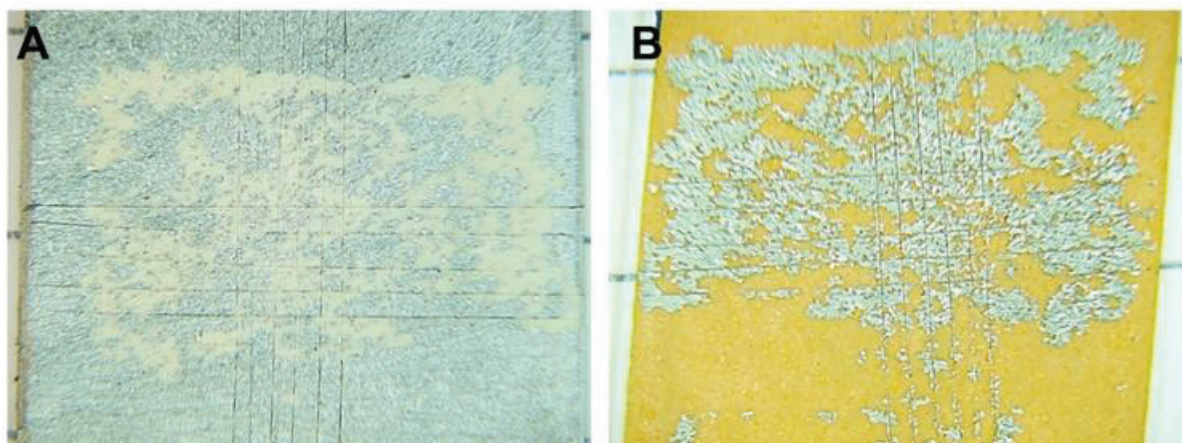


Figure 149 : (A) Photographie d'un échantillon de LCP Vectra E135i après le traitement plasma A4 (Chapitre III Tableau 7), immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub> puis dans un bain electroless NiP et enfin test au Scotch®, (B) photographie du morceau de Scotch® qui a servi à réaliser le test d'adhérence sur cet échantillon.

### 3.1.1 Résultats en termes de métallisation et d'adhérence

Les résultats de métallisation et du test d'adhérence pour les échantillons de LCP VectraE135i sont discutés dans cette section. La Figure 150 montre les photographies des échantillons métallisés après le test au Scotch® pour les échantillons traités par plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7).

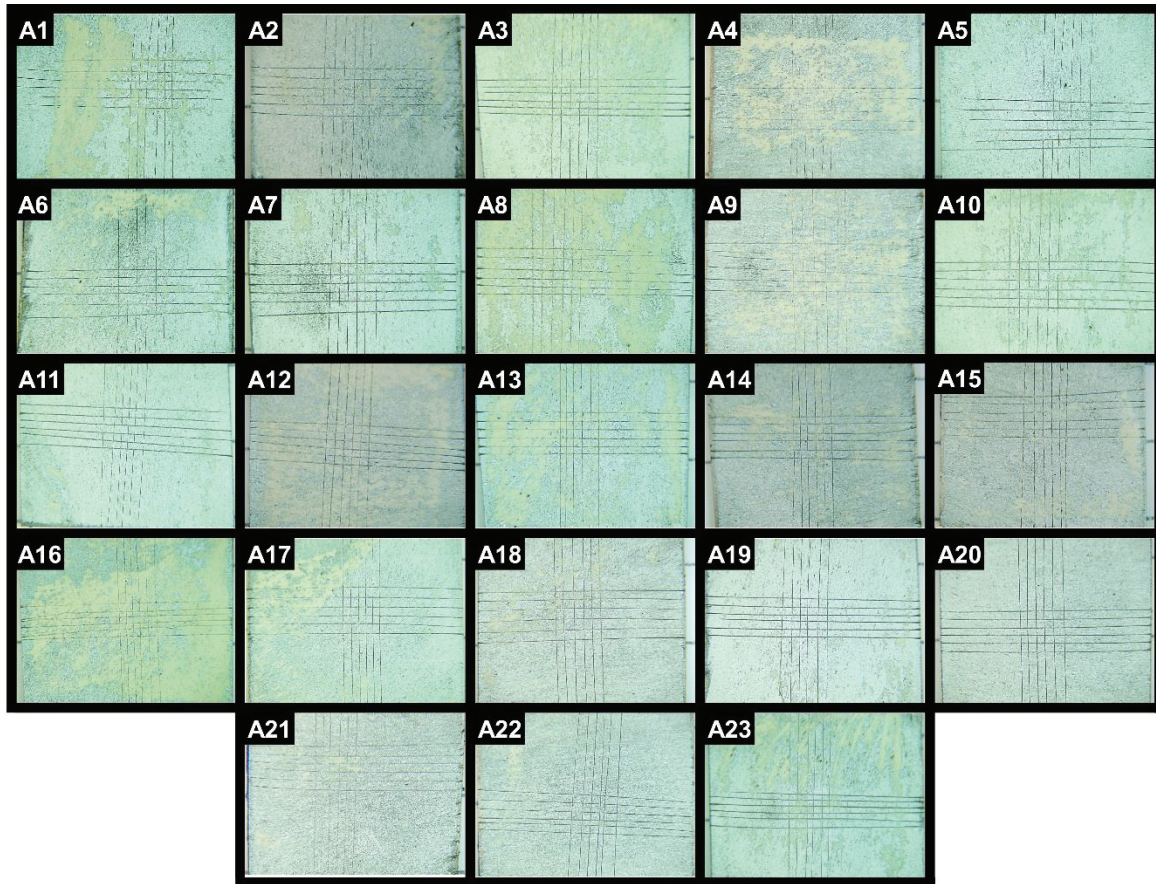


Figure 150 : Photographies des surfaces de LCP E135i dégraissée après traitement plasma selon les conditions définies par la matrice de Doehlert  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  (Chapitre III Tableau 7), immersion dans une solution de  $\text{PdCl}_2$ , métallisation electroless NiP et test au Scotch®.

Les photographies présentées sur la Figure 150 montrent que dans le domaine expérimental étudié pour des traitements plasma avec les mélanges  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , tous les échantillons ont pu être métallisés de façon homogène. Les pourcentages de métal arraché sont donnés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Pourcentages de métal arraché après test au Scotch® des films NiP déposés sur LCP E135i après traitement plasma selon les conditions définies par la matrice de Doehlert  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  (Chapitre III Tableau 7), immersion dans une solution de  $\text{PdCl}_2$  et métallisation electroless NiP.

Echantillon A1 40,9%	Echantillon A2 27,7%	Echantillon A3 45,9%	Echantillon A4 43,0%	Echantillon A5 7,6%
Echantillon A6 22,6%	Echantillon A7 12,1%	Echantillon A8 : 58,4%	Echantillon A9 50,1%	Echantillon A10 20,1%
Echantillon A11 33,0%	Echantillon A12 63,2%	Echantillon A13 54,7 %	Echantillon A14 27,0%	Echantillon A15 18,6%
Echantillon A16 63,9%	Echantillon A17 26,0%	Echantillon A18 19,6%	Echantillon A19 8,5%	Echantillon A20 2,4%



Echantillon A21	Echantillon A22	Echantillon A23
26,9%	31,8%	36,3%

Les traitements plasma ont toutefois mené à des résultats du test d'adhérence variable en fonction des conditions expérimentales. En effet, les pourcentages de métal arraché ont varié de 2,4% (condition A20 :  $p = 150 \text{ Pa}$  ;  $108 \text{ W/dm}^3$  ; proportion de  $\text{NH}_3 = 20\%$  ; durée de traitement = 30 s) à 63,9% (condition A16 :  $p = 200 \text{ Pa}$  ;  $P = 108 \text{ W/dm}^3$  ; proportion de  $\text{NH}_3 = 40\%$  ; temps de traitement = 300 s). Sur ce polymère, il semble donc a priori que la proportion de  $\text{NH}_3$  ainsi que la durée de traitement soient des paramètres très influents sur les résultats du test d'adhérence entre le dépôt métallique NiP et le LCP Vectra E135i.

### 3.1.2 Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes

Les mesures d'angle de contact, ainsi que les calculs des énergies de surface et de leurs composantes, selon les modèles d'Owens-Wendt et de Van Oss, sont discutés dans cette section. La Figure 151 montre les mesures d'angle de contact réalisées avec les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sur une surface de LCP Vectra E135i uniquement dégraissée et sur celles dégraissées et traitées par plasma selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7).

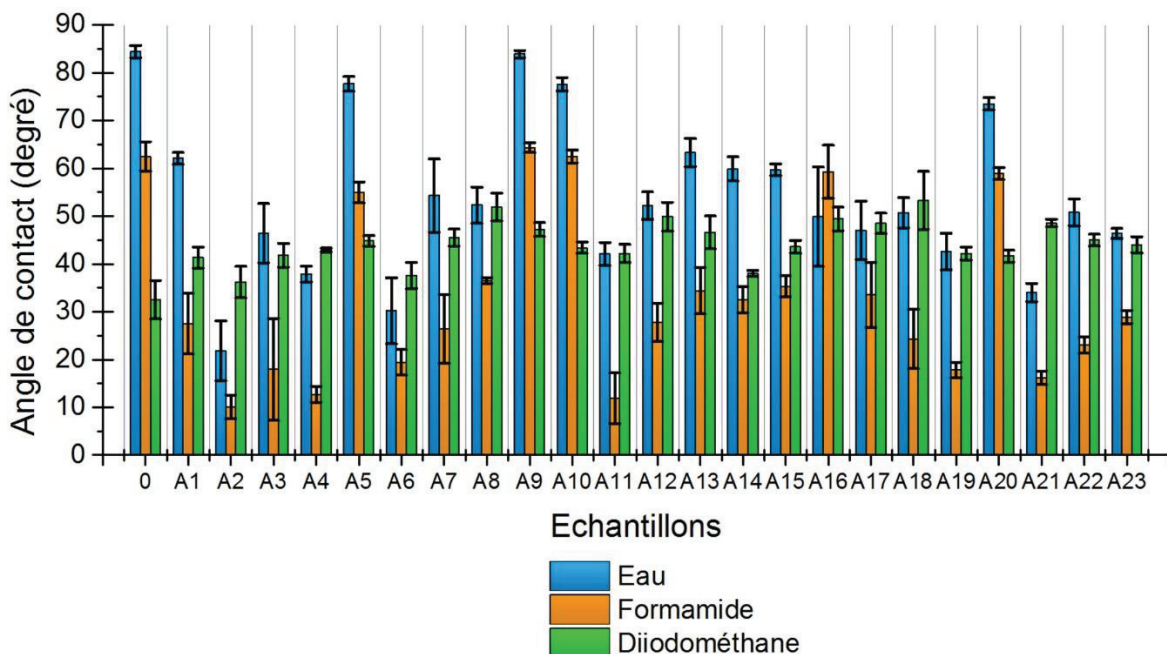


Figure 151 : Mesures d'angle de contact en utilisant les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sur des surfaces de LCP E135i (0) dégraissée et (A1-A23) dégraissées et traitées par plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7).

Les énergies de surface et leurs composantes calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt sont présentées sur la Figure 152.

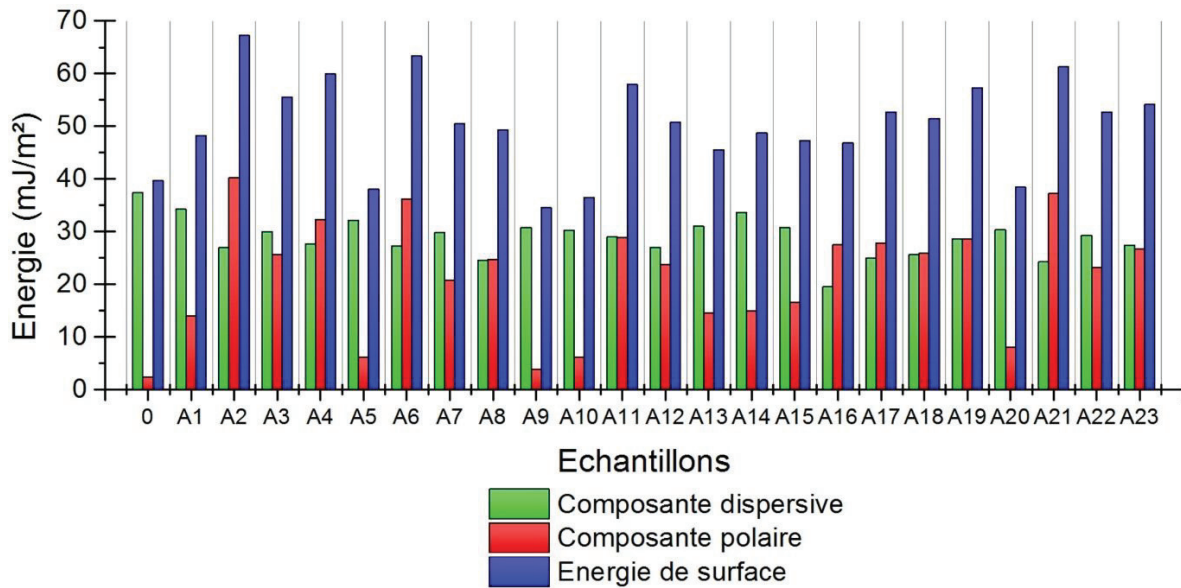


Figure 152 : Composantes dispersives, composantes polaires et énergies de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 151, calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt, sur des surfaces de LCP E135i (0) dégraissée et (A1-A23) dégraissées et traitées par plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7).

Après traitement plasma, tous les échantillons ont présenté une composante dispersive plus faible et une composante polaire plus élevée par rapport aux valeurs mesurées pour la surface de LCP E135i uniquement dégraissée. Cependant, cela ne se traduit pas par une augmentation systématique de l'énergie de surface : les conditions A5, A9, A10 et A20 présentent en effet une énergie de surface inférieure à celle obtenue sans traitement plasma (39,1 mJ/m<sup>2</sup>). La grande dispersion des résultats obtenus illustre l'influence significative des paramètres du traitement plasma sur les composantes de surface, avec des valeurs de l'énergie de surface comprises entre 34,5 mJ/m<sup>2</sup> (condition A2) et 67,2 mJ/m<sup>2</sup> (condition A9). Il est intéressant de noter qu'à nouveau, les énergies de surface calculées via le modèle d'Owens-Wendt ne sont pas directement corrélées avec les résultats du test d'adhérence. Par exemple, les conditions A5, A9, A10 et A20, présentant une énergie de surface similaire, ont mené respectivement à 7,6%, 50,1%, 20,1% et 2,4% de métal arraché après le test au Scotch®.

La Figure 153 présente les énergies de surface et leurs composantes calculées selon le modèle de Van Oss.

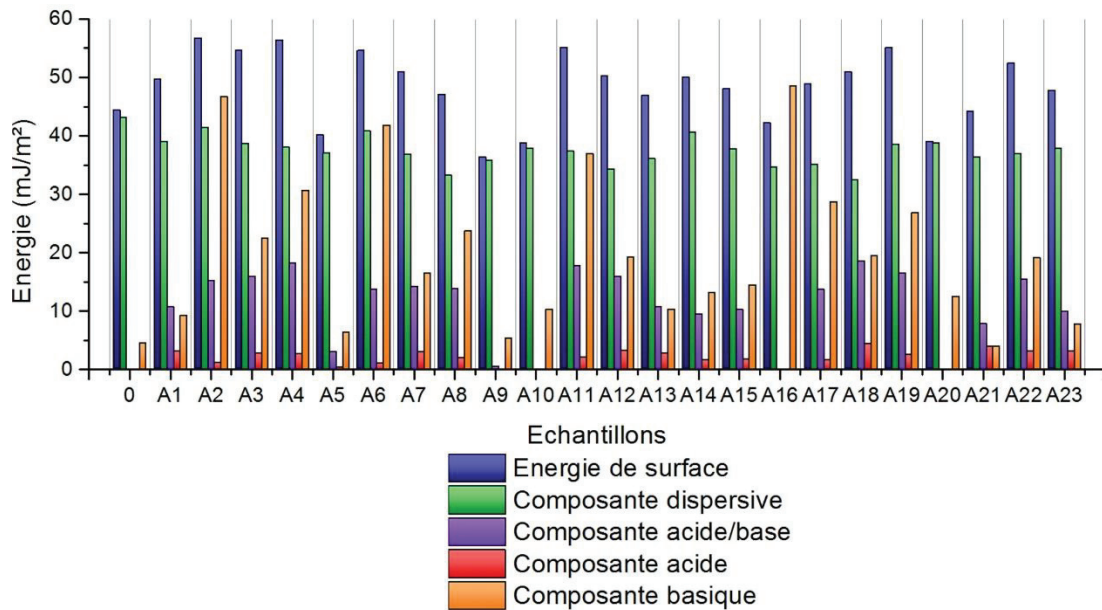


Figure 153 : Energies de surface, composantes dispersives, composantes acide/base, composantes acides et composantes basiques déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 124, calculées à partir du modèle de Van Oss, sur des surfaces de LCP E135i (0) dégraissée et (A1-A23) dégraissées et traitées par plasma  $NH_3/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7).

En fonction des conditions opératoires des traitements plasma, les échantillons ont mené à des valeurs variables. A noter que les deux résultats extrêmes en terme de résultat du test d'adhérence, les conditions A16 (63,9% de métal arraché) et A20 (2,4% de métal arraché), présentent des composantes acide/base et acide nulles mais des composantes basiques très élevées. Bien que ces échantillons semblent être caractérisés par une surface identique, la nature exacte de ces fonctions semble différente en raison des résultats différents lors du test d'adhérence. Des analyses XPS et/ou ToF-SIMS pourraient apporter des informations quant à la nature de ces fonctions, mais n'ont pu être mené durant ces travaux.

### 3.1.3 Traitement statistique des données

Cette partie est consacrée au traitement statistique des données, afin de mieux comprendre l'influence des paramètres du traitement plasma  $NH_3/H_2$  sur la fonctionnalisation de surface pour une métallisation homogène avec une bonne adhérence (mesurée par le test au Scotch®). L'écart-type expérimental et les coefficients de corrélation du modèle calculé sont présentés dans le Tableau 28, tandis que l'étude des résidus est montrée en Figure 154.

Tableau 28 : Ecart-type expérimental du test d'adhérence du dépôt NiP sur les échantillons de LCP E135i traités par plasma  $NH_3/H_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7), coefficient de corrélation et coefficient de corrélation ajusté du modèle réalisé par le logiciel NemrodW®.

Ecart type de la réponse	4,701
R <sup>2</sup>	0,399
R <sup>2</sup> ajusté	Non déterminé

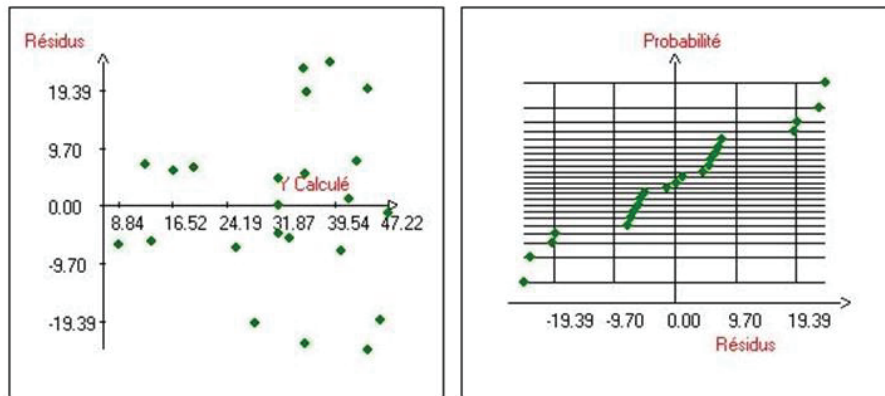


Figure 154 : Graphique des résidus en fonction des résultats du test d'adhérence calculés, et étude de la normalité des réponses du test d'adhérence des films NiP sur LCP Vectra® E135i dégraissés et traités par plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7) mesurées en fonction des résidus.

Le graphique des résidus (Figure 154) montre une répartition aléatoire des résidus, mais des écarts élevés sont notés à partir de 25% de métal arraché. L'étude de la normalité montre que les résidus ne respectent pas la loi normale et que donc le modèle ne caractérise donc pas correctement les résultats expérimentaux. Cette constatation est appuyée par le coefficient de corrélation < 0,5 dans le Tableau 28. Le modèle semble ne pas interpréter correctement les résultats du test d'adhérence supérieurs à 25% de métal arraché.

Tableau 29 : Analyse de la variance du modèle polynomial du second degré, sur les résultats du test d'adhérence des dépôts NiP en surface de LCP Vectra® E135i dégraissés et traités par plasma NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7).

Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Carré moyen = somme des carrés/degrés de liberté (variance)	Rapport (coefficient de Fisher calculé)	Significativité en % (résultat du test de Fisher)
Régression (modèle calculé)	2805,9	14	200,4	9,1	10,4
Résidus (expérimental)	4225,7	8	528,2		
Validité (erreur modèle)	4181,5	6	696,9	31,5	3,11

Erreur (erreur expérimentale)	4,4	2	22,1		
Total	7031,6	22			

L'analyse de variance (ANOVA) du modèle est présentée dans le Tableau 29. A nouveau, l'analyse variance confirme les conclusions précédentes avec un modèle (régression) présentant une significativité > 5% indiquant que le modèle rajoute du bruit. De plus, la significativité du manque d'ajustement (validité) < 5% implique que l'erreur expérimentale n'est pas comprise dans celle du modèle.

Bien que le domaine ne caractérise pas correctement les résultats expérimentaux sur l'ensemble du domaine, il a été remarqué que le modèle semble correct pour les résultats inférieurs à 25%. Dans le cadre de l'optimisation de l'adhérence, le résultat pour le test d'adhérence mesuré par le pourcentage de métal arraché devant être minimisé, le modèle a donc été tout de même étudié. Les coefficients du modèle sont présentés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Statistiques des coefficients du modèle polynomial issus des résultats du test d'adhérence du dépôt NiP sur LCP Vectra® E135i comme réponse : MC moyenne centrée expérimentale, P la densité de puissance, p la pression, NH<sub>3</sub> la proportion de NH<sub>3</sub> dans le mélange et T la durée de traitement.

Nom des coefficients du modèle	Valeurs des coefficients [(X'X) <sup>-1</sup> X'Y]	Ecart-types	Valeur de Student calculée (coefficient/écart type)	Significativité (%) Test de Student
MC	31,667	2,714	11,67	0,727
P	1,180	2,103	0,56	63,1
p	2,517	2,103	1,20	35,4
NH <sub>3</sub>	-1,515	2,103	-0,72	54,6
T	-7,953	2,103	-3,78	6,3
P-P	2,633	4,292	0,61	60,2
p-p	-3,400	4,292	-0,79	51,1
NH <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub>	11,917	4,072	2,93	10,0
T-T	-8,756	3,886	-2,25	15,3
P-p	33,890	5,429	6,24	2,47

P-NH <sub>3</sub>	-19,698	6,069	-3,25	8,3
p-NH <sub>3</sub>	-6,729	6,069	-1,1	38,3
P-T	20,223	6,308	3,21	8,5
p-T	-9,558	6,308	-1,52	26,9
NH <sub>3</sub> -T	34,005	6,308	5,39	3,27

Le Tableau 30 indique que seulement deux coefficients sont significatifs par rapport aux résultats du test d'adhérence, il s'agit de l'interaction entre la densité de puissance et la pression et de l'interaction entre la proportion de NH<sub>3</sub> et de la durée de traitement, cette dernière ayant été observée expérimentalement comme étant influente lors de l'étude des résultats de métallisation et d'adhérence (Chapitre IV section 3.1.1). Les courbes d'isoréponse calculés sont présentées en Figure 155.

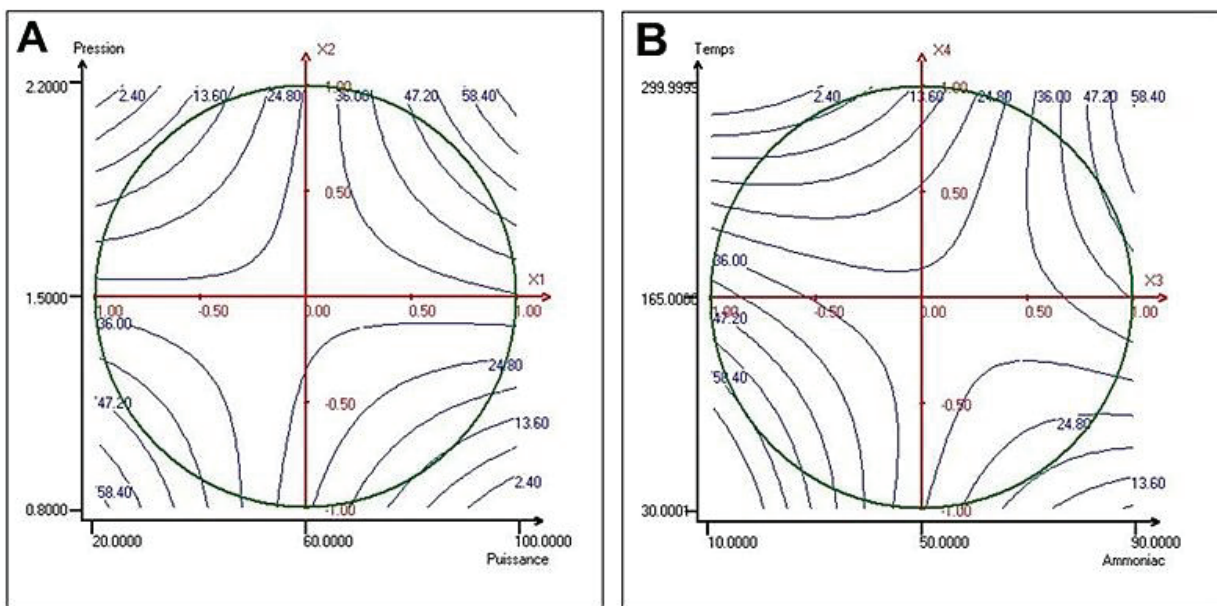


Figure 155 : Courbes d'isoreponse issues des résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur LCP E135i (A) en fonction de la densité de puissance et de la pression, avec une proportion de NH<sub>3</sub> de 50% et une durée de traitement de 165s (B) en fonction de la proportion de NH<sub>3</sub> et de la durée de traitement, avec une densité de puissance de 108 W/dm<sup>3</sup> et une pression de 150 Pa, réalisées avec le logiciel NemrodW®.

Les courbes d'isoreponse des résultats du test d'adhérence en fonction de la densité de puissance et de la pression, avec une proportion de 50 % de NH<sub>3</sub> et une durée de traitement de 165 s [Figure 155 (A)], montrent que la densité de puissance a un effet antagoniste entre les pressions < 150 Pa et celles > 150 Pa. A faible pression (< 150 Pa), les densités de puissance croissantes permettent de diminuer le pourcentage de métal arraché, tandis qu'aux pressions élevées (> 150 Pa), ce sont les densités de puissance décroissantes qui permettent de diminuer ce pourcentage. Les courbes d'isoreponse des résultats du test d'adhérence en

fonction de la proportion de  $\text{NH}_3$  et de la durée de traitement, à une densité de puissance de  $108 \text{ W/dm}^3$  et une pression de  $150 \text{ Pa}$  [Figure 155 (B)], présentent une interaction similaire entre la proportion de  $\text{NH}_3$  et la durée de traitement à celle observée entre la densité de puissance et la pression. Ces résultats montrent que les interactions entre les différents paramètres expérimentaux sur les résultats du test d'adhérence sont complexes, notamment en raison du fait que le modèle ne caractérise pas correctement les résultats du test d'adhérence sur l'ensemble du domaine étudié.

Toutefois, le graphique du chemin optimal pour les résultats d'adhérence est tout de même étudié et présenté sur la Figure 156.

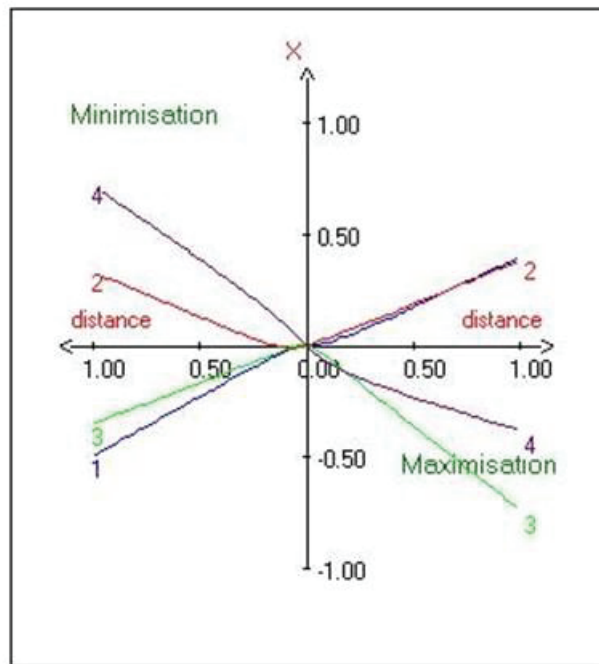


Figure 156 : Graphique du « chemin optimal » avec le pourcentage de métal arraché en surface de dépôts NiP sur LCP E135i comme réponse : 1 densité de puissance ; 2 pression ; 3 proportion de  $\text{NH}_3$  dans le mélange de gaz et 4 durée de traitement, obtenu avec le logiciel NemrodW®.

Tel que précisé précédemment, le modèle est considéré comme étant correct pour les résultats du test d'adhérence calculés  $< 25\%$  de métal arraché et permet de déterminer les conditions « optimales » puisque c'est la valeur minimale de la réponse qui est recherchée. Les conditions « optimales » sont les suivantes :

- durée de traitement :  $230 \text{ s}$  ;
- densité de puissance :  $72 \text{ W/dm}^3$  ;
- pression :  $170 \text{ Pa}$  ;
- proportion de  $\text{NH}_3$  :  $31\%$ .

Ces conditions optimales, déterminées par le modèle, montrent que parmi les couples de conditions présentées comme étant favorables à l'obtention d'une valeur minimale du

pourcentage de métal arraché pour des des dépôts NiP sur LCP E135i (Figure 155), le modèle préconise l'utilisation d'une pression  $> 150$  Pa avec une faible densité de puissance ainsi qu'une faible proportion de  $\text{NH}_3$  avec une durée de traitement importante. Ces conditions seront utilisées dans le Chapitre V.

Le traitement des données, à savoir des résultats du test d'adhérence des dépôts NiP sur LCP E135i traité par plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 7), a montré que l'influence des paramètres expérimentaux est complexe dans le domaine étudié. En effet, ce modèle ne caractérise pas correctement les résultats expérimentaux sur l'ensemble du domaine, mais semble suivre les tendances expérimentales pour les faibles pourcentages de métal arraché. Par rapport aux conditions optimales pour le PA12 (Chapitre III section 3.2.4) et l'ABS/PC, il est à noter que celles obtenues sur LCP E135i diffèrent essentiellement au niveau de la proportion de  $\text{NH}_3$  qui est deux fois moins élevée que dans le cas des autres polymères. Ce résultat suppose que pour greffer les fonctions azotées requises, des conditions plus réductrices sont nécessaires, si le modèle est « cohérent ». Ceci peut s'expliquer par une concentration d'oxygène plus importante dans les LCP qui n'est pas favorable à l'adsorption d'espèces palladiées<sup>100</sup>.

### **3.1.4 Conclusion sur les traitements plasma $\text{NH}_3/\text{H}_2$ sur LCP E135i**

Cette section a présenté l'étude des traitements plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  pour la métallisation electroless du LCP E135i avec l'optimisation du résultat du test d'adhérence des dépôts. Le domaine expérimental étudié a été défini par la matrice de Doehlert préalablement déterminée pour le PA12. L'ensemble des traitements réalisés ont permis la métallisation homogène de la surface du LCP E135i, avec des résultats du test d'adhérence qui varient en fonction des conditions expérimentales (de 2,4 % à 63,9% de métal arraché). Les résultats des mesures d'angle de contact et des calculs des énergies de surface et de leurs composantes n'ont pas mis en évidence de corrélation directe entre ces valeurs et les résultats du test d'adhérence. Cependant, il a été noté que pour deux traitements différents ayant mené à une même valeur de l'énergie de surface, des résultats très différents ont été obtenus au niveau du test d'adhérence. Le traitement statistique des données a montré que le modèle utilisé ne caractérisait pas correctement les résultats expérimentaux sur l'ensemble du domaine. Toutefois, ce modèle semblait suivre les tendances expérimentales pour les faibles valeurs de pourcentage de métal arraché, le résultat recherché. Bien qu'imparfait, ce modèle a déterminé que la durée de traitement est la variable la plus influente sur le résultat du test d'adhérence ainsi que les conditions optimales de traitements pour obtenir des dépôts très adhérent en surface du LCP E135i ont pu être définis. En comparaison avec les conditions déterminées pour les autres polymères, celles-ci préconisent une proportion de  $\text{NH}_3$  moins importante. Il semble donc que les conditions plasma doivent être plus réductrices pour permettre une



fonctionnalisation efficace du point de vue de la métallisation et de l'adhérence (mesurée par le test au Scotch®) des dépôts. Ces conditions optimales seront utilisées dans le Chapitre V.

### 3.2 Optimisation des conditions de traitement plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

Les sections suivantes présentent l'étude des traitements plasma avec un mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> pour la métallisation homogène avec une bonne adhérence (mesurée par le test au Scotch®) de la surface du LCP Vectra E135i. Cette étude se base sur la matrice Doehlert présentée dans le Chapitre III Tableau 12.

#### 3.2.1 Résultats en termes de métallisation et d'adhérence

Dans cette section, les résultats en termes de métallisation et du test d'adhérence sont discutés. La Figure 157 présente les photographies des échantillons obtenus après traitement plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12), immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub> puis immersion dans le bain electroless NiP.

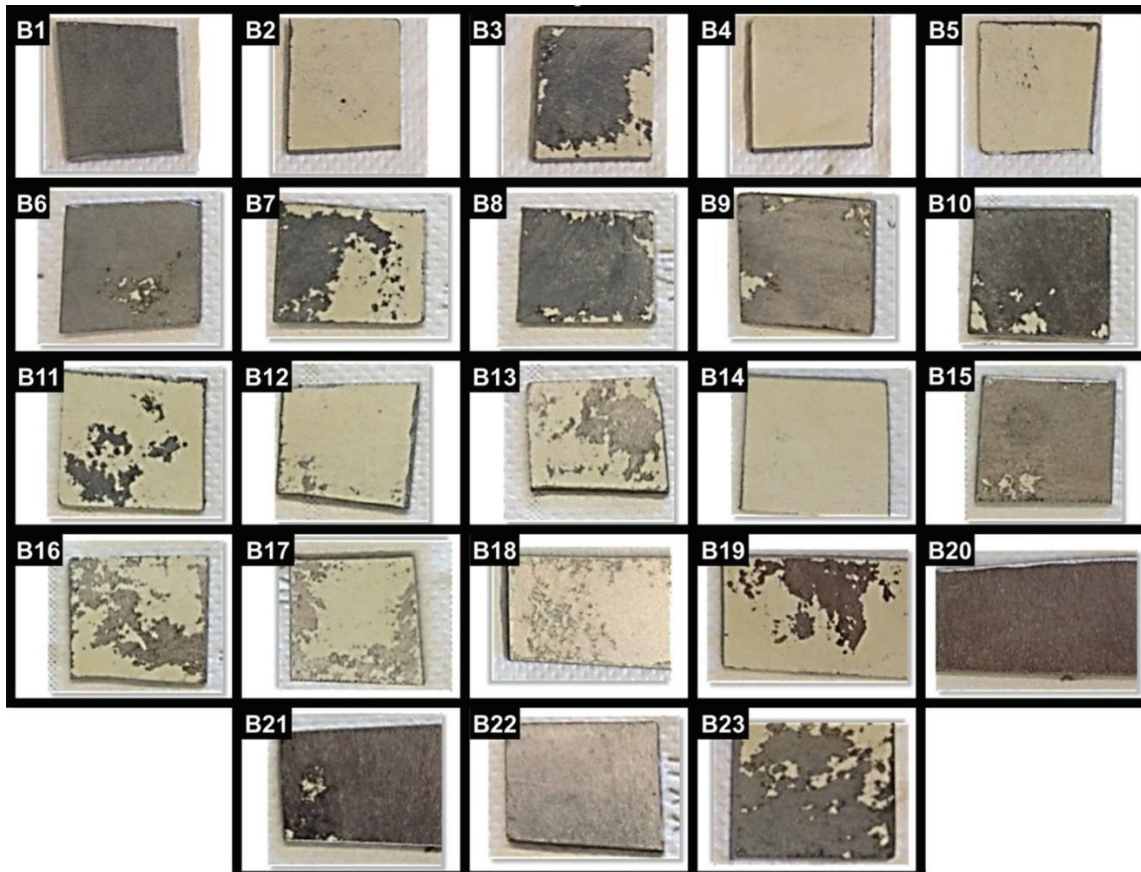


Figure 157 : Photographies des surfaces de LCP E135i traitées par plasma selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (Chapitre III Tableau 12), immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub>, métallisation electroless NiP.

Très peu de conditions ont permis d'obtenir un dépôt homogène sur les surfaces de LCP E135i : il s'agit des conditions B1 ( $p = 220 \text{ Pa}$  ;  $P = 108 \text{ W/dm}^3$  ; proportion de N<sub>2</sub> = 35% ; durée de traitement = 165 s) et B20 ( $p = 150 \text{ Pa}$  ;  $P = 108 \text{ W/dm}^3$  ; proportion de N<sub>2</sub> = 16% ;

temps de traitement = 300 s). Le test d'adhérence a été réalisé sur ces deux échantillons, menant respectivement à 22,8% et 26,3% de métal NiP arraché. La question de base a donc été alors de davantage optimiser l'homogénéité de la surface métallisée. Les résultats ont donc été notés dans le Tableau 31 selon le pourcentage de surface métallisée :

- de 0 à 25% de surface métallisée = 1
- de 26 à 50% de surface métallisée = 2
- de 51 à 75% de surface métallisée = 3
- de 76% à 99% de surface métallisée = 4
- 100% de surface métallisée = 5

*Tableau 31 : Notation en fonction du pourcentage de surface métallisée du LCP Vectra® E135i, après traitement plasma N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12), immersion dans une solution de PdCl<sub>2</sub> et dans un bain electroless NiP.*

Echantillon 1 5	Echantillon 2 1	Echantillon 3 4	Echantillon 4 1	Echantillon 5 1
Echantillon 6 4	Echantillon 7 3	Echantillon 8 4	Echantillon 9 4	Echantillon 10 4
Echantillon 11 1	Echantillon 12 1	Echantillon 13 2	Echantillon 14 1	Echantillon 15 4
Echantillon 16 3	Echantillon 17 2	Echantillon 18 1	Echantillon 19 2	Echantillon 20 5
	Echantillon 21 4	Echantillon 22 4	Echantillon 23 4	

Il est toutefois difficile de dégager a priori des tendances pour les différents paramètres du traitement plasma. Le traitement statistique des données sera nécessaire.

### **3.2.2 Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes**

Cette section présente les résultats de mesures d'angle de contact, ainsi que les résultats des énergies de surface et de leurs composantes, déterminées par les modèles d'Owens-Wendt et de Van Oss, pour les échantillons de LCP E135i traités selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12). La Figure 158 présente les résultats des

mesures d'angle de contact réalisées avec les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane).

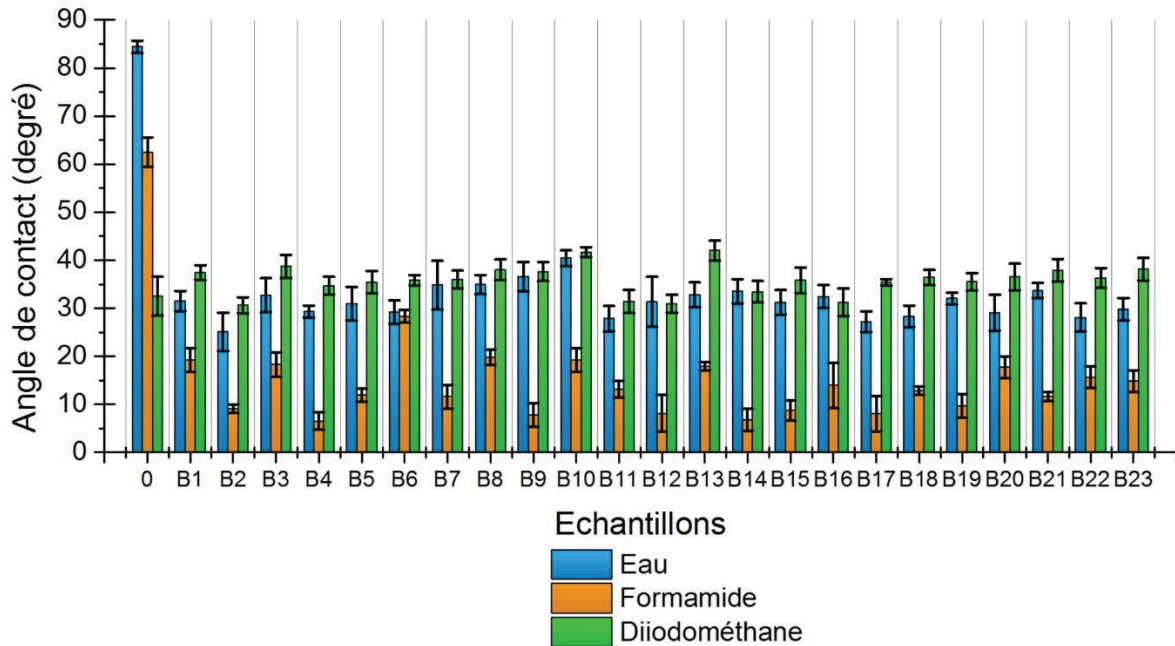


Figure 158 : Mesures d'angle de contact en utilisant les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sur des surfaces de LCP E135i (0) dégraissée et (B1-B23) dégraissées puis traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12).

Tous les échantillons présentent une diminution significative des angles de contact avec l'eau et le formamide par rapport aux valeurs obtenues pour la surface de LCP E135i uniquement dégraissée. Les énergies de surface et leurs composantes, déterminées à partir du modèle d'Owens-Wendt, sont présentées sur la Figure 159.

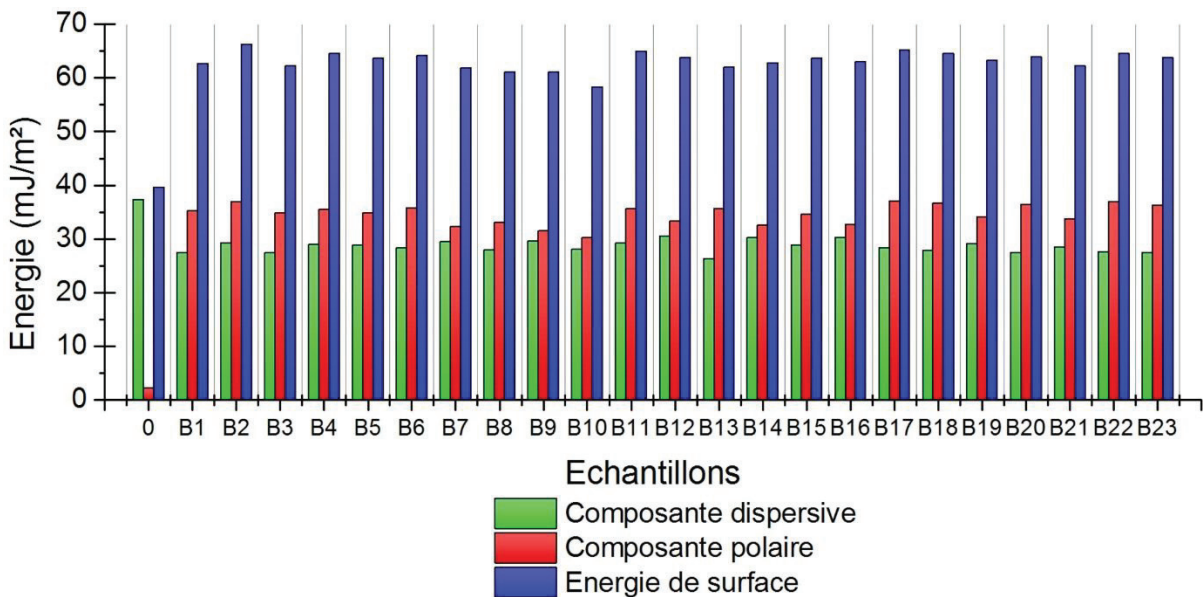


Figure 159 : Composantes dispersives, composantes polaires et énergies de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 158, calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt, sur des surfaces de LCP E135i (0) dégraissée et (B1-B23) dégraissées puis traitées par plasma  $N_2/H_2$  selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12).

Après traitement plasma, tous les échantillons ont des valeurs proches pour toutes ces grandeurs, soit une augmentation significative de la composante polaire et de l'énergie de surface et une diminution de la composante dispersive par rapport aux valeurs de la surface uniquement dégraissée de LCP E135i. Les résultats des énergies de surface et de leurs composantes déterminées à partir du modèle de Van Oss sont présentés sur la Figure 160.

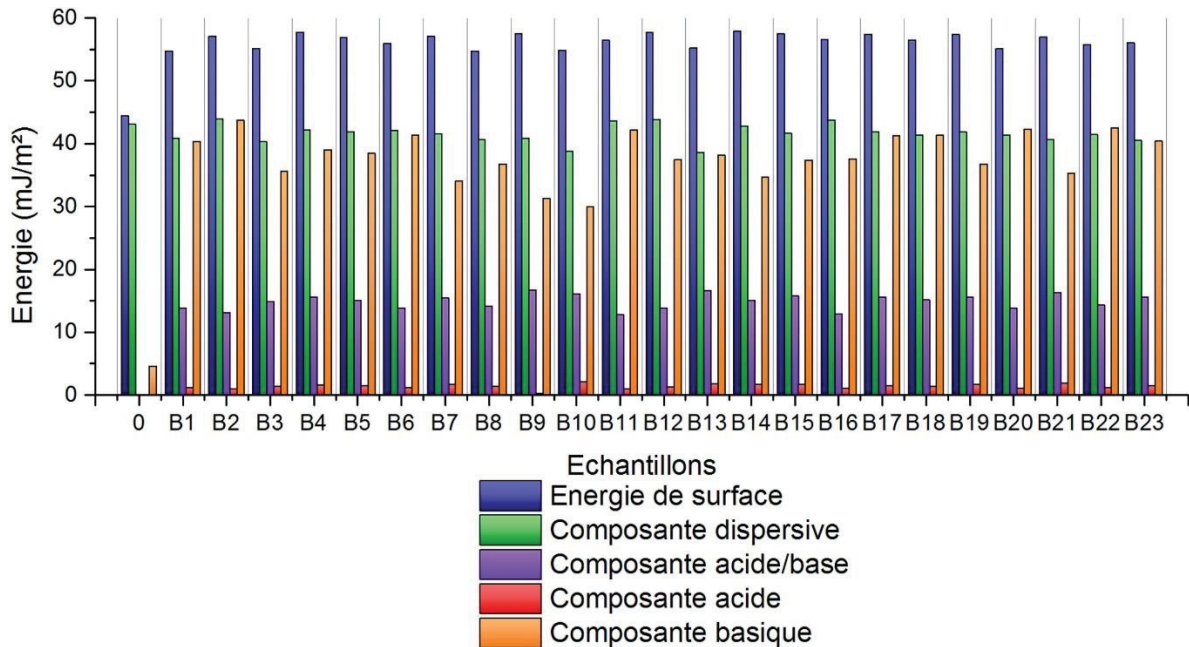


Figure 160 : Energies de surface, composantes dispersives, composantes acide/base, composantes acides et composantes basiques déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 124, calculées à partir du modèle de Van Oss, sur des surfaces de LCP E135i (0) dégraissée et (A1-A23) dégraissées et traitées par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12).

A nouveau, les traitements plasma réalisés avec ce mélange de gaz dans les conditions expérimentales de cette étude ont mené à des valeurs similaires pour tous les échantillons avec une composante acide faible et une composante basique élevée.

Contrairement aux études sur les autres polymères (voir Chapitre III 3 et Chapitre IV section 2), ce mélange de gaz n'a permis de métalliser de façon homogène que dans très peu de conditions, et par ailleurs les mesures d'angle de contact et les valeurs des énergie de surface et de leurs composantes ne permettent pas de distinguer les différences induites par la variation des paramètres opératoires, même si les surfaces traitées ont bien été fortement modifiées par rapport à la surface du LCP E135i uniquement dégraissée. De telles valeurs de l'énergie de surface et de ses composantes ont été également retrouvées dans le cas du PA12, menant à une métallisation homogène avec une très bonne adhérence du dépôt NiP. Cette observation confirme de nouveaux que, derrière des valeurs de l'énergie de surface et de ses composantes proches ne correspondent pas forcément des surfaces chimiquement similaires.

### 3.2.3 Traitement statistique des données

Cette section discute du traitement statistique des données. Contrairement aux analyses précédentes (voir Chapitre III 3 et Chapitre IV section 2), cette analyse n'a pas été focalisée sur les valeurs du test d'adhérence des dépôts mais sur le pourcentage de surface métallisée qui a été noté selon les critères définis en Chapitre IV section 3.2.1. Une modélisation par un polynôme du second degré a été réalisée avec le pourcentage de surface métallisée comme réponse, et l'écart-type expérimental ainsi que les coefficients de corrélation du modèle sont donnés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Ecart-type expérimental du résultat de métallisation du dépôt NiP sur les échantillons de LCP E135i traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies par la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12), coefficient de corrélation et coefficient de corrélation ajusté du modèle réalisé par le logiciel NemrodW®.

Ecart type de la réponse	0,758
R <sup>2</sup>	0,898
R <sup>2</sup> ajusté	0,719

Le Tableau 32 montre que l'écart-type expérimental est faible, de par le système de notation à 5 niveaux, et le modèle calculé présente un coefficient de corrélation > 0,5 indiquant que celui-ci caractérise bien les expériences. L'étude des résidus est présentée en Figure 161.

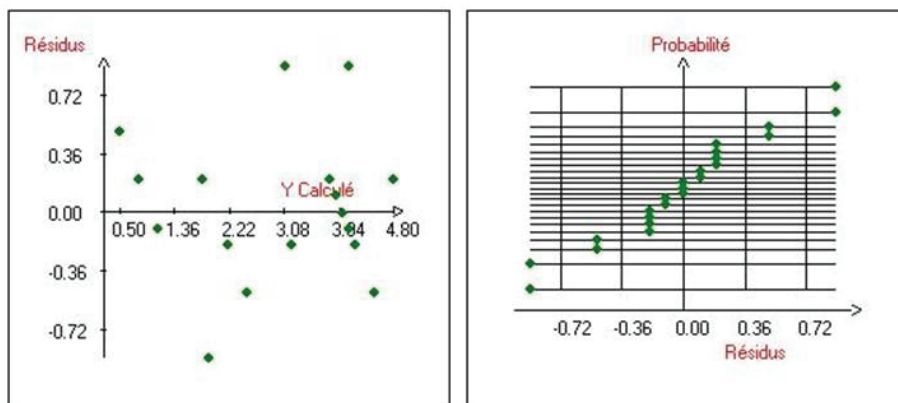


Figure 161 : Graphique des résidus en fonction des résultats de métallisation, et étude de la normalité des réponses de métallisation du dépôt NiP en surface de LCP Vectra® E135i dégraissés et traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12) mesurées en fonction des résidus.

Le graphique des résidus montre une répartition aléatoire des résidus qui suivent une loi normale avec des valeurs cohérentes avec l'écart-type expérimental. Ces résultats indiquent que le modèle caractérise bien les expériences. L'analyse de variance du modèle est présentée dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Analyse de la variance du modèle polynomial du second degré, sur les résultats de métallisation des dépôts NiP en surface de LCP Vectra® E135i dégraissés et traités par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selon les conditions définies dans la matrice de Doehlert (Chapitre III Tableau 12).

Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Carré moyen = somme des carrés/degres de liberté (variance)	Rapport (coefficient de Fisher calculé)	Significativité en % (résultat du test de Fisher)
Régression (modèle calculé)	40,4	14	2,9	5,0	1,39
Résidus (expérimental)	4,6	8	0,6		
Validité (erreur modèle)	3,5	6	0,6	1,5	6,42
Erreur (erreur expérimentale)	0,8	2	0,4		
Total	49,2	22			

L'analyse de variance montre que le modèle (régression) présente une significativité < 5% et un manque d'ajustement (validité) >5%, indiquant que le modèle caractérise bien les expériences et que l'erreur expérimentale est comprise dans le modèle. L'étude des coefficients du modèle est présentée dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Statistiques des coefficients du modèle polynomial issus des résultats de pourcentages de surface métallisée sur LCP E135i comme réponse : MC moyenne centrée expérimentale, p la pression, P la densité de puissance, N<sub>2</sub> la proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange et T la durée de traitement.

Nom des coefficients du modèle	Valeurs des coefficients [(X'X) <sup>-1</sup> X'Y]	Ecart-types	Valeur de Student calculée (coefficient/écart type)	Significativité (%) Test de Student
MC	4,000	0,438	9,14	0,01
p	1,100	0,339	3,24	1,18

P	1,328	0,339	3,92	0,444
N <sub>2</sub>	-1,511	0,339	-4,45	0,213
T	0,474	0,339	1,40	19,9
p-p	-1,000	0,692	-1,44	18,7
P-P	-1,667	0,692	-2,41	4,27
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	-1,083	0,657	-1,65	13,8
T-T	-1,050	0,627	-1,68	13,2
p-P	0,000	0,876	0,00	100
p-N <sub>2</sub>	1,225	0,979	1,25	24,6
P-N <sub>2</sub>	0,471	0,979	0,48	64,3
p-T	-3,478	1,017	-3,42	0,910
P-T	0,000	1,017	0,00	100
N <sub>2</sub> -T	-1,162	1,017	-1,14	28,6

Les coefficients du modèle montrent que la densité de puissance, la pression et la proportion sont significatifs. Bien que le coefficient de la durée de traitement ne soit pas significative, elle présente une interaction significative avec la densité de puissance. De ce fait, la durée de traitement optimale sera purement fonction du niveau de puissance optimale. La Figure 162 présente les courbes d'isoreponse du pourcentage de surface métallisée en fonction des différents paramètres expérimentaux.

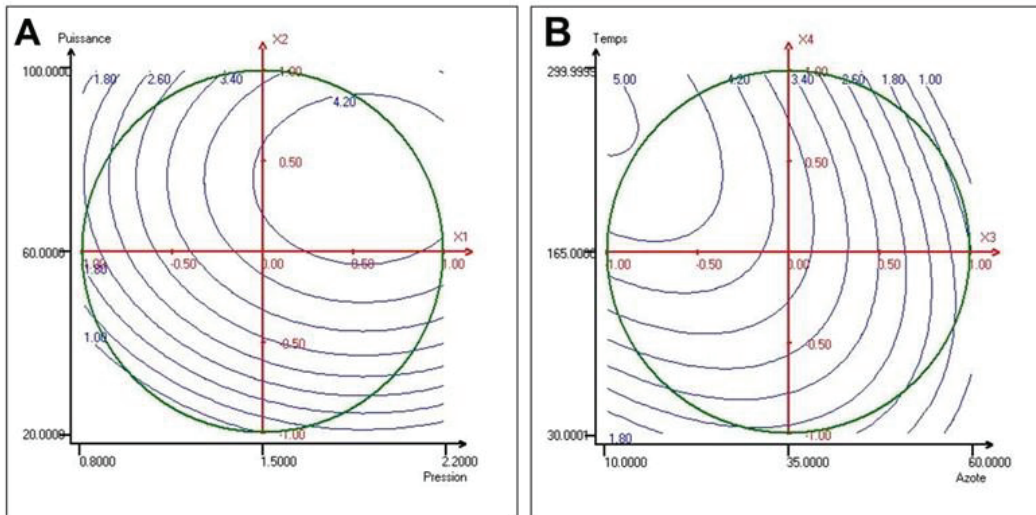


Figure 162 : Courbes d'isoréponse issues des résultats de pourcentage de surface métallisée sur LCP E135i (A) en fonction de la pression et de la densité de puissance, avec une proportion de  $N_2$  de 35% et une durée de traitement de 165s (B) en fonction de la proportion de  $N_2$  et de la durée de traitement, avec une densité de puissance de  $108 \text{ W/dm}^3$  et une pression de  $150 \text{ Pa}$ , réalisées avec le logiciel NemrodW®.

Pour rappel, une note de 5 correspond à 100% de la surface métallisée tandis qu'une note de 1 correspond à un pourcentage de surface métallisée compris entre 0 et 25%. Les courbes d'isoréponse présentée en Figure 162 (A) montrent que des densités de puissance  $> 108 \text{ W/dm}^3$  ainsi que des pressions  $> 150 \text{ Pa}$  sont nécessaires pour obtenir une surface métallisée homogène. Les courbes d'isoréponse en Figure 162 (B) préconisent des faibles pourcentages de  $N_2$  dans le mélange ainsi qu'une faible durée de traitement, avec une densité de puissance fixée à  $108 \text{ W/dm}^3$ . L'étude du graphique du chemin optimal présenté en permet de déterminer les conditions optimales pour obtenir une surface métallisée homogène (5 = 100%).



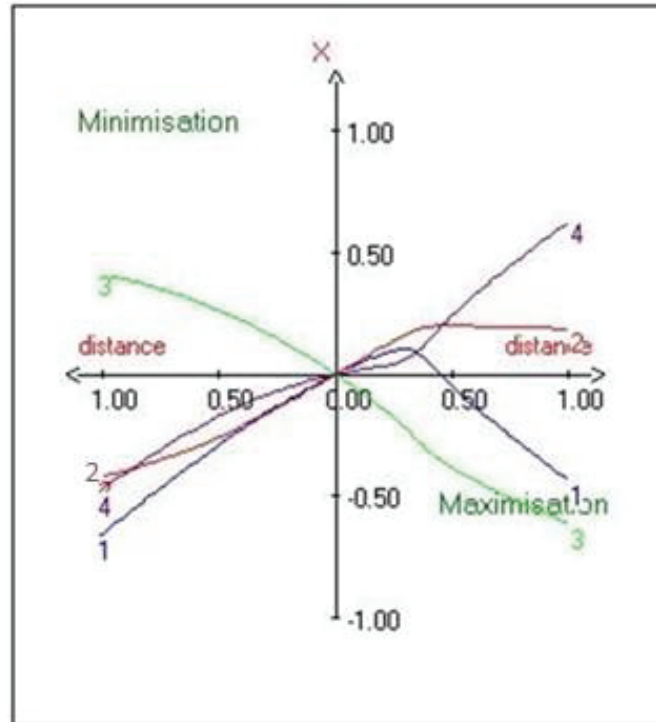


Figure 163 : Graphique du « chemin optimal » avec le pourcentage de surface métallisée sur LCP E135i comme réponse : 1 pression ; 2 densité de puissance ; 3 proportion de N<sub>2</sub> dans le mélange de gaz et 4 durée de traitement, obtenu avec le logiciel NemrodW®.

Dans le cadre de cette d'optimisation du pourcentage de surface métallisée en surface du LCP E135i, la réponse doit être maximisée. Les conditions optimales pour obtenir un dépôt métallique NiP homogène sont alors les suivantes :

- durée de traitement : 250 s ;
- densité de puissance : 122 W/dm<sup>3</sup> ;
- pression : 120 Pa ;
- proportion de N<sub>2</sub> : 30%.

Ces conditions déterminées comme « optimales » sont proches de celles des conditions 1 et 20, qui sont les deux conditions ayant permis d'obtenir une métallisation homogène, à l'exception d'une pression plus basse (Chapitre IV section 3.2.1). Elles sont également en adéquation avec les interprétations réalisées à partir des courbes d'isoreponse. Par rapport aux conditions optimales pour l'obtention de dépôts adhérents déterminées pour le PA 12 (Chapitre III section 3.2.4) et l'ABS/PC (Chapitre IV section 2.3.3), il est noté que celles sur LCP E135i sont similaires au niveau de la proportion de N<sub>2</sub> et de la pression, mais se démarquent par une densité de puissance plus élevée. L'utilisation d'une densité de puissance élevée génère des conditions plus réductrices qu'à basse densité de puissance<sup>102</sup>, confirmant l'hypothèse faite lors de l'étude des mélanges NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> à savoir que les conditions optimales de traitement du LCP E135i doivent être plus réductrices que celles du PA12 et de l'ABS/PC.

### 3.3 Analyses ToF-SIMS

Pour apporter une compréhension supplémentaire sur la nature des fonctions greffées par les traitements plasma avec les deux mélanges de gaz ( $\text{NH}_3/\text{H}_2$  et  $\text{N}_2/\text{H}_2$ ), des analyses ToF-SIMS ont été réalisées. Comme dans le cas de l'étude sur l'ABS/PC (Chapitre IV section 2.3.4), peu d'échantillons ont pu être analysés et donc 5 conditions jugées comme pertinentes du point de vue des résultats de métallisation et du test d'adhérence (pour le mélange  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ ) ont été caractérisés et sont les suivants :

1 : LCP Vectra E135i juste dégraissé

2 : LCP Vectra E135i dégraissé et traité par plasma selon la condition A20 de la matrice de Doehlert  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  (densité de puissance =  $108 \text{ W/dm}^3$  ; pression = 150 Pa ; proportion de  $\text{NH}_3$  = 20% ; durée de traitement = 300 s)

3 : LCP Vectra E135i dégraissé et traité par plasma selon la condition A12 de la matrice de Doehlert  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  (densité de puissance =  $108 \text{ W/dm}^3$  ; pression = 100 Pa ; proportion de  $\text{NH}_3$  = 90% ; durée de traitement = 165 s)

4 : LCP Vectra E135i dégraissé et traité par plasma selon la condition B1 de la matrice de Doehlert  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (densité de puissance =  $108 \text{ W/dm}^3$  ; pression = 220 Pa ; proportion de  $\text{N}_2$  = 35% ; durée de traitement = 165 s)

5 : LCP Vectra E135i dégraissé et traité par plasma selon la condition B18 de la matrice Doehlert  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (densité de puissance =  $132 \text{ W/dm}^3$  ; pression = 110 Pa ; proportion de  $\text{N}_2$  = 41% ; durée de traitement = 300 s)

Les échantillons 2 et 3 sont des substrats de LCP Vectra E135i traités par plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  qui présentent des résultats au niveau du test d'adhérence très différents : 2,4% de métal arraché pour l'échantillon 2 et 63,2% de métal arraché pour l'échantillon 3. Les échantillons 4 et 5 ont été traités par plasma  $\text{N}_2/\text{H}_2$  et présentent des résultats de pourcentage de surface métallisée différents : 100% de surface métallisée pour l'échantillon 4 et entre 0 et 25% pour l'échantillon 5. Les analyses des spectres ToF-SIMS en mode négatif et en mode positif pour ces échantillons sont présentées dans les sections suivantes.

#### 3.3.1 Analyse des spectres ToF-SIMS en mode négatif

Dans cette section, les résultats ToF-SIMS en mode négatif sont discutés. Comme dans le cas des études précédentes, le recours à l'ACP a été nécessaire pour identifier plus globalement les différences induites par les différents traitements réalisés. Le graphique des individus résultant des deux premières composantes principales est présenté en Figure 164.

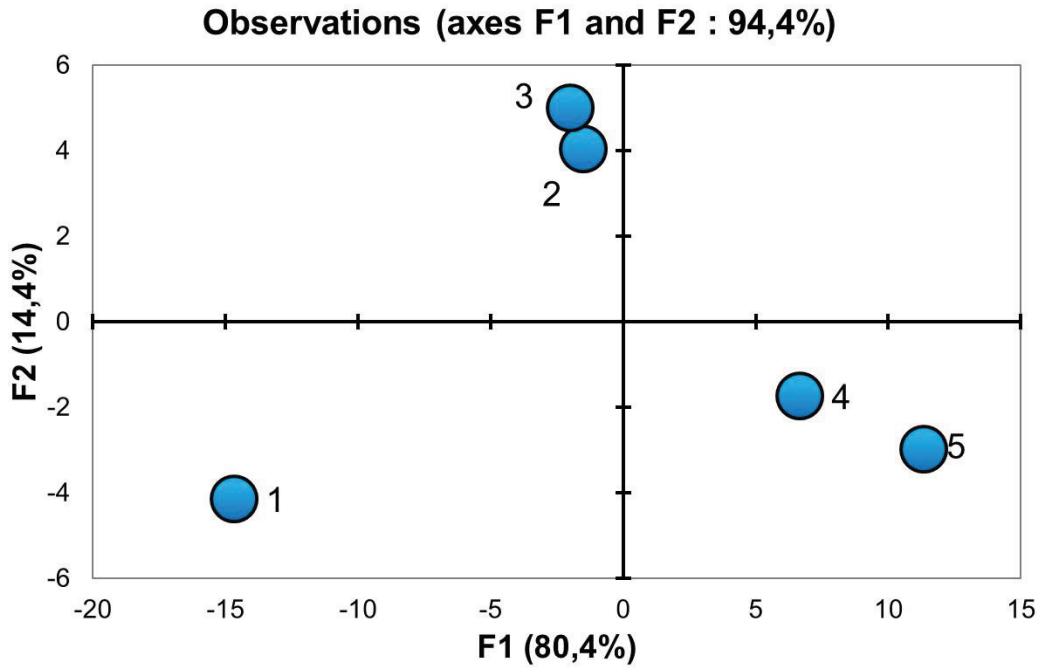


Figure 164 : Graphique des individus réalisé par ACP sur les ions secondaires enregistrés sur les spectres ToF-SIMS en mode négatif, en fonction des composantes principales 1 et 2. (1) : LCP E135i dégraissé ; (2) : LCP E135i dégraissé et traité plasma  $NH_3/H_2$  selon la condition A20 (Chapitre III Tableau 7) ; (3) : LCP E135i dégraissé et traité plasma  $NH_3/H_2$  selon la condition A12 (Chapitre III Tableau 7) ; (4) : LCP E135i dégraissé et traité plasma  $N_2/H_2$  selon la condition B12 (Chapitre III Tableau 12) et (5) : LCP E135i dégraissé et traité plasma  $N_2/H_2$  selon la condition B12 (Chapitre III Tableau 12).

Ces deux composantes prennent en compte 94,4% de l'information des variations d'intensité relative pour les différents ions secondaires entre les spectres. Les échantillons analysés y apparaissent en trois zones distinctes. L'ACP montre sans surprise que les spectres des échantillons traités par plasma diffèrent de la surface initiale non traitée et diffèrent selon la nature du mélange de gaz. Les principaux ions secondaires constituant la première composante principale sont présentés en Figure 167.

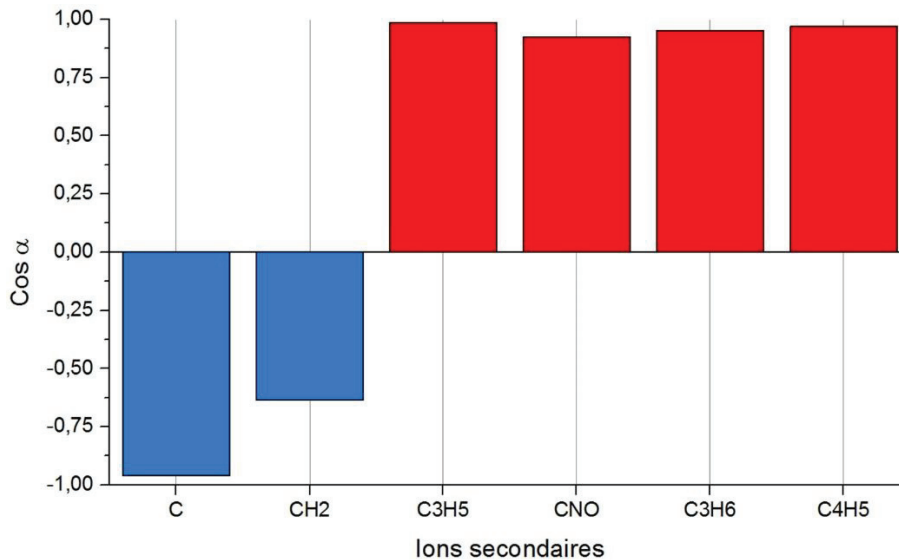


Figure 165 : Valeurs des  $\cos \alpha$  d'ions secondaires d'intensités relatives significatives selon l'axe principal F1 de l'ACP réalisée sur les spectres ToF-SIMS en mode négatif. Les valeurs de  $\cos \alpha$  négatives dirigent le côté négatif de l'axe et celles positives dirigent le côté positif de l'axe.

Bien que représentant 80,4% de l'information, la composante principale F1 ne comporte que deux ions liés au C ( $C^-$  et  $CH_2^-$ ) qui sont significatifs du côté négatif de l'axe, tandis que du côté positif de l'axe un très grand nombre d'ions secondaires hydrocarbonés purs ou avec de l'azote et/ou de l'oxygène sont des signatures générales de fonctionnalisation. Ce résultat rend difficile l'interprétation des différences chimiques entre les différents traitements plasmas via cette composante principale. La seule information que cela permet de retirer est que les traitements plasma  $N_2/H_2$  génèrent potentiellement plus de fonctions chimiques azotées et oxygénées en surface que les traitements plasma  $NH_3/H_2$ . La Figure 166 présente les principaux ions moléculaires constituant l'axe de la composante principale F2.

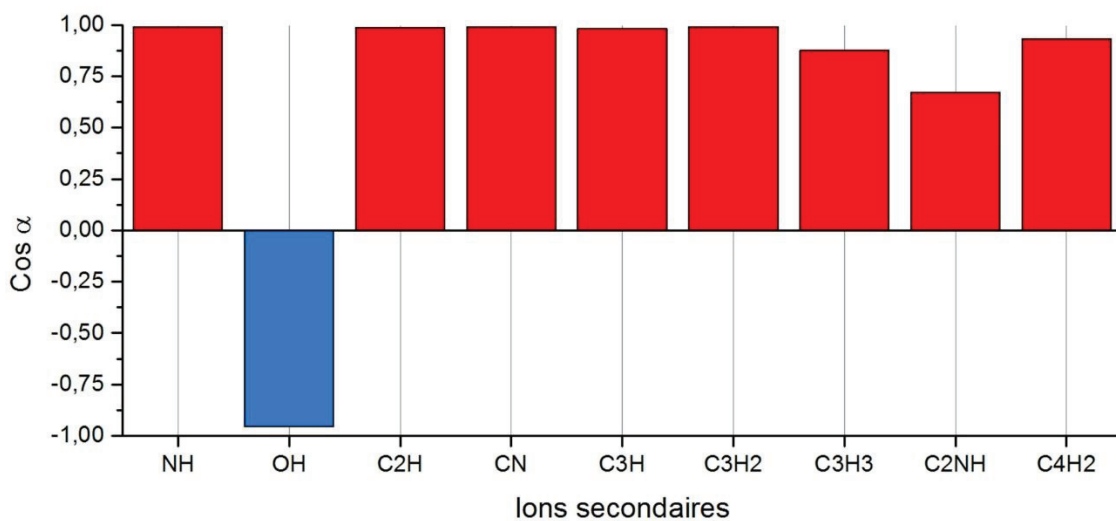


Figure 166 : Valeurs des  $\cos \alpha$  d'ions secondaires d'intensités relatives significatives selon l'axe principal F2 de l'ACP réalisée sur les spectres ToF-SIMS en mode négatif. Les valeurs de  $\cos \alpha$  négatives dirigent le côté négatif de l'axe et celles positives dirigent le côté positif de l'axe.

Comme dans le cas de la composante principale F1, la majorité des ions moléculaires constituant la composante principale 2 dominant le côté positif sauf en terme de signatures oxygénées alors que du côté négatif, l'ion  $\text{OH}^-$  est le contributeur principal. Cette composante, qui différencie nettement les échantillons traités par plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  de ceux traités  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , met en évidence que les traitements plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  greffent plus de fonctions azotées/moins de fonctions oxygénées que les plasmas  $\text{N}_2/\text{H}_2$  sur les surfaces de LCP E135i dans les conditions considérées.

### 3.3.2 Analyse des spectres ToF-SIMS en mode positif

Cette section est consacrée à l'étude des spectres ToF-SIMS en mode positif sur les cinq échantillons présentés précédemment. A nouveau, l'analyse de ces spectres s'est faite via une ACP. La Figure 167 présente le graphique des individus selon les deux premières composantes principales qui représentent respectivement 68,3% et 21,6% de l'information des variations entre les différents spectres.

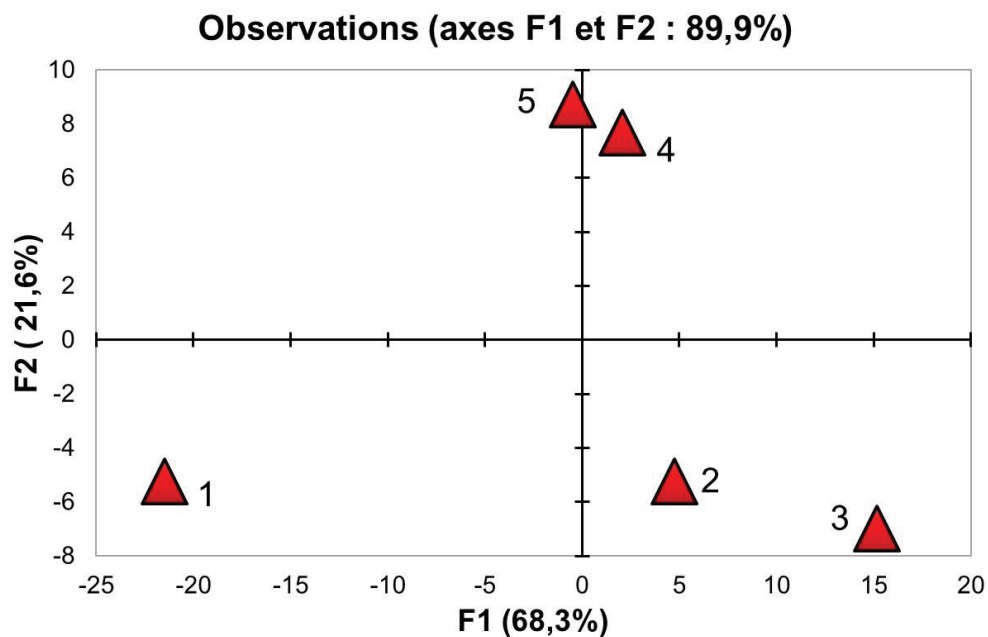


Figure 167 : Graphique des individus réalisé par ACP sur les ions secondaires enregistrés sur les spectres ToF-SIMS en mode positif, en fonction des composantes principales 1 et 2. (1) : LCP E135i dégraissé ; (2) : LCP E135i dégraissé et traité plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  selon la condition A20 (Chapitre III Tableau 7) ; (3) : LCP E135i dégraissé et traité plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  selon la condition A12 (Chapitre III Tableau 7) ; (4) : LCP E135i dégraissé et traité plasma  $\text{N}_2/\text{H}_2$  selon la condition B12 (Chapitre III Tableau 12) et (5) : LCP E135i dégraissé et traité plasma  $\text{N}_2/\text{H}_2$  selon la condition B12 (Chapitre III Tableau 12).

Sans surprise, les échantillons ont été à nouveau répartis selon la nature du traitement de surface subi. La composante principale F1 est déterminée du côté de l'axe négatif par de nombreux ions secondaires hydrocarbonés insaturés de faible  $m/z$ , et du côté positif de l'axe majoritairement par des ions secondaires hydrocarbonés azotés ainsi que par des ions

secondaires hydrocarbonés insaturés de m/z supérieur aux m/z des ions du côté négatif (voir Figure 168).

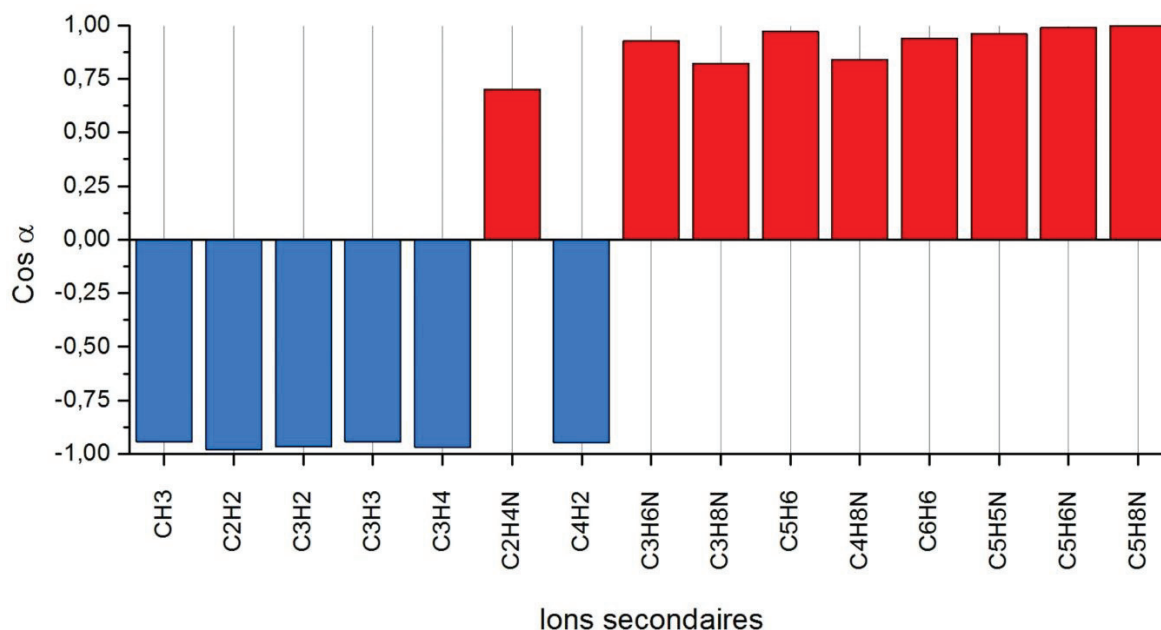


Figure 168 : Valeurs des  $\cos \alpha$  d'ions secondaires d'intensités relatives significatives selon l'axe principal F1 de l'ACP réalisée sur les spectres ToF-SIMS en mode positif. Les valeurs de  $\cos \alpha$  négatives dirigent le côté négatif de l'axe et celles positives dirigent le côté positif de l'axe.

Les résultats sont surprenants s'il faut les interpréter comme une signature de la fonctionnalisation, nous aurions attendu une répartition similaire à la Figure 164. La seule différence est l'absence de fonctionnalisation oxygénée dont nous savons déjà qu'elle est plus importante pour les échantillons 4 et 5. Pour la composante principale F2, le côté positif de l'axe est déterminé par des ions secondaires hydrocarbonés contenant un atome d'azote et/ou un atome d'oxygène, tandis que le côté négatif de l'axe est déterminé par des ions secondaires purement hydrocarbonés plutôt insaturés (voir Figure 169).

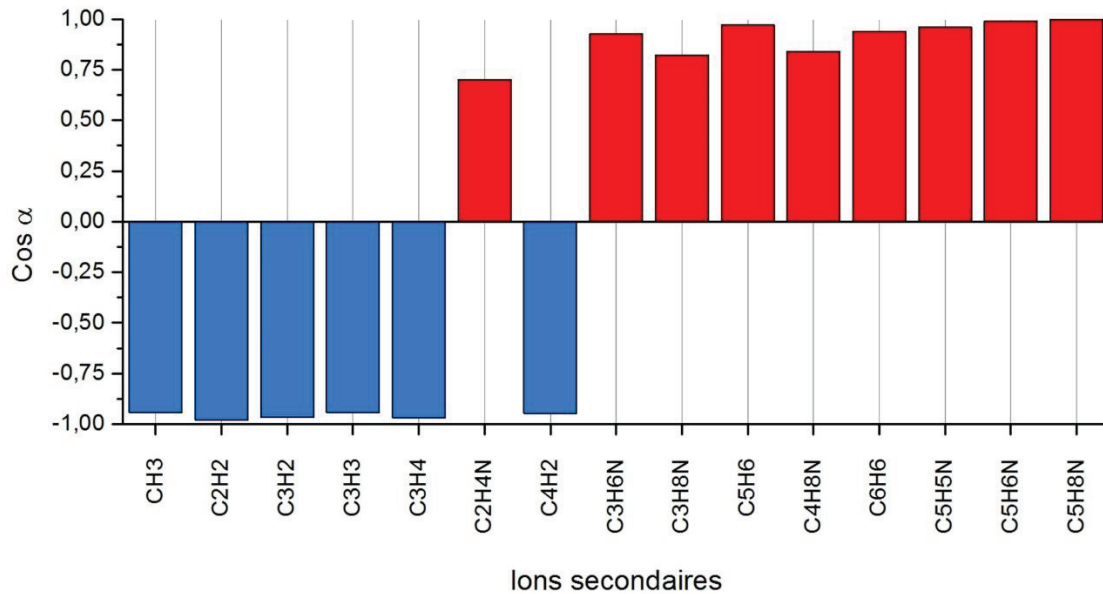


Figure 169 : Valeurs des  $\cos \alpha$  d'ions secondaires d'intensités relatives significatives selon l'axe principal F2 de l'ACP réalisée sur les spectres ToF-SIMS en mode positif. Les valeurs de  $\cos \alpha$  négatives dirigent le côté négatif de l'axe et celles positives dirigent le côté positif de l'axe.

Il est intéressant de noter que les ions secondaires caractérisant la composante principale F2 du côté positif sont proches à ceux retrouvés sur le côté positif de la composante principale F1 mais ont tendance à être plus saturés et il n'y a pas de signatures oxygénées.

La disposition des échantillons traités par plasma sur ces axes (Figure 167) indique ainsi que les plasmas  $N_2/H_2$  sont majoritairement caractérisés par des ions secondaires azotés (amine<sup>261</sup>) à tendance saturés et/ou oxygénés (notamment des amides<sup>261</sup>) tandis que les plasmas  $NH_3/H_2$  sont caractérisés par des ions secondaires azotés (amines) à tendance insaturés. Ces observations sont similaires à celles sur PA12 (Chapitre III section 2.6.3). De plus, l'effet de « crosslinking » noté pour les plasmas  $NH_3/H_2$  est également significatif sur ce polymère (voir Figure 168).

La présence de fonctions oxygénées caractérisant les surfaces traitées plasmas  $N_2/H_2$  explique l'importante augmentation de leur composante polaire au niveau des mesures d'angle de contact (Chapitre IV section 3.2.2). La réaction de radicaux libres en surface avec l'oxygène lors de la remise à l'air. Toutefois, bien que ces observations permettent d'expliquer les différences entre les traitements plasma avec les deux mélanges étudiés, obtenir des tendances claires en fonction des conditions expérimentales est plus difficile dans le cas des plasmas  $N_2/H_2$ . Pour les plasmas  $NH_3/H_2$ , il a été remarqué que la condition menant à une surface métallisée avec 63,2% de métal arraché est la plus à droite de l'axe, ce qui indique qu'elle comporte plus de fonctions azotées en surface. Cette constatation est en bonne adéquation avec les conditions de ce traitement plasma, à savoir une proportion de 90% de  $NH_3$  tandis que l'échantillon 2 (2,4% de métal arraché) a utilisé seulement 20% de  $NH_3$  dans

le mélange. Ce résultat montre que la quantité d'azote greffée n'est pas le facteur le plus important pour l'adhérence mais bien le type de fonctions greffées en surface. Cependant, ces analyses ne permettent pas de distinguer de manière pointue la différence entre les fonctions amines greffées expliquant les différents résultats du test d'adhérence.

### **3.3.3 Conclusion sur l'analyse des spectres ToF-SIMS**

L'analyse des spectres ToF-SIMS aussi bien en mode positif qu'en négatif a montré que la nature du mélange de traitement est déterminante sur la fonctionnalisation du LCP E135i. Dans les deux modes, le greffage de fonctions azotées est confirmé, et également la présence de fonction oxygénées plus importante pour les surfaces traitées par plasma  $N_2/H_2$ . Les analyses en mode positif ont permis de distinguer la différence de nature entre les fonctions azotées greffées par plasma  $NH_3/H_2$  et  $N_2/H_2$ . Comme dans l'étude du PA12 (Chapitre III section 2.6.3), les plasmas  $N_2/H_2$  mènent à la formation de fonctions de type amine plutôt saturée et également des amides, tandis que les plasmas  $NH_3/H_2$  forment principalement des fonctions amines plutôt insaturées. Cette différence est attribuée à un effet de « crosslinking » plus important dans les plasmas  $NH_3/H_2$ , qui explique également la plus faible présence d'oxygène sur les surfaces traités en comparaison avec le cas des traitements plasma  $N_2/H_2$ . Ces analyses ont permis de confirmer dans le cas des plasmas  $NH_3/H_2$  que la nature des fonctions azotées greffées est plus influente que le nombre de fonctions azotées greffées.

## **3.4 Conclusion sur l'étude des traitements plasma azotés sur LCP E135i**

Les sections précédentes ont présenté les résultats des traitements plasmas  $NH_3/H_2$  et  $N_2/H_2$  sur des surfaces de LCP E135i pour leur métallisation electroless avec une bonne adhérence. Les conditions expérimentales des traitements plasma étudiés ont été celles définies par les matrices de Doehlert réalisées lors de l'étude sur le PA12 et de l'ABS/PC.

Pour le traitement plasma  $NH_3/H_2$ , l'ensemble des conditions expérimentales ont mené à une métallisation homogène de la surface du LCP E135i mais avec des résultats du test d'adhérence variables en fonction des conditions expérimentales. Les mesures d'angle de contact n'ont pas permis d'expliquer les différences de résultats au niveau du test d'adhérence. Ces derniers ont été modélisés et des conditions optimales ont pu être déterminées. A noter que le modèle utilisé ne caractérisait pas totalement les résultats expérimentaux, et que donc les conditions déterminées ne sont peut pas les plus optimales. Il a été noté que contrairement aux études réalisées sur PA12 et ABS/PC qui ont défini des conditions optimales similaires, celles obtenues sur LCP E135i tendent à être plus réductrices avec une proportion de  $NH_3$  plus faible. Ces conditions optimales seront utilisées dans le Chapitre V.



L'étude du mélange  $N_2/H_2$  via la matrice de Doehlert définie sur PA12 n'a pas permis d'obtenir des résultats de métallisation satisfaisants. L'étude a donc été focalisée sur l'optimisation du pourcentage de surface métallisée. Les résultats des mesures d'angle de contact ont montré que quelles que soient les conditions expérimentales du traitement plasma, les surfaces présentent globalement les mêmes valeurs pour l'énergie de surface et ses composantes. L'étude statistique du modèle a permis de déterminer des conditions optimales de traitement pour obtenir une surface métallisée homogène. En comparant ces conditions avec celles déterminées pour la métallisation avec une bonne adhérence sur le PA12 et l'ABS/PC, il a été à nouveau noté que le modèle préconise des conditions plus réductrices.

La nécessité d'utiliser des atmosphères de traitement très réductrices dans le cas du LCP E135i permet d'expliquer les moins bons résultats de métallisation obtenus avec ce polymère en utilisant un mélange  $N_2/H_2$  par rapport à un mélange  $NH_3/H_2$ .

Les analyses ToF-SIMS réalisées sur les surfaces de LCP E135i traitées par plasma  $N_2/H_2$  et  $NH_3/H_2$  ont permis de distinguer la différence de nature des fonctions greffées en surface. Comme dans le cas de l'étude du PA12 (Chapitre III section 2.6.3), il a été noté que les plasmas  $NH_3/H_2$  sont caractérisés par un effet de « crosslinking » significatif par rapport aux plasmas  $N_2/H_2$ , ce qui mène à la formation de fonctions azotées (amines) plutôt insaturées et diminue la présence de fonctions oxygénées générées dans la décharge ou lors de réactions des radicaux libres lors de la remise à l'air des échantillons.

## **4 Conclusion sur les études de traitements plasma à base de gaz azotés sur ABS/PC et LCP E135i**

Dans ce Chapitre, le choix a été fait d'étudier l'optimisation des traitements plasmas  $NH_3/H_2$  et  $N_2/H_2$  pour la métallisation de l'ABS/PC et du LCP E135i en utilisant les matrices de Doehlert définies lors de l'étude sur le PA12. Tel qu'attendu, des résultats différents ont été obtenus en fonction de la nature du polymère traité. Les études sur l'ABS/PC ont montré que ces conditions expérimentales préalablement définies sur PA12 ont permis d'obtenir des résultats du test d'adhérence similaires avec les deux mélanges de gaz à ceux obtenus sur PA12, tandis que dans le cas du LCP E135i, les résultats de métallisation et du test d'adhérence se sont révélés être moins bons.

Les résultats de métallisation et du test d'adhérences de l'ABS/PC sont similaires à ceux obtenus sur PA12. En effet, les conditions optimales déterminées ont été très proches de celles déterminées sur PA12, et ne diffèrent que par la durée de traitement. L'utilisation du modèle de Van Oss pour calculer les valeurs des énergies de surface et de leurs composantes s'est révélée pertinente pour la compréhension de la nature des fonctions greffées selon le

type de mélange de gaz. Dans le cas particulier du mélange  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , une corrélation entre la composante acide et les résultats du test d'adhérence a été montrée. L'étude du mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$  a également montré de fortes similitudes avec les résultats obtenus sur PA12. Une étape de croissance supplémentaire dans un bain électroless de Cu a alors été mise en place pour les nombreuses conditions de traitement plasma menant à d'excellents résultats du test d'adhérence du dépôt NiP. Le traitement statistique des données a permis de définir les conditions optimales de traitement plasma qui, une fois encore, sont proches de celles définies sur PA12 à l'exception de la durée de traitement. Les analyses ToF-SIMS ont permis de mettre en évidence l'apparition significative de certains fragments azotés caractéristique de l'obtention d'une bonne adhérence des dépôts métalliques. Toutefois ces fragments ne correspondent pas aux fragments retrouvés sur les surfaces de PA12 traitées par plasma avec un mélange de gaz azoté.

La transposition des matrices de Doehlert pour les traitements plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  et  $\text{N}_2/\text{H}_2$  a également été réalisée pour le LCP E135i. L'étude du traitement plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  a montré que l'ensemble des conditions ont permis d'obtenir une métallisation homogène avec des résultats du test d'adhérence variables qui dépendent des conditions expérimentales. Les mesures d'angle de contact et les calculs des énergies de surface n'ont pas permis de déterminer de corrélation avec les résultats du test d'adhérence. Les conditions de traitement optimales, déterminées à partir du traitement statistique des données, diffèrent de celles retrouvées sur PA12 et ABS/PC par une proportion de  $\text{NH}_3$  plus faible. A noter que dans le cas particulier de cette étude, le modèle utilisé ne caractérisait pas totalement les résultats expérimentaux. L'étude du mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$  a montré que seulement quelques conditions expérimentales ont mené à une métallisation homogène de la surface. Avec ce mélange, l'étude a été focalisée sur l'optimisation de pourcentage de surface métallisée. Le traitement statistique des données a permis de définir des conditions qui diffèrent des autres polymères, par une densité de puissance supérieure.

Des analyses ToF-SIMS ont été réalisées sur des échantillons de LCP E135i traités selon les deux mélanges de gaz. Ces analyses ont permis de distinguer les différences de fonctionnalisation entre les deux mélanges de gaz, et également de montrer que la nature des fonctions azotées en surface a une influence plus élevée que leur nombre au niveau de l'adhérence des dépôts.

Les études présentées dans ce Chapitre ont montré que la transposition de matrices de Doehlert pour l'étude de la fonctionnalisation par plasma de polymères avec pour objectif leur métallisation électroless pouvait être réalisée avec plus ou moins de succès en fonction de la nature des polymères. Ces études ont mis en avant, comme dans le cas du PA12, que les traitements plasma menant aux plus grandes valeurs de l'énergie de surface ne sont pas ceux

qui permettent l'obtention des meilleurs résultats du test d'adhérence, mais que la nature des fonctions générées en fonction des conditions expérimentales est l'élément-clé. Bien que des tendances sur le type de fonctions aient pu être dégagées au travers de ces études, des analyses de surface complémentaires, en particulier des analyses XPS et infra-rouge, pourraient permettre d'apporter des informations complémentaires.

## **CHAPITRE V. SYNTHÈSE ET UTILISATION DE COLLOÏDES DE PALLADIUM POUR LA METALLISATION LOCALISÉE PAR DES TECHNIQUES DE LITHOGRAPHIE DOUCE**

### **1 Introduction**

Dans le cadre du projet Plastronics, le développement de technologies innovantes pour la localisation des dépôts métalliques à la surface de polymères est un des axes de recherche majeurs de ce projet. Les techniques de lithographie douce sont particulièrement intéressantes dans ce contexte (Chapitre I section 3.2). Ces techniques sont utilisées depuis plusieurs années au sein de notre laboratoire, et des travaux de recherche ont été réalisés afin de développer de nouveaux procédés pour la réalisation de motifs métalliques.

Dans la partie bibliographie de ce manuscrit (Chapitre I 3.2.2), il a été noté que parmi les techniques de lithographie douce, la technologie la plus pertinente pour la localisation de motifs métalliques est en particulier le microcontact printing ( $\mu$ CP). Pour rappel, les procédés de métallisation localisée par  $\mu$ CP sont regroupés en deux catégories :

- les procédés « top-down » ;
- les procédés « bottom-up ».

Les premiers sont basés sur le transfert localisé sur un film continu métallique d'une encre, qui va servir de masque lors de la gravure du métal : ce sont des procédés de passivation. Les seconds sont basés sur le transfert localisé d'un catalyseur sur un substrat, suivi de l'immersion de l'échantillon dans une solution de métallisation electroless permettant ainsi la croissance métallique localisée : ce sont des procédés d'activation. Les principales limitations des procédés « top-down » déjà développés sont la diffusion des espèces servant de masque lors de l'étape de tamponnage ainsi que la sélectivité du masque transféré (Chapitre I section 3.2.4). Dans le cas du procédé « bottom-up », le transfert d'espèces polaires nécessite soit des modifications de surface du tampon menant à sa dégradation (et potentiellement à un transfert incomplet), soit la synthèse complexe en phase organique de colloïdes hydrophobes ne présentant pas une grande stabilité dans le temps et que l'utilisation de certains solvants mène à un gonflement des motifs du tampon en PDMS (Chapitre I section 3.2.5).

Pour réaliser des motifs métalliques localisés de haute qualité avec une technologie simplifiée, nous avons proposé et mis au point la synthèse, directement sur le tampon, de colloïdes de palladium pouvant être utilisés tout aussi bien dans le cadre de procédés « top-down » que dans celui de procédés « bottom-up » (Chapitre II section 2.5.3). Dans ce Chapitre, nous

démonstrons que les procédés ainsi développés ont notamment permis de réaliser des motifs métalliques sur différentes surfaces, aussi bien à très haute résolution avec une grande densité de motifs métalliques, et dans la fin de ce Chapitre, la réalisation de motifs uniformes sur plusieurs centimètres avec des épaisseurs importantes ( $> 10\mu\text{m}$ ). L'étude de ces colloïdes et des applications possibles fait l'objet des paragraphes suivants mais également d'un article<sup>229</sup> dans un journal international à comité de lecture et de deux brevets<sup>262,263</sup>.

## **2 Caractérisations des colloïdes et nanoparticules de palladium transférés**

Les sections suivantes présentent les caractérisations réalisées par AFM, TEM et XPS des colloïdes de palladium, formés à partir d'octanethiol (C8) et d'octadécane-thiol (C18), puis transférés sur différentes surfaces. Les nanoparticules de palladium, obtenues après traitement plasma sous atmosphère de  $\text{H}_2$  de ces colloïdes, ont également été étudiées. Dans un premier temps les caractérisations faites par AFM, qui apportent des informations sur leur morphologie, seront discutées. Concernant les nanoparticules de palladium, des observations supplémentaires réalisées par TEM sont également présentées. Dans une troisième partie, des analyses XPS sur ces colloïdes transférés avant et après traitement plasma apporteront des informations supplémentaires quant à l'état chimique des espèces présentes en surface.

### **2.1 Caractérisation par AFM des colloïdes de palladium**

Pour l'étude de leur morphologie par AFM, ces colloïdes ont été transférés sur mica après avoir préalablement pelé la surface de mica avec une bande de Scotch®. Le mica a ici été utilisé en raison de sa surface plane, ce qui en fait un substrat idéal pour observer la morphologie d'objets de faible dimension. Le transfert de ces colloïdes sur mica s'est cependant avéré délicat : en effet, lors de tamponnages, le feuillet de mica restait adhérent au tampon lors du retrait. Pour réaliser ces transferts, le recours au microtamponnage en milieu liquide (S $\mu$ CP) s'est révélé nécessaire en réalisant un contact partiel et sans pression appliquée entre le tampon et la surface. Ces conditions ne mènent pas à une reproduction parfaite des motifs du tampon mais sont suffisantes pour analyser par AFM les colloïdes formés une fois transférés sur une surface (Figure 170).

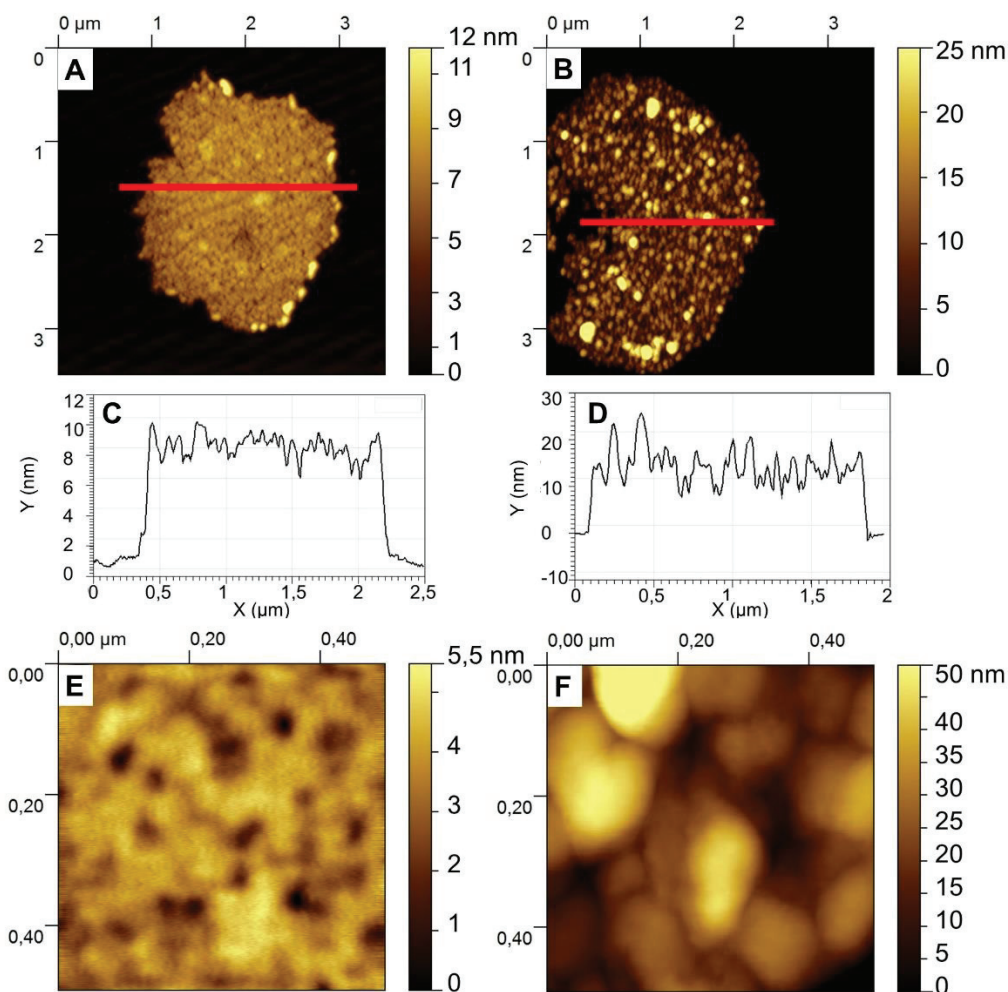


Figure 170 : Images topographiques AFM de colloïdes de palladium transférés sur mica, fabriqués par immersion successivement dans une solution d'alcaneethiol, [(A) et (E) octanethiol (C8) ; (B) et (F) octadécaneethiol (C18)], puis dans une solution de nitrate de palladium. (C) et (D) montrent les profils extraits respectivement des images (A) et (B).

Les colloïdes réalisés à partir d'une solution d'octanethiol (C8) une fois transférés sur mica forment une couche homogène [Figure 170 (A) et (E)] présentant une épaisseur moyenne de 8 nm [Figure 170 (C)]. Le diamètre des colloïdes ainsi formés est inférieur à 100 nm mais la mesure précise ne peut être faite ici en raison d'un effet de convolution de la pointe (géométrie et rayon de courbure de la pointe). Ce phénomène est illustré en Figure 171. Dans le cas des colloïdes synthétisés à partir d'une solution d'octadécaneethiol (C18), la couche transférée présente de nombreuses hétérogénéités. En effet, comme le montre le profil sur en Figure 170 (D), la couche de colloïdes présente une épaisseur moyenne de 18 nm avec de nombreuses irrégularités. Ces colloïdes ont donc tendance à former des agglomérats de taille plus importante et à s'empiler [Figure 170 (F)], contrairement aux colloïdes obtenus à partir d'une solution d'octanethiol.

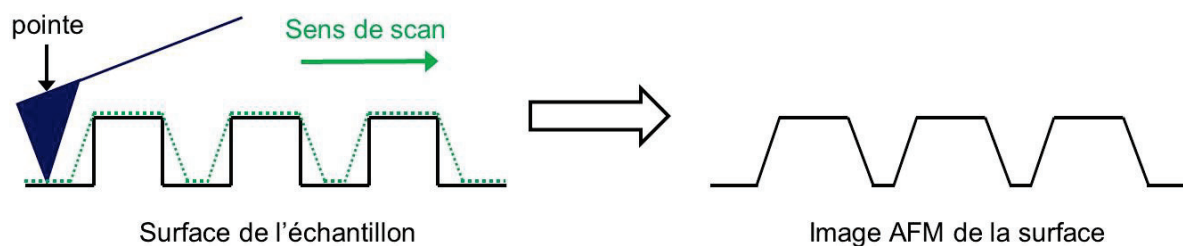


Figure 171 : Schéma illustrant l'effet de convolution de la pointe lors de la caractérisation topographique par AFM.

## 2.2 Caractérisation des nanoparticules de palladium obtenues après réduction des colloïdes

Les traitements plasma en conditions réductrices mènent à la fois à une gravure des chaînes alkyles et à une réduction des ions de métaux nobles<sup>264–266</sup>. L'idée que nous avons mise en œuvre est d'utiliser ce type de traitement plasma pour obtenir des nanoparticules de palladium qui sont alors des catalyseurs de la réaction de métallisation electroless. Cela permettrait ainsi de synthétiser localement des nanoparticules directement à la surface des échantillons à métalliser, sans devoir réaliser des étapes de synthèse contraignantes au préalable ni devoir encrer avec des solvants entraînant potentiellement une déformation des motifs du tampon. Le traitement plasma appliqué a été réalisé avec le réacteur micro-ondes présenté dans le Chapitre II section 2.5.4, sous une atmosphère de H<sub>2</sub>.

### 2.2.1 Caractérisation des nanoparticules de palladium par AFM

L'obtention de nanoparticules de palladium est basée sur la réduction des colloïdes de palladium par un traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub> (voir Chapitre II section 2.5.4). Ce paragraphe présente les résultats de caractérisation de ces nanoparticules obtenus par AFM.

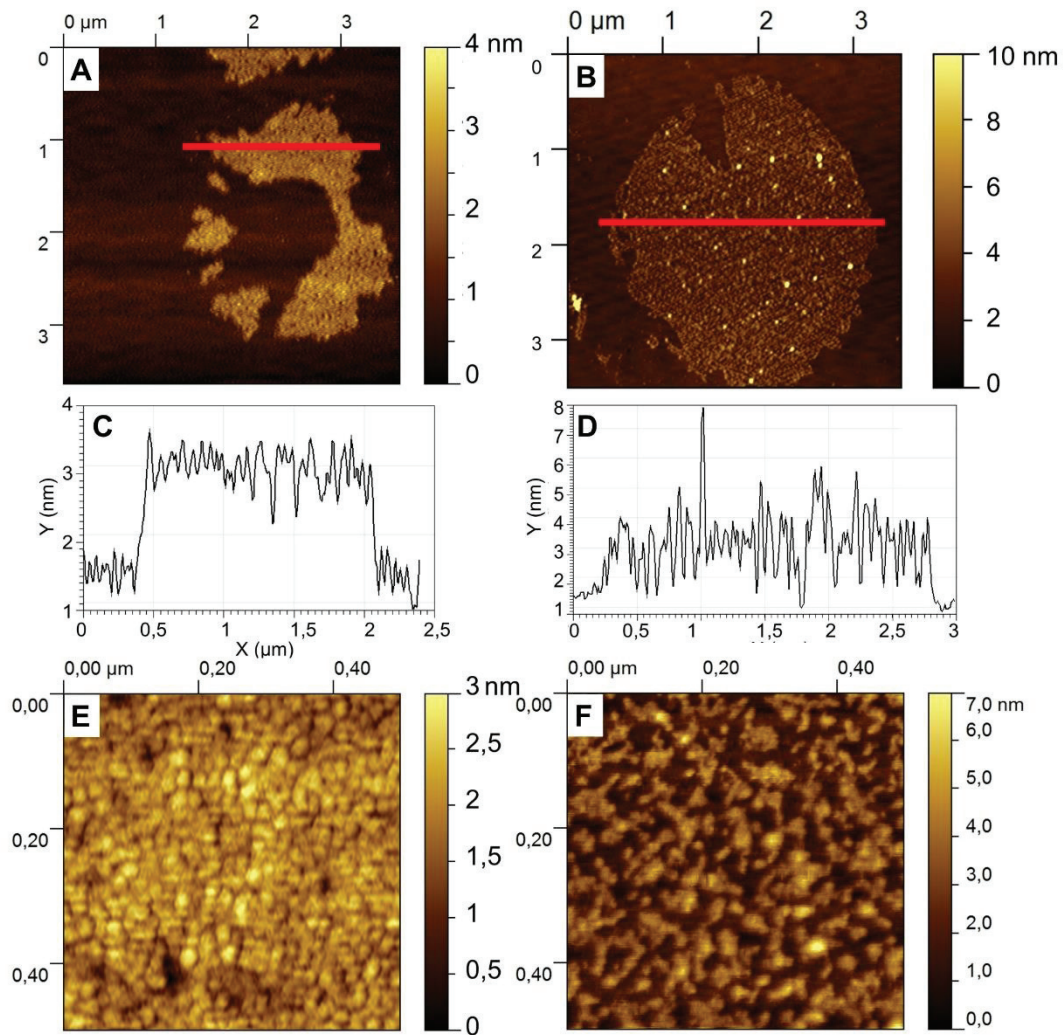


Figure 172 : Images topographiques AFM de nanoparticules de palladium sur mica, fabriquées par immersions successives dans une solution d'alcane-thiol, [(A) et (E) octanethiol (C8) ; (B) et (F) octadécane-thiol (C18)], puis dans une solution de nitrate de palladium suivie d'un traitement plasma sous atmosphère de  $H_2$ . (C) et (D) montrent les profils extraits respectivement des figures (A) et (B).

La Figure 172 montre les résultats des analyses AFM réalisées sur les nanoparticules obtenues après un traitement plasma réducteur sous atmosphère de  $H_2$  des colloïdes. Dans le cas des nanoparticules obtenues à partir des colloïdes formés à partir de C8, il apparaît que, comme dans le cas des colloïdes initiaux, la répartition est uniforme et homogène avec une épaisseur moyenne de 1,7 nm [Figure 172 (A), (C) et (E)]. Dans le cas des nanoparticules obtenues à partir des colloïdes formés à partir de C18, la répartition des nanoparticules est moins dense, présentant une épaisseur moyenne de 2,1 nm [Figure 172 (B), (D) et (F)]. A noter que ces nanoparticules sont réparties en agglomérats discontinus, contrairement aux nanoparticules obtenues à partir des colloïdes formés à partir de C8 qui forment un film presque continu.



## 2.2.2 Caractérisation des nanoparticules de palladium par TEM

Les nanoparticules ont également été caractérisées par TEM. Les échantillons ont été réalisés en transférant les colloïdes directement sur des grilles de TEM en cuivre recouvertes de Formwar® avec un tampon plan (Chapitre II section 3.2.4). Ces échantillons ont alors subi le traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>. Les analyses TEM sont montrées en Figure 173.

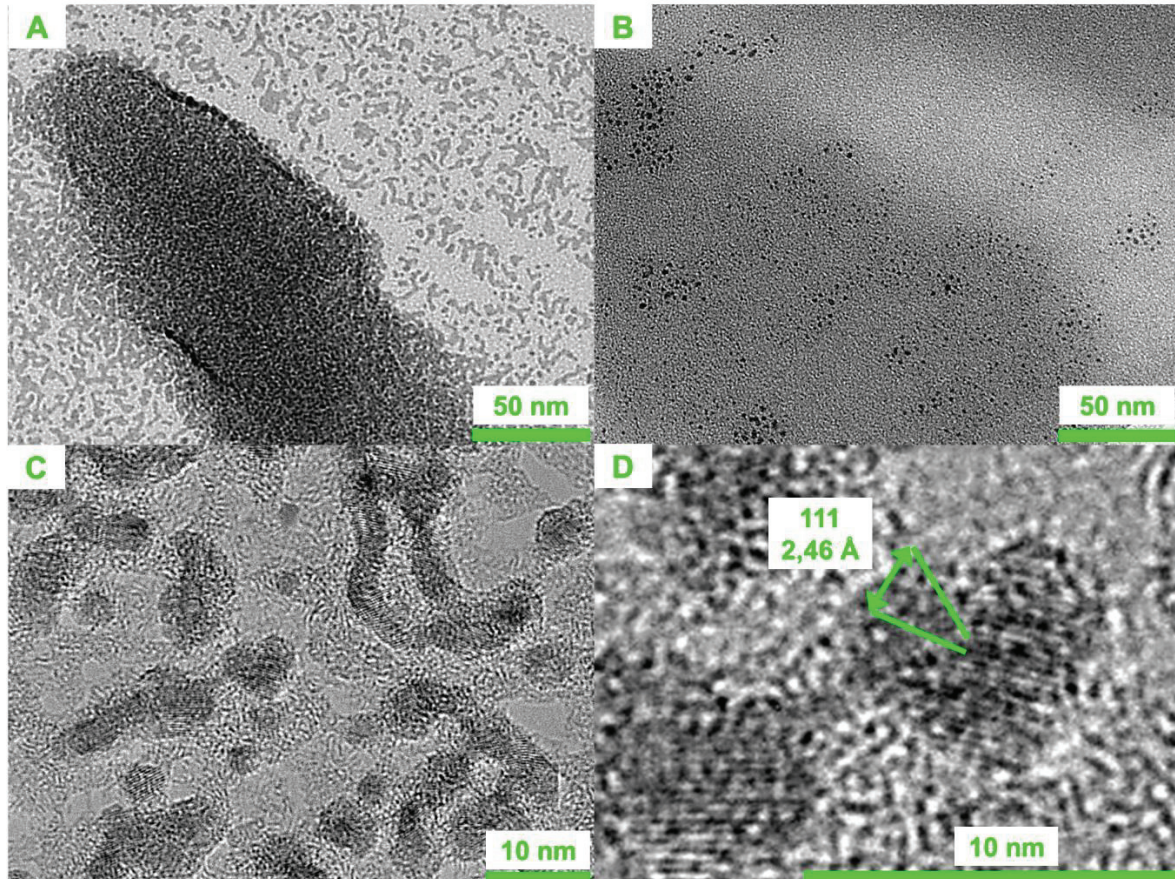


Figure 173 : Images TEM à haute résolution de nanoparticules de palladium sur une grille en cuivre recouverte de Formwar®, obtenues par les traitements suivants : (1) immersion d'un tampon plan successivement dans une solution d'alkanethiols, [(A) octanethiol (C8) ; (B), (C) et (D) octadécantiol (C18)] puis dans une solution de nitrate de palladium ; (2) transfert sur la grille ; (3) un traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>.

Les nanoparticules obtenues après réduction sous plasma hydrogène des colloïdes, formés à partir de la solution d'octanethiol (C8) ou celle d'octadécaneethiol (C18), présentent une taille similaire qui est comprise entre 2 et 6 nm, telle que déterminée en Figure 173 (D). Cette taille est en adéquation avec les mesures d'épaisseur déterminées par AFM. Du point de vue de la dispersion de ces nanoparticules, le film mince composé de nanoparticules obtenues par traitement plasma des colloïdes obtenus à partir de C8 apparaît à nouveau plus dense, sur la zone de contact du tampon avec la surface [zone sombre sur la Figure 173 (A)], alors que les nanoparticules obtenues par traitement plasma des colloïdes obtenus à partir de C18 ont tendance à s'agglomérer et à former des îlots isolés. Les analyses TEM nous apportent également une information sur la nature de ces nanoparticules. L'apparition de franges

d'interférence est typique d'un phénomène de diffraction des électrons par un cristal [Figure 173 (C) et (D)], et la distance entre ces franges donne des renseignements sur le paramètre de maille de cristal. La mesure des franges d'interférence sur la Figure 173 (D) de la nanoparticule indique une correspondance avec une face 111 d'un cristal du palladium à l'état métallique ( $\text{Pd}^0$ ).

### 2.3 Caractérisation par XPS des différentes étapes de traitement

Pour compléter les analyses microscopiques réalisées sur les colloïdes et sur les nanoparticules résultant du traitement plasma réducteur, des analyses XPS ont été réalisées. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons représentant chacun une étape différente du protocole (Chapitre II section 2.5) menant à l'obtention des nanoparticules de palladium :

- un wafer de silicium nettoyé (Ref) ;
- un wafer silanisé avec le BPAS (BPAS) ;
- un wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 (C8-Pd) ;
- un wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère  $\text{H}_2$  (C8-Pd- $\text{H}_2$ ) ;
- un wafer silanisé après transfert des colloïdes de C18 (C18-Pd) ;
- un wafer silanisé après transfert des colloïdes C18 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère  $\text{H}_2$  (C18-Pd- $\text{H}_2$ ).

Des spectres à haute résolution ont été mesurés aux énergies concernant les éléments d'intérêt dont le silicium (calibration), le palladium, le soufre et le carbone. L'évolution des pourcentages atomiques et le déplacement chimique de ces éléments ont également été étudiés en particulier pour le palladium. De par le très faible de pic du photoélectron  $\text{C}_{1s}$  sur le wafer de référence, l'ensemble des spectres a été calibré sur le maximum du pic du photoélectron  $\text{Si}_{2p}$  tel que montré Figure 174. L'énergie de liaison du pic  $\text{Si}_{2p}$  a été fixée à 99,1 eV<sup>242</sup>, ce qui correspond à une énergie de liaison du photoélectron  $\text{C}_{1s}$  (C-C, C-H) à 284,6 eV<sup>242</sup>.

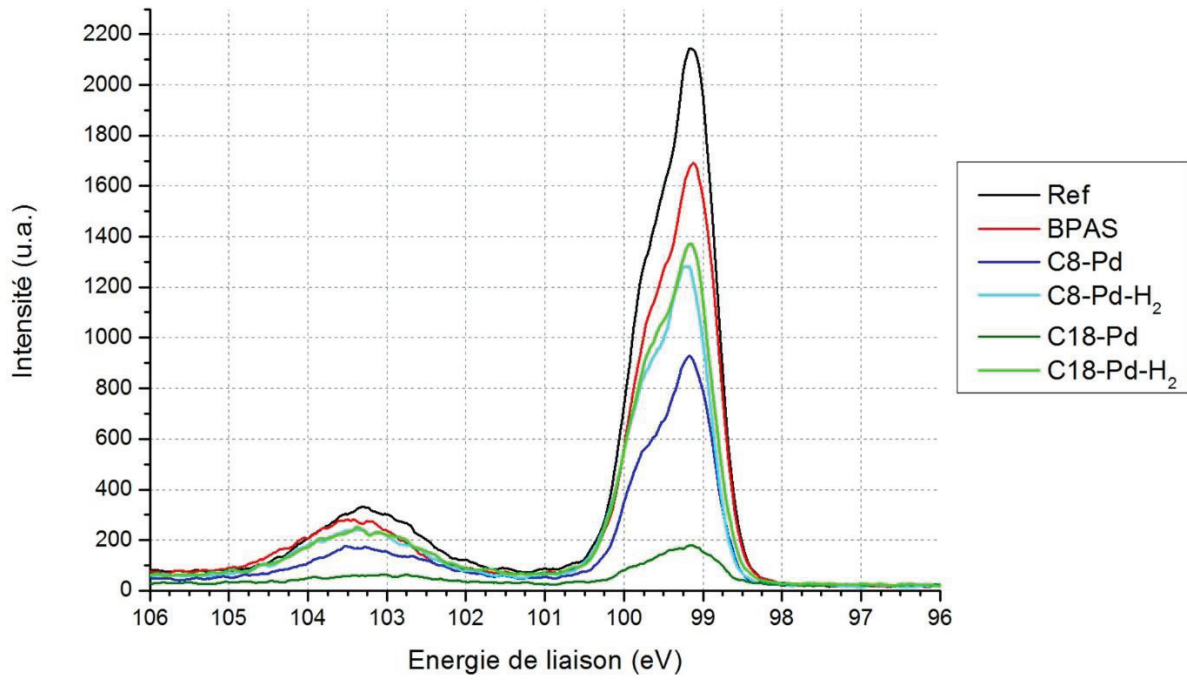


Figure 174 : Spectres XPS haute résolution du Si<sub>2p</sub> après calibration à 99,15 eV pour les différents échantillons : ■ Ref : wafer de silicium nettoyé ; ■ BPAS : wafer silanisé avec le BPAS ; ■ C8-Pd : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 ; ■ C8-Pd-H<sub>2</sub> : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère H<sub>2</sub> ; ■ C18-Pd : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C18 ; ■ C18-Pd-H<sub>2</sub> : wafer silanisé après transfert des colloïdes C18 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère H<sub>2</sub>.

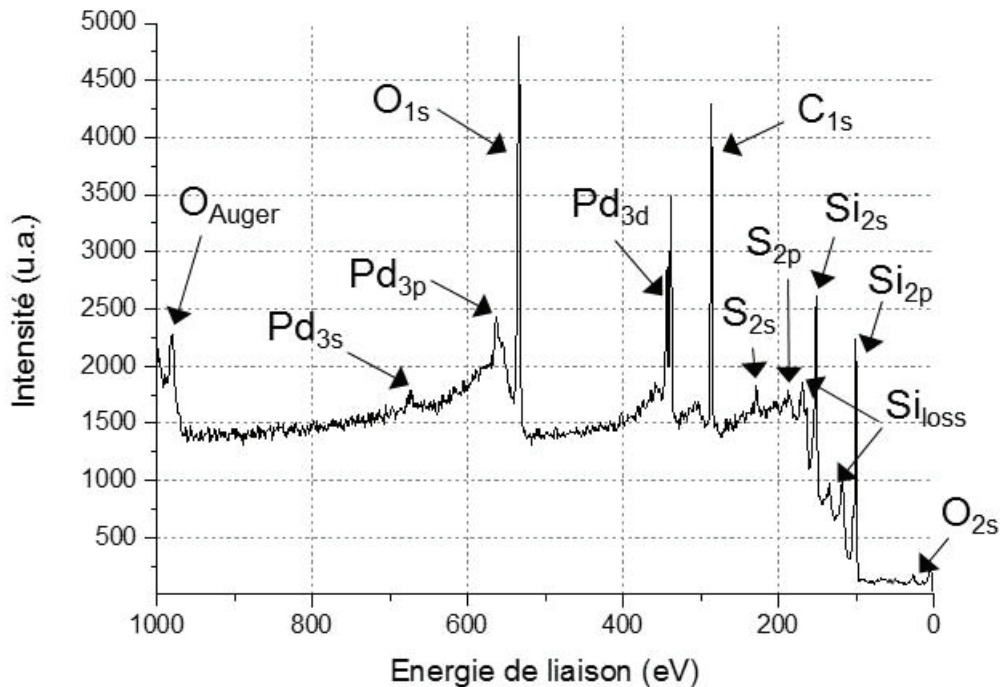


Figure 175 : Spectre global (« survey ») XPS d'un wafer de silicium silanisé avec le BPAS sur lequel ont été transférés des colloïdes de palladium, formés par immersion d'un tampon plan en PDMS successivement dans une solution d'octanethiol (C8) puis dans une solution de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

La Figure 175 montre le spectre global (« survey ») XPS de colloïdes de palladium (obtenus à partir de C8) transférés sur un wafer de silicium silanisé avec BPAS. Les éléments détectés sont ceux attendus même si le phosphore et l'azote ne sont à priori pas détectés (présence en dessous de la limite de détection). Une attention particulière est donnée aux éléments C, S et Pd. Dans la suite, les évolutions des signaux du carbone  $C_{1s}$ , du soufre  $S_{2p}$ , ainsi que du palladium  $Pd_{3d}$  sont discutés.

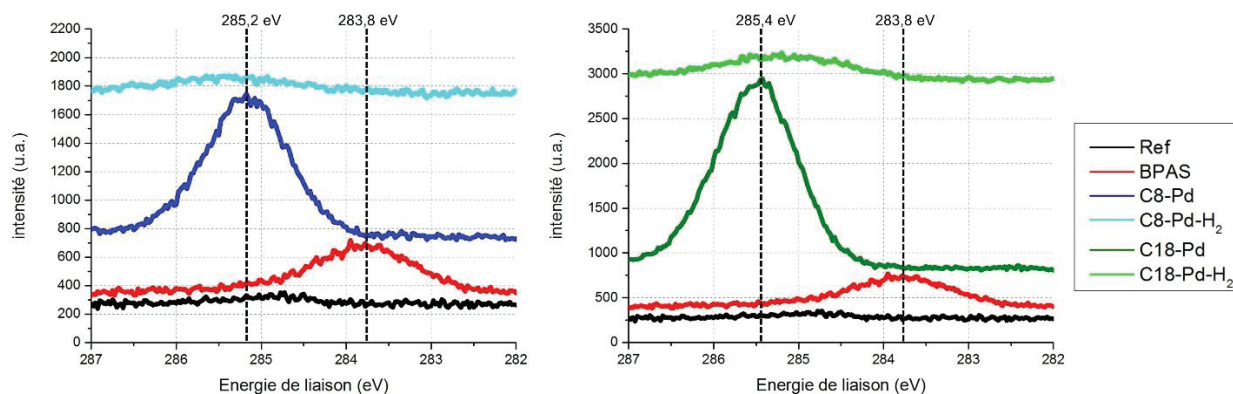


Figure 176 : Spectres XPS haute résolution du  $C_{1s}$  pour les échantillons : ■ Ref : wafer de silicium nettoyé ; ■ BPAS : wafer silanisé avec le BPAS ; ■ C8-Pd : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 ; ■ C8-Pd-H<sub>2</sub> : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère H<sub>2</sub> ; ■ C18-Pd : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C18 ; ■ C18-Pd-H<sub>2</sub> : wafer silanisé après transfert des colloïdes C18 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère H<sub>2</sub>.

Dans la Figure 176 sont présentés les spectres XPS haute résolution pour les pics  $C_{1s}$ . Tel qu'évoqué précédemment, le wafer de silicium nettoyé ne présente pas de signature significative pour le C. Après silanisation avec le BPAS, un pic  $C_{1s}$  à 283,8 eV est détecté. Ce pic est associé aux nombreux atomes de C de type aromatique dans la structure du BPAS. Après transfert des colloïdes, la forte augmentation de l'intensité du pic  $C_{1s}$  est observée, ainsi qu'un déplacement de ce pic de 1,4 eV ou 1,6 eV pour les colloïdes obtenus à partir de C8 ou de C18. Ce déplacement montre clairement une augmentation de la proportion de carbone en surface présentant un environnement chimique différent après le transfert des colloïdes. Après le traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>, le carbone ne se retrouve plus qu'en traces aussi bien dans le cas des colloïdes obtenus à partir de C8 que de ceux obtenus à partir de C18.

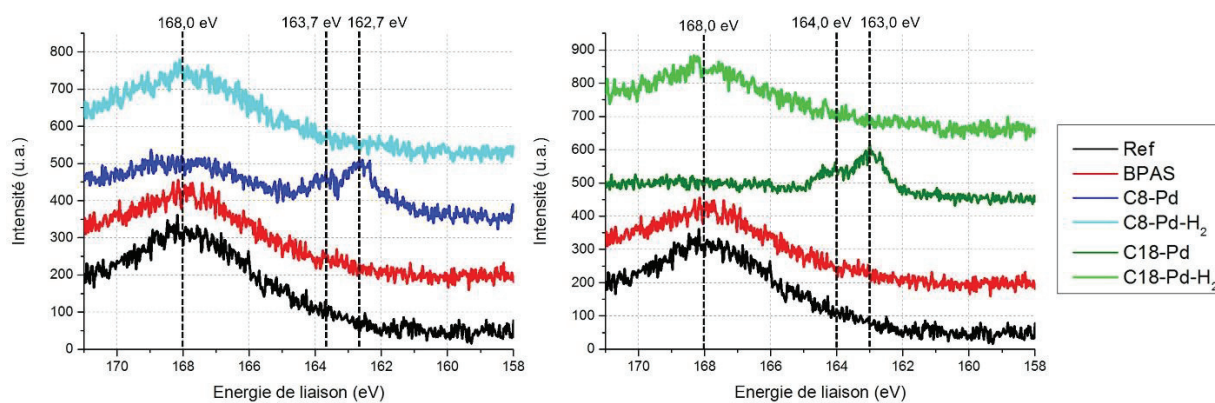


Figure 177 : Spectres XPS haute résolution du  $S_{2p}$  pour les échantillons : ■ Ref : wafer de silicium nettoyé ; ■ BPAS : wafer silanisé avec le BPAS ; ■ C8-Pd : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 ; ■ C8-Pd-H<sub>2</sub> : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère H<sub>2</sub> ; ■ C18-Pd : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C18 ; ■ C18-Pd-H<sub>2</sub> : wafer silanisé après transfert des colloïdes C18 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère H<sub>2</sub>.

Sur la Figure 177 sont présentés les spectres XPS haute résolution pour les pics  $S_{2p}$ . Sur le wafer de silicium, il y a du S de type sulfate avec un large pic détecté à 168 eV. La présence de sulfate en surface est associée au nettoyage dans la solution piranha. Ce pic reste significatif une fois la silanisation avec le BPAS réalisée. Après transfert des colloïdes obtenus à partir de C8, le pic à 168,0 eV est atténué (surtout pour les colloïdes de C18) et les pics  $S_{2p}$  caractéristiques d'un atome de soufre lié à des chaînes hydrocarbonées<sup>267</sup>, et plus particulièrement dans notre cas d'alcanethiols confirmant la présence des colloïdes en surface. La présence de ce type de fonction en surface, montre également que l'adsorption d'espèces palladiées ne déplace pas le pic du S. Après le traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>, le double pic du  $S_{2p}$  lié aux alcanethiols n'est plus détecté alors que le pic à 168 eV lié aux sulfates est à nouveau détecté. L'observation plus importante des sulfates dans le cas des colloïdes obtenus à partir de C8 est cohérente avec les mesures AFM qui ont montré que la couche de colloïdes obtenue à partir de C18 présente une épaisseur plus importante que celle formée de colloïdes obtenus à partir de C8. Ces résultats permettent de valider l'effet de gravure du traitement plasma sur les alcanethiols constitutifs des colloïdes. Bien que la présence de sulfates en surface ne soit pas désirée, elle est un indicateur pertinent permettant d'identifier les variations de hauteur mesurées par AFM entre les différents colloïdes et également avant et après traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>.

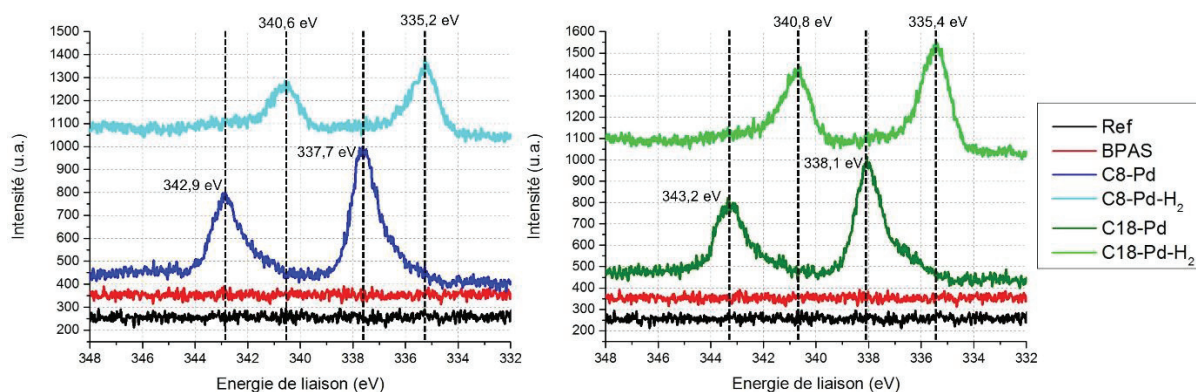


Figure 178 : Spectres XPS haute résolution du Pd<sub>3d</sub> pour les échantillons : ■ Ref : wafer de silicium nettoyé ; ■ BPAS : wafer silanisé avec le BPAS ; ■ C8-Pd : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 ; ■ C8-Pd-H<sub>2</sub> : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère H<sub>2</sub> ; ■ C18-Pd : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C18 ; ■ C18-Pd-H<sub>2</sub> : wafer silanisé après transfert des colloïdes C18 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère H<sub>2</sub>.

Les spectres XPS haute résolution pour les pics Pd<sub>3d3/2</sub> et Pd<sub>3d5/2</sub> sont présentés en Figure 178. Ces spectres montrent qu'avant transfert des colloïdes, le palladium n'est pas détecté. Après le transfert de colloïdes obtenus à partir de C8 ou de C18, les pics Pd<sub>3d5/2</sub> et Pd<sub>3d3/2</sub> du palladium sont détectés, mettant en évidence la présence d'espèces palladiées en surface. Dans le cas des colloïdes obtenus à partir de C8, le pic Pd<sub>3d5/2</sub> est détecté à 337,7 eV et le pic Pd<sub>3d3/2</sub> à 342,9 eV, tandis que pour les colloïdes obtenus à partir de C18, ces pics sont détectés à 338,1 eV et à 343,2 eV. Ces valeurs sont caractéristiques de la présence de palladium de type Pd<sup>2+</sup><sup>242</sup>. Après traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>, ces pics sont détectés pour les colloïdes obtenus à partir de C8 à 335,2 eV et 340,6 eV, et pour les colloïdes obtenus à partir de C18 à 335,4 eV et 340,8 eV. Les valeurs d'énergie de liaison pour ces pics Pd<sub>3d5/2</sub> et Pd<sub>3d3/2</sub> pic Pd<sub>3d</sub> correspondent à du palladium de type Pd<sup>0</sup><sup>242</sup>. Le déplacement chimique avant traitement plasma sur les colloïdes obtenus à partir de C8 est calculé à 2,5 eV, tandis que pour les colloïdes obtenus à partir de C18, il est de 2,7 eV. Ce paramètre a déjà été reporté dans la littérature : Brun et al.<sup>268</sup> ont observé un écart de 1,4 eV entre le palladium métallique et un oxyde de palladium de type PdO, tandis que Romand et al.<sup>96</sup> ont observé un déplacement chimique de 3,1 eV entre du palladium métallique et le chlorure de palladium PdCl<sub>2</sub> (Pd<sup>2+</sup>). Les valeurs retrouvées lors de nos analyses sont donc cohérentes avec celles reportées dans la littérature.

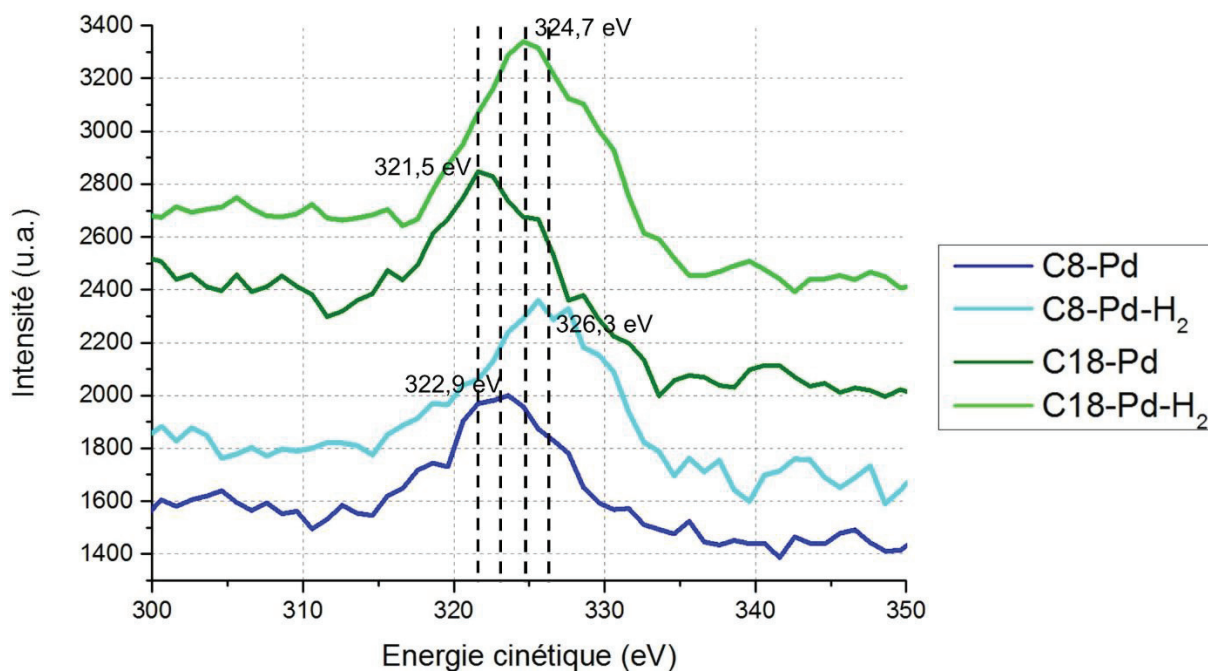


Figure 179 : Spectres Auger du Pd  $M_{4,5}VV$  sur les échantillons : ■ C8-Pd : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 ; ■ C8-Pd-H<sub>2</sub> : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C8 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère H<sub>2</sub>; ■ C18-Pd : wafer silanisé après transfert des colloïdes de C18 ; ■ C18-Pd-H<sub>2</sub> : wafer silanisé après transfert des colloïdes C18 puis réduction par traitement plasma sous atmosphère H<sub>2</sub>.

Pour confirmer l'interprétation faite sur les pics Pd3d, une attention a été portée sur les pics Auger Pd  $M_{4,5}VV$ . La Figure 179 présente les spectres Auger pour le Pd  $M_{4,5}VV$  pour les différents échantillons. Les spectres Auger montrent la présence d'un déplacement du pic Auger Pd  $M_{4,5}VV$  pour les deux types de colloïde avant le plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>, confirmant le changement de degré d'oxydation des espèces palladiées présentes en surface lors du traitement plasma.

Tableau 35 : Pourcentages atomiques XPS en surface des échantillons de wafer de silicium nettoyé (Ref), silanisé (BPAS), après transfert de colloïdes de palladium à partir d'octanethiol (C8-Pd) ou d'octadécane-thiol (C18-Pd), et enfin après réduction plasma sous atmosphère H<sub>2</sub> appliquée à la surface des précédents (respectivement C8-Pd-H<sub>2</sub> et C18-Pd-H<sub>2</sub>).

Éléments	Pourcentages atomiques					
	Ref	BPAS	C8-Pd	C8-Pd-H <sub>2</sub>	C18-Pd	C18-Pd-H <sub>2</sub>
O	35,5	31,5	25,7	40,1	9,3	36,3
Si	49,5	43,9	28,8	45,1	6,1	40,3
C	1,5	14,1	37,8	5,2	79,1	13,0
Pd <sup>0</sup>	0	0	0	1,3	0	2,2
Pd <sup>2+</sup>	0	0	2,2	0	2,3	0
S (C-SH)	0	0	2,2	0	2,5	0

S (Sulfate)	13,5	10,5	3,3	8,1	0,7	7,9
Sn <sup>0</sup>	0	0	0	0,2	0	0,3
Total	100	100	100	100	100	100

Le Tableau 35 regroupe les pourcentages atomiques des différents éléments présents en surface pour les échantillons comparés dans les figures précédentes. Tel qu'indiqué au Chapitre II section 3.2.6, le calcul de ces pourcentages ne tient pas compte de la correction du détecteur. Sur l'échantillon de référence, la présence de soufre de type sulfates, dont l'origine provient du nettoyage à l'aide d'une solution piranha est importante (13,5%). Comme déjà indiqué, après silanisation d'un wafer de silicium nettoyé avec le BPAS, il y a 10,5% atomique de carbone en surface, et de moins de soufre (sulfate) en surface. Après transfert des colloïdes formés à partir de C8, le palladium (Pd<sup>2+</sup>) et le soufre associé non plus aux sulfates mais à des fonctions de type alcanethiol sont tous deux détectés à hauteur de 2,2% atomique en surface. Ce résultat indique la tendance d'avoir pour une molécule de C8, l'adsorption d'un ion Pd<sup>2+</sup>. En bonne adéquation avec les mesures d'épaisseur réalisées par AFM, la diminution importante de la présence de silicium, oxygène et soufre (sulfates) est observée. Après traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>, le palladium de type Pd<sup>0</sup> est détecté à 1,3% atomique (contre 2,2% atomique de Pd<sup>2+</sup> avant réduction) ainsi que la disparition de la composante du soufre de type C-SH. Concernant le silicium, l'oxygène et le soufre (sulfate), il y a une augmentation de leur présence en surface, correspondant à la diminution d'épaisseur de la couche de colloïdes réduits en nanoparticules. A noter également la présence d'étain. Celle-ci est liée aux conditions expérimentales du réacteur plasma dont le porte-échantillons est en verre flotté. Pour ce qui concerne les colloïdes formés à partir de C18, les mêmes tendances sont observées avec une diminution encore plus importante en surface des pourcentages atomiques de silicium, d'oxygène et de soufre (sulfates), ce qui est à nouveau en bon accord avec les caractérisations réalisées par AFM. Après traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>, la présence de Pd<sup>0</sup> est estimée 2,2% atomique donc un pourcentage atomique de Pd<sup>0</sup> cette fois similaire à celui de Pd<sup>2+</sup> calculé avant réduction. La différence observée pour les colloïdes à partir de C8 correspond probablement à un manque de reproductibilité des échantillons.

Les analyses XPS ont donc permis de suivre étape par étape les variations des espèces présentes en surface. En particulier l'étude des pics Pd<sub>3d</sub> a confirmé la présence de palladium en surface, ainsi que l'effet réducteur du traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>. Après réduction plasma, la disparition de la composante du soufre liée aux alcanethiols a également été notée, traduisant la désorption de ces molécules et l'absence de sulfures métalliques (161



eV < énergie de liaison  $S_{2p}$  sulfure métallique < 162 eV<sup>242</sup>) dans les nanoparticules ainsi formées. Les pourcentages atomiques calculés sont en bonne adéquation avec les mesures d'épaisseur réalisées par AFM, à savoir que la couche de colloïdes obtenus à partir de C8 présente une épaisseur plus faible que celle des colloïdes obtenus à partir de C18.

## 2.4 Conclusions et perspectives

Cette section a permis de caractériser les colloïdes de palladium obtenus en surface d'un tampon en PDMS puis transférés sur des surfaces planes (mica, wafers de silicium) ainsi que l'influence du traitement plasma réducteur sur ceux-ci. Les analyses AFM ont permis de caractériser la morphologie des colloïdes transférés et des nanoparticules obtenues après le traitement plasma réducteur. Les analyses par TEM ont permis de déterminer la taille réelle des nanoparticules formées ainsi que de déterminer leur nature, cette dernière étant confirmée par les analyses XPS. Les colloïdes transférés sont ainsi composés d'ions palladium  $Pd^{2+}$  et d'alcanethiol dans des proportions quasi équivalentes. Le traitement plasma réducteur mène à une désorption des alcanethiols et à la réduction des ions  $Pd^{2+}$  en  $Pd^0$  s'agglomérant sous la forme de nanoparticules métalliques ayant une taille comprise entre 2 et 6 nm. La comparaison entre les colloïdes obtenus à partir de C8 et ceux obtenus à partir de C18 a également été réalisée. Les couches transférées de colloïdes obtenus à partir de C18 montrent une épaisseur supérieure à celles transférées de colloïdes obtenus à partir de C8 ; de plus, elles semblent former des multicouches hétérogènes. Cette hétérogénéité est également observée au niveau de la répartition des nanoparticules obtenues après traitement plasma, contrairement à celles obtenues à partir de colloïdes à base de C8. Ces constatations permettent de définir plus précisément quelle application est a priori la plus favorable pour chaque type de colloïde : l'utilisation des colloïdes C18 est celle d'un masque pour la gravure chimique localisée d'un film métallique (procédé « top-down »), tandis que les colloïdes obtenus à partir de C8 permettent la formation d'une couche dense et homogène de nanoparticules, après le traitement plasma réducteur, ce qui est favorable à la croissance de dépôts electroless localisés (procédé « bottom-up »).

Les prochaines sections présentent les résultats de l'utilisation de ces colloïdes et nanoparticules pour l'obtention de dépôts métalliques localisés (suivant un protocole « top-down » ou « bottom-up »).

## 3 Le protocole « top-down »

Dans cette section, l'utilisation des colloïdes de palladium, obtenus à partir d'octadécane-thiol (C18), comme masque pour la gravure humide localisée d'un film d'or est abordée. Afin d'étudier sa sélectivité ainsi que la résolution des motifs atteignables, une comparaison est

proposée avec la molécule de base elle-même classiquement utilisée comme masque dans ce type d'application en  $\mu$ CP (octadécane-thiol C18).

Cette molécule a la propriété de former une SAM à la surface de nombreux métaux procurant ainsi de bonne propriété de masque (Chapitre I section 3.2.1). Toutefois, comme discuté dans le Chapitre I section 3.2.4, la diffusion de l'octadécane-thiol durant l'étape de tamponnage est le facteur principal limitant la résolution des motifs métalliques obtenus. L'étude comparative de la diffusion des colloïdes et de l'octadécane-thiol par AFM/LFM a été donc envisagée. En effet, les faibles épaisseurs des encres transférées ne permettent pas une caractérisation satisfaisante par AFM en mode topographique. Par contre, la différence d'énergie de surface entre l'or et les espèces transférées se répercute directement sur le coefficient de frottement entre une pointe AFM et la surface de l'échantillon, d'où l'utilisation du mode LFM.

L'état de l'art a également montré la pertinence du tamponnage en milieu liquide ( $S\mu$ CP) afin de limiter la diffusion des alcanethiols durant l'étape de tamponnage (Chapitre I section 3.2.4). Ce procédé sera donc également étudié en parallèle aussi bien pour l'octadécane-thiol C18 que pour les colloïdes de palladium obtenus à partir de C18.

Pour réaliser cette étude, un tampon référence avec un motif de plots de 2,5  $\mu$ m de diamètre avec une période de 5  $\mu$ m a été utilisé. Les substrats utilisés sont en polyimide Kapton® recouverts d'un film d'or de 80 nm d'épaisseur déposé par « sputtering ». Le bâti de dépôt est équipé d'une microbalance à quartz permettant de s'assurer de l'uniformité des épaisseurs d'or déposées sur les différents échantillons. De plus, un tampon à haute résolution comprenant un motif composé de plots de 200 nm de diamètre avec une période de 400 nm a été utilisé pour la fabrication, après gravure chimique, de motifs en or. L'observation des structures obtenues devrait permettre d'étudier la pertinence de l'utilisation des colloïdes comme masque, mais également de comparer les effets de la diffusion des encres sur les dimensions des motifs métalliques obtenus.

### 3.1 Etude la diffusion des encres par $\mu$ CP et $S\mu$ CP

Pour étudier la diffusion du C18 et des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18 sur un film d'or, le paramètre principal étudié lors du tamponnage a été le temps de contact. La solution de C18 utilisée pour encrer le tampon est la même que celle ayant servi à l'élaboration des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18, et qui est décrite dans la section de la partie matériel et méthode. Afin de réaliser des temps de contact précis, le montage décrit dans la section matériel et méthode a été utilisé. Les temps de contact ainsi réalisés ont été obtenus avec une précision de  $\pm 0,5$  s. Les expérimentations qui ont été menées en  $\mu$ CP et  $S\mu$ CP ont été réalisées tel que décrit dans la section matériel et méthode. Pour déterminer par AFM/LFM le diamètre des plots transférés obtenus en fonction du temps de contact, nous

avons réalisé la mesure de l'ensemble des plots présents sur une image de 30  $\mu\text{m}$  par 30  $\mu\text{m}$ , soit environ une quinzaine de plots.

La Figure 180 montre les images AFM/LFM obtenues pour les deux transferts par  $\mu\text{CP}$  avec des temps de contact de 1 et 120 sec, ainsi que l'image par microscopie optique du tampon ayant servi à obtenir ces motifs. Dans le cas du C18, dès le temps de contact de 1 sec, les motifs présentaient déjà des distorsions par rapport à ceux du tampon. Lors du temps de contact de 120 s, l'élargissement est clairement visible menant à des plots transférés de taille très supérieure à celles des plots du motif original. Dans le cas des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18, quel que soit le temps de contact, aucun élargissement n'est visible sur le motif transféré.

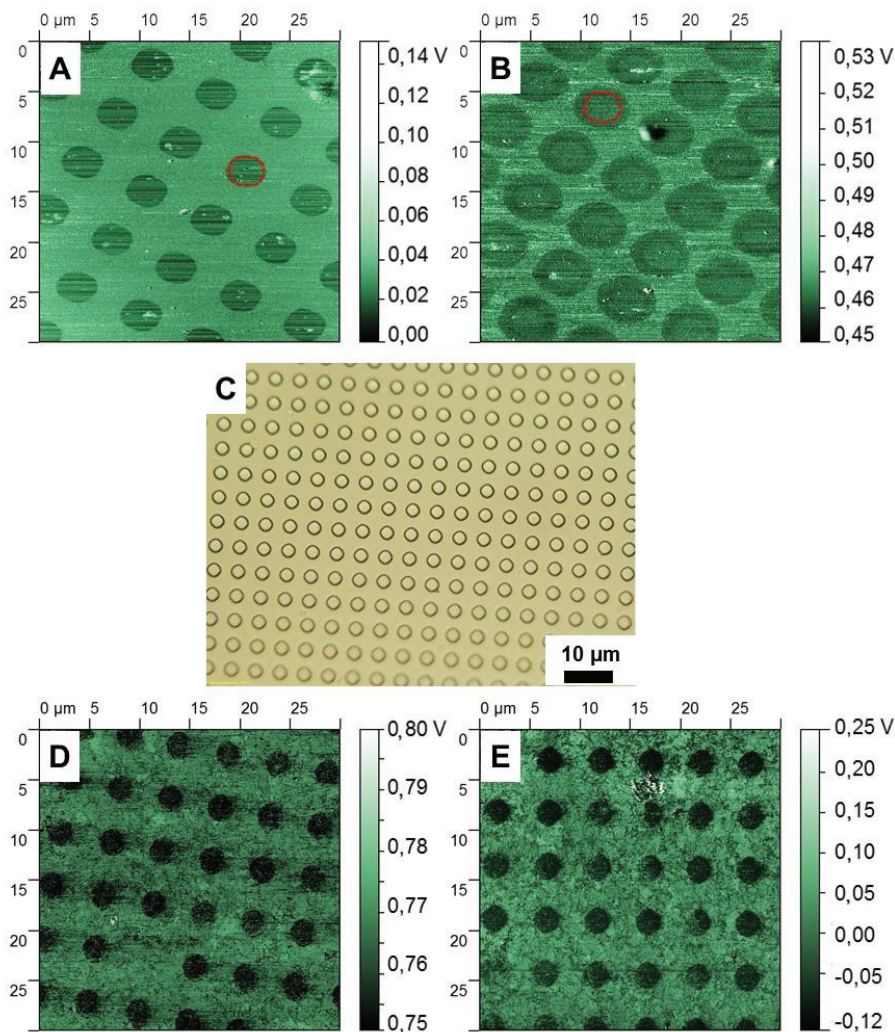


Figure 180 : Images AFM/LFM des transferts par  $\mu\text{CP}$  avec un temps de contact de 1 s pour (A) et (D), et de 120 s pour (B) et (E) : (A) et (B) de C18 ; (D) et (E) de colloïdes de palladium obtenus à partir de C18, sur des films minces d'or déposés sur polyimide, en utilisant un tampon avec des plots de 2,5  $\mu\text{m}$  de diamètre avec une période de 5  $\mu\text{m}$  [(observé via microscopie optique) (C)].

L'évolution en fonction du temps de l'élargissement de diamètre des motifs obtenus en transférant, par  $\mu$ CP et  $S\mu$ CP, le C18 et les colloïdes de palladium obtenus à partir de C18 est présentée en Figure 181.

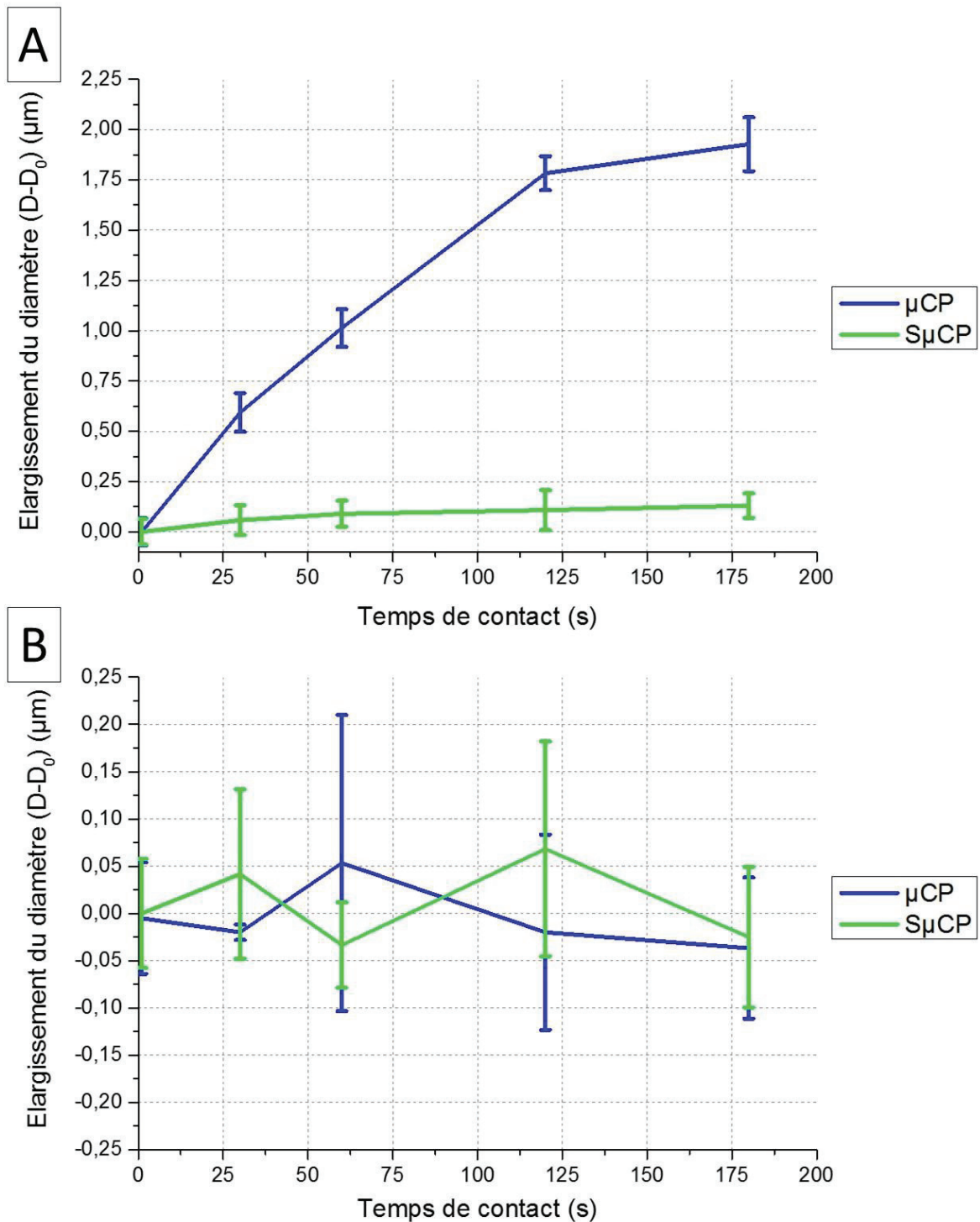


Figure 181 : Elargissement du diamètre des espèces transférées via la mesure des plots obtenus sur substrat d'or par  $\mu$ CP et  $S\mu$ CP en utilisant (A) de l'octadécane-thiol C18 et (B) des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18.

La Figure 181 (A) montre l'élargissement du diamètre des motifs obtenus par  $\mu$ CP et  $S\mu$ CP d'octadécane-thiol sur un film d'or à différents temps de contact. Une diffusion latérale significative est obtenue pour les motifs transférés par  $\mu$ CP qui, après un temps de contact de 180 s, atteignent un diamètre de 4,3  $\mu$ m. La taille des motifs obtenus a donc augmenté rapidement et linéairement entre 1 et 120 s de temps de contact, passant de 2,5 à 4,3  $\mu$ m. Pour un temps de contact à 120 s, la vitesse de diffusion latérale diminue mais reste significative. En utilisant le  $S\mu$ CP, la diffusion latérale a été fortement diminuée, la taille des motifs passant de 2,5  $\mu$ m pour 1s de temps de contact à 2,7  $\mu$ m pour 180 s de temps de contact. Cette différence s'explique par plusieurs paramètres : le C18 est insoluble dans l'eau à 20°C et de par la présence d'eau en  $S\mu$ CP le C18 ne peut plus diffuser par phase gazeuse ; de plus et avant tout l'énergie de surface de l'or est minimisée par la présence d'eau (milieu condensé) et donc cela diminue la force motrice de diffusion du C18. Pour obtenir des motifs transférés de taille similaire à celle observée sur le tampon, il est donc préférable de travailler par  $S\mu$ CP. Cette méthode permet d'obtenir une diminution significative de la diffusion latérale des espèces transférées en comparaison de celles transférées par  $\mu$ CP. Le fait de travailler en milieu aqueux offre également l'avantage de limiter les déformations des tampons, en particulier le « roof-collapse » (voir Chapitre I section 3.2.3) menant à un transfert dans des zones non désirées.

La Figure 181 (B) montre l'élargissement du diamètre des motifs obtenus en transférant par  $\mu$ CP et  $S\mu$ CP des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18 sur un film d'or. Les mesures de la taille des plots en fonction du temps de contact montrent que la taille des plots n'augmente pas. A noter que les écarts-types paraissent élevés mais ils sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour le cas du transfert de C18 [Figure 181 (A)]. Ils sont attribués à l'incertitude sur la mesure et/ou à des dérives ponctuelles du piézoélectrique contrôlant les mouvements X et Y de la pointe durant les mesures.

Ces résultats ont permis de comparer la diffusion latérale du C18 et des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18, aussi bien lors d'un transfert par  $\mu$ CP que par  $S\mu$ CP et ce en fonction du temps de contact entre le tampon et le substrat. Dans le cas du C18, une diffusion latérale significative a lieu dès les premières secondes lors du transfert par  $\mu$ CP. Le transfert en  $S\mu$ CP permet de diminuer fortement cet effet mais sans l'empêcher. Dans le cas des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18, aucune diffusion n'a été constatée, aussi bien lors du transfert par  $\mu$ CP que par  $S\mu$ CP. Dans ce contexte, le transfert de masque pour la gravure humide pour obtenir des motifs métalliques à une échelle sub-micrométrique semble bien plus favorable dans le cas des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18. L'étude de la performance des masques réalisés par transfert de C18 et de colloïdes de palladium obtenus

à partir de C18, ainsi que les structures des motifs métalliques obtenus après gravure, font l'objet de la section suivante.

### 3.2 Comparaison de la performance des masques réalisés par transfert de C18 et de colloïdes palladium obtenus à partir de C18

La performance des masques a été étudiée lors de la gravure humique de l'or pour l'obtention de motifs sub-micrométriques. Au vu des résultats du paragraphe précédent, les deux transferts ont été réalisés par  $S\mu$ CP avec un temps de contact de 1 s. Une fois le transfert réalisé sur les films d'or, les substrats ont été immergés durant 15 min dans une solution de gravure humide dont la composition est décrite dans le Chapitre II section 2.4.2. Le schéma du protocole « top-down » est ainsi montré en Figure 182.

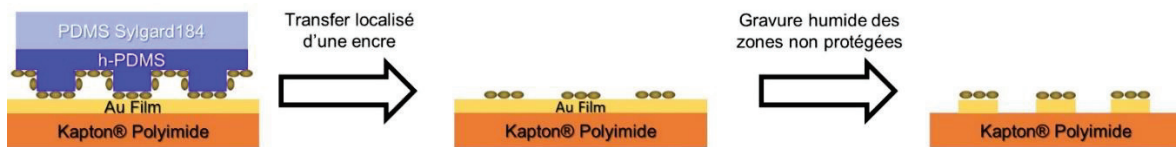


Figure 182 : Schéma du procédé "top-down" montrant les étapes permettant l'obtention d'un motif localisé d'or à la surface d'un échantillon de PI par transfert d'une encre (C18 ou colloïdes obtenus à partir de C18) par  $\mu$ CP ou  $S\mu$ CP et gravure humide.

Un tampon constitué de plots de 200 nm avec une période de 400 nm a alors été utilisé, tampon dont une image AFM est montrée en Figure 183 (E). Celui-ci a été encré avec du C18 ou des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18 ont été formés directement à sa surface, tel que présenté dans le Chapitre II section 2.5.3.

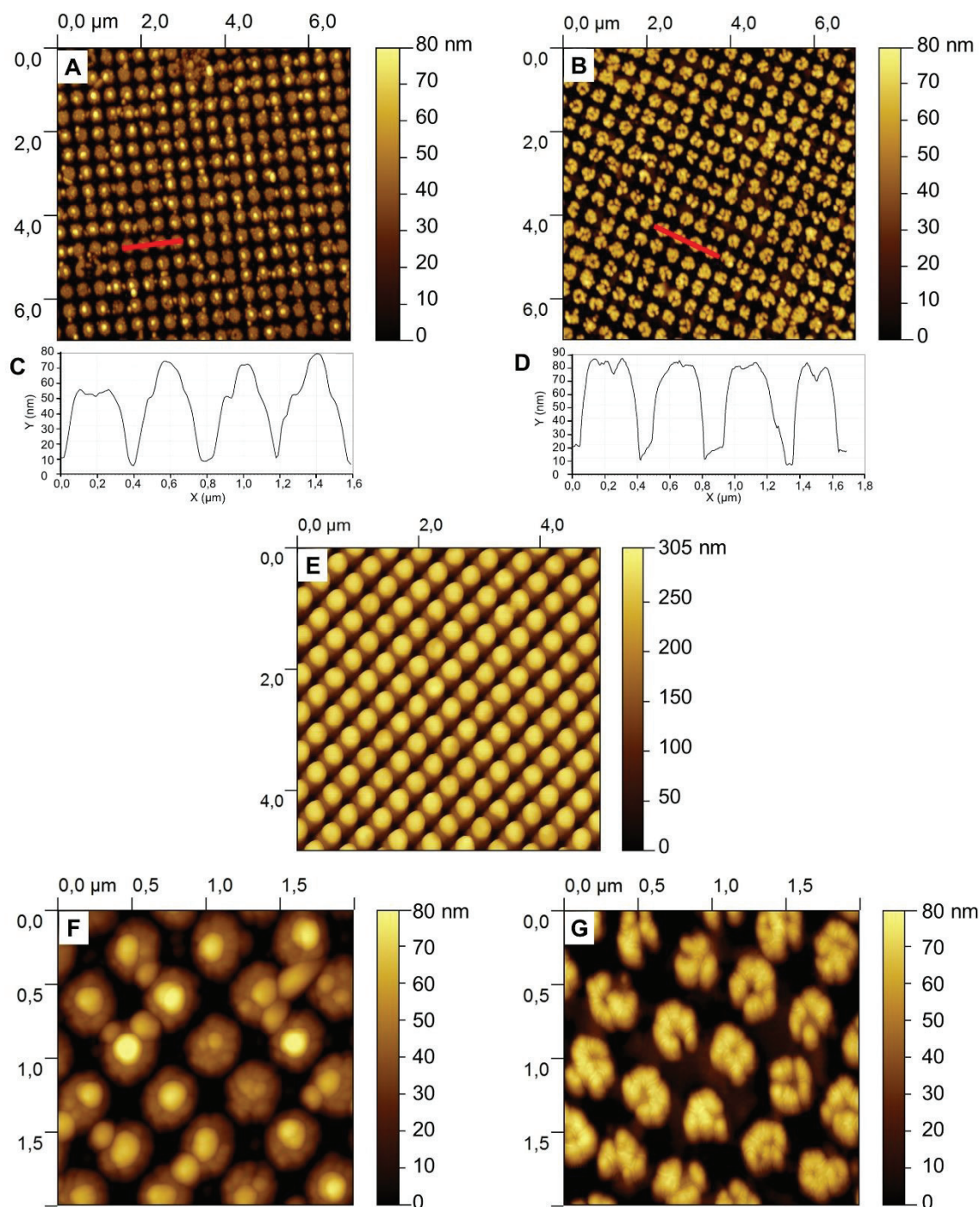


Figure 183 : Images topographiques AFM d'un réseau de plots d'or de 200 nm avec une période de 400 nm réalisés suivant le procédé « top-down » décrit en Figure 182 en transférant soit du C18 [(A) et (F)], soit des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18 [(B) et (F)], avec (C) et (D) les profils associés respectivement aux images (A) et (B). Le tampon utilisé est en h-PDMS formé de plots de 200 nm avec une période de 400 nm, voir l'image AFM (E).

Les images topographiques AFM en Figure 183 montrent des plots d'or, qui forment des réseaux à haute résolution réalisés via le transfert soit de C18 et soit des colloïdes obtenus à partir de C18 sur différents films d'or puis gravure humide des zones non protégées. En ce qui concerne la qualité de reproduction du motif initial du tampon, les plots d'or obtenus avec le C18 comme masque présentent un élargissement significatif. En effet, comme cela a été

discuté dans la section précédente, la diffusion latérale du C18 a entraîné la formation de plots de diamètre supérieur à celui des plots du tampon utilisé, ce qui peut même mener dans certaines zones à un contact entre les plots obtenus. Même en transférant le C18 par S $\mu$ CP avec un temps de contact de 1 s, la diffusion latérale reste significative dans le cas d'une échelle sub-micrométrique. La forme en pointe des plots obtenus indique une sous-gravure des motifs, ce qui limite ainsi le ratio d'aspect des plots obtenus (voir Figure 184).

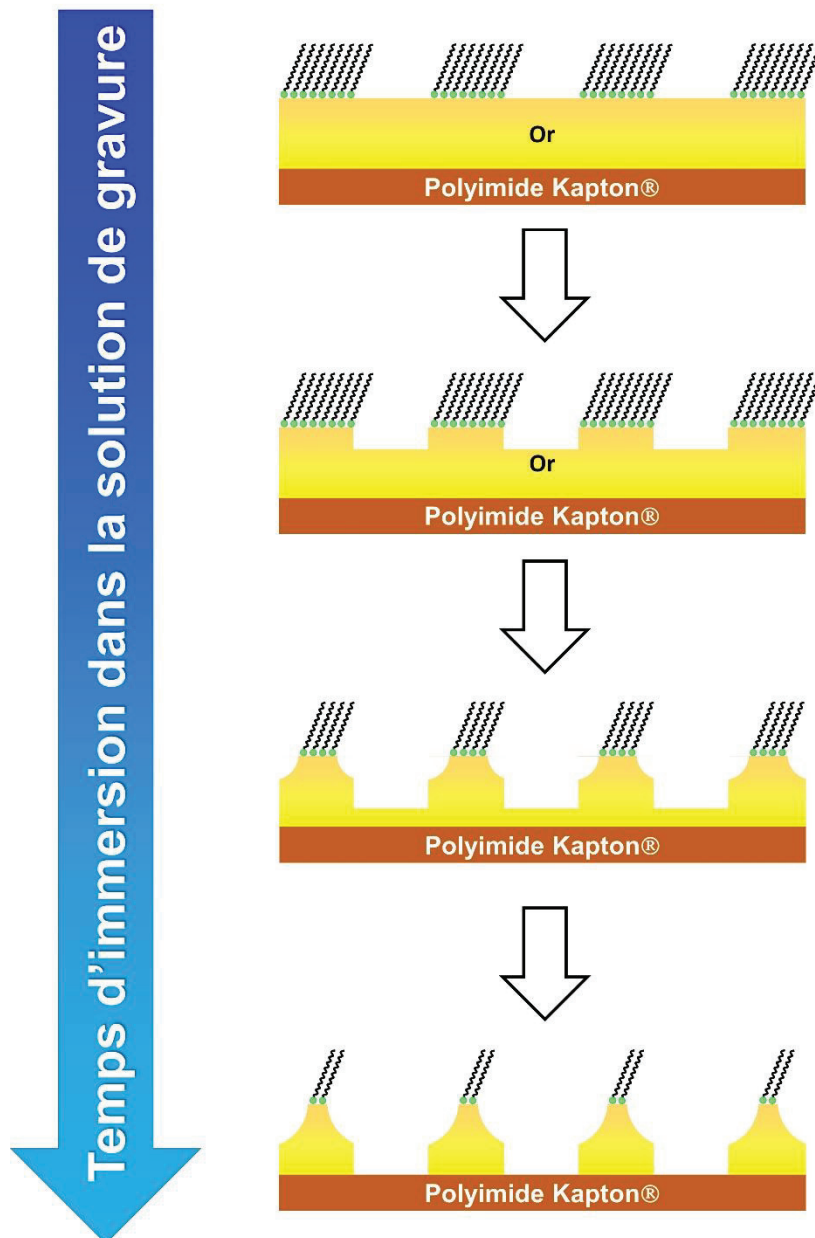


Figure 184 : Schéma illustrant le phénomène de sous-gravure lors de la gravure humide des zones d'or non protégées par le C18.

La Figure 184 indique qu'au fur et à mesure de la gravure des zones non protégées par le C18, les flancs des plots sont également attaqués. A partir d'une certaine déformation, ce phénomène limite également la hauteur des motifs obtenus. En effet, bien que la Figure 184



montre la formation de plots en forme de pointe de taille identique, correspondant à celle du film déposé initialement, les images AFM en Figure 183 (A) et (F) montrent que, sur de nombreux plots, la sous-gravure a été telle que la pointe n'est plus observée, ce qui correspond à une diminution de la hauteur des motifs formés.

Dans le cas des plots d'or obtenus avec le masque formé les colloïdes de palladium obtenus à partir de C18, la reproduction du motif initial est de meilleure qualité. Les plots obtenus après gravure humide présentent un diamètre similaire à ceux du tampon original ; de plus, aucune sous-gravure n'a été observée, ce qui permet d'obtenir une hauteur similaire à celle du dépôt d'or initial (80 nm). L'absence de sous-gravure peut être liée à deux paramètres différents. Comme montré dans la Figure 170 (F), dans le cas des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18, les couches transférées forment un empilement de colloïdes. Lors de la gravure, les colloïdes des couches supérieures peuvent migrer pour atteindre les flancs des plots. Ce mécanisme paraît cependant peu probable vu l'absence de diffusion constatée durant un temps de contact de 2 min lors du transfert par  $S\mu$ CP. Ce n'est toutefois pas à négliger vu le temps de gravure humide de l'or (15 min). Un autre mécanisme envisageable est la dissolution lente des colloïdes au cours de la gravure, libérant ainsi du C18 qui peut diffuser jusqu'au flanc des plots et ainsi les passiver.

En conclusion, pour ce qui concerne les procédés « top-down », l'utilisation d'un masque à base de colloïdes de palladium obtenus à partir de C18 montre de nombreux avantages par rapport à l'utilisation des masques conventionnels à base d'alcanethiols. En effet, ces colloïdes ont permis la fabrication de plots d'or sub-micrométriques présentant des dimensions latérales similaires à celles des plots du tampon. Dans l'exemple présenté dans ce travail (la reproduction d'un motif de plots de 200 nm avec une période de 400 nm), une diffusion latérale significative a été observée dans le cas d'un masque basé seulement sur du C18, menant même à un contact entre certaines zones tamponnées. Par contre, le diamètre des plots fabriqués avec les colloïdes de palladium obtenus à partir de C18 est similaire à celui des plots du tampon. De plus, la hauteur observée dans le cadre de l'utilisation de masques à base d'alcanethiols est limitée à cause de la sous-gravure des motifs, tandis que dans le cas des colloïdes de palladium obtenus à partir de C18, aucune sous gravure n'a été observée, ce qui permet de fabriquer des plots isolés jusqu'à 80 nm de hauteur. Ce résultat est particulièrement intéressant : les structures métalliques localisées à l'échelle sub-micrométrique fabriquées par  $\mu$ CP ou  $S\mu$ CP, plus précisément des structures présentant des périodes inférieures à 500 nm dans notre cas, sont des lignes ou des grilles présentant des hauteurs généralement limitées à 50 nm<sup>158,180,186,198,269</sup>. La fabrication des réseaux métalliques à très haute résolution et densité avec une hauteur supérieure à 50 nm est donc désormais accessible par  $\mu$ CP et  $S\mu$ CP, sans

avoir recours à des procédés longs et coûteux, grâce à l'utilisation d'un masque de colloïdes de palladium obtenus à partir de C18.

#### 4 Procédés « bottom-up »

Dans cette section, l'utilisation des colloïdes de palladium obtenus à partir de C8 est discutée dans le cadre de dépôts métalliques electroless localisés. En effet, après un traitement plasma réducteur sous atmosphère de  $H_2$ , ces colloïdes forment une couche dense et homogène de nanoparticules de palladium présentant une taille comprise entre 2 et 6 nm (Chapitre V section 2.2). Ces nanoparticules de  $Pd^0$  sont des catalyseurs des réactions de dépôt electroless, et donc entre autres de la croissance de dépôts de cuivre et de nickel. Dans la suite, les motifs métalliques obtenus dans un premier temps sur wafer de silicium silanisé (BPAS, voir Chapitre II section 1.2.1), puis ceux obtenus sur polymères traités par plasma sont discutés. Une attention particulière sera apportée à la question de la résolution atteignable sur chacun des substrats avec les différents métaux en suivant le procédé « bottom-up » présenté en Figure 185.

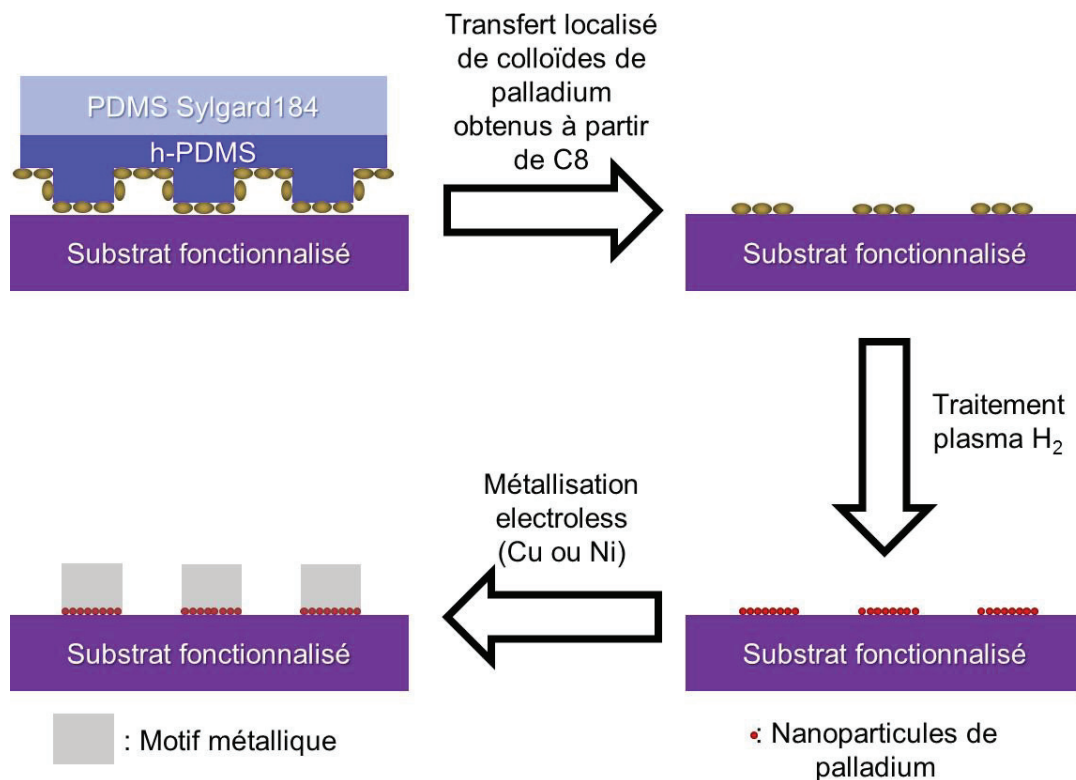


Figure 185 : Schéma du procédé "bottom-up" montrant les étapes permettant l'obtention d'un motif localisé en cuivre ou nickel sur la surface fonctionnalisée d'un substrat, en transférant des colloïdes de palladium obtenus à partir de C8 par  $\mu$ CP ou  $S\mu$ CP, puis en traitant par plasma sous atmosphère de  $H_2$  et en plongeant dans un bain de métallisation electroless.

## 4.1 Motifs métalliques sur wafers de silicium

Les wafers de silicium ont été préalablement fonctionnalisés (BPAS) suivant le protocole décrit dans le Chapitre II section 1.2.1. Les colloïdes de palladium obtenus à partir de C8 ont été synthétisés directement à la surface des tampons en PDMS, tel que décrit dans le Chapitre II section 2.5.3, avant d'être transférés sur les surfaces silanisées. Les échantillons ont ensuite été traités dans le réacteur plasma micro-ondes sous atmosphère de  $H_2$ , avant d'être immergés dans un bain de dépôt electroless de cuivre ou de nickel.

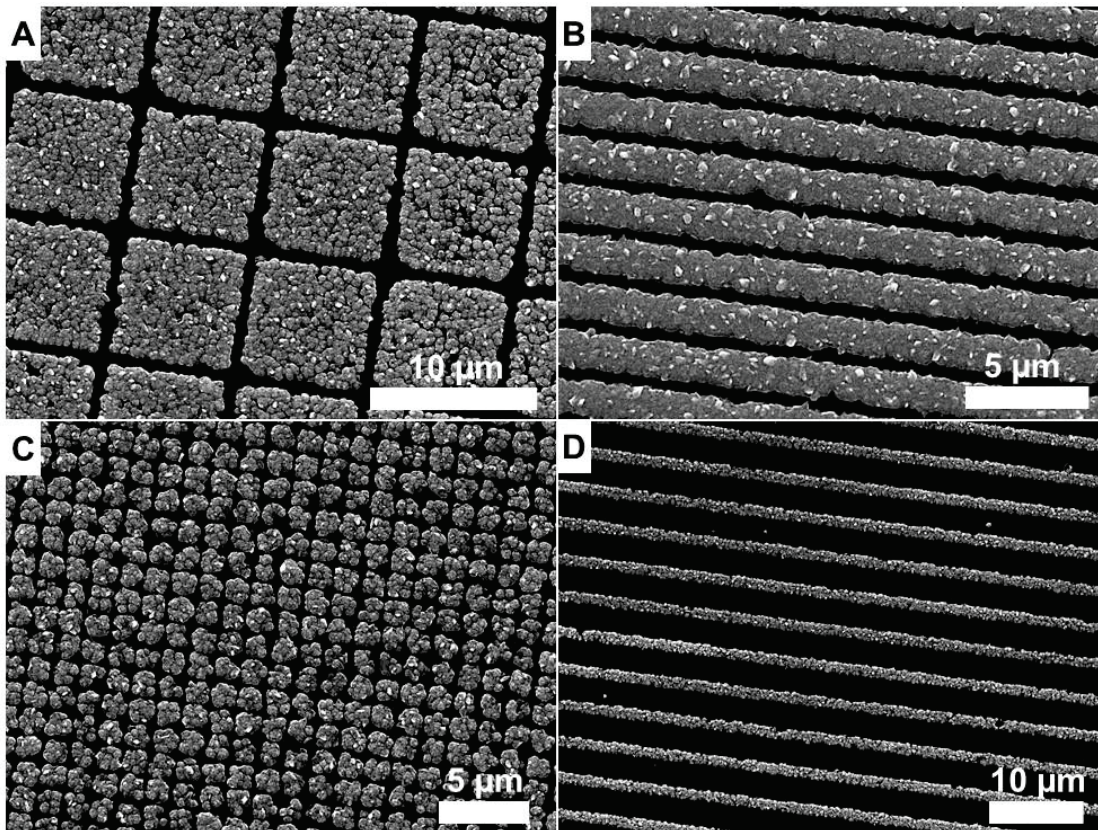


Figure 186 : Images SEM de motifs en cuivre déposés sur wafers silanisés (BPAS) fabriqués en transférant par SpCP des colloïdes de palladium obtenus à partir de C8, en traitant par plasma sous atmosphère de  $H_2$  avant immersion dans un bain electroless de cuivre. (A) plots carrés de  $7 \mu\text{m}$  de large avec un période de  $8 \mu\text{m}$  ; (B) lignes de  $1,5 \mu\text{m}$  de large avec une période de  $2 \mu\text{m}$  ; (C) plots de  $1 \mu\text{m}$  de large avec une période de  $1,5 \mu\text{m}$  ; (D) lignes de  $1 \mu\text{m}$  de large avec une période de  $4 \mu\text{m}$ .

Les images SEM en Figure 186 montrent différents motifs en cuivre obtenus sur wafers silanisés en appliquant le protocole décrit en Figure 185. Ces résultats permettent de valider le fait que les nanoparticules de palladium obtenues sont bien des catalyseurs de la réaction d'oxydo-réduction de la métallisation electroless de cuivre. Les motifs observés en Figure 186 (A), (B), et (D) ont été reproduits correctement, tandis que le motif en Figure 186 (C) présente une qualité plus faible en terme de reproduction. Ces constatations semblent mettre en avant un facteur limitant de la résolution qui peut être atteinte en utilisant les procédés « bottom-up », à savoir la taille des grains formés lors du dépôt electroless<sup>13</sup>. En effet, le bain de laboratoire electroless de cuivre (voir Chapitre II section 2.3.2) mène à des dépôts composés

de grains de quelques centaines de nanomètres de diamètre, tel que montré en Figure 187. Cette taille de grain ne permet pas une bonne reproduction des motifs ayant une dimension caractéristique de l'ordre du micromètre et en dessous. Tel qu'évoqué dans la Chapitre I section 1.2.5, la composition et la nature du réducteur ont une influence tout aussi bien sur le type de dépôt (amorphes ou cristallins), la cinétique et la dimension des grains formés durant le dépôt electroless<sup>12,13,270</sup>. Pour obtenir des motifs présentant des dimensions caractéristiques inférieures au micromètre, un bain de dépôt electroless de Ni pur a été spécialement développé et est présenté dans le Chapitre II section 2.3.1. Contrairement au bain electroless NiP utilisé dans les Chapitres III et IV ce bain utilise de l'hydrazine comme réducteur. Les bains utilisant ce réducteur présentent des cinétiques de croissance faible et mènent à la formation de dépôt de Ni pur cristallin sous la forme de fleurs<sup>271,272</sup>. La taille des grains obtenus varie alors en fonction de la composition exacte du bain et peut mener à des dépôts formés de grains présentant des tailles inférieures à 200 nm<sup>271,273</sup>.

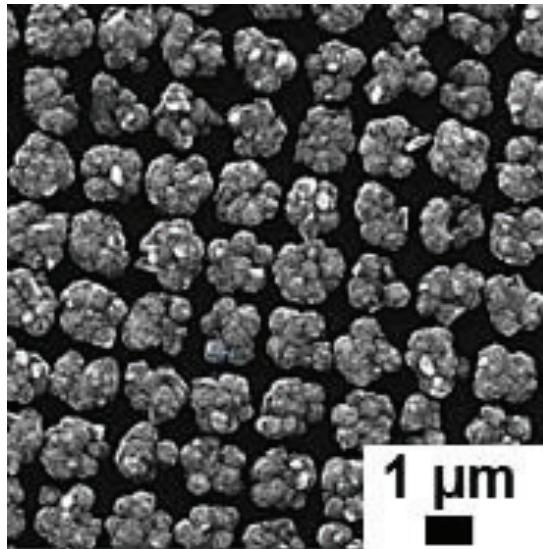


Figure 187 : Image SEM d'un réseau de plots en cuivre déposés sur wafers silanisés fabriqués en transférant par *SuCP* des colloïdes de palladium obtenus à partir de C8, en traitant par plasma sous atmosphère de  $H_2$  avant immersion dans un bain electroless de cuivre. Les dimensions des motifs présents sur le tampon sont des plots de 1  $\mu m$  de diamètre avec une période de 1,5  $\mu m$ .

Afin de constater expérimentalement la différence entre ce bain de Ni pur et le bain de Cu, le protocole « bottom-up » a été réalisé avec le même tampon pour les deux bains electroless.

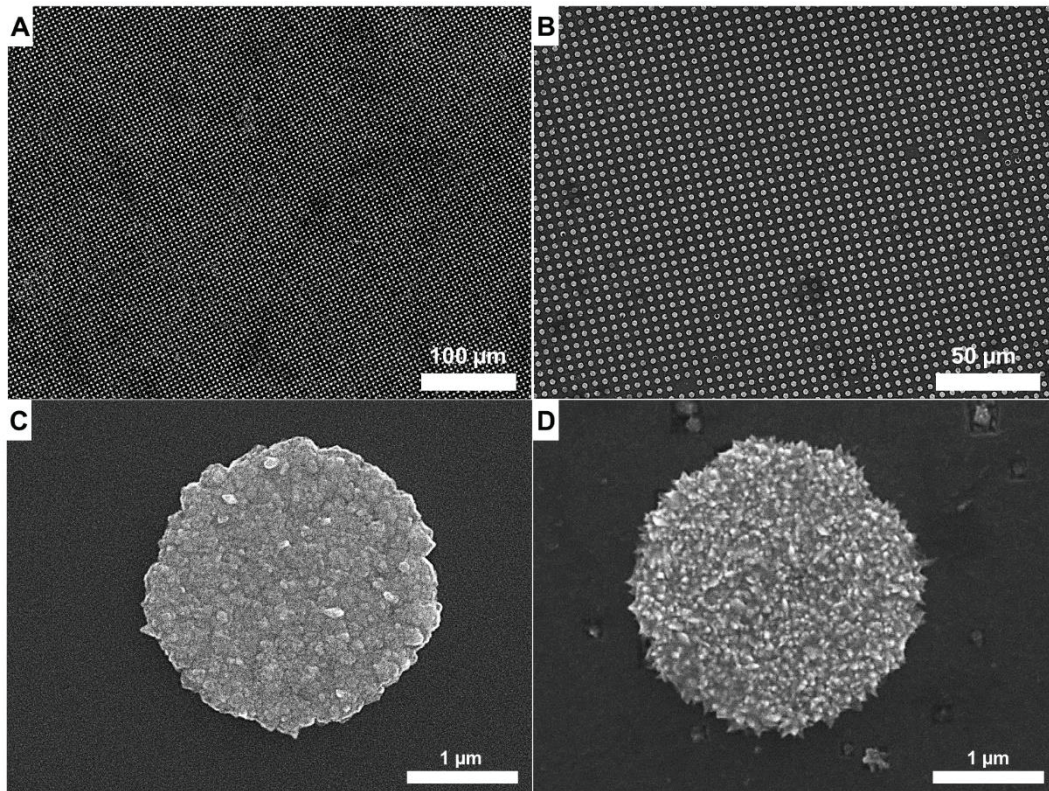


Figure 188 : Images SEM de plots de 2,5 µm avec une période de 5 µm ; (A) et (C) en cuivre ; (B) et (D) en nickel ; obtenus par µCP via le protocole "bottom-up" (Figure 185) sur wafers de silicium silanisés (BPAS).

La Figure 188 montre des images SEM de plots de 2,5 µm de diamètre avec une période de 5 µm, obtenus en appliquant le protocole « bottom-up » (voir Figure 185) sur wafers silanisés, en utilisant un bain electroless de cuivre [(Figure 188 (A) et (C)] ou un bain electroless de nickel pur [Figure 188 (B) et (D)]. La croissance de plots de Ni pur montre que les nanoparticules de palladium résultantes d'un traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub> des colloïdes de palladium obtenus à partir de C8 sont également catalytiques pour la réaction d'oxydo-réduction du dépôt electroless de Ni pur. Les images SEM de la Figure 188 permettent d'observer une reproduction correcte à grande échelle. De plus, les Figure 188 (C) et (D) montrent que la solution electroless de Ni pur a mené à des dépôts formés de grains de taille très inférieure à celle des dépôts obtenus à partir de la solution electroless de Cu. Ce résultat est intéressant car il devrait permettre de confirmer que, dans le cas de notre protocole « bottom-up » (voir Figure 185) utilisant les colloïdes de palladium obtenus à partir de C8, le facteur limitant, du point de vue de la résolution des motifs obtenus, est la taille des grains que la composition du bain de dépôt electroless permet d'obtenir.

Pour obtenir un motif à haute résolution avec une haute densité, le tampon en h-PDMS formé de plots de 200 nm de diamètre avec une période de 400 nm a été utilisé [voir Figure 183 (E)], et le bain electroless de Ni pur a été utilisé pour la croissance métallique. Les plots obtenus de Ni pur ont été caractérisés par SEM (voir Figure 189). Les images de la Figure 189 montrent que le motif est bien reproduit à grande échelle et que la taille des grains de Ni est

suffisamment petite pour permettre la haute résolution. De plus, les images SEM de la Figure 189 montrent que les plots sont bien séparés les uns des autres, ce qui est un résultat remarquable vu les dimensions du motif transféré : un réseau carré de plots de 200 nm de diamètres avec une période de 400 nm. Cependant, au bout des 5 min de dépôt choisis dans ce cas-ci, les plots semblent présenter une hauteur conséquente ainsi que des distorsions. Cela s'explique par une croissance préférentielle du dépôt en fonction de la face cristalline. En effet, cette solution de dépôt electroless de Ni pur utilise l'hydrazine comme agent réducteur et son oxydation est plus ou moins favorisée selon certaines faces cristallines<sup>274</sup>. Afin de déterminer la hauteur de ces motifs, des mesures AFM ont été entreprises sur ces échantillons.

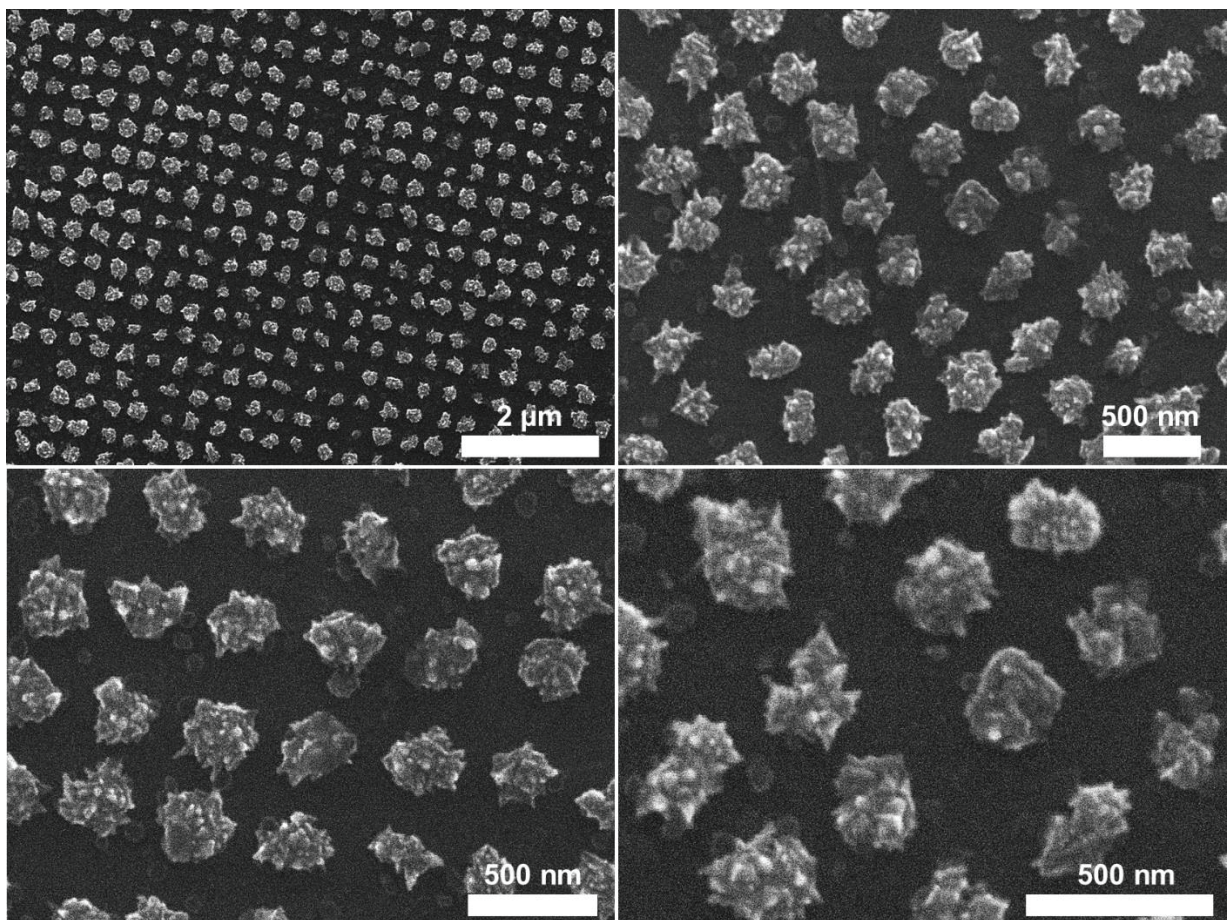


Figure 189 : Images SEM de plots de 200 nm de diamètre en Ni pur avec une période de 400 nm sur wafers silanisés, obtenus via le protocole "bottom-up" (Figure 185).

La réalisation des mesures AFM sur ces échantillons s'est révélée plus compliquée que dans le cas des plots d'or. En effet, les hauteurs beaucoup plus importantes des motifs et la nature cristalline du dépôt qui rend les plots très anguleux ont entraîné de nombreux artefacts liés à la pointe AFM. Les pointes AFM sont en effet caractérisées par leur rayon de courbure et leur géométrie. La Figure 190 montre des images SEM de différentes pointes AFM. Les pointes observées en Figure 190 (A) et (B) sont des pointes commerciales qui ont été utilisées telles

quelles. En fonction de leur provenance et modèle, et donc leur procédé de fabrication, la forme et la géométrie des pointes diffèrent. La pointe en Figure 190 (C) est une pointe commerciale qui a ensuite été usinée par FIB (Focused Ion Beam). Cette pointe possède un rayon de courbure très inférieure aux autres ainsi qu'un profil en aiguille qui permet d'obtenir une excellente résolution malgré une topographie importante en surface. La caractérisation des réseaux de plots de 200 nm de nickel avec une période de 400 nm a été réalisée avec ces différentes pointes et les résultats sont illustrés en Figure 191. Seule la Figure 191 (C) permet d'analyser correctement la surface et ainsi de déterminer la hauteur des motifs obtenus. Le profil en Figure 191 (D) montre que les plots en nickel présentent une hauteur moyenne de 130 nm.

A noter toutefois que ces plots de nickel de 200 nm de diamètre ne présentent pas une forme parfaitement cylindrique et montrent des élargissements de façon aléatoire. Ceci est une limite du procédé « bottom-up » en métallisation electroless. En effet, cette technique de dépôt métallique est qualifiée de 3D, car la croissance a lieu sur toute surface catalytique en contact avec la solution electroless. De plus, l'oxydation de l'hydrazine, qui est le réducteur des ions nickel en solution, se produit préférentiellement sur certaines faces cristallines<sup>271,274</sup>.

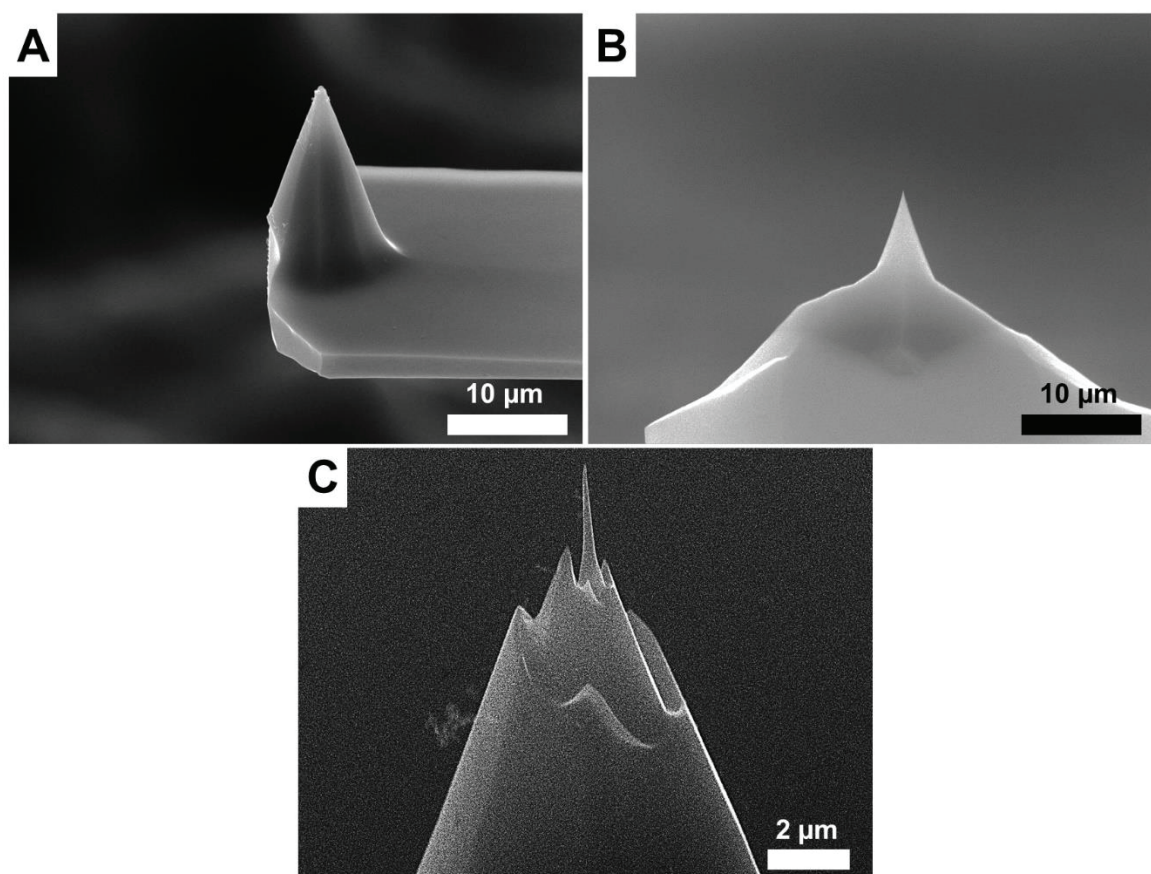


Figure 190 : Images SEM de différentes pointes AFM : (A) pointe en silicium NSC15/hard/AIBS de chez  $\mu$ mash, (B) pointe en silicium Acta-50 de chez AppNano et (C) pointe en silicium NSC15/hard/AIBS de chez  $\mu$ mash usinée par FIB (Focused Ion Beam).

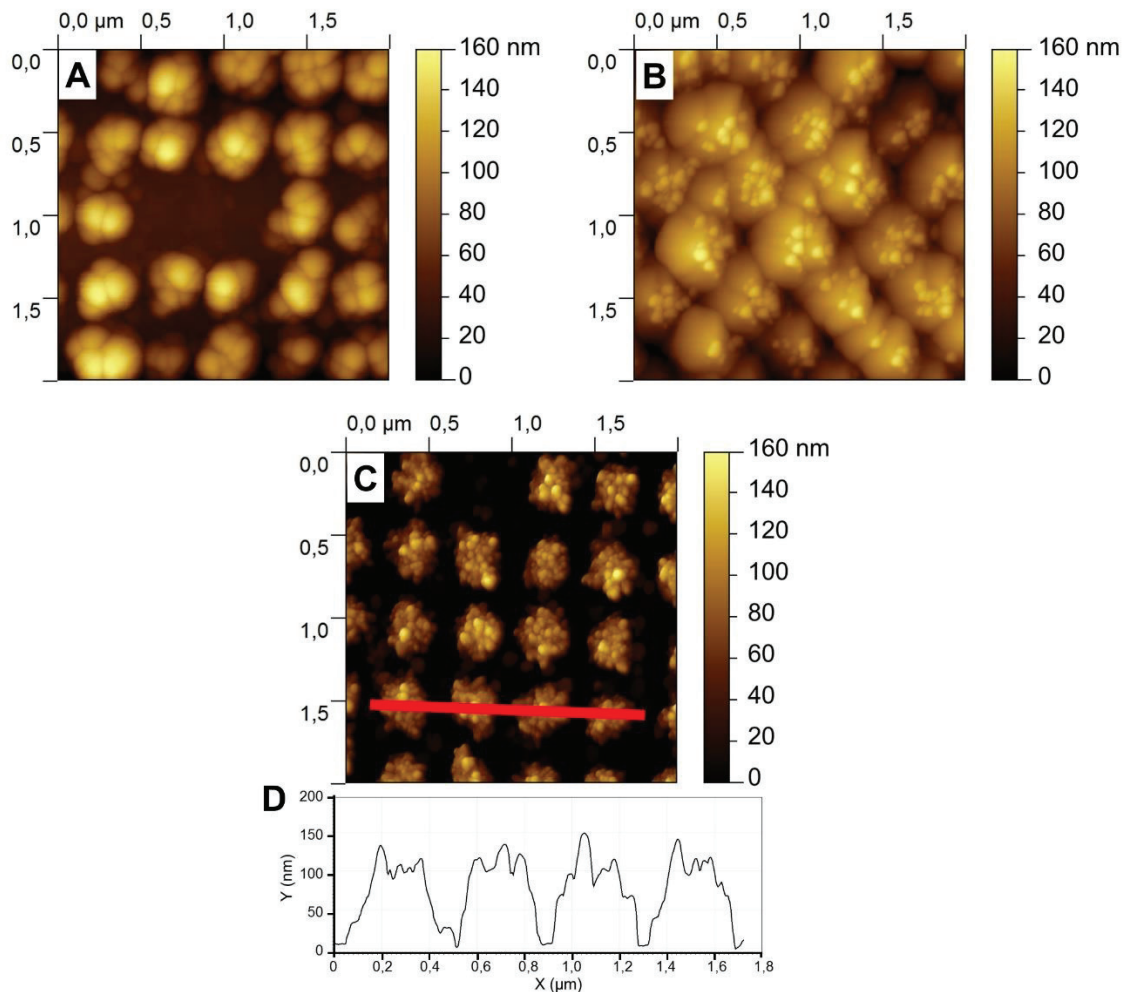


Figure 191 : Images AFM de réseaux de plots en nickel de 200 nm de diamètre en nickel avec une période de 400 nm obtenus via le protocole « bottom-up » (Figure 185), (A) en utilisant la pointe (A) de la Figure 190, (B) en utilisant la pointe (B) de la Figure 190 et (C) en utilisant la pointe (C) de la Figure 190. (D) profile AFM associé à l'image (C).

Cette section a permis de démontrer que l'utilisation des colloïdes de palladium obtenus à partir de C8 via le protocole « bottom-up » (voir Figure 185) est une méthode pertinente pour obtenir des dépôts métalliques localisés à haute résolution et à grande échelle. En effet, ce paragraphe a présenté des résultats de métallisation localisée de Cu et Ni pur obtenus sur wafers de silicium silanisés. Ils ont également permis de noter que le principal facteur limitant significativement la résolution atteignable est la nature et composition du bain de métallisation electroless. Pour obtenir des plots métalliques à très haute résolution (200 nm) avec une grande densité (400 nm), tous les bains electroless ne peuvent être utilisés, et dans notre cas, ce résultat n'a été atteint que grâce à un bain electroless de Ni pur. L'autre limite mise en avant est la géométrie des motifs obtenus : en effet, dans le cadre de l'utilisation du bain electroless Ni pur avec comme réducteur l'hydrazine, une croissance en fleur a été observée, ce qui, dans notre cas, ne permet pas l'obtention de plots de forme cylindrique. Malgré ces limitations, l'utilisation des colloïdes de palladium obtenus à partir de C8 via le protocole « bottom-up » montre tout son intérêt pour la réalisation de micro-nano structures métalliques sur wafers de



silicium silanisés. La prochaine section va présenter les résultats obtenus par ce protocole sur polymères. L'enjeu de la transposition à des matériaux polymères est que, contrairement à la surface d'un wafer de silicium, de nombreux défauts topographiques peuvent être présents en surface et ainsi nuire à la reproduction des motifs métalliques.

## 4.2 Motifs métalliques sur substrat polymères

Dans cette partie, le même protocole « bottom-up » (voir Figure 185) a été utilisé sur des substrats polymères qui ont été préalablement fonctionnalisés par traitement plasma. Les polymères ne présentent pas une surface « idéale » et la production de motifs à très haute-résolution sur de grandes surfaces reste donc un challenge.

Les polymères utilisés comme substrats sont le polycarbonate Lexan® et le polyimide Kapton®. Avant de transférer les colloïdes de palladium sur leur surface, ils ont été préalablement fonctionnalisés par traitement plasma. Ces polymères n'ont pas l'objet d'études détaillées sur l'optimisation des traitements plasma pour leur métallisation avec une bonne adhérence telle que celles que nous avons mené dans les Chapitres III et IV. Des conditions de traitements plasma ont été déterminées empiriquement de sorte à permettre l'adsorption des colloïdes de palladium obtenus à partir de C8 et l'adhérence de film minces (< 200 nm d'épaisseur). Ces conditions sont les suivantes :

- atmosphère : N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (30/70) ;
- pression : 100 Pa ;
- densité de puissance : 90 W/dm<sup>3</sup> ;
- temps de traitement : 60 s.

Les colloïdes de palladium obtenus à partir de C8 et formés directement à la surface des tampons ont été transférés par  $\mu$ CP et S $\mu$ CP. Dans cette section, seule la solution de dépôt electroless de Ni pur a été utilisée, et les échantillons ont été plongés dans le bain electroless durant 120 s, et non plus 300 s comme pour les résultats obtenus sur les wafers de silicium (voir Chapitre V section 4.1).

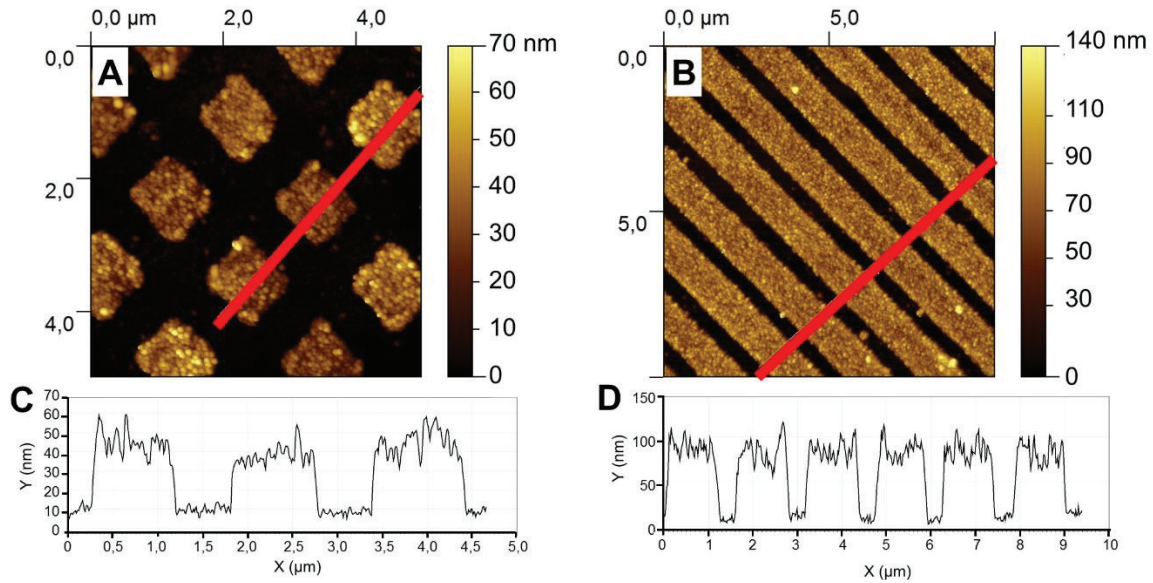


Figure 192 : Images AFM de motifs de Ni pur sur polyimide Kapton®, obtenus par  $\mu$ CP via le procédé "bottom-up" (Figure 185). (A) carrés de 1  $\mu$ m avec une période de 2  $\mu$ m, avec (C) le profil associé ; (B) lignes de 1,5  $\mu$ m avec une période de 2  $\mu$ m, avec (D) le profil associé.

Les images AFM de la Figure 192 présentent les résultats obtenus sur des films de polyimide Kapton® (PI), avec soit des carrés de 1  $\mu$ m avec une période de 2  $\mu$ m [Figure 192 (A)], soit des lignes de 1,5  $\mu$ m avec une période de 2  $\mu$ m [Figure 192 (B)]. Les profils associés à ces images permettent de déterminer l'épaisseur moyenne des motifs réalisés : 40 nm pour le motif de carrés et 90 nm pour les lignes. Ces deux motifs ont été réalisés simultanément sur le même échantillon et il peut donc être déduit que l'épaisseur du dépôt est fonction de la géométrie du motif transféré, et donc de la proportion de la surface qui catalytique (25% dans le cas des carrés et 75% dans le cas des lignes), comme déjà observé par Charbonnier et al.<sup>275</sup>. Cependant, la reproduction des motifs est de bonne qualité. Dans le cas des surfaces de matériaux polymères, de nombreux défauts topographiques ont été observés en surface. L'image AFM en Figure 193 permet à la fois de constater ces défauts, mais également que les procédés de lithographie douce tels que le  $\mu$ CP peuvent ici s'adapter à ce type d'imperfections.

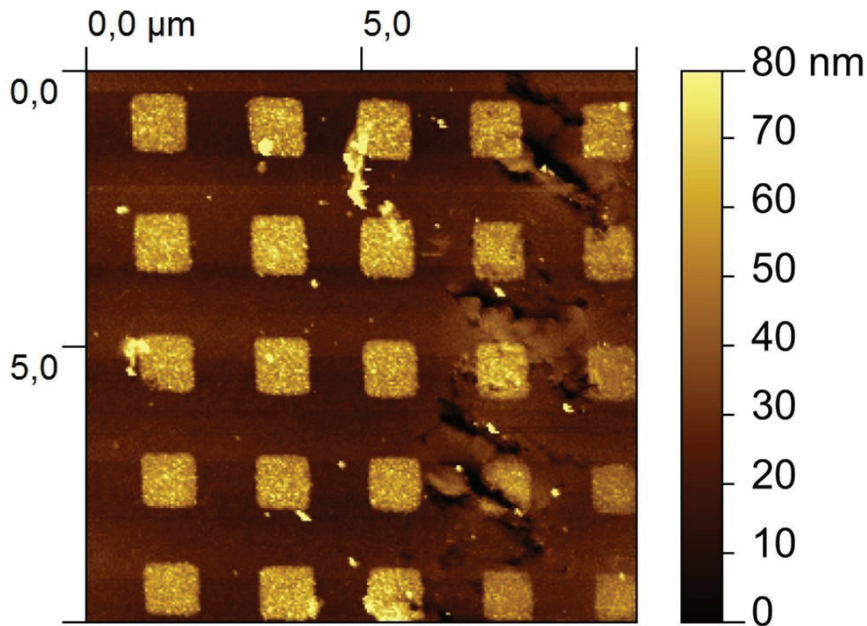


Figure 193 : Image AFM de carrés de 1 μm avec une période de 2 μm de Ni pur sur polyimide Kapton®, obtenus par μCP via le protocole "bottom-up" (Figure 185).

Des colloïdes de palladium obtenus à partir de C8 ont été transférés sur des surfaces de polycarbonate Lexan® fonctionnalisées par traitement plasma, en utilisant le tampon caractérisé en Figure 183(E). Après réduction plasma et immersion dans la solution de dépôt electroless de Ni pur des motifs ont été obtenus (Figure 194). Les images AFM en Figure 194 montre que le motif est reproduit sur une grande surface, et même sur les défauts topographiques initialement présents à la surface du polymère, tel que confirmé par l'image de phase associée [Figure 194 (B)]. En effet, l'image de phase permet d'avoir une information sur l'interaction (rhéologique) entre la pointe AFM et la surface, ce qui permet de différencier des matériaux de module de Young différents. A noter cependant que certaines zones sont totalement métallisées. Les irrégularités de surface entraînent en effet une différence locale de pression sur le tampon lors de l'étape de tamponnage, menant à un effet de « roof collapse » local. Cette déformation est schématisée en Figure 195. L'utilisation du SμCP au lieu du μCP permet de limiter ce type d'effet négatif quant à la reproduction des motifs, l'air entre les motifs étant remplacé par de l'eau qui est un milieu moins compressible<sup>175</sup>. Les images AFM en Figure 196 montrent des motifs de Ni pur à haute résolution obtenus par le procédé « bottom-up » en SμCP. En immergeant les échantillons 120 s dans la solution de dépôt electroless de Ni pur au lieu de 300 s comme dans le cas de la Figure 191, la hauteur des motifs est bien inférieure à celle qui avait été mesurée [7 nm (Figure 196) contre 130 nm (Figure 191)] mais les dimensions latérales sont très proches de celles du tampon (plots de 200 nm avec une période de 400 nm).

En conclusion, le procédé « bottom-up » a également été appliqué avec succès sur des substrats polymères, préalablement fonctionnalisés par traitement plasma, et a permis la fabrication de motifs de Ni pur micrométriques et sub-micrométriques. La présence de défauts topographiques en surface de ce type de substrat a également été mise en évidence. Les techniques de lithographie douce que sont le  $\mu$ CP et le  $S\mu$ CP ont montré leur adaptabilité vis-à-vis de ce type d'imperfections, en permettant le transfert dans toutes les zones des colloïdes nécessaires à la formation des nanoparticules de palladium, catalyseurs de la réaction de métallisation electroless.

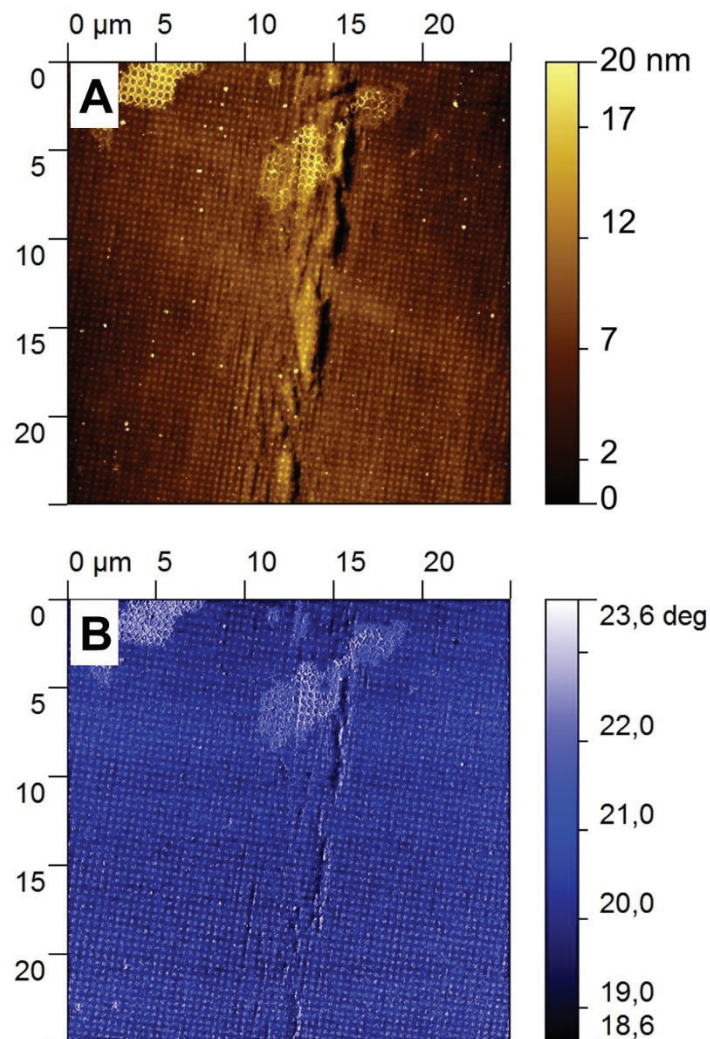


Figure 194 : (A) Image AFM de plots de 200 nm de Ni pur sur polycarbonate Lexan®, obtenus par  $\mu$ CP via le procédé "bottom-up" (Figure 185) ; (B) image de phase associée à l'image AFM (A).

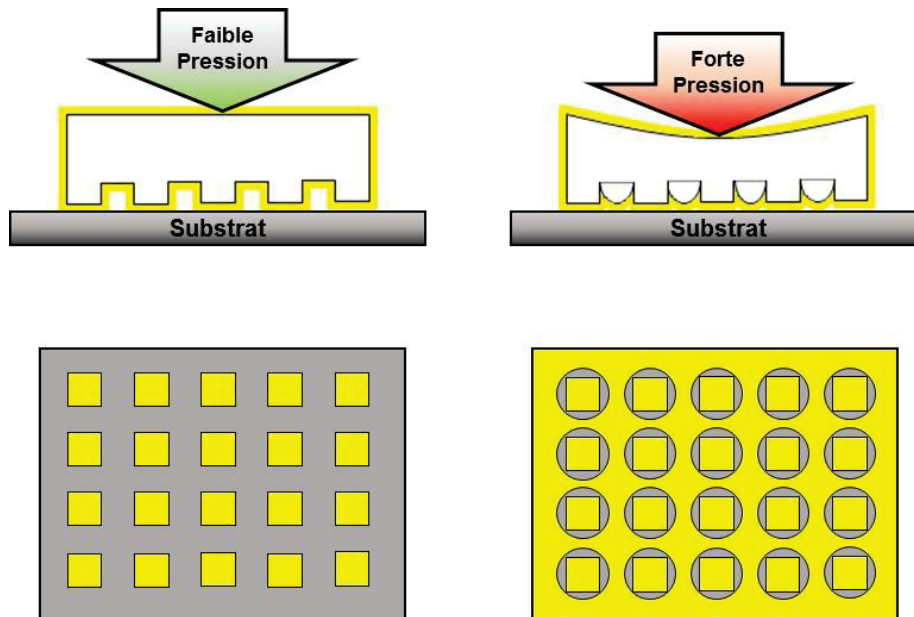


Figure 195 : Schéma illustrant l'effet du "roof-collapse" sous des pressions d'appui importantes en  $\mu$ CP.

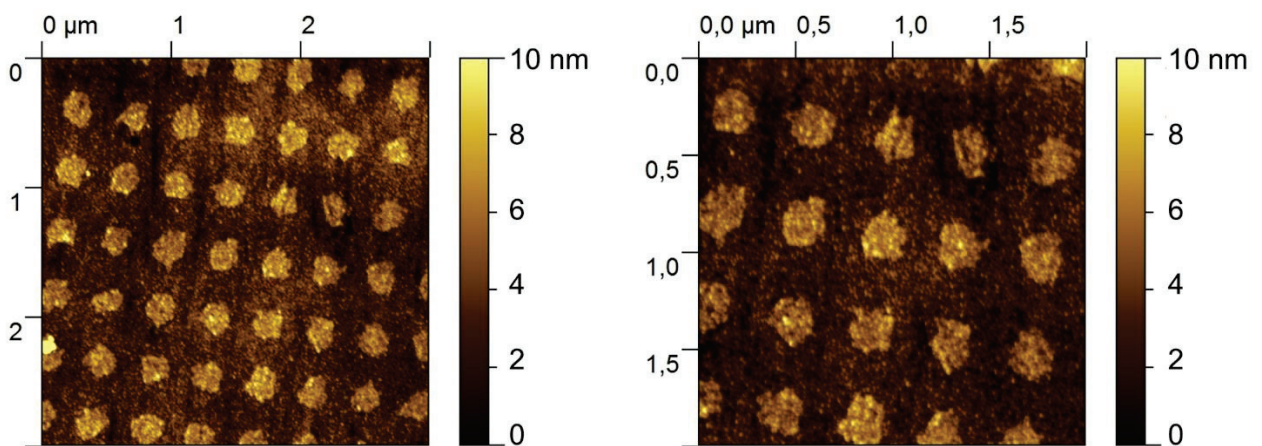


Figure 196 : Images AFM d'un réseau de plots de 200 nm de Ni pur sur polycarbonate Lexan®, obtenus par  $S\mu$ CP via le procédé "bottom-up" (Figure 185).

## 5 Exemple d'application : réalisation de motifs MID épais

### 5.1 Introduction

L'objectif final du projet Plastronics était la réalisation de motifs MID (capteurs, antennes RFID, ...) sur polymères. Les épaisseurs métalliques ainsi que les polymères servant de support aux pistes varient en fonction de l'application. Les industriels participant à ce projet ont émis en cours de projet la volonté de réaliser des motifs métalliques d'une quinzaine de microns d'épaisseur en Cu sur des substrats LCP Vectra E820i. Le LCP Vectra® E820i a été choisi notamment en raison de sa version chargée en palladium (LCP Vectra® E820i Pd) qui est

utilisé industriellement avec le procédé LPKF (Chapitre I section 3.4). Le LCP Vectra E820i se différencie du LCP Vectra E135i (étudié dans le Chapitre IV section 3) par la nature du renfort qui le compose : le premier est renforcé à 40% avec une charge minérale, tandis que le second est renforcé à 30% de fibres de verre.

Les Chapitres III et IV ont présenté les études d'optimisation des procédés plasma pour la métallisation electroless avec une bonne adhérence pour les trois différents polymères. Dans ce Chapitre, des procédés innovants de localisation des dépôts métalliques par microtamponnage ont été décrit. Cette section présente la combinaison de ces différents travaux pour la réalisation de motifs MID sur LCP Vectra E820i.

## 5.2 Les traitements spécifiques pour l'obtention de dépôt épais

Les résultats présentés dans le Chapitre IV ont montré des dépôts NiP adhérent sur LCP Vectra® 135i après le traitement avec un mélange  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  (2,4% de métal arraché), tandis que pour le mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , aucun dépôt très adhérent n'a été obtenu (22,8% de métal arraché). Il est à noter que l'épaisseur de ces dépôts était comprise entre 800 nm et  $1\mu\text{m}$  dans le cadre d'une immersion de 5 min dans la solution de dépôt electroless NiP. Cependant, les protocoles développés permettent tous une métallisation homogène de la surface. Toutefois, lors d'essais d'épaississements complémentaires dans un bain electroless de cuivre, les dépôts métalliques forment de nombreuses cloques et finissent par se détacher spontanément de la surface (non illustré). Deux traitements complémentaires ont été mis en place pour permettre la croissance et l'adhérence de dépôts NiP-Cu de plusieurs micromètres d'épaisseur sur ce polymère.

Dans un premier temps, il a été proposé d'utiliser le même prétraitement que dans le cas de l'ABS/PC, c'est-à-dire une attaque de la surface par une solution KOH (10 mol/L à  $60^\circ\text{C}$ ) (voir Chapitre IV section 2.1). Les LCP sont des polyesters et en milieu basique, la fonction ester s'hydrolyse pour donner un carboxylate et un alcool (réaction de saponification<sup>260</sup>), et plus précisément ici des carboxylates de potassium. L'immersion dans une solution de KOH devrait donc mener à une modification chimique des groupements présents en surface et un raccourcissement des chaînes polymériques en surface. Cette attaque devrait permettre à la fois d'augmenter la rugosité, donc l'ancrage mécanique, mais également de modifier chimiquement la surface en l'hydrolysant. Lors d'essais préliminaires, il a été déterminé qu'une immersion d'une durée de 20 min dans la solution était optimale permettant a priori de modifier suffisamment la surface sans créer une couche de faible cohésion nuisible à l'adhérence d'un dépôt subséquent.

Dans un second temps, après le dépôt métallique, un recuit a été réalisé sur les échantillons entre des étapes de métallisation electroless successives. L'utilisation de recuit à une température proche de la  $T_g$  du polymère permet la relaxation des contraintes accumulées

lors de l'étape de dépôt par réarrangement à l'interface polymère/métal. Ce post-traitement devrait permettre de garantir l'adhérence des couches métalliques déposées.

L'utilisation de ces traitements et leurs effets sont présentés dans les sections suivantes.

## 5.2.1 Caractérisation du pré traitement dans la solution de KOH

### 5.2.1.1 Analyses SEM

Cette section montre les analyses SEM de la modification de surface induite par le prétraitement KOH. La Figure 197 montre les images SEM de la surface de LCP Vectra® E820i de l'étude avant et après immersion dans la solution de KOH (10 mol/L, 60°C, 20 min).

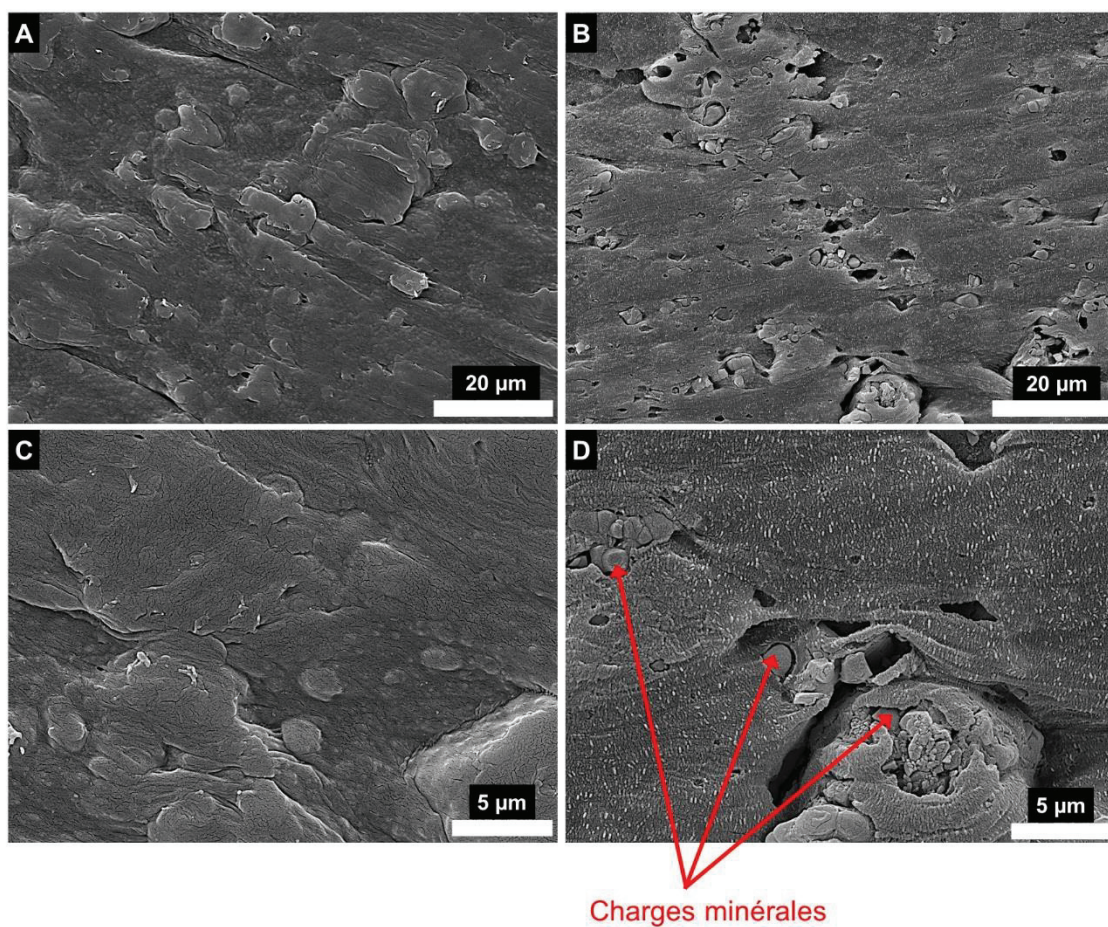


Figure 197 : Images SEM de la topographie de surface de LCP Vectra E820i : (A) et (C) uniquement dégraissée ; (B) et (D) après dégraissage et immersion dans une solution de KOH (10 mol/L à 60°C) pendant 20 min.

L'effet de gravure est important lors de ce traitement de la surface, notamment au travers des aspérités formées et des charges minérales qui apparaissent en surface.

### 5.2.1.2 Mesures d'angle de contact et calculs des énergies de surface et de leurs composantes

Afin d'étudier l'influence du prétraitement d'un point de vue chimique, des mesures d'angle de contact ont été réalisées en utilisant les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) et les résultats sont donnés en Figure 198.

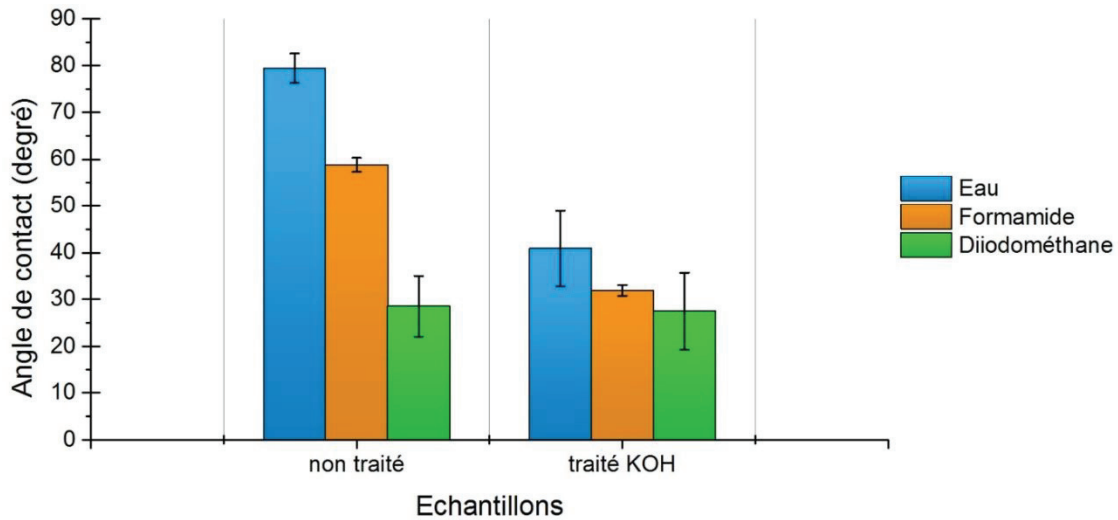


Figure 198 : Mesures d'angle de contact en utilisant les trois liquides de référence (eau, formamide et diiodométhane) sur des surfaces de LCP Vectra® E820i dégraissées avant et après immersion pendant 20 min dans une solution de KOH (10 mol/L à 60°C).

Les calculs de l'énergie de surface et de leurs composantes selon les modèles d'Owens-Wendt et de Van Oss sont présentés respectivement en Figure 199 et Figure 200.

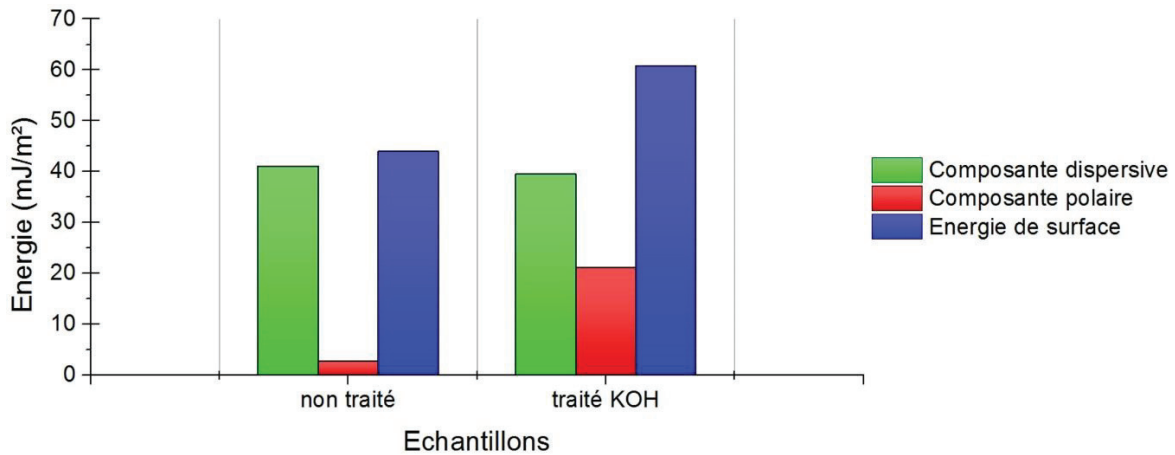


Figure 199 : Composantes dispersives, composantes polaires et énergies de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact de la Figure 198, en utilisant le modèle d'Owens-Wendt, sur des surfaces de LCP Vectra® E820i dégraissées avant et après immersion pendant 20 min dans une solution de KOH (10 mol/L à 60°C).



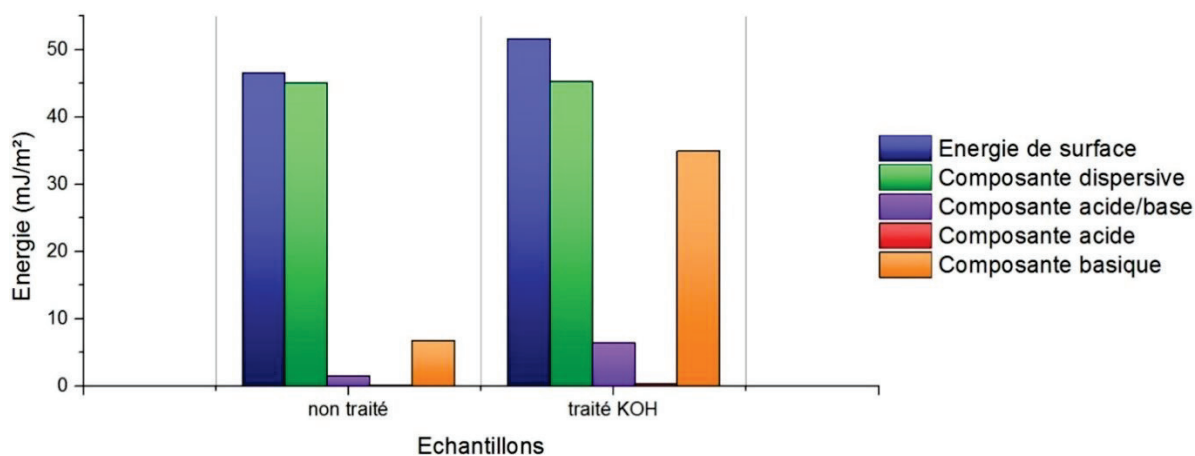


Figure 200 : Energie de surface, composantes dispersives, composantes acide/base, composantes acides et composantes basiques de surface déterminées à partir des mesures d'angle de contact en Figure 198, en utilisant le modèle de Van Oss, sur des surfaces de LCP Vectra® E820i dégraissées avant et après immersion pendant 20 min dans une solution de KOH (10 mol/L à 60°C).

Le LCP Vectra® E820i uniquement dégraissé présente des valeurs d'énergie de surface et de ses composantes quasi identiques à celle du LCP Vectra® E135i (composante dispersive = 37,3 mJ/m<sup>2</sup> ; composante polaire = 2,3 mJ/m<sup>2</sup> ; énergie de surface = 39,6 mJ/m<sup>2</sup>). Ces résultats montrent que le remplacement des fibres de verre (LCP Vectra® E135i) par des charges minérales (LCP Vectra® E820i) n'influence a priori pas la surface (les charges sont initialement recouvertes de polymère).

Après traitement dans la solution de KOH, la composante polaire a augmenté alors que la composante dispersive reste proche de la valeur observée avant traitement. En utilisant le modèle de Van Oss, la composante basique de surface a augmenté très significativement en passant de 6,8 à 34,9 mJ/m<sup>2</sup>, tandis que la composante acide a augmenté quant à elle légèrement en passant de 0,1 à 0,3 mJ/m<sup>2</sup>. Ces variations dans les composantes ont été principalement attribuées à l'apparition en surface des charges Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 197), qui présentent une énergie de surface ainsi qu'une composante basique élevée<sup>276</sup>, et à la création de carboxylates par hydrolyse de la fonction ester.

### 5.3 Protocole pour l'obtention de couches épaisses en NiP-Cu

Cette section présente le protocole complet permettant l'obtention de couches épaisses NiP-Cu. Après immersion dans la solution de KOH, les échantillons sont rincés avant d'être traités par plasma suivant les conditions optimales déterminées, à la suite du traitement statistique des résultats des données issues des matrices de Doehlert, pour les mélanges NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> (Chapitre IV section 3.1.3) et N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (Chapitre IV section 3.2.3) dans le cas du LCP Vectra® E135i. Comme déjà discuté, ces traitements ont permis une métallisation homogène de la surface mais n'ont pas tous mené à une adhérence parfaite du dépôt métallique.

La littérature (Chapitre I section 2.1.2.6) indique l'influence de recuits, en particulier à des températures proche de la  $T_g/T_f$  du polymère, pour augmenter significativement l'adhérence du dépôt métallique. Après le premier dépôt de 5 min de NiP, et avant d'épaissir la couche dans une solution electroless Cu, les échantillons ont ainsi été recuits à 200°C pendant 2 h. Le LCP Vectra® E820i possède une température de fusion ( $T_f$ ) de 335°C et un point de ramollissement Vicat de 203°C. Ces recuits ont été réalisés via une rampe de montée en température lente (environ 2,2°C/min), un palier à 200°C pendant 2h et une descente en température à la même vitesse que la rampe de montée. L'ensemble du cycle de recuit se déroulant sous air. Le but de ce cycle de recuit, avec des rampes de montée et de descente en température lentes, étant de permettre la relaxation des contraintes à l'interface induites par le dépôt et d'éviter les chocs thermiques qui sont très défavorables à des structures multimatériaux. Après recuit, les échantillons ont été immergés dans une solution de PdCl<sub>2</sub> (0,1 g/L), rincés et séchés, avant d'être immergés dans la solution de dépôt electroless Cu. Cette étape permet de dissoudre l'oxyde natif de la couche NiP et de déposer une fine couche de palladium par déplacement. Comme discuté dans le Chapitre III, cette étape permet d'assurer une croissance homogène de cuivre sur l'ensemble de la surface préalablement métallisée. L'étape d'immersion dans la solution de palladium a pu être également être remplacée par un traitement plasma H<sub>2</sub> qui a permis la réduction de la couche d'oxyde native de Ni et ainsi une croissance homogène (non illustré).

L'épaississement en Cu a été réalisé en plusieurs étapes afin de garantir une excellente adhérence des dépôts. Chaque étape a consisté en une immersion pendant 15 min dans la solution electroless de cuivre, suivie d'un rinçage à l'eau déionisée et d'un séchage sous flux de N<sub>2</sub>, puis d'un recuit à 100°C pendant 2h avec des montées et descentes en température similaires à celles réalisées lors du recuit pour le dépôt de NiP. Ce cycle d'épaississement a été réalisé jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée. Après chaque dépôt de cuivre, les recuits ont été réalisés à une température maximale de 100°C car en cas de recuit à une température supérieure à 100°C, une couche d'oxyde de cuivre était générée, ce qui nuisait au dépôt suivant. Un synoptique de ce procédé global est présenté en Figure 201.

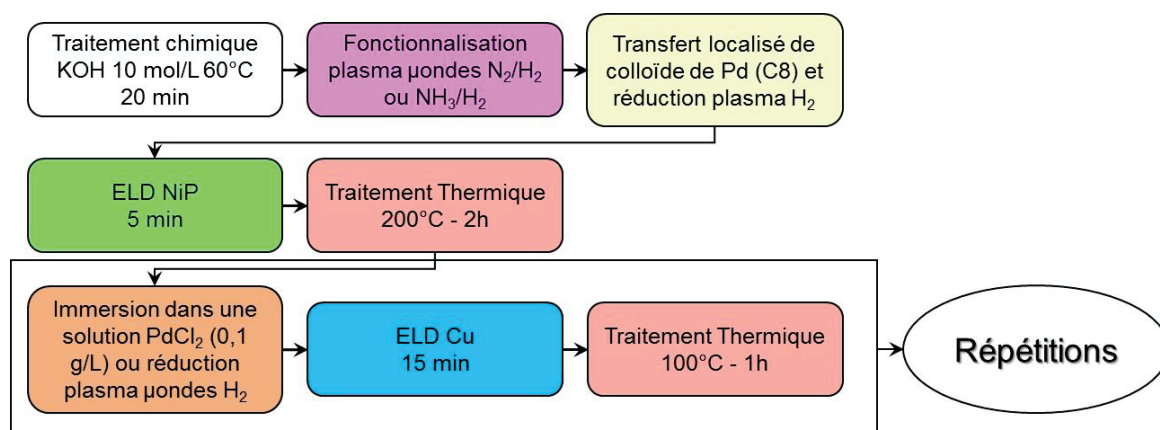


Figure 201 : Synoptique du procédé de réalisation de multi-couches NiP-Cu pour l'obtention de motifs épais sur LCP Vectra®.

Chaque immersion de 15 min dans la solution electroless de cuivre a mené à des dépôts d'épaisseurs comprises entre 1 et 1,5 µm. Dans les études précédentes (Chapitre III et IV), il avait été montré que 5 min de dépôt avaient mené à un dépôt d'une épaisseur comprise entre 500 et 700 nm, ce qui indique que la cinétique de dépôt n'est pas constante. Ceci s'explique par les faibles volumes de bain (100 mL), l'absence totale d'agitation et de renouvellement des espèces consommées.

#### 5.4 Réalisation de motifs MID sur LCP Vectra® E820i

Cette section présente les résultats de la combinaison du protocole de métallisation localisée « bottom-up » (Chapitre V section 4) avec la fonctionnalisation par plasma micro-ondes (Chapitre IV section 3) pour la réalisation de motifs MID. Différents échantillons avec des motifs d'intérêt ont été réalisés en suivant le procédé décrit en Figure 201 et sont présentés en Figure 202.

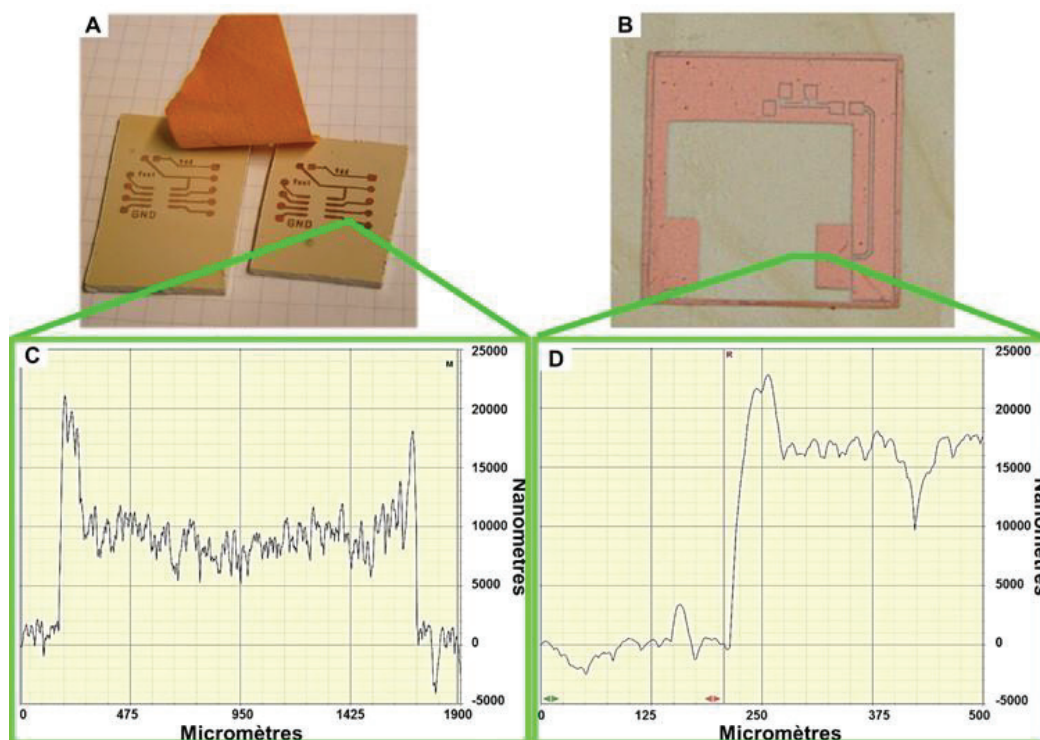


Figure 202 : (A) et (B) photographies de LCP Vectra® E820i sur lesquels ont été déposés des motifs électroniques en NiP-Cu suivant le protocole décrit en Figure 201 et après test au Scotch®. (C) et (D) sont les profils des dépôts NiP-Cu associés respectivement aux échantillons (A) et (B).

L'échantillon en Figure 202 (A) a subi 7 cycles d'épaissement au cuivre, ce qui lui confère une épaisseur totale de dépôt entre 9 et 10  $\mu\text{m}$ , tandis que l'échantillon en Figure 202 (B) en a subi 11 et a une épaisseur de dépôt d'environ 15  $\mu\text{m}$ . Ces photographies montrent les échantillons après un test au Scotch® : aucune partie du dépôt métallique n'a été arrachée (observation à l'œil). Afin d'étudier si les recuits sont nécessaires pour améliorer l'adhérence, le même procédé a été appliqué mais sans les recuits pour l'échantillon qui est montré en Figure 203.

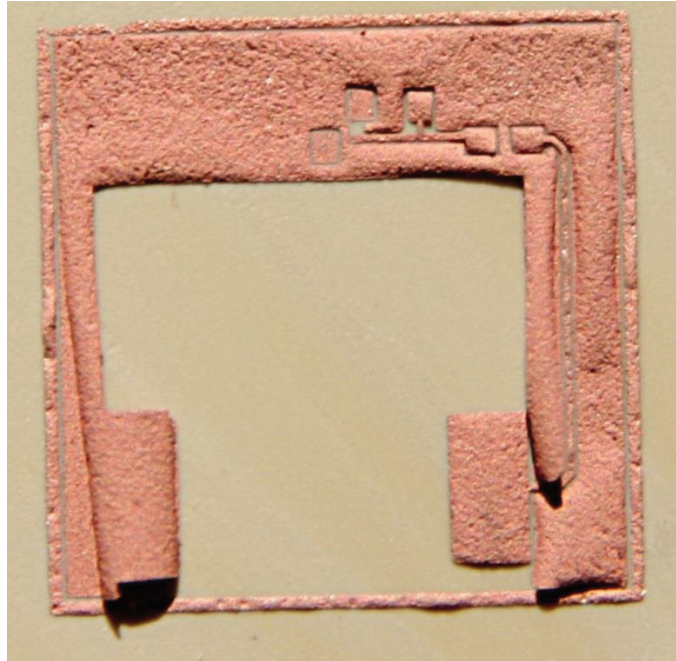


Figure 203 : Photographie d'un substrat de LCP Vectra® E820i sur lequel a été déposé un motif métallique NiP-Cu selon le protocole décrit en Figure 201 mais sans recuits entre les différentes étapes de métallisation.

Au bout de 7 épaissements, un décollement spontané du film métallique a été observé. Cette expérience montre bien l'intérêt ici des recuits entre les dépôts successifs de manière à relaxer les contraintes générées lors de la croissance des dépôts électroless. A noter enfin que les conditions optimales de traitement plasma pour les deux mélanges de gaz ( $\text{NH}_3/\text{H}_2$  et  $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) ont mené à des résultats identiques en termes de métallisation et d'adhérence pour autant que le protocole en Figure 201 ait été respecté (donc avec recuits).

Il faut néanmoins remarquer que les recuits ont été réalisés à des températures inférieures de  $100^\circ\text{C}$  à celle du point de ramollissement Vicat du LCP Vectra® E820i ( $203^\circ\text{C}$ ) et que cela devrait limiter l'effet bénéfique de ce recuit au niveau de l'adhérence. Cependant, l'immersion dans la solution de KOH a nécessairement mené à des ruptures dans les chaînes de polyester composant le LCP Vectra® E820i et cette nouvelle surface devrait avoir des propriétés physiques différentes de celles du polymère initial. Il se pourrait ainsi que le point de ramollissement Vicat de surface soit en dessous de la valeur du LCP Vectra® E820i. Ainsi à  $100^\circ\text{C}$ , la température serait suffisamment élevée pour permettre la mobilité des chaînes polymères à l'interface et ainsi relaxer les contraintes en se réarrangeant via des phénomènes de reptation<sup>191</sup>. Pour vérifier cette hypothèse, le protocole en Figure 201 a été appliqué sur LCP Vectra E820i sans réaliser l'immersion dans une solution de potasse. Après 4 cycles d'épaissement, un décollement spontané du film métallique a été observé (résultats non illustrés) et ce, malgré l'utilisation des recuits. Ces résultats confirment donc l'intérêt à la fois du prétraitement dans la solution de KOH et des recuits pour permettre l'adhérence de couches métalliques d'épaisseurs importantes.

Le procédé présenté en Figure 201 dans ces travaux a également été appliqué sur LCP Vectra® E135i qui présente une surface plus rugueuse en raison des fibres de verre qu'il contient. A noter que ces polymères chargés en fibre de verre ne peuvent être utilisés dans la technologie LPKF (longueur d'onde du laser = 1064 nm). L'objectif était d'étudier l'homogénéité des dépôts métalliques. Pour réaliser ces expériences, le même motif que celui de l'échantillon de la Figure 202 (B) a été utilisé et les caractérisations par microscopie optique sont montrées en Figure 204.

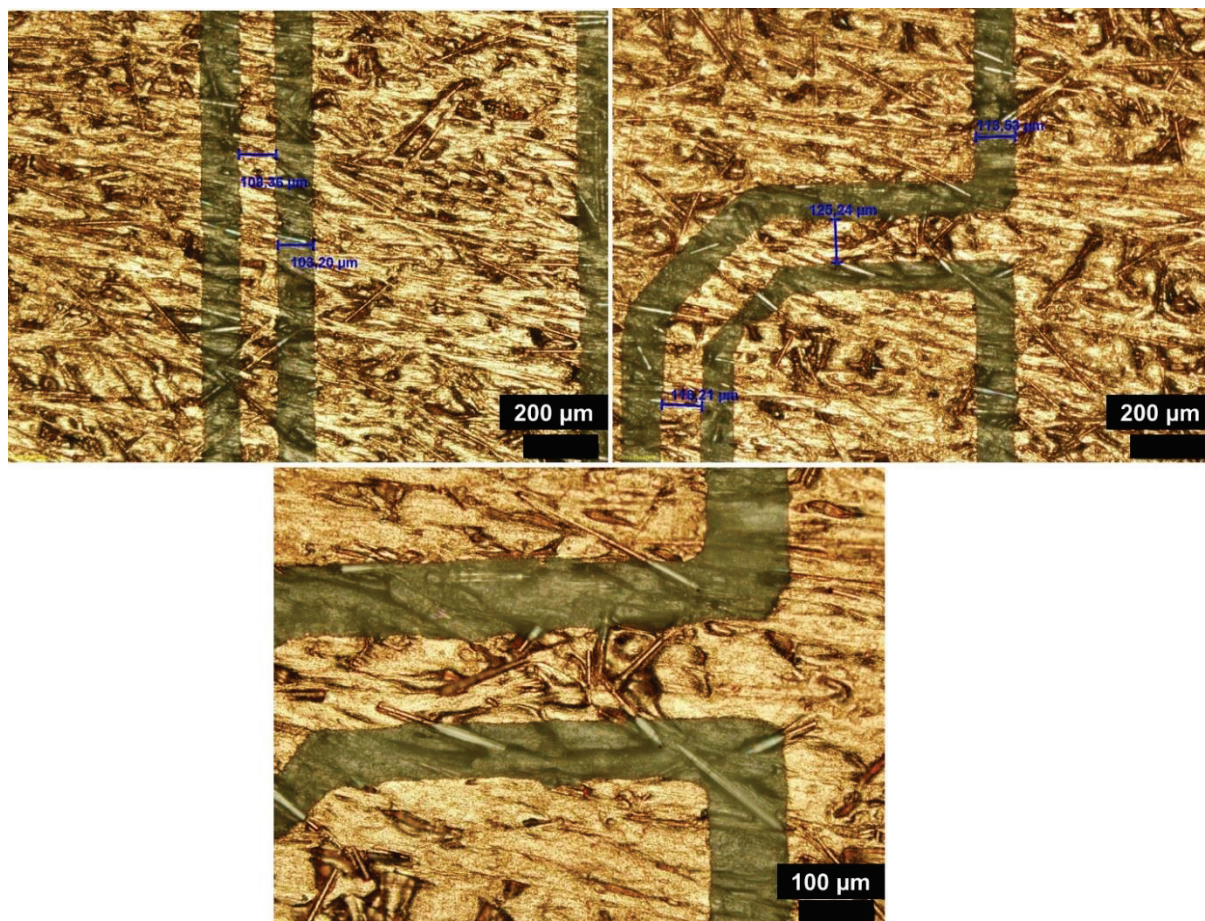


Figure 204 : Images de microscopie optique d'une surface de LCP Vectra® E135i sur laquelle a été déposé un motif électronique en NiP-Cu suivant le protocole décrit en Figure 201 avec le traitement plasma  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  optimisé (Chapitre IV section 3.1.3).

Les dépôts réalisés sont homogènes et continus sur le motif, et ce quel que soit le mélange de gaz utilisé. Il est également à noter que les inter-pistes sont exemptes de toute trace métallique pouvant mener à des courts-circuits.

## 5.5 Conclusion

Cette section a illustré les intérêts respectifs des protocoles développés durant ces travaux de thèse pour permettre, par leur combinaison, d'obtenir des motifs MID (ici sur LCP Vectra® E820i et LCP Vectra® E135i). A noter que pour réaliser les épaisseurs souhaitées par les

industriels pour certaines applications (10-15  $\mu\text{m}$  de Cu), le recours à un prétraitement dans une solution KOH et à des recuits entre les dépôts successifs s'est avéré nécessaire. Le prétraitement dans la solution KOH révèle en surface les charges  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et modifie les propriétés physiques de la surface du LCP Vectra® E820i. L'utilisation des recuits permet un réarrangement des chaînes polymères, si le prétraitement dans la solution de KOH a été réalisé, et donc de relaxer les contraintes à l'interface, garantissant ainsi l'adhérence des dépôts.

Les traitements plasma micro-ondes développés avec les deux mélanges de gaz (retenus dans les études d'optimisation des Chapitres III et IV) ont permis à la fois d'adsorber les colloïdes de palladium transférés, et à l'aide du prétraitement et des recuits, d'obtenir une excellente adhérence des dépôts réalisés. Ces résultats sont particulièrement intéressants car l'utilisation du  $\mu\text{CP}$  peut permettre d'atteindre une meilleure résolution que celle actuellement proposée par la technologie LPKF (Chapitre I section 3.4) tout en utilisant de faibles quantités de catalyseurs. Pour rappel, les polymères utilisés dans le cadre du procédé LPKF sont en effet chargés en masse avec le catalyseur.

## 6 Conclusion

Ce Chapitre a été consacré à l'étude de colloïdes de palladium directement synthétisés à la surface de tampons en PDMS pour une utilisation en lithographie douce, et de leurs applications dans des techniques de lithographie douce telles que le  $\mu\text{CP}$  et le  $\text{S}\mu\text{CP}$ . Dans le cadre des procédés « top-down », l'utilisation de ces colloïdes a également été comparée à l'octadécane-thiol qui est la molécule de référence dans ce type de procédé. Les colloïdes ont été synthétisés par l'immersion des tampons en PDMS successivement dans une solution d'alcane-thiol dans de l'isopropanol, puis dans une solution aqueuse de nitrate de palladium. Deux types d'alcane-thiol ont été utilisés : l'octane-thiol (C8) et l'octadécane-thiol (C18).

La morphologie des colloïdes transférés a été étudiée sur des surfaces planes de mica. Il a été constaté que ces colloïdes forment des agglomérats de taille différente en fonction de la longueur de chaîne de l'alcane-thiol. Les caractérisations AFM ont permis de déterminer l'épaisseur moyenne des agglomérats transférés : 8 nm dans le cas du C8 et 18 nm dans celui du C18. Elles ont également permis d'observer leur organisation sur la surface du substrat. Dans le cas des colloïdes obtenus à partir de C8, une organisation régulière sous la forme d'une simple couche a été observée, tandis que dans le cas des colloïdes obtenus à partir de C18, de nombreuses hétérogénéités et des empilements d'agglomérats dans la couche formée ont été constatés. Un traitement plasma sous atmosphère de  $\text{H}_2$  de ces colloïdes de palladium a permis la formation de nanoparticules de palladium, dont la taille a été déterminée

par TEM entre 2 et 6 nm. Leur organisation en surface du substrat a également été étudiée par AFM et TEM, et il a été montré que dans le cas des colloïdes obtenus à partir de C8, une couche dense et homogène de nanoparticules est formée, contrairement au cas des colloïdes obtenus à partir de C18 qui mènent à des couches de nanoparticules plus hétérogènes.

Ces observations ont permis de définir deux modes d'utilisation différents de ces colloïdes pour la réalisation de motifs métalliques par lithographie douce. Les colloïdes de palladium obtenus à partir de C18 ont été directement utilisés comme masque contre la gravure humide du film métallique sur lequel ils sont déposés, tandis que ceux obtenus à partir de C8 ont été transférés sur des surfaces fonctionnalisées, puis réduits par traitement plasma pour être utilisés comme catalyseurs de la métallisation électroless. Ces deux types de procédés sont respectivement dénommés : « top-down » et « bottom-up ». Des analyses XPS ont également été menées afin de caractériser chimiquement la surface des colloïdes déposés et en particulier pour suivre l'effet réducteur du traitement plasma sur ces colloïdes (variation du degré d'oxydation des espèces palladiées). Après transfert sur une surface de wafer de silicium silanisé avec un BPAS, l'observation du soufre (provenant du type C-S-H), accompagnée d'une augmentation du pourcentage atomique du carbone en surface a indiqué la présence de colloïdes. Les espèces palladiées présentes alors en surface étaient principalement de type  $\text{Pd}^{2+}$ . Après le traitement plasma sous atmosphère de  $\text{H}_2$ , carbone et soufre voient leurs pourcentages atomiques diminuer drastiquement et le déplacement chimique des espèces palladiées a alors indiqué un Pd de type  $\text{Pd}^0$ .

Dans le cadre de l'utilisation de ces colloïdes pour la fabrication de motifs métalliques, deux procédés ont été optimisés. Dans le cas du procédé « top-down » (utilisation de colloïdes de palladium obtenus à partir de C18), une comparaison a été réalisée avec le cas du transfert de C18 représentatif de ce qui est classiquement utilisé en lithographie douce comme masque pour la gravure humide localisée. Cette comparaison a été particulièrement menée du point de vue de la diffusion latérale de l'espèce transférée durant l'étape de tamponnage, mais aussi en terme de sélectivité envers la gravure humide. Comme déjà indiqué dans la littérature, le C18 présente une diffusion latérale importante aussi bien en  $\mu\text{CP}$  qu'en  $\text{S}\mu\text{CP}$ . Les colloïdes de palladium n'en présentent aucune. Ces deux espèces ont été transférées sur un film d'or déposé sur polyimide Kapton® avant la gravure humide localisée de celui-ci afin de comparer les motifs à haute résolution (sub-micrométrique) obtenus. L'utilisation des colloïdes a permis une bien meilleure reproduction des motifs grâce à l'absence de diffusion latérale, mais également grâce à la possibilité d'obtenir des motifs avec un ratio d'aspect plus élevé, et ce grâce à une meilleure protection contre la gravure humide offerte par ceux-ci. Bien que les résultats associés n'aient pas été illustrés dans ce manuscrit, les colloïdes de palladium obtenus



à partir de C8 ont également été utilisés comme masque contre la gravure humide mais ils ne procurent aucune résistance à la gravure humide.

Pour ce qui concerne le procédé «bottom-up», le transfert sur wafers de silicium silanisés des colloïdes de palladium obtenus à partir de C8, réduits en nanoparticules après traitement plasma sous atmosphère de H<sub>2</sub>, a permis la fabrication de motifs en cuivre et nickel après l'immersion dans un bain electroless. Des motifs aux échelles micrométrique et sub-micrométrique ont pu être obtenus. Toutefois, une déformation des motifs transférés a été constatée lors de l'immersion prolongée dans la solution de dépôt pour obtenir des épaisseurs plus importantes. En réduisant ce temps de dépôt, des motifs en nickel ont également été obtenus sur polymères. Il a été mis en évidence que, malgré les importants défauts présents en surface des polymères industriels, les techniques de lithographie douce ont permis de transférer les colloïdes nécessaires à l'obtention des nanoparticules de palladium sur ces matériaux, et que même des réseaux de plots de 200 nm avec une période de 400 nm ont pu être obtenus. Il s'agit à ce jour de la plus haute résolution avec la plus grande densité de motifs métalliques obtenus sur ce type de substrat par des techniques de lithographie douce référencées à ce jour. Les colloïdes de palladium obtenus à partir de C18 peuvent également être utilisés dans le cadre du procédé « bottom-up ». Les résultats n'ont pas été illustrés dans ce manuscrit, mais il a été généralement observé que les dépôts obtenus après immersion dans un bain electroless sont moins homogènes.

Les procédés de métallisation localisée par des techniques de lithographie douce présentés dans cette section se sont donc révélés particulièrement pertinents pour l'obtention de macro-,micro- ou nano-structures métalliques. En outre, ils permettent de réaliser ces structures sans avoir recours à des équipements lourds et coûteux et avec des temps de mise en œuvre très rapides par rapport aux techniques conventionnelles de lithographie. Ce sont des procédés innovants qui au-delà de protocoles originaux, ont permis d'obtenir des résultats de qualité supérieures en termes de résolution et/ou de ratio d'aspect par rapport à ceux référencés dans la littérature. Ces procédés ont fait l'objet de deux brevets internationaux<sup>262,263</sup> ainsi que d'un article dans un journal international à comité de lecture<sup>229</sup>.

Les dernières sections de ce Chapitre ont présenté un exemple d'application du procédé « bottom-up », combiné aux fonctionnalisations plasma optimisées lors des Chapitres III et IV, pour la réalisation de motifs MID sur LCP. L'utilisation d'un prétraitement dans la solution KOH et de recuits ont été les éléments clés pour obtenir des épaisseurs allant jusqu'à 15 µm en NiP-Cu, qui répondent aux exigences fixées par le projet Plastronics. De plus, le procédé « bottom-up » a permis une meilleure reproduction que le procédé LPKF et l'utilisation de polymères chargés en fibres de verre pour la fabrication de MID.

## CONCLUSION GENERALE

Les techniques de métallisation localisée sur polymères constituent encore aujourd'hui un enjeu important dans de nombreux domaines d'applications, comme en particulier la Plastronique avec la réalisation de dispositifs MID. Dans ce contexte, de nouveaux procédés, à la fois simples et avec un faible impact environnemental, font l'objet de travaux de recherche notamment dans le cadre du projet FUI Plastronics.

La technique de métallisation electroless est une des méthodes les plus répandues pour la métallisation des polymères. Cependant, afin d'être métallisée, la surface des polymères doit être préalablement traitée pour permettre, dans un premier temps, l'adsorption d'un catalyseur de la métallisation electroless et, dans un second temps, garantir l'adhérence du dépôt métallique réalisé.

De nombreuses études ont montré l'intérêt des plasmas à base de gaz azotés, en remplacement des procédés historiques générant de nombreux effluents néfastes pour l'environnement (Sn, Cr VI), pour obtenir des dépôts electroless en surface de nombreux polymères, mais sont, à ce jour, peu ou pas utilisés industriellement.

En plus de réaliser des dépôts métalliques adhérents, leur localisation est également nécessaire dans de nombreuses applications comme dans la fabrication de MID. Les techniques de lithographie douce permettent de micro/nano-structurer de nombreux matériaux, dont les métaux, sur tout type de surface (2D et 3D). En particulier, la technique de microtamponnage ( $\mu$ CP) présente un potentiel important pour la localisation de dépôts métalliques. Cette technique simple et rapide a déjà été utilisée, suivant différents procédés, pour obtenir des motifs métalliques à la surface de différents substrats.

C'est dans ce contexte que les travaux de thèse ont été menés avec, dans un premier temps, l'étude et l'optimisation des traitements plasma micro-ondes à base de gaz azotés pour la métallisation electroless avec une bonne adhérence (mesurée par le test au Scotch®) de polymères industriels et, dans un second temps, le développement de nouveaux procédés de  $\mu$ CP pour la localisation des dépôts métalliques pour des applications telles que les MID.

L'effet des traitements plasma sur les polymères dépend fortement des conditions expérimentales (réacteur, conditions opératoires, nature du polymère traité). Ces conditions ne peuvent être directement transposées sur un autre réacteur pour obtenir le même résultat. Cependant, l'état de l'art a montré que des tendances pouvaient être prises en compte.

Pour réaliser les travaux de thèse, un nouveau réacteur plasma micro-ondes a été acquis par le laboratoire. Le PA12 a été choisi pour mener une étude approfondie sur sa fonctionnalisation par traitement plasma micro-ondes à base de mélanges de gaz azotés et fait l'objet du

Chapitre III. L'objectif de ces traitements était de permettre l'adsorption d'espèces palladiées, à la surface du polymère, pour initier sa métallisation électroless et identifier les conditions opératoires optimales en terme de résultat du test d'adhérence des dépôts.

Après une étude préliminaire des décharges plasma par OES, un plan de criblage a été réalisé pour déterminer l'influence des différents paramètres. Ces expériences ont mis en avant que les traitements plasma dans des mélanges de gaz à base de  $\text{NH}_3$  ont systématiquement mené à une métallisation homogène de la surface du PA12, tandis qu'une seule condition de traitement plasma dans un mélange à base de  $\text{N}_2$  y a mené. Au niveau du test d'adhérence, les traitements plasma à base de  $\text{NH}_3$  ont mené à des résultats variables, tandis que la seule condition ayant mené à une métallisation homogène avec un mélange à base de  $\text{N}_2$  a présenté le meilleur résultat du test d'adhérence parmi toutes les conditions testées.

Des analyses AFM et SEM ont montré que ces traitements n'ont pas induit une modification de la rugosité de surface et que, dans notre cas, les différences au niveau du test d'adhérence ont été uniquement liées aux interactions physico-chimiques à l'interface métal-polymère. Les mesures d'angle de contact et les calculs des énergies de surface et de leurs composantes ont montré que les traitements plasma à base de  $\text{N}_2$  se caractérisent par des énergies de surfaces nettement supérieures à celles obtenues pour les traitements à base de  $\text{NH}_3$ . Cette différence permet d'expliquer le meilleur résultat d'adhérence du plan de criblage, mais aucune corrélation n'a été trouvée pour expliquer les différences au niveau du test d'adhérence pour les échantillons traités par plasma dans un mélange à base de  $\text{NH}_3$ .

Les analyses ToF-SIMS ont permis d'identifier les principales différences induites par les traitements plasma en surface du PA12. Les traitements plasma à base de  $\text{N}_2$  ont induit une proportion de fonctions oxygénées plus importante que les traitements plasma à base de  $\text{NH}_3$  qui eux, ont favorisé la présence de fonctions de type amine. Cependant, les traitements plasma à base de  $\text{N}_2$  ont mené à une incorporation de fonctions azotées plus importantes, tandis que les traitements plasma à base de  $\text{NH}_3$  ont induit un effet de « crosslinking » plus important. Les résultats de cette étude ont montré que la nature du mélange de gaz est le facteur le plus important mais n'ont pas permis de déterminer l'influence des autres paramètres expérimentaux.

Dans ce contexte, deux mélanges de gaz ( $\text{NH}_3/\text{H}_2$  et  $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) ont été étudiés plus précisément pour évaluer l'influence des autres paramètres expérimentaux et déterminer les conditions optimales pour l'adhérence du dépôt (mesurée au test au Scotch®). La modélisation des données pour chacun des mélanges de gaz a permis d'identifier que les paramètres variables n'ont pas la même influence en fonction de l'atmosphère de traitement, et également de définir les conditions permettant l'obtention de dépôts métalliques très adhérents. L'ensemble de ces

études réalisées sur PA12 ont apporté des éléments de compréhension à ce jour non référencés dans la littérature, au niveau de l'influence des paramètres expérimentaux du plasma micro-ondes sur les résultats du test d'adhérence de dépôts métalliques electroless. De plus, ces résultats ont également montré l'absence de corrélation entre l'adhérence et les mesures de mouillabilité, et donc que l'étude de l'adhérence d'un dépôt métallique sur un polymère ne peut être directement réalisée sur la base de données thermodynamiques.

Dans le Chapitre IV, le domaine étudié ses traitements plasma  $N_2/H_2$  et  $NH_3/H_2$  pour le PA12, a ensuite été transposé à deux autres polymères industriels : ABS/PC et LCP. Les résultats sur ABS/PC ont montré que de nombreuses conditions ont permis d'obtenir à la fois une métallisation homogène et une bonne adhérence des dépôts (mesurée par le test au Scotch®) pour les deux mélanges de gaz. Les conditions optimales déterminées sur ABS/PC ont présenté de fortes similitudes avec celles obtenus sur PA12, à l'exception d'une durée de traitement plus courte. Le modèle de Van Oss pour la détermination des valeurs des énergies de surface et de leurs composantes a apporté une compréhension sur la nature des fonctions greffées en fonctions du mélange de gaz utilisé et, en particulier dans le cas du mélange  $NH_3/H_2$ , il a été montré que les résultats du test d'adhérence étaient corrélés avec les valeurs des composantes acides. L'étude du traitement plasma  $NH_3/H_2$  sur LCP a systématiquement permis d'obtenir une métallisation homogène, ce qui ne fût pas le cas avec le traitement plasma  $N_2/H_2$ . Les conditions optimales de traitement plasma déterminées sur LCP, pour chacun des mélanges de gaz, ont montré que des conditions plus réductrices sont nécessaires par rapport aux conditions déterminées sur PA12 et ABS/PC. Cependant, le modèle utilisé pour le mélange  $NH_3/H_2$  ne caractérisait pas totalement les résultats expérimentaux, impliquant que les conditions « optimales » pour ce mélange ne sont peut-être pas les plus optimales du domaine étudié. Ces résultats mettent en avant l'influence de la nature chimique du polymère à traiter sur les conditions de traitements plasma. Cette différence est attribuée à la proportion d'oxygène plus élevée dans la structure chimique du LCP en comparaison avec celle de l'ABS/PC et du PA12. Néanmoins, la définition initiale d'un domaine étudié suffisamment large a permis d'obtenir la métallisation sur l'ensemble des polymères étudiés, et de dégager des conditions de traitements menant à d'excellents résultats d'adhérence pour le PA12 et l'ABS/PC et de bons résultats pour le LCP.

Le Chapitre V a présenté un procédé original de synthèse de colloïdes de palladium directement à la surface de tampons en PDMS et leurs applications pour la réalisation de dépôts métalliques localisés par  $\mu$ CP. Deux types de colloïdes de palladium ont été étudiés, ceux obtenus à partir de d'octanethiol (C8) et ceux obtenus à partir d'octadécaneethiol (C18). Les caractérisations AFM ont permis de déterminer l'épaisseur moyenne de la couche transférée dans chaque cas, à savoir 18 nm dans le cas de colloïdes obtenus à partir de C18

et 8 nm pour ceux obtenus à partir de C8. Des analyses TEM et XPS ont montré qu'un traitement plasma H<sub>2</sub> a permis à la réduction des colloïdes et la formation de nanoparticules de palladium de taille comprise entre 2 et 6 nm. Les couches de nanoparticules issues des colloïdes obtenus à partir de C8 ont montré une répartition plus homogène et dense que celles issues des colloïdes obtenus à partir de C18. Ces résultats ont permis de définir deux modes d'utilisation de ces colloïdes pour l'obtention de motifs métalliques par  $\mu$ CP.

Les colloïdes obtenus à partir de C18 ont été transférés sur des films d'or pour servir de masque contre la gravure humide (procédé « top-down »). L'utilisation de ces colloïdes a été étudiée en parallèle de celle de la molécule classiquement utilisée dans ces procédés : octadécane-thiol tant au niveau de la diffusion latérale ainsi que de la sélectivité du masque formé contre la gravure humide. L'étude des motifs obtenus après gravure a montré que ces colloïdes ne diffusent pas durant l'étape de tamponnage et procurent une meilleure résistance à la gravure chimique, menant ainsi à l'obtention de motifs sub-micrométriques présentant une excellente reproduction des motifs du tampon, et également à un meilleur ratio d'aspect.

Les colloïdes obtenus à partir de C8 ont été utilisés après transfert sur une surface et réduction par plasma H<sub>2</sub> pour permettre la croissance électroless localisée (procédé « bottom-up »). Ce procédé a permis la fabrication de motifs en Cu et Ni aussi bien sur des wafers silanisés que sur des polymères fonctionnalisés par plasma. Pour l'obtention de motifs sub-micrométriques, il a été montré que le type de bain électroless utilisé, et donc la taille des grains formés, est le facteur limitant en terme de résolution. Ce type de motifs a pu être réalisé grâce à l'utilisation d'un bain électroless de Ni pur aussi bien sur wafers de silicium silanisés que sur polymères traités par plasma. Il a également été montré que les procédés de  $\mu$ CP pouvaient s'adapter aux défauts topographiques en surface des polymères, mais que l'utilisation du S $\mu$ CP permettait de limiter les déformations du tampon entraînant un contact entre le tampon et la surface dans les zones non désirées. Ainsi, des motifs sub-micrométriques à haute résolution et haute densité ont été obtenus sur polymères. Ces résultats sont les meilleurs obtenus dans la littérature via cette technologie à ce jour. Ces procédés ont ainsi permis de réaliser des motifs métalliques à différentes échelles (macro, micro et nano) sans avoir recours à des équipements coûteux et avec des temps rapides de mise en œuvre.

La combinaison des traitements plasma développés sur LCP ainsi que du procédé « bottom-up » a été mise en œuvre pour la réalisation de motifs MID. Les partenaires industriels du projet Plastronics ont défini une épaisseur de 15  $\mu$ m de Cu pour ce type de dispositif. Pour obtenir de telles épaisseurs avec une bonne adhérence, deux traitements complémentaires à la fonctionnalisation plasma ont été utilisés : un prétraitement dans une solution de KOH avant la fonctionnalisation plasma et un recuit après chaque étape de dépôt successif. Le procédé ainsi développé a permis l'obtention de motifs MID sur LCP, avec l'épaisseur désirée

parfaitement adhérents selon le test au Scotch®. En comparaison avec la technologie utilisée pour la réalisation de MID industriellement (technologie LPKF) des motifs MID mieux définis et pouvant être obtenus sur polymères chargés en fibre de verre ont donc pu être fabriqués.

L'ensemble des travaux réalisés sur la fonctionnalisation de polymères industriels par plasma micro-ondes a permis, grâce à l'utilisation des plans d'expériences et des analyses de surface, d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur leur fonctionnalisation, la métallisation et l'adhérence des dépôts obtenus. Des analyses XPS permettraient de compléter ces informations, notamment en apportant des informations semi-quantitatives sur la composition des surfaces traitées. De plus, l'étude du déplacement chimique des atomes de carbone et d'azote présents en surface permettrait de compléter les informations déjà récoltées par ToF-SIMS pour définir avec plus d'exactitudes la nature des fonctions présentes en surface.

Des motifs MID d'une épaisseur de 15  $\mu\text{m}$  parfaitement adhérents ont été réalisés sur LCP grâce à l'utilisation d'un prétraitement dans une solution de KOH et l'utilisation de recuits post-dépôts métalliques. Ces résultats ont été en partie attribués aux réarrangements de l'interface polymère/métal lors des recuits, pourtant effectués à des températures très inférieures à la température de « ramollissement » du LCP. La détermination de la  $T_g$  de surface, par AFM avec une pointe pouvant être réglée en température, après les différents traitements permettrait de valider ou non cette hypothèse.



## REFERENCES

- (1) Garcia, A. Thèse de Doctorat - Ligand Induced Electroless Plating of Polymers Métallisation Anélectrolytique Des Polymères Induite Par Des Ligands, Ecole Polytechnique, 2011.
- (2) Parisot, F. L'usine Nouvelle. *L'usine nouvelle n°3284*. May 2012,.
- (3) Bunshah, R. F. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings - Science, Technology and Applications*; 2nd ed.; Noyes publications: New Jersey, 1994.
- (4) Mattox, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing - Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*; Noyes publications: New Jersey, 1998.
- (5) Löffler, F. Functional Metal-Based Coatings on Ceramic Substrates. *Surf. Coatings Technol.* **2000**, *132*, 222–227.
- (6) Pierson, H. O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications*; 2nd ed.; Noyes publications: New Jersey, 1999.
- (7) Dini, J. W. *Electrodeposition - The Material Science of Coating and Substrates*; Noyes publications: New Jersey, 1993.
- (8) Djokic, S. S. *Modern Aspect of Electrochemistry, No. 48: Electrodeposition Theory and Practice*; Springer: New York, 2010.
- (9) Schlesinger, M.; Paunovic, M. *Modern Electroplating*; Schlesinger, M.; Paunovic, M., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010.
- (10) Cotte, S. Thèse de Doctorat - Développement de Technologies de Fabrication de Microélectrodes Sur Support Microfluidique Par Des Méthodes de Lithographie Douce, Université de Lyon 1, 2010.
- (11) Fares-Karam, A.; Stremsoerfer, G. Procédé Non Electrolytique de Metallisation D'un Substrat Par Voie de Reduction de Sel(s) Metallique(s) et Par Projection D'aérosol(s) - Brevet WO 1998054378 A1. WO 1998054378 A1, December 03, 1998.
- (12) Mallory, G. O. *Electroless Plating : Fundamentals And Applications*; Mallory, G. O.; Hadju, J. B., Eds.; American Electroplaters and Surface Finishers Society: Norwich, NY, USA, 1990.
- (13) Paunovic, M.; Schlesinger, M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*; 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006.
- (14) Nakai, H.; Homma, T.; Komatsu, I.; Osaka, T. Ab Initio Molecular Orbital Study of the Oxidation Mechanism of Hypophosphite Ion as a Reductant for an Electroless Deposition Process. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1701–1704.



- (15) Flis, J.; Duquette, D. J. Initiation of Electroless Nickel Plating on Copper, Palladium-Activated Copper, Gold, and Platinum. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 254–260.
- (16) Matsubara, H.; Yonekawa, T.; Ishino, Y.; Nishiyama, H.; Saito, N.; Inoue, Y. Observation of Initial Deposition Process of Electroless Nickel Plating by Quartz Crystal Microbalance Method and Microscopy. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 4011–4018.
- (17) Paunovic, M. Ligand Effects in Electroless Copper Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 349–354.
- (18) Ohno, I. Electrochemistry of Electroless Plating. *Mater. Sci. Eng. A* **1991**, *146*, 33–49.
- (19) Bindra, P.; Tweedie, J. Mechanisms of Electroless Metal Plating I. Application of the Mixed Potential Theory. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 1112–1114.
- (20) Bindra, P.; Roldan, J. Mechanisms of Electroless Metal Plating . III Mixed Potential Theory and the Interdependence of Partial Reactions. *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 1254–1266.
- (21) Donahue, F. M. Interactions in Mixed Potential Systems. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 72–74.
- (22) El Raghy, S. M.; Abo Salama, A. A. The Electrochemistry of Electroless Deposition of Copper. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 171–176.
- (23) Hung, A.; Ohno, I. Electrochemical Study of Hypophosphite-Reduced Electroless Copper Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 918–921.
- (24) Plana, D. Thèse de Doctorat - An Electrochemical Investigation of Electroless Deposition : The Copper-DMAB System, University of Manchester, 2010.
- (25) Ali, H. O.; Christie, I. R. A. A Review of Electroless Gold Deposition Processes. *Gold Bull.* **1984**, *17*, 118–127.
- (26) Schoenberg, L. N. The Structure of the Complexed Copper Species in Electroless Copper Plating Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1571–1576.
- (27) Abrantes, L. M.; Correia, J. P. On the Mechanism of Electroless Ni-P Plating. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2356–2360.
- (28) Ohno, I.; Haruyama, S. Measurement of the Instantaneous Rate of Electroless Plating by an Electrochemical Method. *Surf. Technol.* **1981**, *13*, 1–15.
- (29) Bindra, P.; Roldan, J. Mechanisms of Electroless Metal Plating. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 2581–2589.
- (30) Van den Meerakker, J. E. A. M.; de Bakker, J. W. G. On the Mechanism of Electroless Plating. Part 3. Electroless Copper Alloys. *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 85–90.
- (31) Van den Meerakker, J. E. A. M. On the Mechanism of Electroless Plating . II . One Mechanism for Different Reductants. *J. Appl. Electrochem.* **1981**, *11*, 395–400.

- (32) Van Den Meerakker, J. E. a. M. On the Mechanism of Electroless Plating. I. Oxidation of Formaldehyde at Different Electrode Surfaces. *J. Appl. Electrochem.* **1981**, *11*, 387–393.
- (33) Schumacher, R.; Pesek, J. J.; Melroy, O. R. Kinetic Analysis of Electroless Deposition of Copper. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4338–4342.
- (34) Okinaka, Y. An Electrochemical Study of Electroless Gold-Deposition Reaction. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 739–744.
- (35) Krishnan, K. H.; John, S.; Srinivasan, K. N.; Praveen, J.; Ganesan, M.; Kavimani, P. M. An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions — A Review Article. *Metall. Mater. Trans. A* **2006**, *37A*, 1917–1926.
- (36) Davis, J. R.; Committee, A. S. M. I. H. *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*; ASM specialty handbook; ASM International: Material Park, Ohio, 2000.
- (37) Paunovic, M. A Computer Study of pH Effect in Electroless Copper Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 173–174.
- (38) Schoenberg, L. N. The Use of Organic Additives to Stabilize and Enhance the Deposition Rate of Electroless Copper Plating. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 1491–1493.
- (39) Paunovic, M.; Arndt, R. The Effect of Some Additives on Electroless Copper Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 794–799.
- (40) Ogura, T.; Malcomson, M.; Fernando, Q. Mechanism of Copper Deposition in Electroless Plating. *Langmuir* **1990**, *6*, 1709–1710.
- (41) Zouhou, A.; Vergnes, H.; Duverneuil, P. Determination of Electroless Kinetic: A QCM Study. *Microelectron. Eng.* **2001**, *56*, 177–180.
- (42) Homma, T.; Tamaki, A.; Nakai, H.; Osaka, T. Molecular Orbital Study on the Reaction Process of Dimethylamine Borane as a Reductant for Electroless Deposition. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *559*, 131–136.
- (43) Shimada, T.; Sakata, K.; Homma, T.; Nakai, H.; Osaka, T. Density Functional Theory Study on the Oxidation Mechanisms of Aldehydes as Reductants for Electroless Cu Deposition Process. *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 906–915.
- (44) Chang, Y. L.; Ye, W. C.; Ma, C. L.; Wang, C. M. The Thermodynamic Model of Open-Circuit Potential for Electroless Deposition of Ni on Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, 677–682.
- (45) Shimada, T.; Nakai, H.; Homma, T. Density Functional Theory Study on the Reaction Mechanism of Reductants for Electroless Ag Deposition Process. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, 273–276.
- (46) Flis, J.; Duquette, D. J. Catalytic Activity of Iron, Nickel, and Nickel-Phosphorus in Electroless Nickel Plating. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 34–39.

- (47) Ho, P. S. Chemistry and Adhesion of Metal-Polymer Interfaces. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, 41/42, 559–566.
- (48) Awaja, F.; Gilbert, M.; Kelly, G.; Fox, B.; Pigram, P. J. Adhesion of Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 948–968.
- (49) Suchentrunk, R. *Metallizing of Plastics: A Handbook of Theory and Practice*; ASM International: Material Park, Ohio, 1993.
- (50) Mittal, K. L. *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*; Adhesion and Adhesives: Fundamental and Applied Aspects; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2013.
- (51) Kumar, S.; Mittal, K. L. *Advances in Modeling and Design of Adhesively Bonded Systems*; Adhesion and Adhesives: Fundamental and Applied Aspects; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2013.
- (52) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; Intermolecular and Surface Forces; Revised Th.; Elsevier Science: Waltham, MA, USA, 2011.
- (53) Lacombe, R. *Adhesion Measurement Methods: Theory and Practice*; Taylor & Francis: Oxford, UK, 2005.
- (54) Kinloch, A. J. *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*; Springer: Cambridge, UK, 1987.
- (55) Mittal, K. L. *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*; Adhesion Aspects of Polymeric Coatings; Taylor & Francis: Oxford, UK, 2003.
- (56) McCaskie, J. E. Plating on Plastics. *Met. Finish.* **2006**, 104, 31–39.
- (57) Kim, W.-S.; Yun, I.-H.; Lee, J.-J.; Jung, H.-T. Evaluation of Mechanical Interlock Effect on Adhesion Strength of Polymer–metal Interfaces Using Micro-Patterned Surface Topography. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2010**, 30, 408–417.
- (58) Brazel, C. S.; Rosen, S. L. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2012.
- (59) Kanani, N. *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*; Elsevier Science: Waltham, MA, USA, 2004.
- (60) Derjaguin, B. V. Electronic Theory of Adhesion. *J. Appl. Phys.* **1967**, 38, 4609.
- (61) Possart, W. Experimental and Theoretical Description of the Electrostatic Component of Adhesion at Polymer/metal Contacts. *Int. J. Adhes. Adhes.* **1988**, 8, 77–83.
- (62) Bikerman, J. J. Causes of Poor Adhesion - Weak Boundary Layers. *Ind. Eng. Chem.* **1967**, 59, 40–44.
- (63) Sacher, E. *Metallization of Polymers 2*; Sacher, E., Ed.; Springer: Boston, MA, USA, 2002.

- (64) Ho, P. S.; Hahn, P. O.; Bartha, J. W.; Rubloff, G. W.; LeGoues, F. K.; Silverman, B. D. Chemical Bonding and Reaction at Metal/polymer Interfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1985**, *3*, 739–745.
- (65) Kim, K. J.; Lee, N.-E.; Kim, M. C.; Boo, J.-H. Chemical Interaction, Adhesion and Diffusion Properties at the Interface of Cu and Plasma-Treated Thiophene-Based Plasma Polymer (ThioPP) Films. *Thin Solid Films* **2001**, *398-399*, 657–662.
- (66) Faupel, F.; Willecke, R.; Thran, A. Diffusion of Metals in Polymers. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **1998**, *22*, 1–55.
- (67) Silvain, J. F.; Veyrat, A.; Ehrhardt, J. J. Effect of the Temperature on the Adhesion and the Morphology of Thin Metal Films Evaporated on Polyethylene Terephthalate. *Thin Solid Films* **1992**, *221*, 114–119.
- (68) V. Bechtolsheim, C.; Zaporozhchenko, V.; Faupel, F. Influence of Thermal Treatment on the Morphology and Adhesion of Gold Films on Trimethylcyclohexane-Polycarbonate. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *151*, 119–128.
- (69) Faupel, F. Metal Diffusion in High-Temperature Polymers. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 266–268.
- (70) Dalbin, S.; Pommier, N. Métallisation Des Plastiques - Préparation Par Voie Chimique. *Tech. l'ingénieur* **2009**, *m1550*.
- (71) Hegemann, D.; Brunner, H.; Oehr, C. Plasma Treatment of Polymers for Surface and Adhesion Improvement. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2003**, *208*, 281–286.
- (72) Dayss, E.; Leps, G.; Meinhardt, J. Surface Modification for Improved Adhesion of a Polymer–metal Compound. *Surf. Coatings Technol.* **1999**, *116-119*, 986–990.
- (73) Rytlewski, P. Applications of Lasers in Metallization of Thermoplastic and Thermosetting Polymers. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **2013**, *57*, 59–67.
- (74) Rytlewski, P. Laser Induced Electroactivity of Polyamide Composites. *Electrochim. Acta* **2012**, *61*, 191–197.
- (75) Charbonnier, M.; Alami, M.; Romand, M.; Girardeau-Montaut, J. P.; Afif, M. Laser-Assisted Grafting onto Polycarbonate: Application to Metallization by Chemical Means. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *109-110*, 206–211.
- (76) Zhang, Y.; Hansen, H. N.; De Grave, A.; Tang, P. T.; Nielsen, J. S. Selective Metallization of Polymers Using Laser Induced Surface Activation (LISA)—characterization and Optimization of Porous Surface Topography. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2010**, *55*, 573–580.
- (77) Zhao, W.; Ma, Q.; Li, L.; Li, X.; Wang, Z. Surface Modification of ABS by Photocatalytic Treatment for Electroless Copper Plating. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2014**, *28*, 499–511.
- (78) Mittal, K. L.; Kern, W. Selected Bibliography on Adhesion Measurement of Films and Coatings. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1987**, *1*, 247–262.

- (79) Benayoun, S.; Hantzpergue, J.-J. Les Tests D'adhérence Appliqués Aux Revêtements Minces : Une Synthèse Bibliographique. *Mater. Tech.* **2004**, *92*, 23–32.
- (80) Chow, S. L.; Hedgecock, N. E.; Schlesinger, M.; Rezek, J. The Role of U.V. Light in the Inhibition of Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 1013–1016.
- (81) Cohen, R. L.; West, K. W. Solution Chemistry and Colloid Formation in the Tin Chloride Sensitizing Process. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 433–438.
- (82) Schlesinger, M.; Kisel, J. Effect of Sn(II)-Based Sensitizer Adsorption in Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1658–1661.
- (83) Cohen, R. L.; West, K. W. Characterization of Tin-Palladium Sols. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 15–17.
- (84) Cohen, R. L.; Meek, R. L. The Chemistry of Palladium—tin Colloid Sensitizing Processes. *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *55*, 156–162.
- (85) Feldstein, N. Electron Microscope Investigation of Mixed Stannous Chloride/Palladium Chloride Catalysts for Plating Dielectric Substrates. *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 738–744.
- (86) Negishi, E.; de Meijere, A. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis: Volume 1*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2003.
- (87) Maitlis, P. *Metal Complexes: The Organic Chemistry of Palladium*; Organometallic chemistry : a series of monographs; Elsevier Science: Waltham, MA, USA, 2012.
- (88) Ho, T. L. *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*; Elsevier Science: Waltham, MA, USA, 1977.
- (89) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Medhi, O. K. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*; Pearson Education: New York, NY, USA, 2006.
- (90) Zabetakis, D.; Dressick, W. J. Selective Electroless Metallization of Patterned Polymeric Films for Lithography Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 4–25.
- (91) Penn, L. S.; Wang, H. Chemical Modification of Polymer Surfaces : A Review. *Polym. Adv. Technol.* **1994**, *5*, 809–817.
- (92) Charbonnier, M.; Romand, M. Polymer Pretreatments for Enhanced Adhesion of Metals Deposited by the Electroless Process. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2003**, *23*, 277–285.
- (93) Esrom, H.; Seeböck, R.; Charbonnier, M.; Romand, M. Surface Activation of Polyimide with Dielectric Barrier Discharge for Electroless Metal Deposition. *Surf. Coatings Technol.* **2000**, *125*, 19–24.
- (94) Seeböck, R.; Esrom, H.; Charbonnier, M.; Romand, M.; Kogelschatz, U. Surface Modification of Polyimide Using Dielectric Barrier Discharge Treatment. *Surf. Coatings Technol.* **2001**, *142-144*, 455–459.

- (95) Charbonnier, M.; Romand, M.; Goepfert, Y.; Léonard, D.; Bessueille, F.; Bouadi, M. Palladium (+2) Reduction: A Key Step for the Electroless Ni Metallization of Insulating Substrates by a Tin-Free Process. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1623–1633.
- (96) Charbonnier, M.; Alami, M.; Romand, M. Electroless Plating of Polymers: XPS Study of the Initiation Mechanisms. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 449–453.
- (97) Charbonnier, M.; Romand, M.; Esrom, H.; Seeböck, R. Functionalization of Polymer Surfaces Using Excimer VUV Systems and Silent Discharges. Application to Electroless Metallization. *J. Adhes.* **2001**, *75*, 381–404.
- (98) Alami, M.; Charbonnier, M.; Romand, M. Plasma Chemical Modification of Polycarbonate Surfaces for Electroless Plating. *J. Adhes.* **1996**, *57*, 77–90.
- (99) Charbonnier, M.; Romand, M.; Harry, E.; Alami, M. Surface Plasma Functionalization of Polycarbonate: Application to Electroless Nickel and Copper Plating. *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 57–63.
- (100) Charbonnier, M.; Alami, M.; Romand, M. Plasma Treatment Process for Palladium Chemisorption onto Polymers before Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 472–482.
- (101) Alami, M.; Charbonnier, M.; Romand, M. Interest of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub> Plasmas for Polymer Surface Treatment before “electroless” Metallization. *Plasmas Polym.* **1996**, *1*, 113–126.
- (102) Wang, M.-J.; Chang, Y.-I.; Poncin-Epaillard, F. Effects of the Addition of Hydrogen in the Nitrogen Cold Plasma: The Surface Modification of Polystyrene. *Langmuir* **2003**, *19*, 8325–8330.
- (103) Favia, P.; Stendardo, M. V.; d’Agostino, R. Selective Grafting of Amine Groups on Polyethylene by Means of NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> RF Glow Discharges. *Plasmas Polym.* **1996**, *1*, 91–112.
- (104) Saloum, S.; Naddaf, M.; Alkhaled, B. Diagnostics of N<sub>2</sub>-Ar Plasma Mixture Excited in a 13.56 MHz Hollow Cathode Discharge System: Application to Remote Plasma Treatment of Polyamide Surface. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2008**, *41*, 045205.
- (105) Hirohata, Y.; Tsuchiya, N.; Hino, T. Effect of Mixing of Hydrogen into Nitrogen Plasma. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *169-170*, 612–616.
- (106) Idage, S. B.; Badrinarayanan, S. Surface Modification of Polystyrene Using Nitrogen Plasma. An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *Langmuir* **1998**, *14*, 2780–2785.
- (107) Pulsipher, D. J. V.; Fisher, E. R. NH<sub>2</sub> and NH Surface Production in Pulsed NH<sub>3</sub> Plasmas on TiO<sub>2</sub>: A Steady-State Probe of Short Pulse Plasmas. *Plasma Process. Polym.* **2013**, *10*, 6–18.
- (108) Creatore, M.; Favia, P.; Tenuto, G.; Valentini, A. NH<sub>3</sub> Plasma Treatments of PET for Enhancing Aluminum Adhesion. **2001**, *5*, 201–218.

- (109) Soucy, G.; Jurewicz, J. W.; Boulos, M. I. Parametric Study of the Decomposition of NH<sub>3</sub> for an Induction Plasma Reactor Design. *Plasma Chem. Plasma Process.* **1995**, *15*, 693–710.
- (110) Nagai, H.; Takashima, S.; Hiramatsu, M.; Hori, M.; Goto, T. Behavior of Atomic Radicals and Their Effects on Organic Low Dielectric Constant Film Etching in High Density N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> Plasmas. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 2615–2621.
- (111) Jauberteau, J. L.; Jauberteau, I.; Aubreton, J. NH<sub>3</sub> and NH<sub>x</sub><3 Radicals Synthesis Downstream a Microwave Discharge Sustained in an Ar–N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> Gas Mixture . Study of Surface Reactive Processes and Determination of Rate Constants. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2002**, *35*, 665–674.
- (112) Touimi, S.; Jauberteau, J. L.; Jauberteau, I.; Aubreton, J. Plasma Chemistry and Diagnostic in an Ar–N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> Microwave Expanding Plasma Used for Nitriding Treatments. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2010**, *43*, 205203.
- (113) Jauberteau, I.; Jauberteau, J. L.; Cahoreau, M.; Aubreton, J. Surface Reactivity of Molybdenum Thin Films Exposed to (Ar–N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>) Expanding Microwave Plasma at Low Temperature: Influence of the Addition of H<sub>2</sub> Gas in the Plasma. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2005**, *38*, 3654–3663.
- (114) Oever, P. J. Van Den; Hemmen, J. L. Van; Helden, J. H. Van; Schram, D. C.; Engeln, R.; Sanden, M. C. M. Van De; Kessels, W. M. M. Downstream Ion and Radical Densities in an Ar–NH<sub>3</sub> Plasma Generated by the Expanding Thermal Plasma Technique. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2006**, *15*, 546–555.
- (115) Thomaz, J. C.; Amorim, J.; Souza, C. F. Validity of Actinometry to Measure N and H Atom Concentration in N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> Direct Current Glow Discharges. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1999**, *32*, 3208–3214.
- (116) Wagner, A. J.; Fairbrother, D. H.; Reniers, F. A Comparison of PE Surfaces Modified by Plasma Generated Neutral Nitrogen Species and Nitrogen Ions. *Plasmas Polym.* **2003**, *8*, 119–134.
- (117) Fessehaie, M. G.; McClain, S.; Barton, C. L.; Swei, G. S.; Suib, S. L. Ammonia Radio Frequency Plasma Treatment of Composite-Filled Poly( Tetrafluoroet Hylene) and Poly( Tetrafluoroethylene) Laminated to Copper. *Langmuir* **1993**, *9*, 3077–3084.
- (118) Lee, S. B.; Kim, Y.-K. Adhesion Improvement of Polyimide/Metal Interface by He/O<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> Atmospheric Pressure Plasma. *Plasma Process. Polym.* **2009**, *6*, S525–S529.
- (119) Girardeaux, C.; Zammateo, N.; Art, M.; Gillon, B.; Pireaux, J. J.; Caudano, R. Amination of Poly ( Ethylene-Terephthalate ) Polymer Surface for Biochemical Applications. *Plasmas Polym.* **1996**, *1*, 327–346.
- (120) Arefi-Khonsari, F.; Tatoulian, M.; Bretagnol, F.; Bouloussa, O.; Rondelez, F. Processing of Polymers by Plasma Technologies. *Surf. Coatings Technol.* **2005**, *200*, 14–20.

- (121) Charbonnier, M.; Romand, M. Tin-Free Electroless Metallization of Glass Substrates Using Different PACVD Surface Treatment Processes. *Surf. Coatings Technol.* **2003**, *162*, 19–30.
- (122) Wang, W. C.; Vora, R. K. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. Electroless Plating of Copper on Fluorinated Polyimide Films Modified by Plasma Graft Copolymerization and UV-Induced Graft Copolymerization with. *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 152–163.
- (123) Bradley, T. J.; Schofield, W. C. E.; Garrod, R. P.; Badyal, J. P. S. Electroless Metallization onto Pulsed Plasma Deposited poly(4-Vinylpyridine) Surfaces. *Langmuir* **2006**, *22*, 7552–7555.
- (124) Wang, J.; Neoh, K. G.; Zhao, L.; Kang, E. T. Plasma Polymerization of Aniline on Different Surface Functionalized Substrates. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *251*, 214–224.
- (125) Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*; Taylor & Francis: Oxford, UK, 1982.
- (126) Kimura, M.; Yamagiwa, H.; Asakawa, D.; Noguchi, M.; Kurashina, T.; Fukawa, T.; Shirai, H. Site-Selective Electroless Nickel Plating on Patterned Thin Films of Macromolecular Metal Complexes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3714–3717.
- (127) Mesnage, A. Thèse de Doctorat - Diazonium Salts Induced Anchoring Process : Mechanism , Application(s), Ecole Polytechnique, 2011.
- (128) Nekelson, F. GRAFTFAST © : Technologie Innovante de Revêtement de Surfaces. *Tech. l'ingénieur* **2010**, in110.
- (129) Garcia, A.; Berthelot, T.; Viel, P.; Jégou, P.; Palacin, S. 3D Amino-Induced Electroless Plating: A Powerful Toolset for Localized Metallization on Polymer Substrates. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2973–2978.
- (130) Plueddemann, E. P. *Silane Coupling Agents*; Springer: Cambridge, UK, 1982.
- (131) Long, T. M.; Prakash, S.; Shannon, M. A.; Moore, J. S. Water-Vapor Plasma-Based Surface Activation for Trichlorosilane Modification of PMMA. *Langmuir* **2006**, *22*, 4104–4109.
- (132) Goddard, J. M.; Hotchkiss, J. H. Polymer Surface Modification for the Attachment of Bioactive Compounds. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 698–725.
- (133) Gan, S.; Yang, P.; Yang, W. Photoactivation of Alkyl C-H and Silanization: A Simple and General Route to Prepare High-Density Primary Amines on Inert Polymer Surfaces for Protein Immobilization. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1238–1243.
- (134) Dressick, W. J.; Dulcey, C. S.; Georger, J. H.; Calabrese, G. S.; Calvert, J. M. Covalent Binding of Pd Catalysts to Ligating Self-Assembled Monolayer Films for Selective Electroless Metal Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 210–220.
- (135) Dressick, W. J.; Dulcey, C. S.; Georger, J. H.; Calvert, J. M. Photopatterning and Selective Electroless Metallization of Surface-Attached Ligands. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 148–150.



- (136) Thompson, L. F.; Willson, C. G.; Tagawa, S. *Polymers for Microelectronics: Resists and Dielectrics*; ACS Symposium Series; American Chemical Society: San Francisco, California, USA, 1993; Vol. 537.
- (137) Levinson, H. J. *Principles of Lithography*; Press Monographs; 2nd ed.; SPIE: Bellingham, Washington, USA, 2005.
- (138) Mack, C. *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- (139) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575.
- (140) Kumar, A.; Whitesides, G. M. Features of Gold Having Micrometer to Centimeter Dimensions Can Be Formed through a Combination of Stamping with an Elastomeric Stamp and an Alkanethiol “Ink” Followed by Chemical Etching. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002–2004.
- (141) Xia, Y.; Kim, E.; Zhao, X. M.; Rogers, J. A.; Prentiss, M.; Whitesides, G. M. Complex Optical Surfaces Formed by Replica Molding Against Elastomeric Masters. *Science (80-. )*. **1996**, *273*, 347–349.
- (142) Xia, Y.; McClelland, J. J.; Gupta, R.; Qin, D.; Zhao, X. M.; Sohn, L. L.; Celotta, R. J.; Whitesides, G. M. Replica Molding Using Polymeric Materials: A Practical Step Toward Nanomanufacturing. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 147–149.
- (143) Beh, W. S.; Kim, I. T.; Qin, D.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. Formation of Patterned Microstructures of Conducting Polymers by Soft Lithography and Applications in Microelectronic Device Fabrication. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1038–1041.
- (144) Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. Micromolding in Capillaries: Applications in Materials Science. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5722–5731.
- (145) Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. Polymer Microstructures Formed by Moulding in Capillaries. *Nature* **1995**, *376*, 581–584.
- (146) Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. Two- and Three-Dimensional Crystallization of Polymeric Microspheres by Micromolding in Capillaries. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 245–247.
- (147) Xia, Y.; Kim, E.; Whitesides, G. M. Micromolding of Polymers in Capillaries: Applications in Microfabrication. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1558–1567.
- (148) Schueller, O. J. A.; Brittain, S. T.; Whitesides, G. M. Fabrication of Glassy Carbon Microstructures by Soft Lithography. *Sensors Actuators A* **1999**, *72*, 125–139.
- (149) Kim, E.; Xia, Y.; Zhao, X. M.; Whitesides, G. M. Solvent-Assisted Microcontact Molding: A Convenient Method for Fabricating Three-Dimensional Structures on Surfaces of Polymers. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 651–654.
- (150) Lee, M. H.; Huntington, M. D.; Zhou, W.; Yang, J.-C.; Odom, T. W. Programmable Soft Lithography: Solvent-Assisted Nanoscale Embossing. *Nano Lett.* **2010**, *11*, 311–315.

- (151) Yang, P.; Deng, T.; Zhao, D.; Feng, P.; Pine, D.; Chmelka, B. F.; Whitesides, G. M.; Stucky, G. D. Hierarchically Ordered Oxides. *Sci. reports* **1998**, *282*, 2244–2246.
- (152) Elhadj, S.; Rioux, R. M.; Dickey, M. D.; DeYoreo, J. J.; Whitesides, G. M. Subnanometer Replica Molding of Molecular Steps on Ionic Crystals. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4140–4145.
- (153) Hampton, M. J.; Williams, S. S.; Zhou, Z.; Nunes, J.; Ko, D.-H.; Templeton, J. L.; Samulski, E. T.; DeSimone, J. M. The Patterning of Sub-500 Nm Inorganic Oxide Structures. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2667–2673.
- (154) Zhao, X.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. Fabrication of Three-Dimensional Micro-Structures: Microtransfer Molding. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 837–840.
- (155) Whitesides, G. M.; Xia, Y.; Kim, E.; Mrksich, M. Microcontact Printing of Alkanethiols on Copper and Its Application in Microfabrication. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 601–603.
- (156) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Extending Microcontact Printing as a Microlithographic Technique. *Langmuir* **1997**, *63*, 2059–2067.
- (157) Bass, R. B.; Lichtenberger, A. W. Microcontact Printing with Octadecanethiol. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 335–340.
- (158) Delamarche, E.; Geissler, M.; Wolf, H.; Michel, B. Positive Microcontact Printing. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3834–3835.
- (159) Lipomi, D. J.; Martinez, R. V.; Cademartiri, L.; Whitesides, G. M. Soft Lithographic Approaches to Nanofabrication. *Polym. Sci. Compr. Ref.* **2012**, *7*, 211–231.
- (160) Xia, Y.; Kim, E.; Whitesides, G. M. Microcontact Printing of Alkanethiols on Silver and Its Application in Microfabrication. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1070–1079.
- (161) Perl, A.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J. Microcontact Printing: Limitations and Achievements. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2257–2268.
- (162) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153–184.
- (163) Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- (164) Ozin, G. A.; Arsenault, A. C.; Cademartiri, L. *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*; 2nd ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2009.
- (165) Folkers, J. P.; Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold: Comparisons of Monolayers Containing Mixtures of Short- and Long-Chain Constituents with CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>OH Terminal Groups. *Langmuir* **1992**, *8*, 1330–1341.
- (166) Folkers, J. P.; Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold: The Adsorption and Wetting Properties of Monolayers Derived from Two Components with Alkane Chains of Different Lengths. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, *6*, 1397–1410.

- (167) Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E. Structure and Binding of Alkanethiolates on Gold and Silver Surfaces: Implications for Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389–9401.
- (168) Delamarche, E.; Michel, B. Structure and Stability of Self-Assembled Monolayers. *Thin Solid Films* **1996**, *273*, 54–60.
- (169) Strong, L.; Whitesides, G. M. Structures of Self-Assembled Monolayers Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single Crystals: Electron Diffraction Studies. *Langmuir* **1988**, *4*, 546–558.
- (170) Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–256.
- (171) Evans, S. D.; Ulman, A. Surface Potential Studies of Alkyl-Thiol Monolayers Adsorbed on Gold. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 462–466.
- (172) Berger, R.; Delamarche, E.; Lang, H. P.; Gerber, C.; Gimzewski, J. K.; Meyer, E.; Güntherodt, H. Surface Stress in the Self-Assembly of Alkanethiols on Gold Probed by a Force Microscopy Technique. *Appl. Phys. A Materails Sci. Process.* **1998**, *59*, 55–59.
- (173) Berger, R.; Delamarche, E.; Lang, H. P.; Gerber, C.; Gimzewski, J. K.; Meyer, E.; Güntherodt, H. J. Surface Stress in the Self-Assembly of Alkanethiols on Gold. *Sci. reports* **1997**, *276*, 2021–2024.
- (174) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of N-Alkanethiolates on Copper Are Barrier Films That Protect the Metal against Oxidation by Air. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9022–9028.
- (175) Bessueille, F.; Pla-Roca, M.; Mills, C. A.; Martinez, E.; Samitier, J.; Errachid, A. Submerged Microcontact Printing ( $\mu$ CP): An Unconventional Printing Technique of Thiols Using High Aspect Ratio, Elastomeric Stamps. *Langmuir* **2005**, *21*, 12060–12063.
- (176) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Use of Controlled Reactive Spreading of Liquid Alkanethiol on the Surface of Gold to Modify the Size of Features Produced by Microcontact Printing. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3274–3275.
- (177) Johnston, I. D.; McCluskey, D. K.; Tan, C. K. L.; Tracey, M. C. Mechanical Characterization of Bulk Sylgard 184 for Microfluidics and Microengineering. *J. Micromechanics Microengineering* **2014**, *24*, 0350170.
- (178) Xia, Y.; Venkateswaran, N.; Qin, D.; Tien, J.; Whitesides, G. M. Use of Electroless Silver as the Substrate in Microcontact Printing of Alkanethiols and Its Application in Microfabrication. *Langmuir* **1998**, *14*, 363–371.
- (179) Kumar, A.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. Patterning Self -Assembled Monolayers: Applications in Materials Science. *Langmuir* **1994**, *10*, 1498–1511.
- (180) Geissler, M.; Wolf, H.; Stutz, R.; Delamarche, E.; Grummt, U.-W.; Michel, B.; Bietsch, A. Fabrication of Metal Nanowires Using Microcontact Printing. *Langmuir* **2003**, *19*, 6301–6311.

- (181) Sadhu, V. B.; Perl, A.; Péter, M.; Rozkiewicz, D. I.; Engbers, G.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J. Surface Modification of Elastomeric Stamps for Microcontact Printing of Polar Inks. *Langmuir* **2007**, *23*, 6850–6855.
- (182) Tanaka, T.; Morigami, M.; Atoda, N. Mechanism of Resist Pattern Collapse during Development Process. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, 6059–6064.
- (183) Delamarche, E.; Schmid, H.; Michel, B.; Biebuyck, H. Stability of Molded Polydimethylsiloxane Microstructures. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 741–746.
- (184) Lee, J. N.; Park, C.; Whitesides, G. M. Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6544–6554.
- (185) Schmid, H.; Michel, B. Siloxane Polymers for High-Resolution, High-Accuracy Soft Lithography. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3042–3049.
- (186) Michel, B.; Bernard, A.; Bietsch, A.; Delamarche, E.; Geissler, M.; Juncker, D.; Kind, H.; Renault, J. P.; Rothuizen, H.; Schmid, H.; et al. Printing Meets Lithography: Soft Approaches to High-Resolution Patterning. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 697–719.
- (187) Odom, T. W.; Love, J. C.; Wolfe, D. B.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M. Improved Pattern Transfer in Soft Lithography Using Composite Stamps. *Langmuir* **2002**, *18*, 5314–5320.
- (188) Wolfe, D. B.; Love, J. C.; Paul, K. E.; Chabinyk, M. L.; Whitesides, G. M. Fabrication of Palladium-Based Microelectronic Devices by Microcontact Printing. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2222.
- (189) Carvalho, A.; Geissler, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Delamarche, E. Self-Assembled Monolayers of Eicosanethiol on Palladium and Their Use in Microcontact Printing. *Langmuir* **2002**, *18*, 2406–2412.
- (190) Delamarche, E.; Vichiconti, J.; Hall, S. A.; Geissler, M.; Graham, W.; Michel, B.; Nunes, R. Electroless Deposition of Cu on Glass and Patterning with Microcontact Printing. *Langmuir* **2003**, *19*, 6567–6569.
- (191) De Gennes, P. G. Wetting: Statics and Dynamics. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827–863.
- (192) Balmer, T. E.; Schmid, H.; Stutz, R.; Delamarche, E.; Michel, B.; Spencer, N. D.; Wolf, H. Diffusion of Alkanethiols in PDMS and Its Implications on Microcontact Printing ( $\mu$ CP). *Langmuir* **2005**, *21*, 622–632.
- (193) Bergmair, I.; Mühlberger, M.; Lausecker, E.; Hingerl, K.; Schöftner, R. Diffusion of Thiols during Microcontact Printing with Rigid Stamps. *Microelectron. Eng.* **2010**, *87*, 848–850.
- (194) Libioulle, L.; Bietsch, A.; Schmid, H.; Michel, B.; Delamarche, E. Contact-Inking Stamps for Microcontact Printing of Alkanethiols on Gold. *Langmuir* **1999**, *15*, 300–304.

- (195) Delamarche, E.; Schmid, H.; Bietsch, A.; Larsen, N. B.; Rothuizen, H.; Michel, B.; Biebuyck, H. Transport Mechanisms of Alkanethiols during Microcontact Printing on Gold. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *5647*, 3324–3334.
- (196) Geissler, M.; Bietsch, A.; Schmid, H.; Michel, B.; Delamarche, E. Microcontact-Printing Chemical Patterns with Flat Stamps. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6303–6304.
- (197) Helmuth, J. A.; Schmid, H.; Stutz, R.; Stemmer, A.; Wolf, H. High-Speed Microcontact Printing. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9296–9297.
- (198) Perl, A.; Péter, M.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J. Heavyweight Dendritic Inks for Positive Microcontact Printing. *Langmuir* **2006**, *22*, 7568–7573.
- (199) Jang, S. G.; Choi, D.-G.; Kim, S.; Jeong, J.; Lee, E.; Yang, S.-M. Nanoscopic Pd Line Arrays Using Nanocontact Printed Dendrimers. *Langmuir* **2006**, *22*, 3326–3331.
- (200) Sharpe, R. B. A.; Titulaer, B. J. F.; Peeters, E.; Burdinski, D.; Huskens, J.; Zandvliet, H. J. W.; Reinhoudt, D. N.; Poelsema, B. Edge Transfer Lithography Using Alkanethiol Inks. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1235–1239.
- (201) Duan, X.; Zhao, Y.; Perl, A.; Berenschot, E.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J. Nanopatterning by an Integrated Process Combining Capillary Force Lithography and Microcontact Printing. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 663–668.
- (202) Duan, X.; Zhao, Y.; Perl, A.; Berenschot, E.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J. High-Resolution Contact Printing with Chemically Patterned Flat Stamps Fabricated by Nanoimprint Lithography. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2798–2802.
- (203) Geissler, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Delamarche, E. Selective Wet-Etching of Microcontact-Printed Cu Substrates with Control over the Etch Profile. *Microelectron. Eng.* **2003**, *68*, 326–332.
- (204) Geissler, M.; Schmid, H.; Bietsch, A.; Michel, B.; Delamarche, E. Defect-Tolerant and Directional Wet-Etch Systems for Using Monolayers as Resists. *Langmuir* **2002**, *18*, 2374–2377.
- (205) Gorman, C. B.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. Use of a Patterned Self-Assembled Monolayer To Control the Formation of a Liquid Resist Pattern on a Gold Surface. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 252–254.
- (206) Hidber, P. C.; Helbig, W.; Kim, E.; Whitesides, G. M. Microcontact Printing of Palladium Colloids : Micron-Scale Patterning by Electroless Deposition of Copper. *Langmuir* **1996**, *12*, 1375–1380.
- (207) Kind, H.; Geissler, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Kern, K.; Delamarche, E. Patterned Electroless Deposition of Copper by Microcontact Printing Palladium (II) Complexes on Titanium-Covered Surfaces. *Langmuir* **2000**, *16*, 6367–6373.
- (208) Delamarche, E.; Donzel, C.; Kamounah, F. S.; Wolf, H.; Geissler, M.; Stutz, R.; Schmidt-winkel, P.; Michel, B. Microcontact Printing Using Poly ( Dimethylsiloxane ) Stamps Hydrophilized by Poly ( Ethylene Oxide ) Silanes. *Langmuir* **2003**, *19*, 8749–8758.

- (209) Huang, S.-C.; Tsao, T.-C.; Chen, L.-J. Selective Electroless Copper Plating on Poly(ethylene Terephthalate) Surfaces by Microcontact Printing. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, D222–D227.
- (210) Bittner, A. M.; Wu, X. C.; Kern, K. Electroless Metallization of Dendrimer-Coated Micropatterns. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 432–436.
- (211) Geissler, M.; Kind, H.; Schmidt-Winkel, P.; Michel, B.; Delamarche, E. Direct Patterning of NiB on Glass Substrates Using Microcontact Printing and Electroless Deposition. *Langmuir* **2003**, *19*, 6283–6296.
- (212) Gout, S.; Coulm, J.; Léonard, D.; Bessueille, F. Silver Localization on Polyimide Using Microcontact Printing and Electroless Metallization. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 716–723.
- (213) Hutchings, I. M.; Martin, G. D. *Inkjet Technology for Digital Fabrication*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2012.
- (214) Lee, T.-M.; Kang, T. G.; Yang, J.-S.; Jo, J.; Kim, K.-Y.; Choi, B.-O.; Kim, D.-S. Drop-on-Demand Solder Droplet Jetting System for Fabricating Microstructure. *Electron. Packag. Manuf. IEEE Trans.* **2008**, *31*, 202–210.
- (215) Hayes, D. J.; Wallace, D. B.; Cox, W. R. MicroJet Printing of Solder and Polymers for Multi-Chip Modules and Chip-Scale Packages. *SPIE Proc. Ser.* **1999**, *IMAPS'99*, 242–247.
- (216) Fuller, S. B.; Wilhelm, E. J.; Jacobson, J. M. Ink-Jet Printed Nanoparticle Microelectromechanical Systems. *Microelectromechanical Syst. J.* **2002**, *11*, 54–60.
- (217) Mei, J.; Lovell, M. R.; Mickle, M. H. Formulation and Processing of Novel Conductive Solution Inks in Continuous Inkjet Printing of 3-D Electric Circuits. *Electron. Packag. Manuf. IEEE Trans.* **2005**, *28*, 265–273.
- (218) Wang, J.-Y.; Huo, S.-J.; Cai, W.-B.; Xu, Q.-J. Patterned Metal Deposition on Si Based on Self-Assembly and Inkjet Printing. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 582–583.
- (219) Kickelhain, J. Method for Patterned Metallization of a Substrate Surface - Brevet US5576073 A, 1996.
- (220) EMS-CHEMIE. *Grilamid LV-3H - Product Data Bulletin*; Sumter, USA, 2012; pp. 1–2.
- (221) EMS-GRIVORY. *Grilamid Polyamide 12 - Technical Plastic for Highest Demands*; Sumter, USA, 2002; pp. 1–40.
- (222) Ticona. *Vectra Liquid Crystal Polymer (LCP)*; New Jersey, USA, 2001; pp. 1–76.
- (223) Jacobs-Hattwig, A. LCP Polymers and Their Application in MID. In *Innov'Days*; 2010.
- (224) Sabic, I. P. *CYCOLOY™ Resin C1200HF - Technical Data*; 2014; pp. 1–5.
- (225) Dupont. *DuPont™ Kapton® Polyimide Film*; Circleville, USA, 2012; Vol. 50, pp. 1–7.
- (226) GE. *Technical Data of PC Lexan Thin Sheet*; Fairfield, CT, USA, 2006.

- (227) Posset, T.; Rominger, F.; Blümel, J. Immobilization of Bisphosphinoamine Linkers on Silica: Identification of Previously Unrecognized Byproducts via  $^{31}\text{P}$  CP/MAS and Suspension HR-MAS Studies. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 586–595.
- (228) Bessueille, F.; Gout, S.; Cotte, S.; Goepfert, Y.; Léonard, D.; Romand, M. Selective Metal Pattern Fabrication Through Micro- Contact or Ink-Jet Printing and Electroless Plating onto Polymer Surfaces Chemically Modified by Plasma Treatments. *J. Adhes.* **2009**, *85*, 690–710.
- (229) Coulm, J.; Léonard, D.; Desroches, C.; Bessueille, F. Formation and Use of palladium(II)–thiol Complexes at the Surface of PDMS Stamps for the Fabrication of High Resolution and High Density Metal Patterns Using Soft-Lithography Techniques. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *466*, 75–84.
- (230) Nelis, T.; Payling, R. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*; RSC analytical spectroscopy monographs; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2003.
- (231) Milling, A. J. *Surface Characterization Methods: Principles, Techniques, and Applications*; Surfactant Science; Taylor & Francis, 1999.
- (232) Fowkes, F. M. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*; Fowkes, F. M., Ed.; Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 1964; Vol. 43.
- (233) Fowkes, F. M. Attractive Forces at Interfaces. *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *56*, 40–52.
- (234) Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747.
- (235) Van Oss, C. J. Acid–base Interfacial Interactions in Aqueous Media. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1993**, *78*, 1–49.
- (236) Van Oss, C. J.; Chaudhury, M. K.; Good, R. J. Interfacial Lifshitz-van Der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 927–941.
- (237) Eaton, P.; West, P. *Atomic Force Microscopy*; OUP Oxford: Oxford, UK, 2010.
- (238) Haugstad, G. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2012.
- (239) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.
- (240) Ruste, J. Microscopie Électronique À Balayage - Principe et Équipement. *Tech. l'ingénieur* **2013**, *p865v3*, 1–19.
- (241) Reimer, L.; Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*; Springer Series in Optical Sciences; Springer: Cambridge, UK, 2008.
- (242) Chastain, J.; Moulder, J. F. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Physical Electronics: Minnesota, USA, 1995.

- (243) Siegbahn, K. *ESCA. Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*; Stockholm, Sweden, 1967.
- (244) Doehlert, D. H. Uniform Shell Designs. *Appl. Stat.* **1970**, *19*, 231–239.
- (245) Roth, J. R. *Industrial Plasma Engineering: Volume 1: Principles*; Industrial Plasma Engineering; CRC Press: Bristol, UK, 1995.
- (246) Technology, N. I. of S. and. NIST Atomic spectra database  
<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
- (247) Gaydon, A. G. *The Identification of Molecular Spectra*; 4th ed.; Springer: Cambridge, UK, 2011.
- (248) Hull, T. R.; Colligon, J. S.; Hill, A. E. Measurement of Thin Film Adhesion. *Vacuum* **1987**, *37*, 327–330.
- (249) Chan, C.-M.; Ko, T.-M.; Hiraoka, H. Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons. *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *24*, 1–54.
- (250) d'Agostino, R.; Flamm, D. L.; Auciello, O. *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers: The Treatment and Etching of Polymers*; Plasma-Materials Interactions; Elsevier Science, 2012.
- (251) Tus, L. Surface Characterisation of NH<sub>3</sub> Plasma Treated Polyamide 6 Foils. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *195*, 81–95.
- (252) Tatoulian, M.; Arefi-Khonsari, F.; Amouroux, J.; Rejeb, S. Ben; Martel, A.; Durand, N. F.; Lawrence, J. F.; Goffic, F. Le. Immobilization of Biomolecules on NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> Plasma-Treated Nitrocellulose Films. *Plasmas Polym.* **1998**, *3*, 211–229.
- (253) Petrat, F. M.; Wolany, D.; Schwede, B. C.; Wiedmann, L.; Benninghoven, A. In Situ ToF-SIMS/XPS Investigation of Nitrogen Plasma-Modified Polystyrene Surfaces. *Surf. Interface Anal.* **1994**, *21*, 274–282.
- (254) Kim, J.; Shon, H. K.; Jung, D.; Moon, D. W.; Han, S. Y.; Lee, T. G. Quantitative Chemical Derivatization Technique in Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry for Surface Amine Groups on Plasma-Polymerized Ethylenediamine Film. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 4137–4141.
- (255) Briggs, D. *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*; Cambridge Solid State Science Series; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1998.
- (256) Deslandes, Y.; Pleizier, G.; Poire, E.; Sapiéha, S.; Wertheimer, M. R.; Sacher, E. The Surface Modification of Pure Cellulose Paper Induced by Low-Pressure Nitrogen Plasma Treatment. **1998**, *3*.
- (257) Dreux, F.; Marais, S.; Me, M.; Labbe, M. Surface Modification by Low-Pressure Plasma of Polyamide 12 ( PA12 ). Improvement of the Water Barrier Properties. **2002**, *12*, 10411–10420.

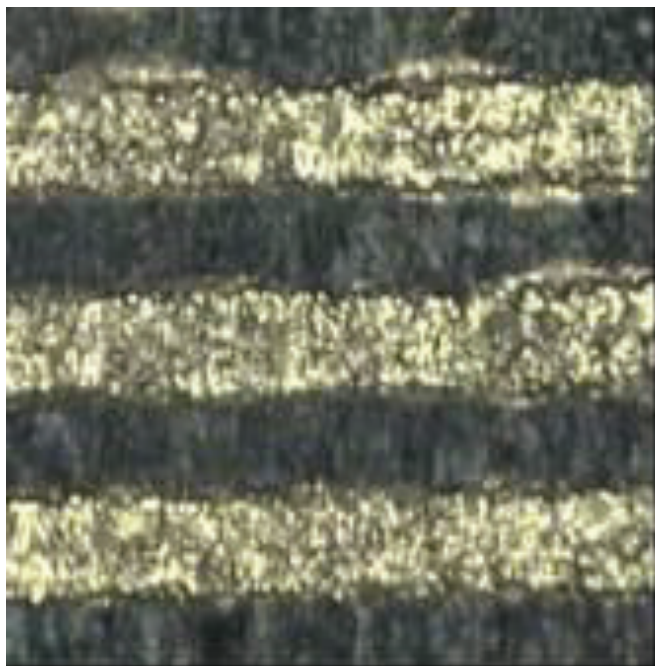


- (258) Wade, G. A.; Cantwell, W. J.; Pond, R. C. Plasma Surface Modification of Glass Fibre-Reinforced Nylon-6, 6 Thermoplastic Composites for Improved Adhesive Bonding. **2001**, 363–373.
- (259) Doerner, M. F.; Nix, W. D. Stresses and Deformation Processes in Thin Films on Substrates. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **1988**, *14*, 225–268.
- (260) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Chimie Organique Avancée*; De Boeck université, 1997.
- (261) Vickerman, J. C.; Briggs, D.; Henderson, A. *The Static SIMS Library: Organic Materials*; The Static SIMS Library; SurfaceSpectra: Manchester, UK, 1999.
- (262) Bessueille, F.; Coulm, J.; Gout, S. Method of Pad Printing by Preparing a Self-Assembled Layer - WO 2014128187 A1, 2014.
- (263) Bessueille, F.; Coulm, J.; Gout, S.; Leonard, D. Method for the Localised Transfer of a Palladium Species onto a Substrate by Pad Printing - WO 2014128186 A1, 2014.
- (264) Che, M.; Canosa, B.; Gonzalez-Elipe, A. R. Use of Hydrogen Atoms for the Low-Temperature Reduction of Oxides. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1982**, *78*, 1043–1050.
- (265) Weng, C.-C.; Liao, J.-D.; Wu, Y.-T.; Wang, M.-C.; Klauser, R.; Grunze, M.; Zharnikov, M. Modification of Aliphatic Self-Assembled Monolayers by Free-Radical-Dominant Plasma: The Role of the Plasma Composition. *Langmuir* **2004**, *20*, 10093–10099.
- (266) Zou, J.-J.; Zhang, Y.; Liu, C.-J. Reduction of Supported Noble-Metal Ions Using Glow Discharge Plasma. *Langmuir* **2006**, *22*, 11388–11394.
- (267) Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*; Wiley: New York, NY, USA, 1992.
- (268) Brun, M.; Berthet, A.; Bertolini, J. . XPS, AES and Auger Parameter of Pd and PdO. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1999**, *104*, 55–60.
- (269) Mondin, G.; Schumm, B.; Fritsch, J.; Grothe, J.; Kaskel, S. Fabrication of Micro- and Submicrometer Silver Patterns by Microcontact Printing of Mercaptosilanes and Direct Electroless Metallization. *Microelectron. Eng.* **2013**, *104*, 100–104.
- (270) Bulasara, V. K.; Thakuria, H.; Uppaluri, R.; Purkait, M. K. Effect of Process Parameters on Electroless Plating and Nickel-Ceramic Composite Membrane Characteristics. *Desalination* **2011**, *268*, 195–203.
- (271) Chen, H.; Xu, C.; Chen, C.; Zhao, G.; Liu, Y. Flower-like Hierarchical Nickel Microstructures: Facile Synthesis, Growth Mechanism, and Their Magnetic Properties. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 1839–1844.
- (272) Haag, S.; Burgard, M.; Ernst, B. Pure Nickel Coating on a Mesoporous Alumina Membrane: Preparation by Electroless Plating and Characterization. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *201*, 2166–2173.

- (273) Boudjahem, A.-G.; Monteverdi, S.; Mercy, M.; Bettahar, M. M. Study of Support Effects on the Reduction of Ni<sup>2+</sup> Ions in Aqueous Hydrazine. *Langmuir* **2003**, *20*, 208–213.
- (274) Conway, B. E.; Murphy, O. J.; Srinivasan, P. S. *Electrochemistry in Transition*; Springer My Copy UK, 2014.
- (275) Charbonnier, M.; Romand, M.; Goepfert, Y.; Léonard, D.; Bouadi, M. Copper Metallization of Polymers by a Palladium-Free Electroless Process. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *200*, 5478–5486.
- (276) Holysz, L.; Chibowski, E. Surface Free Energy Components of  $\alpha$ -Alumina from Thin-Layer Wicking. *Langmuir* **1992**, *8*, 717–721.



## **ANNEXE I : MOTIFS METALLIQUES OBTENUS PAR LE PROCEDE LPKF SUR POLYMERE**



*Figure 205 : Lignes et interlignes de 100  $\mu\text{m}$  après métallisation chimique Cuivre, Nickel, Or obtenues sur LCP Vectra E820iPd par le procédé LPKF.*

## ANNEXE II : IMAGE SEM D'UN DEPOT ELECTROLESS NiP

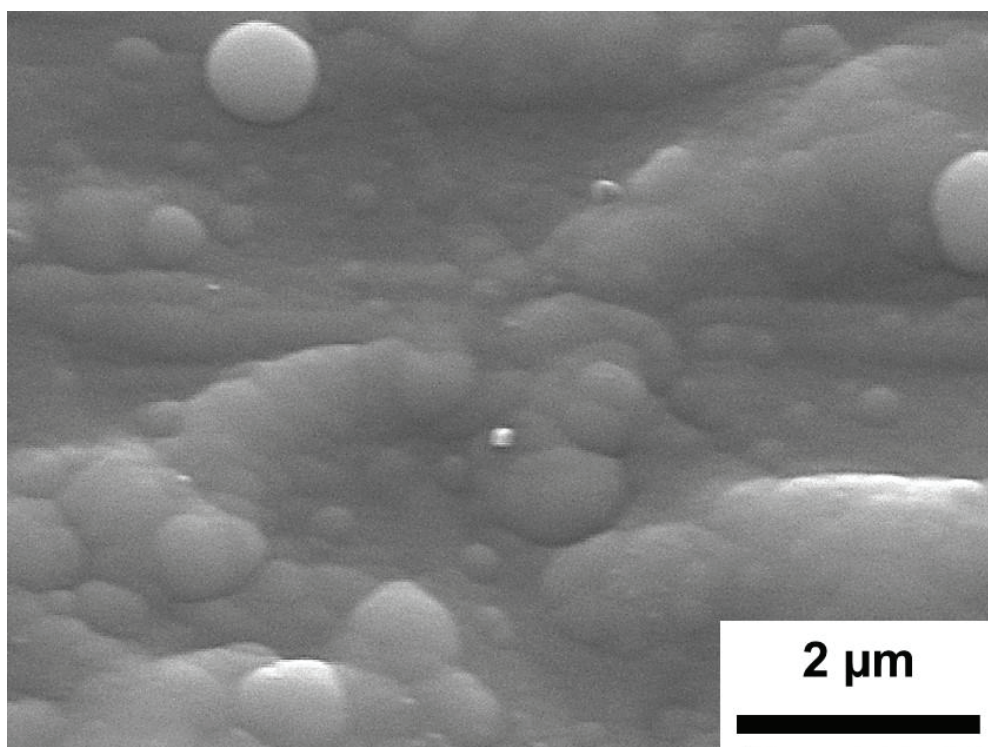


Figure 206 : Images SEM d'un dépôt NiP sur PA12 dégraissé, traité par plasma (condition 11 du plan de criblage), plongé dans une solution de  $PdCl_2$ , puis dans un bain NiP pendant 5 min.

## ANNEXE III : IMAGES SEM D'UN DEPOT ELECTROLESS CU

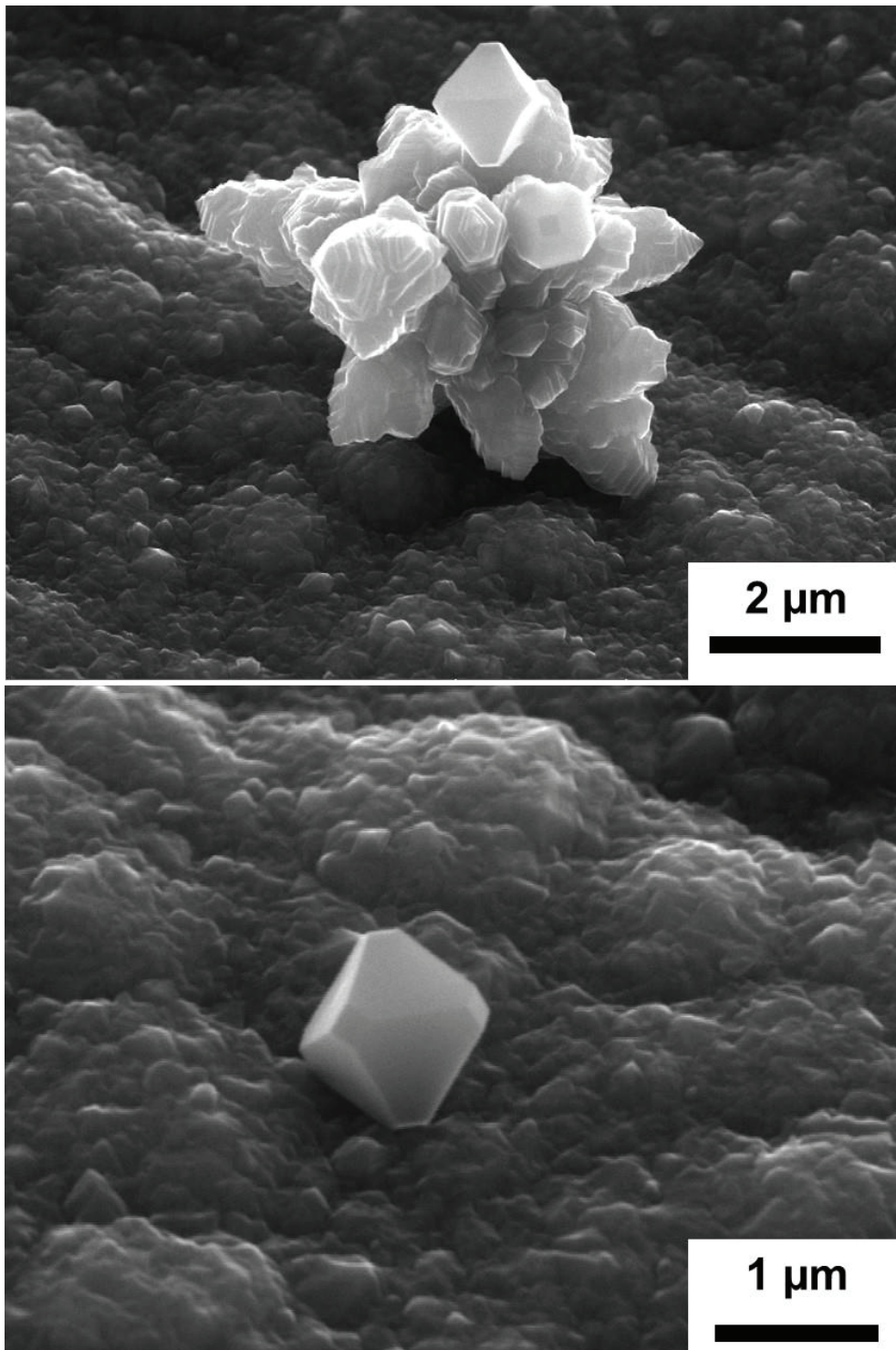


Figure 207 : Images SEM d'un dépôt NiP-Cu sur PA12 dégraissé, traité par plasma  $N_2/H_2$  (condition B18 définie dans la matrice de Doehler), plongé dans une solution de  $PdCl_2$ , puis dans un bain NiP pendant 5 min et enfin dans un bain electroless Cu pendant 5 min.

## ANNEXE IV : SPECTRES TOF-SIMS D'ABS/PC SELON DIFFERENTES CONDITIONS DE TRAITEMENT

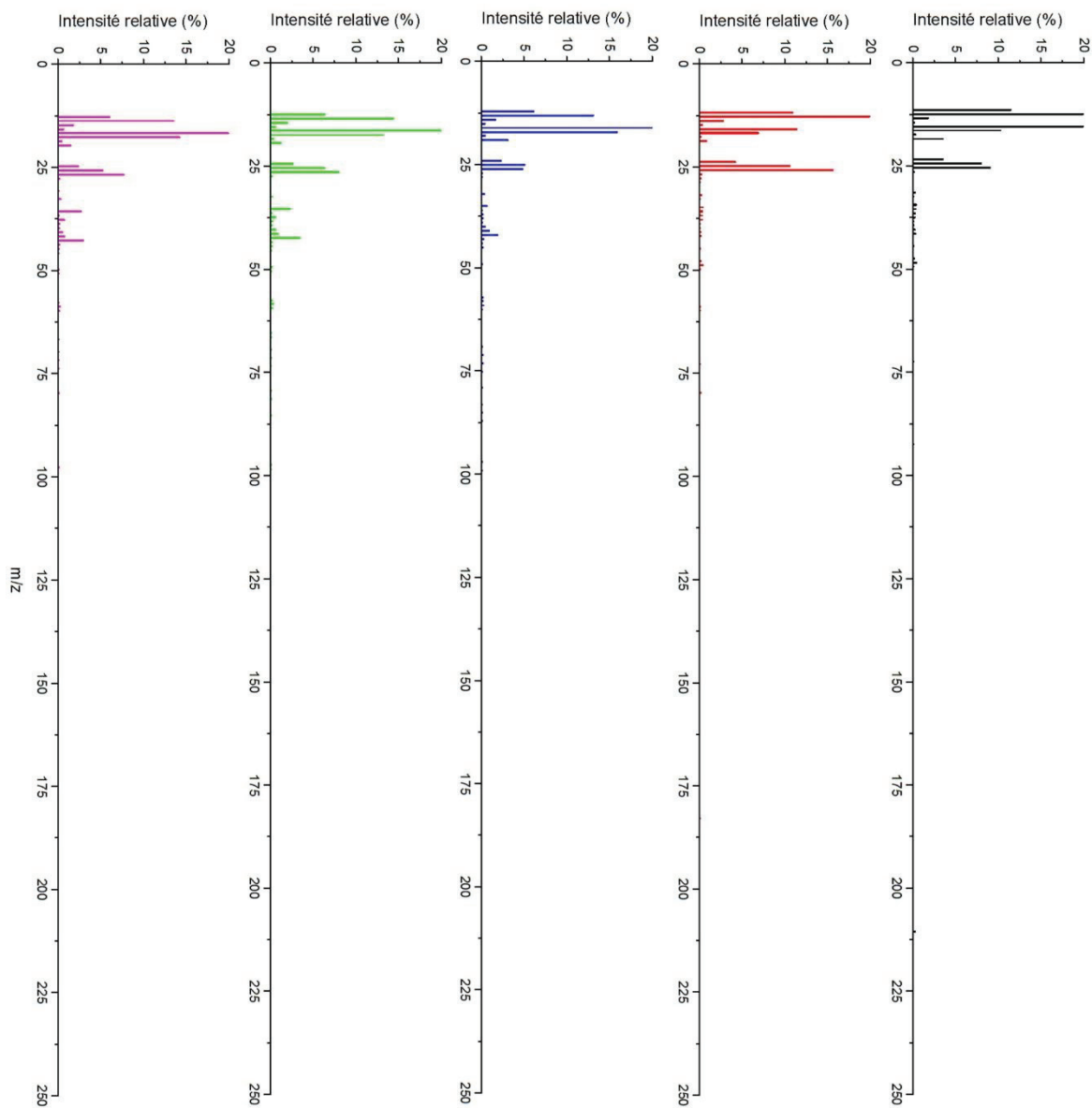


Figure 208 : Spectres ToF-SIMS en mode négatif sur les 5 échantillons d'ABS/PC étudiés dans le Chapitre IV section 2.3.4.

Annexe IV : Spectres ToF-SIMS d'ABS/PC selon différentes conditions de traitement

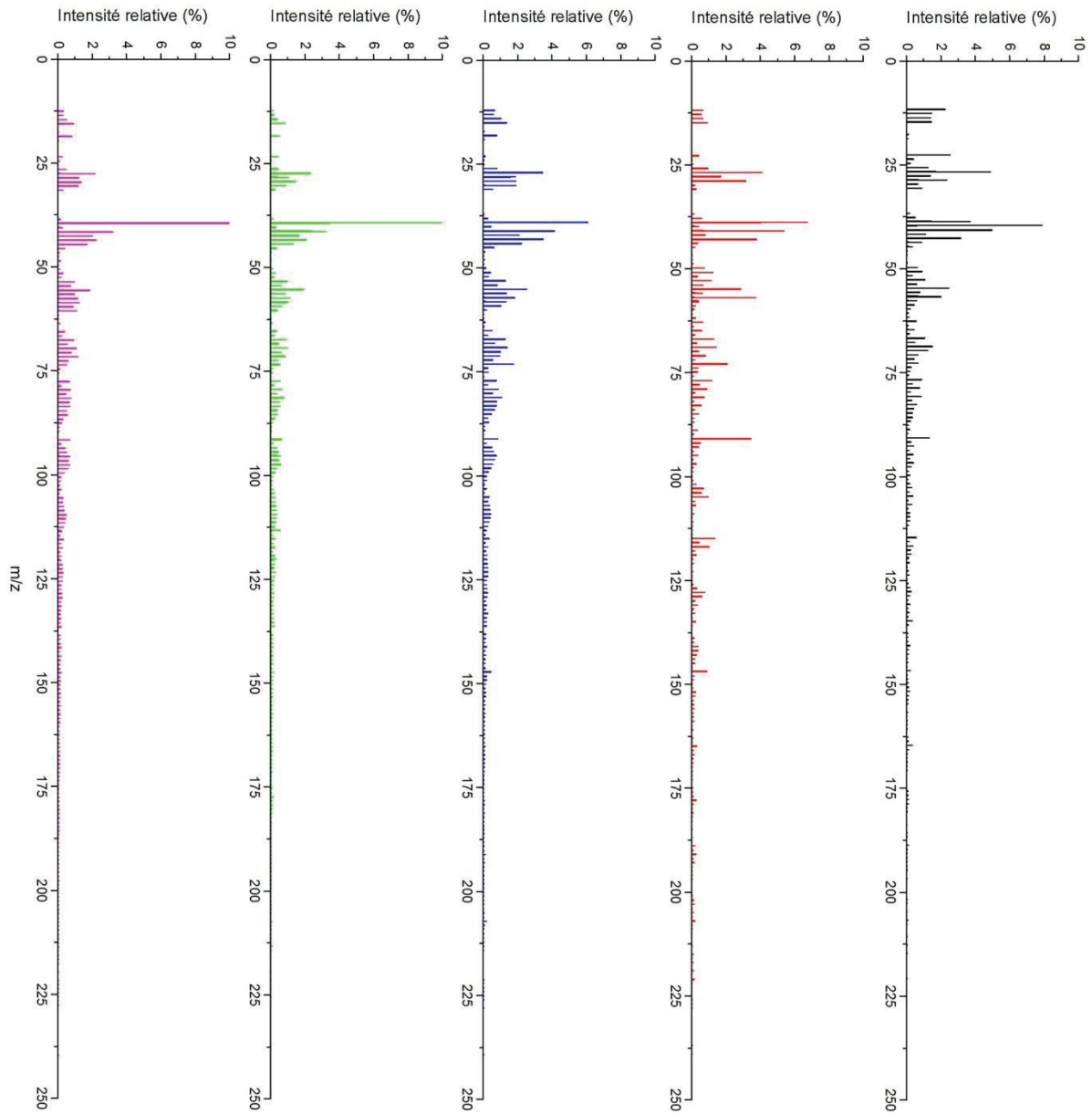


Figure 209 : Spectres ToF-SIMS en mode positif sur les 5 échantillons d'ABS/PC étudiés dans le Chapitre IV section 2.3.4



## RESUME

Les dispositifs interconnectés moulés (« Molded Interconnected Devices », MID) sont constitués de supports polymères avec des pistes métalliques déposées à leur surface. Les objectifs de la thèse ont été d'optimiser les traitements de surface de polymères d'origine industrielle étudiés dans le contexte des MID pour obtenir des dépôts par métallisation électroless présentant une bonne adhérence. De plus, des procédés innovants de localisation de tels dépôts métalliques ont été développés.

Durant ces travaux, la fonctionnalisation par plasma micro-ondes sous différentes atmosphères azotées et sous différentes conditions a été étudiée pour obtenir l'adsorption d'espèces palladiées (catalyseurs universels de la réaction de métallisation électroless). Des plans d'expériences ont été mis en œuvre pour identifier un protocole type, développé sur PA12, pour obtenir des dépôts adhérents (Ni, Cu). Cette méthode a pu être globalement transposée avec succès sur d'autres polymères d'origine industrielle (ABS/PC, LCP). La seconde partie des travaux a consisté à développer des protocoles originaux basés sur des colloïdes de palladium directement synthétisés en surface d'un tampon en PDMS (lithographie douce) pour la réalisation de motifs métalliques par des procédés « top-down » et « bottom-up ». Des analyses de surface AFM, SEM, TEM, XPS, ToF-SIMS et de mouillage ont permis de caractériser les différentes modifications de surface. Ces protocoles ont permis la réalisation de motifs métalliques MID adhérents jusqu'à 15 µm d'épaisseur et des motifs sub-micrométriques à haute résolution et haute densité avec des caractéristiques non encore obtenues à ce jour via cette technologie.

**Mots-clés :** dispositifs interconnectés moulés (MID) ; polymères ; traitements plasma micro-ondes ; métallisation électroless ; nano- microtamponnage ; colloïdes de palladium ; analyses de surface ; adhérence.

## ABSTRACT

Molded Interconnected Devices (MID) consist in polymer based substrates with metal tracks at their surface. The aim of this thesis was to optimize surface treatments applied to industrial polymers intended for MID applications, in order to obtain electroless metal coatings exhibiting a high practical adhesion. Furthermore, innovative processes to localize these metal coatings were developed.

In this work, surface functionalization based on various operating parameters of microwave plasma using various nitrogen-based atmospheres were studied to obtain palladium (universal catalyst for electroless metallization) adsorption. Designs of experiments were used to identify an optimal set of parameters for PA12 surface treatment to obtain adherent metal coatings (Ni, Cu). These conditions were overall successfully transferred to other industrial polymers (ABS/PC, LCP). The second part of this work consisted in the development of innovative processes based on the use of palladium colloids directly synthesized at the surface of PDMS stamps (soft lithography) to achieve localized metallization using bottom-up and top-down approaches. AFM, SEM, TEM, XPS, ToF-SIMS and wettability measurements allowed to characterise the various surface modifications. These processes made possible 15 µm thick MID metal patterns with satisfactory practical adhesion as well as high resolution and high density sub-micrometric patterns with unseen properties for this technology.

**Keywords:** molded interconnected devices (MID); polymers; microwave plasma treatment; electroless metallization; nano-microcontactprinting; palladium colloids; surface analysis; practical adhesion.