



HAL
open science

Développement par procédé d'impression jet d'encre de composants électroniques métalliques souples

Geoffrey Barral

► **To cite this version:**

Geoffrey Barral. Développement par procédé d'impression jet d'encre de composants électroniques métalliques souples. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS006 . tel-04213449

HAL Id: tel-04213449

<https://theses.hal.science/tel-04213449v1>

Submitted on 21 Sep 2023

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.

Développement par procédé d'impression jet d'encre de composants électroniques métalliques souples

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
Préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 01 Février 2018, par

Geoffrey BARRAL

Composition du Jury :

Dr. Hynd REMITA Université Paris-Sud (- Directrice de recherche CNRS)	Présidente de jury
Pr. Didier CHAUSSY Grenoble INP (- Directeur du LGP2)	Rapporteur
Pr. Franck LE DERF Université de Rouen (- Directeur IUT d'Evreux, Responsable du campus d'Evreux)	Rapporteur
Pr. Didier DEVILLIERS Sorbonne université (- Directeur-adjoint du laboratoire PHENIX)	Examineur
Dr. Vincent HUC Université Paris-Sud (- Chargé de recherche)	Examineur
Dr. Rita FADDOUL Genes'Ink (-Manager R&D)	Encadrante
Dr. Pascal VIEL CEA Saclay (- Ingénieur de recherche)	Directeur de thèse

Titre: Développement par procédé d'impression jet d'encre de composants électroniques métalliques souples.

Mots clés: Electronique imprimée ; Jet d'encre ; Métallisation Electroless ; Antennes RFID ; Greffage ; Encre métallisable

Résumé: L'électronique souple utilisée dans les technologies RFID et NFC est aujourd'hui en plein essor et la demande croît exponentiellement chaque année. De nombreuses applications sont possibles comme les antennes RFID et les conducteurs transparents. Pour répondre à cette demande, il est nécessaire de proposer une technologie de fabrication à bas coût. Aujourd'hui les antennes sont fabriquées en R2R (Roll to Roll) par des méthodes soustractives à des coûts trop élevés et générant des déchets. Les méthodes d'impressions, qui sont additives, permettent aujourd'hui de réaliser des objets à la demande. L'objectif de cette thèse est de développer une technologie de rupture par rapport à l'existant. Les développements actuels se faisant majoritairement sur des nanoparticules d'argent, la stratégie de la thèse a été de développer un

primaire métallisable (encre catalytique) pour la métallisation par voie chimique (electroless Cuivre). Dans cette étude nous avons abordé les différentes étapes qui ont permis de sélectionner le polymère adéquat pour la métallisation par voie chimique, à basse température, d'optimiser son greffage ainsi que son incorporation dans une formulation complète d'encre catalytique. Différentes preuves de concepts ont été obtenues grâce à la technologie développée par voie jet d'encre. La métallisation electroless permet d'obtenir une résistivité de $1.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ et une excellente adhésion sur des substrats souples peu onéreux de faible point de transition vitreuse comme le PET et le PVC. La température du procédé de métallisation n'excède pas 50°C .

Title: Development of inkjet printing method for flexible metal electronic components.

Keywords: Printed electronic; inkjet Printing; Electroless metallization; RFID antenna; Grafting; Metallizable ink

Abstract: The flexible electronics used in RFID and NFC technologies is now a booming market and demand is growing exponentially each year. Many applications are possible, such as RFID antennas and transparent conductors. To meet this demand, it is necessary to offer a low-cost manufacturing technology. Today antennas are manufactured in R2R (Roll to Roll) by subtractive methods and at high cost and generating waste. The methods of printing, which are additive, allow today to realize objects on demand. The aim of this thesis is to develop a breakthrough technology compared to the existing one. The current developments are predominantly done thanks to silver nanoparticles, the strategy of the thesis was to develop a metallizable primer

(catalytic ink) for metallization by chemical means (electroless copper). In this study we will see the different steps that allowed us to select the appropriate polymer for chemical metallization, at low temperature and optimize its grafting as well as its incorporation in a complete formulation of catalytic ink. Different proofs of concepts have been obtained thanks to the technology developed by inkjet. The electroless metallization makes it possible to obtain a resistivity of $1.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ and a very good adhesion on the inexpensive flexible substrates and weak point of glass transition polymers such as PET and PVC. The temperature of the metallization process does not exceed 50°C .



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'un financement CIFRE entre l'entreprise Genes'Ink et le laboratoire LICSEN du CEA de Saclay.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé pendant l'élaboration de ma thèse, notamment mon directeur de thèse Pascal VIEL, pour son intérêt, son soutien et tous les conseils ainsi que Rita FADDOUL qui m'a aidé tout au long de cette thèse.

Un grand merci à Arnaud POIREL, Guillaume GROS, Caue FERREIRA-ESMI, Nassim HANIFI Maud GALLOIS, Nabila DEBOU, Jocelyne LEROY qui m'ont aidé et supporté tout au long de la thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de Genes'Ink et le CEA, qui m'a permis, grâce à une aide financière CIFRE, de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour terminer cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagné tout au long de ces 3 années.

Enfin, mes remerciements ne vont pas à Mark Zuckerberg, qui m'a fait perdre beaucoup de temps.

Sommaire

REMERCIEMENTS	5
SOMMAIRE	7
ABRÉVIATIONS, NOTATIONS, ACRONYMES.....	11
I. INTRODUCTION	13
1. RESUME DES VERROUS TECHNOLOGIQUES ET SCIENTIFIQUES	17
2. APPLICATIONS ET MARCHES VISES	17
3. LE CONSORTIUM	18
II. ÉTAT DE L'ART DE L'ELECTRONIQUE IMPRIMEE : PROCEDE ET MISE EN ŒUVRE	21
1. LES ENCRAS A BASE DE NANOPARTICULES.....	23
2. METHODES ET PROCEDES.....	26
a. Préparation de la surface	26
b. Méthodes d'applications	30
i. Dip coating (enduction par trempage).....	30
ii. Spin coater (enduction centrifuge)	31
iii. Spray	31
iv. La sérigraphie (screen printing)	32
v. Flexographie	33
vi. Impression Jet d'encre.....	34
vii. Electrospray	35
3. LES BRIQUES TECHNOLOGIQUES : LA METALLISATION	36
a. Métallisation sèche par voie physique (PVD)	36
b. Auto-réduction métallique (solutions MOD (Metal Organic Decomposition) ou ROM (Reactive OrganoMetallic).....	37
c. Métallisation par voie chimique (Anélectrolytique ou electroless) sur catalyseur immobilisé.....	38
i. Fonctionnement du bain de métallisation anélectrolytique (Electroless)	40
ii. Métallisation par voie chimique Hors Bain	42
4. LES PROCEDES ALTERNATIFS DE METALLISATION PAR VOIE ELECTROLESS EN DEVELOPPEMENT.....	42
a. Procédé Graftfast	42
b. Le procédé Inkjet Flex®	44
c. JETMETAL	45
III. PARTIE EXPERIMENTALE.....	47
1. LES METHODES DE GREFFAGE - EVALUATION DE DIFFERENTS PROCEDES	50
2. PROCEDE DE METALLISATION ELECTROLESS.....	51
3. PRIMAIRE DE METALLISATION –PROCEDE AVEC MONOMERES	52

Sommaire

a.	<i>Procédé PRIME</i>	52
i.	Procédé de greffage de la méthode PRIME (Graftfast® en jet d'encre)	53
i.	Résultats lampe Blanche OSRAM 100 W	55
ii.	Résultats avec la lampe à 453 nm.....	55
b.	<i>Greffage par photo-polymérisation de monomères acryliques</i>	59
i.	Protocole	60
ii.	Tests de différentes encres réalisées.....	61
4.	RECHERCHE D'UN PROCEDE D'IMMOBILISATION DIRECTE DE POLYMERES	63
a.	<i>Différentes possibilités d'activation d'un polymère conduisant à son adhésion</i> :.....	64
b.	<i>Critères d'adhésion</i>	65
c.	<i>Greffage thermique du PAA à 200 °C</i>	65
d.	<i>Greffage radiatif Vide Ultra-Violet (VUV) à 172 nm du PAA</i>	70
e.	<i>Greffage de la P4VP à 100 °C par ajout d'initiateurs radicalaires</i>	75
f.	<i>Greffage radiatif de la P4VP par irradiation UV</i>	81
i.	Caractérisation du spectre d'absorption de la P4VP.....	82
ii.	Greffage par les rayons solaires (2h)	83
iii.	Greffage par lampe UV 6W (20 min)	85
iv.	Greffage par lampe pulsée faible puissance	90
v.	Greffage par lampe pulsée haute puissance.....	92
vi.	Greffage par Laser à 266 nm.....	96
5.	COMPLEMENTS DE FORMULATION D'UNE ENCRE P4VP (BASE MULTIFONCTIONNELLE).....	98
a.	<i>Ajout d'un composé moléculaire</i>	99
b.	<i>Changement ou ajout de co-solvant</i>	100
c.	<i>Ajout de polymère</i>	101
d.	<i>Ajout de sels métalliques catalytiques</i>	102
6.	METALLISATION.....	103
a.	<i>Sélection du catalyseur</i>	103
b.	<i>Quantité seuil de catalyseur palladium (II) tétraammine</i>	104
c.	<i>Activation du catalyseur par réduction</i>	105
d.	<i>Métallisation et Caractérisation MEB</i>	106
a.	<i>Tests d'adhésion</i>	107
IV.	PROCEDES D'ENDUCTION ALTERNATIFS AU JET D'ENCRE	109
1.	ENDUCTION PAR PULVERISATION	109
2.	FLEXOGRAPHIE	110
V.	DEVELOPPEMENT D'UNE ENCRE CATALYTIQUE OPTIMISEE POUR LE JET D'ENCRE	113
1.	IMPRESSION JET D'ENCRE.....	114
a.	<i>Augmentation de la concentration en P4VP</i>	114
b.	<i>Augmentation de la viscosité par des solvants lourds</i>	117

Sommaire

c.	<i>Intégration du Palladium dans la solution</i>	119
d.	<i>Difficultés d'impression Dimatix</i>	120
2.	METALLISATION & CARACTERISATIONS	121
a.	<i>Bain DOW</i>	121
b.	<i>Bain ATOTECH</i>	122
c.	<i>Caractérisation Electrique des propriétés du cuivre sur film de PET en absence et sous contrainte mécanique</i>	123
d.	<i>Autres substrats d'impression</i>	127
VI.	ACTIONS INDUSTRIELLES	131
1.	METALLISATION PLEINE SURFACE – PROJET « INDUSTRIEL A »	131
a.	<i>Développement de la technologie de métallisation</i>	133
b.	<i>Mise à l'échelle de la technologie</i>	137
2.	METALLISATION LOCALISEE	139
a.	<i>Antennes Industriel A</i>	140
b.	<i>Conducteurs transparents – INDUSTRIEL D</i>	142
c.	<i>Impression d'antennes RFID</i>	143
i.	<i>Antennes Industriel C</i> :.....	145
ii.	<i>Antennes Industriel E</i> :.....	146
iii.	<i>Antennes Industriel B</i> :	147
VII.	EVALUATION DES COUTS MATIERES DU PROCEDE MIS AU POINT	149
1.	EVALUATION DU COUT DU PRIMAIRE (ENCRE CATALYTIQUE)	150
2.	EVALUATION DU COUT DE METALLISATION ELECTROLESS	151
3.	COUT DE PROCEDE GLOBAL	152
VIII.	CONCLUSION	153
IX.	ANNEXE	157
1.	GREFFAGE DE LA POLYDOPAMINE	157
2.	PRODUITS CHIMIQUES.....	158
3.	PROFILOMETRE.....	158
4.	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	159
5.	SPECTROSCOPIE UV-VIS.....	159
6.	MESURES 4 POINTES.....	159
7.	IMPRIMANTE DIMATIX	160
a.	<i>Mise en service de la cartouche</i>	161
b.	<i>Impression DIMATIX</i>	161
8.	MEB.....	164
9.	RHEOMETRE.....	164

Sommaire

10.	TESTS D'ADHESION	164
11.	PREPARATION DU BAIN ELECTROLESS	165
	<i>a. Préparation du bain de réduction.....</i>	165
	<i>b. DOW.....</i>	165
	<i>c. ATOTECH</i>	165
12.	PREPARATION DE LA SOLUTION DE P4VP	166
	<i>a. Sans Palladium</i>	166
	<i>b. Avec palladium.....</i>	166
	i. Pour Dimatix.....	166
	ii. Pour imprimantes industrielles.....	166
X.	TABLE DES ILLUSTRATIONS	169
XI.	REFERENCES	177

Abréviations, notations, acronymes

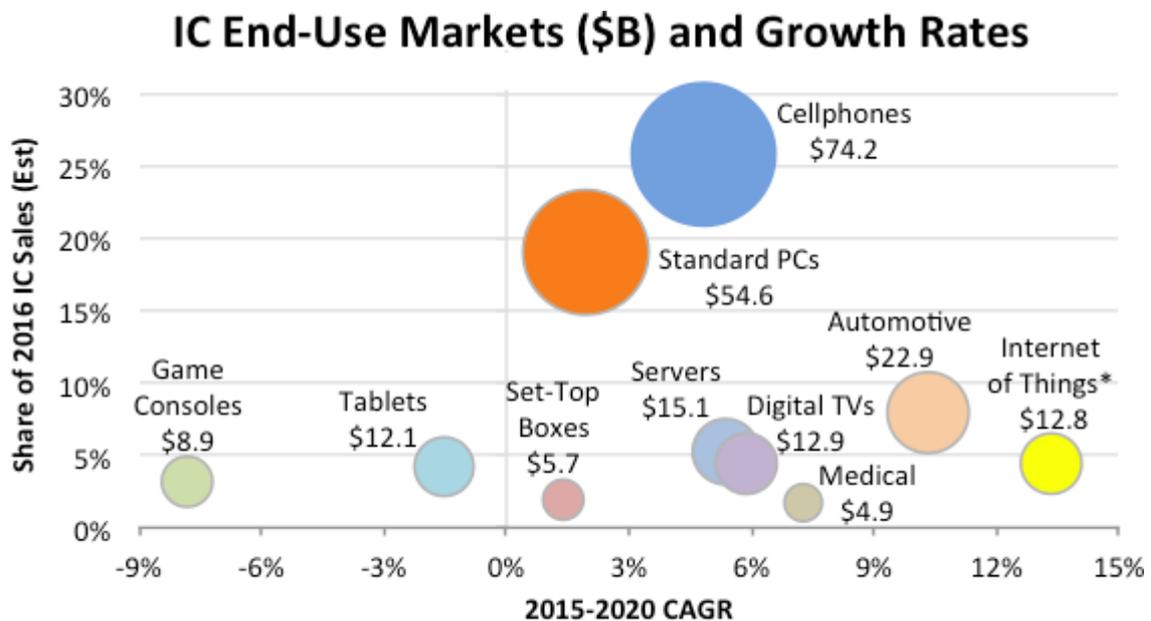
AA	Acide Acrylique
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styrène
ABS-PC	Polycarbonate/Acrylonitrile Butadiène Styrène
AFELIM	Association française de l'électronique imprimée
ATR	Réflexion Totale Atténuée (IR)
BuOH	Butanol
CIJ	Impression en Jet Continu
cP	CentiPoise (1cP = 1mPa.s)
DOD	Drop On Demand
FTIR	spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
GENEA	Laboratoire commun Genes Ink - CEA
IC	Circuit Imprimé
IPL	Intense Pulse Light
LICSEN	Laboratoire Innovation, Chimie des Surfaces et Nanosciences
MAP	2-méthyl-2-amino-1-propanol
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MOD	Metal Organic Decomposition
NBD	4-Nitrobenzènediazonium tétrafluoroborate
NFC	Near Field Communication (communication en champ proche)
NP	Nanoparticules
NTIC	Nouvelles Technologies de l'Information et de la Communication
P4VP	Poly-4-Vinylpyridine
PA	Polyamide
PAA	Acide Polyacrylique
PE	Polyéthylène
PEDOT: PSS	Poly(3,4-Ethylènedioxythiophène) Polystyrène Sulfonate
PEN	Polynaphtalate d'Éthylène
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PI	Polyimide

Abréviations, notations, acronymes

POC	Preuve de concept
PU	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de Vinyle
PVD	Dépôt physique par phase vapeur
R□ ou Rs	Sheet résistance
R2R	Roll to Roll
RFID	Radio Frequency Identification
RIJ	Reactive InkJet
ROM	Reactive OrganoMetallic
SAM	Self-Assembled Monolayers
TEA	Triéthylamine
Tg	Température de transition de phase
TRL	Technology readiness level
UV	Ultra-Violet
VUV	Vacuum Ultra Violet

I. Introduction

Les dispositifs électroniques récents sont constitués de circuits imprimés intégrés (IC) et d'antennes RFID ou NFC permettant de communiquer sans contact. Ces dispositifs sont déjà très nombreux à communiquer entre eux et le seront bien plus encore dans un proche avenir. Les 10 milliards d'objets communiquant aujourd'hui seront plus de 50 milliards en 2020. Leur utilisation et donc, la production d'IC, d'antennes RFID ou de composants similaires, augmentera de façon exponentielle. Comme le montre le graphique ci-dessous (Figure 1), la demande est particulièrement forte au niveau de la téléphonie mobile et des NTIC (Nouvelles technologies d'information et de communication).



*Covers only the Internet connection portion of systems.

Source: IC Insights

Figure 1. Evolution du marché de l'IoT (Internet of Things) des circuits imprimés et son taux de croissance par marchés^a.

Dans le domaine de la métallisation des plastiques, qui est impliquée dans la fabrication de circuits imprimés ou d'antennes, une forte demande pour une rupture technologique s'exprime. L'orientation principale est aujourd'hui le passage de procédés soustractifs à des

^a <http://www.icinsights.com/news/bulletins/IoT-And-Automotive-To-Drive-IC-Market-Growth-Through-2020/>

procédés additifs. Les premiers souvent basés sur des méthodes photo-lithographiques et des gravures (top-down) produisent des déchets secondaires comme des effluents liquides contenant des métaux lourds et/ou des solvants organiques. Les procédés additifs recherchés (bottom-up) ne produiraient pas ou très peu de déchets puisqu'ils métalliseraient uniquement les zones d'intérêt. Cette demande de changement de paradigme est renforcée dans le domaine de l'électronique flexible imprimée qui est appelée à répondre aux importants marchés de l'électronique grand public et bas coûts. Les procédés d'impression, comme le jet d'encre, la flexographie, ou la sérigraphie sont parfaitement adaptés à ce changement en cela qu'ils sont purement additifs. De plus dans le cas du jet d'encre où il s'agit d'une méthode digitale on introduit la possibilité de petites séries, la liberté totale du design, et l'accès au le prototypage rapide. Ces procédés d'impression seront aussi adaptés à la fabrication d'une électronique plastique flexible en continu. On évoque ici les technologies continues dites Roll-to-Roll ou Reel-to-Reel (R2R).

C'est dans cette ambition de passage aux procédés d'impression pour des fabrications continues de composants d'électronique flexible que s'est constituée en France l'association AFELIM (Association Française de l'Electronique IMprimée) qui regroupe des petites entreprises et des industriels du domaine de l'impression. Des acteurs de différentes origines s'y rencontrent : des imprimeurs issus du monde des arts graphiques, des concepteurs et fabricants d'imprimantes industrielles (MGI, Ceradrop, KELENN Technology) et des formulateurs qui proposent les encres dédiées à ces applications comme la société Genes'Ink qui a financé ma thèse. L'objectif de l'AFELIM est de créer une synergie entre les différents acteurs dont les thèmes sont communs. En effet pour un produit comme l'électronique flexible, plusieurs acteurs sont nécessaires comme un formulateur d'encre, un imprimeur, un intégrateur... Le domaine de l'électronique flexible est vaste, il existe différents marchés comme le packaging intelligent, la RFID, les interconnexions... et bien d'autres. Cependant aujourd'hui, il n'existe pas encore réellement de production industrielle de produits tout imprimés.

Différents procédés sont aujourd'hui en développement et seront présentés de façon plus détaillée par la suite. Mais les encres à base de nanoparticules d'argent représentent la technologie la plus avancée pour satisfaire les besoins actuels en matière de métallisation additive de substrats plastiques, souples ou non.

Ces encres basées sur des nanoparticules d'argent répondent tout à fait à la demande additive par impression jet d'encre et permettent une avancée importante par rapport aux pâtes d'argent conçues pour la sérigraphie. La métallisation est obtenue plus facilement et avec moins de matière. Le jet d'encre qui utilise ces encres apporte les éléments digitaux évoqués plus haut. Les encres sont chimiquement et physiquement stables et sont conçues de façon à faciliter leur imprimabilité et post-traitement.

Mais pour des raisons de coût des matières premières et pour répondre aux marchés en demande de coûts très bas, les acteurs du marché s'orientent aussi vers des solutions basées sur le cuivre en tant que matériau conducteur. Le développement d'un procédé d'impression au cuivre pour l'électronique flexible en continu est l'ambition principale de ma thèse.

Le cuivre, comme nous le verrons plus loin, ne peut pas être envisagé industriellement avec une approche nanoparticules. En effet, les solutions actuelles en cours de développement qui limitent l'oxydation de ces nanoparticules restent sophistiquées. C'est pour cette raison que nous nous sommes orientés vers un procédé totalement maîtrisé et bas coût de métallisation des plastiques qui est le dépôt dit electroless ou « cuivre chimique ». Ce procédé electroless est très utilisé dans l'industrie automobile, la cosmétique et le sanitaire. Il n'y a pas de procédé plus économique et efficace pour métalliser une pièce plastique. Ce procédé est néanmoins en évolution puisqu'il utilise très largement et encore aujourd'hui des procédés d'activations des surfaces plastiques impliquant des composés chimiques progressivement bannis d'utilisation au niveau européen. Il s'agit du procédé dit de satinage sulfochromique au Chrome hexavalent (Cr^{VI}). Nous répondrons également à cette problématique environnementale et de santé publique dans le procédé qui sera l'issue de ce travail.

Les bénéfices techniques découlant de ce choix technologique sont l'obtention d'une très haute conductivité électrique puisque le film de cuivre formé sera fabriqué de couches métalliques pures (principe de la croissance métallique autocatalytique) à une température qui sera celle du bain electroless donc typiquement inférieure à 50 °C.

Le premier bénéfice s'applique à la performance des objets. Le second s'adresse au fabricant qui pourra choisir des plastiques à faible température de transition vitreuse c'est-à-dire que tous les plastiques deviennent utilisables et surtout les plus économiques.

Le second point important du procédé est que la croissance electroless se développera à partir d'un revêtement polymère mince qui se comportera comme une encre métallisable ou une encre catalytique. Ce revêtement sera très majoritairement, dans ce travail, imprimé par

jet d'encre et comportera dans sa composition des métaux catalytiques (palladium). Ce revêtement pourra s'appliquer à une très large gamme de plastiques qui seront en quelque sorte modifiés de façon unique afin que la métallisation et notamment le choix du bain electroless soit identique quelle que soit la nature du plastique. Ce point représente un bénéfice important par rapport aux procédés actuels d'activation des plastiques où des gammes très larges de bains electroless sont impliquées.

Le dernier point est que nous chercherons à obtenir une couche mince adhérente impliquant des phénomènes d'adhésion par greffage chimique direct entre le revêtement et le plastique (substrat) qui agira alors comme un primaire de métallisation. L'expression primaire est empruntée aux primaires d'adhésion. Nous introduirons dans ce travail un procédé d'insolation par des sources lumineuses intenses et énergétiques qui nous permettront d'atteindre les objectifs d'adhésion. L'adhérence qui découle des phénomènes d'adhésion peut devenir un critère important selon les applications. Par exemple, des nappes de connecteurs d'écrans ouverts et fermés des milliers de fois demanderont une bonne adhérence. En effet, le décollement des pistes métalliques peut conduire à des ruptures électriques ou au moins à des points de résistance électrique et donc d'échauffement thermique. Pour d'autres applications comme les antennes NFC, dites en inlay, ce critère est moins important. En effet les antennes inlays sont revêtues par un polymère, l'adhésion ou l'immobilisation plus exactement est donc faite lors du collage des deux couches plastiques.

Nous cherchons donc à développer un procédé très simple comportant deux grandes étapes (pouvant se subdiviser en sous étapes selon les applications), une première étape d'impression d'une encre métallisable et une seconde étape de métallisation electroless au bain avec la capacité de maîtriser ou au moins de renforcer l'adhérence de ces pistes métalliques. Les aspects environnementaux seront aussi pris en compte comme la réduction de l'empreinte écologique de l'industrie électronique en optimisant la consommation de matières premières et en utilisant des procédés de faible impact environnemental pour la fabrication d'encres et leurs applications.

1. Résumé des verrous technologiques et scientifiques

Afin de répondre à la demande d'une solution d'électronique flexible imprimée et pour satisfaire aux critères et cahiers des charges à venir en termes d'évolution et d'amélioration des procédés il faut répondre aux verrous technologiques suivants :

- Élargissement de la gamme métallique disponible : certaines demandes technologiques ne sont pas couvertes parce que le métal principal disponible sur l'électronique imprimée est l'argent. Pour compléter l'offre technologique, des solutions en attente sont le cuivre et l'aluminium pour des raisons économiques.
- Elargissement de la gamme des plastiques : cet élargissement découlera directement d'une part d'un procédé à température ambiante (ou proche) qui répondra aux problèmes de stabilité thermique de certains polymères et d'autre part de la démarche d'un revêtement métallisable unique pouvant s'appliquer et se greffer sur cette large gamme de plastique.
- Augmentation de l'adhérence des pistes métalliques : l'impression jet d'encre est une technologie par projection et par conséquent sans contact et sans apport d'énergie au moment de la formation de l'interface. L'adhésion entre l'encre et le substrat peut, de ce fait, ne pas être suffisante, notamment lorsque le produit est sollicité mécaniquement (dispositifs électroniques souples). C'est la composition de l'encre et l'introduction d'un procédé de photo-insolation particulier qui va gérer l'adhésion.
- Réduction de l'empreinte écologique en s'affranchissant de l'utilisation du chrome VI, en optimisant la consommation de matières premières et en utilisant des procédés de faible impact environnemental pour la fabrication d'encre et leurs applications.

2. Applications et marchés visés

Les principaux marchés visés sont les suivants ¹:

- Les circuits intégrés - 5 Mrd\$ ²
- Les antennes RFID et NFC – 11.2 Mrd \$ ³
- Les électrodes flexibles (médical, ordinateurs) – 6 Mrd \$

Le premier segment de marché que nous pouvons cibler est celui de la RFID où les applications potentielles sont gigantesques. Le nombre d'éléments qui pourraient être «tagués» est gigantesque. Cela pourrait finalement remplacer les codes à barres optiquement scannés, utilisés actuellement dans le monde entier par des technologies dites de packaging intelligent. Le principal inconvénient est le coût. Pour que le RFID parvienne à une utilisation généralisée, le coût du marquage doit alors être très faible et vraisemblablement inférieur au centime d'euro. Aujourd'hui, 15 % des étiquettes sur un total de plus de 2 milliards par an (soit un marché du RFID cuivre estimé à 1.3 milliard de dollars) sont en fils de cuivre, le reste est en aluminium et est fabriqué par des technologies soustractives. La technologie des antennes fils de cuivre est lourde et lente tandis que celle des antennes RFID aluminium est soustractive (Etching) ou produite par découpe et embossage à chaud. L'impression directe n'est pas encore arrivée au centre de ce marché qui est en attente d'une solution. La Technologie ThinMet© qui sera développée par ce travail de thèse et intégrée aux étiquettes RFID, apporterait une réponse aux lacunes actuelles.

3. Le consortium

Au-delà de cette thèse, le programme qui s'appuiera sur un laboratoire commun GENEa et sur une ANR « PriMe » a pour ambition de développer un partenariat entre le CEA et Genes'Ink. De nos jours, le développement de start-up doit passer par des avancées technologiques importantes et des prises de risques.

Le projet ANR PriMe repose sur un transfert de technologie originale entre un laboratoire spécialisé en chimie des surfaces du CEA et une jeune PME innovante française spécialisée dans le développement d'encre à forte valeur ajoutée.

Le LICSEN (Laboratoire Innovation, Chimie des Surfaces et Nanosciences) avait développé au cours d'une thèse précédente un procédé innovant par impression permettant de produire, sur un large choix de substrats plastiques, un film fin de polymère greffé de manière covalente (Procédé PriMe). Ces films servaient de «moules» ou d'images latentes pour faire croître des pistes métalliques (cuivre, nickel, etc.) par chimie auto-catalytique dite également électroless⁴⁻⁷. Les pistes obtenues présentaient des résistivités comparables aux métaux purs et de très bonnes propriétés mécaniques (adhésion, déformabilité, etc.). Nous décrirons dans

la suite de ce document les insuffisances de ce procédé initial et les besoins d'un nouveau procédé qui se nommera ThinMet©.

Genes'Ink, pour sa part, a une forte expérience dans le développement d'encres innovantes à forte valeur ajoutée. Au travers de ce consortium, l'objectif de ma thèse est de fournir à cette entreprise et au marché de nouvelles solutions techniques et commerciales pour l'impression de pistes métalliques pour l'électronique imprimée. Ces solutions, actuellement inexistantes et donc en rupture totale, pourraient permettre au consortium de devenir l'acteur majeur dans ce domaine.

Le CEA et Genes'Ink proposent également dans le projet du laboratoire commun GENEÀ de créer de la valeur ajoutée sur les encres déjà développées par Genes'Ink avec le développement d'une solution technique et commerciale intermédiaire afin d'entrer sur le marché plus rapidement avec un risque mesuré. Le consortium a également souhaité, dans le projet ThinMet©, innover en développant une solution « toute imprimée » pour produire des pistes métalliques en cuivre. Cette phase, bien que risquée, permet au projet ThinMet© de faire partie des projets les plus innovants actuellement du domaine de l'impression pour l'électronique imprimée.

II. État de l'art de l'électronique imprimée : Procédé et mise en œuvre

Cette partie de l'état de l'art présentera les technologies les plus utilisées sur le marché de l'électronique imprimée comme les encres nanoparticules d'argent, les encres conductrices ainsi que les différents procédés de métallisation. Les encres à base de nanoparticules d'argent qui représentent la technologie la plus avancée satisferont certains marchés, des technologies cuivre en satisferont d'autres. D'autres procédés sont aujourd'hui en développement et seront présentés par la suite. Et une seconde partie discutera l'ensemble des technologies de la préparation de la surface à l'impression. Ensuite, l'ensemble des opérations techniques d'activation et d'impression développées en cours de cette thèse sera présenté.

Dans ce manuscrit, nous parlons d'électronique imprimée de façon générale. Nous nous intéresserons en fait seulement à une partie du circuit imprimé qui correspond aux pistes métalliques. Nous ne travaillerons pas dans cette thèse sur la puce et l'électronique de l'objet connecté. Le sujet offre d'autres possibilités comme les interconnexions, l'électronique bas niveau et l'électronique classique.

Aujourd'hui, aucun procédé n'est additif. Tous les procédés industriels de fabrication en électronique sont des procédés soustractifs, c'est-à-dire avec de la perte de matière première. Un des objectifs de ces industries est le zéro déchet et donc de se diriger vers des technologies dites additives comme le jet d'encre. L'AFELIM accompagne ce mouvement.

Actuellement la plupart des antennes RFID que nous trouvons sur le marché (antivol, antenne) sont principalement fabriquées par des processus industriels soustractifs. La première technique est basée sur une attaque acide (etching). Cette technique consiste à protéger les feuilles d'aluminium avec un masque. Les parties non protégées sont ensuite attaquées avec des acides. Elles sont alors dissoutes et/ou décomposées. Le masque est ensuite détruit dans un solvant.

Une deuxième technique est plutôt basée sur l'embossage. Des feuilles d'aluminium en rouleaux sont découpées par laser ou par découpe emporte-pièces et embossées à chaud

pour fabriquer l'antenne (Figure 2). Ce procédé crée énormément de perte de matière première. Un procédé cuivre non soustractif cependant existe aujourd'hui. Il utilise le bobinage à plat de fils de cuivre mais ce procédé est très lent et finalement cher (Figure 3).



Figure 2. Images d'antennes découpées par LASER par la technologie Walki® 4 E.^b

Ces techniques se font en continu (Roll to Roll) dans les pays de l'Extrême Orient. Les coûts peuvent être bas même s'ils ne le sont pas encore assez, mais les délais de développement de nouveaux produits sont longs. Pour cette raison les industriels Français et Européens souhaitent relocaliser les fabrications au plus près en gardant des coûts bas. D'où le besoin de rupture technologique.

^bhttp://www.walki.com/material/attachments/walki.com/brochures/xmUDA AWj1/Walki_4E_Game_changer_1103.pdf

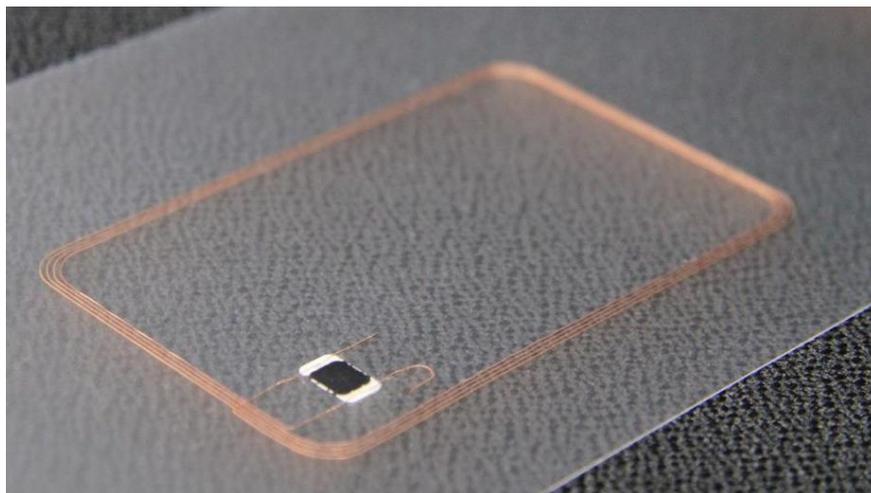


Figure 3. Images d'antennes RFID bobiné à plat par du fil de cuivre^c.

1. Les encres à base de nanoparticules

À l'heure actuelle, les encres conductrices pour l'électronique imprimée reposent sur les nanoparticules d'argent. En effet, ce métal possède une excellente conductivité électrique ($6.3 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$), résiste à l'oxydation et peut être manipulé sous forme de nanoparticules dans un large éventail de tailles et de formes contrôlables. En général, les exigences physico-chimiques basiques pour les encres à base de nanoparticules métalliques sont semblables à celles des encres utilisées dans les arts graphiques, mais elles doivent également fournir une bonne conductivité électrique du motif imprimé post recuit. L'auto-assemblage de ces nanoparticules métalliques sur divers substrats peut, dans certains cas, permettre d'obtenir des motifs conducteurs transparents pouvant intervenir dans la fabrication d'électrodes transparentes et de circuits conducteurs en remplacement de l'ITO⁸.

1. Un traitement thermique des encres nanoparticules est nécessaire pour obtenir un niveau de conductivité électrique acceptable. Ce recuit permet la fusion des nanoparticules et la formation d'un réseau métallique conducteur. Plus la taille des particules est réduite, plus la température de fusion est basse⁹. Cela s'accompagne de l'élimination des liants organiques (polymères) qui entourent les particules ainsi que du véhicule (solvants organiques et additifs chimiques). Le véhicule et les liants

^c <https://www.linxens.com/slim-lam>

organiques sont indispensables pour réaliser une encre bien dispersée et stable dans le temps (limiter l'agglomération spontanée des nanoparticules) et qui soit « imprimable » (satisfaire aux paramètres de tension superficielle et de viscosité). Le principal désavantage des traitements thermiques est le fait qu'il limite le choix des substrats souples polymères utilisables. Il est à remarquer que les premiers substrats imprimés avec des encres argent étaient sur des polymères thermorésistants, comme le Polyimide (PI) supportant des températures allant jusqu'à 250 - 300 °C pendant 30 min pour obtenir une conductivité proche de l'argent pur^{9,10}. Le PET (Poly téréphtalate d'éthylène) est un polymère qui présente beaucoup d'intérêts technologiques compte tenu de son prix, de ses propriétés mécaniques, optiques et de mise en forme. Mais ce polymère possède une température de transition vitreuse (Tg) proche de 75 °C ce qui lui interdit les procédés thermiques au-dessus de 75 °C. C'est pourquoi ont été développées aujourd'hui des formes thermo stabilisées de PET (mélinex®) qui permettent de le traiter jusqu'à 180 °C. On gagne près de 200 °C vers les basses températures par rapport au PI, mais ce polymère a un coût très supérieur au PET ordinaire. Il s'agit, donc, d'aller en deçà de 180 °C et si possible travailler au-dessous de 75 °C afin de rendre compatibles avec l'électronique souple imprimée tous les polymères industriellement disponibles.

Pour aller dans ce sens, des efforts importants sont engagés sur des post-traitements de ces encres argent qui, initialement, étaient traitées thermiquement. La lumière tend à remplacer ou à compléter les traitements thermiques initiaux. Ces traitements dits « photoniques » sollicitent moins thermiquement les matériaux pour arriver aux mêmes résultats¹¹. Il s'agit de créer des états excités mais de durées brèves. Localement le polymère est porté à haute température puis se thermalise, c'est une façon détournée permettant de chauffer des polymères au-delà de leurs Tg.

2. La deuxième limitation est liée à la stabilité chimique de l'interface entre le substrat et la piste métallique résultante. Cet aspect n'est pas réellement géré par le procédé d'impression et l'adhésion obtenue n'est souvent que le résultat d'interactions faibles. Selon les applications, l'adhésion peut devenir un critère important.

3. La dernière limitation est de nature économique. L'argent est un métal à forte valeur ajoutée et le passage à une électronique basée sur le cuivre est souhaitable.

D'autres métaux sont envisageables comme le zinc qui aujourd'hui se développe dans la connectique, l'aluminium représenterait l'objectif ultime mais jusqu'à aujourd'hui les procédés de dépôt d'aluminium sont essentiellement physiques¹² (par Physical Vacuum Deposition (PVD) ou par embossage de feuillards découpés ou gravés). Le cuivre reste donc un challenge important. Cependant la filière des nanoparticules de cuivre métallique est très complexe (pour limiter leur oxydation) et les solutions alternatives de flash-curing de nanoparticules d'oxydes de cuivre sont encore en développement^{13,14}.

L'un des défis majeurs en impression directe de composants électriques sur des substrats souples est de formuler des encres avec les propriétés physicochimiques adaptées : la composition des encres (matériaux conducteurs, solvants, liants, promoteurs d'adhérence, additifs, etc.) et les paramètres physico-chimiques (la viscosité, la tension superficielle, mouillabilité, etc.) sont d'une importance capitale pour l'imprimabilité et la digitalisation des encres conductrices mais également la stabilité mécanique, la flexibilité et la conductivité des films imprimés. En faisant varier la chimie de l'encre, il est possible de modifier l'adhérence, les propriétés thermiques et la flexibilité des circuits imprimés sur des substrats souples^{15,16}.

Les encres conductrices à base de nanoparticules métalliques présentent plusieurs lacunes technologiques qui ralentissent leur déploiement à grande échelle pour les substrats flexibles. Un des verrous majeurs est la nécessité d'obtenir un frittage (fusion des nanoparticules) à basse température ou à température très inférieure à la T_g (température de transition de phase) des substrats polymériques. En effet, les films plastiques traditionnels en PET ou PVC se déforment pour des températures supérieures à 100 °C. Actuellement, le frittage (recuit) des NPs d'argent est effectué à des températures élevées, comprises entre 120 °C et 200 °C¹⁷. Des supports plastiques dédiés à l'électronique imprimée et traités en surface sont utilisés à cet effet. La température de dégradation de ces supports est supérieure à 180 °C. À notre connaissance, les encres à base de nanoparticules d'Argent conductrices de Genes'Ink sont parmi les rares à offrir des motifs imprimés très conducteurs (2.5 μΩ.cm) et une résistivité de l'ordre de 1.5 mΩ/□/25μm (R□)^d, même avec un traitement thermique inférieur à 120 °C. Des

^d <http://www.genesink.com/en/bright-ink-1691>

températures de recuit plus basses rendraient l'utilisation de l'électronique imprimée possible sur une plus large gamme de substrats souples. En outre, de nouvelles méthodes de recuit, comme le recuit photonique, pourraient permettre de contourner ce problème.

2. Méthodes et procédés

Aujourd'hui, différents procédés permettent d'obtenir des matériaux conducteurs imprimés par des techniques d'impression telles que le jet d'encre, la sérigraphie, l'héliogravure et la flexographie. Ces procédés sont à différents stades de développement : à des TRL^e (Technology Readiness Level, soit le niveau de maturité technologique) 1 à 3 pour les procédés en cours de développement que l'on retrouve dans la littérature, et à des TRL élevés pour les procédés industrialisés ou en cours d'industrialisation. Dans cette première partie, les différents procédés existants pour la métallisation des plastiques seront présentés chacun avec leurs avantages et leurs inconvénients. Un point sur le marché industriel actuel sera également présenté avec différentes techniques de métallisation existantes ou qui ont fait leur apparition pendant ces dernières années.

a. Préparation de la surface

Les techniques d'impression sont des techniques d'enduction douces, il n'y a donc pas d'énergie apportée au moment de l'application de l'encre, et pourtant dans les applications technologiques la notion d'adhérence va intervenir pour les propriétés d'usage. D'où la nécessité de préparer la surface avant enduction afin d'obtenir la meilleure affinité entre le substrat et les composés déposés.

Un liquide est capable de bien mouiller une surface quand sa tension de surface est inférieure à celle de l'énergie de surface du substrat (Figure 4). L'eau, le solvant polaire par excellence, est considérée comme référence avec une tension de surface de 72 mN/m à 25 °C. Les polymères utilisés actuellement en électronique imprimée ont des énergies de surface assez faibles comparées à l'eau (± 35 mN/m).

Deux cas de figure se présentent :

^e <http://www.cea.fr/multimedia/Documents/infographies/Defis-du-CEA-infographie-echelle-trl.pdf>

- soit des polymères qui ont des fonctions polaires donc une énergie de surface élevée ;
- soit des polymères sans fonctions polaires qui ont une énergie de surface faible comme le Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP).

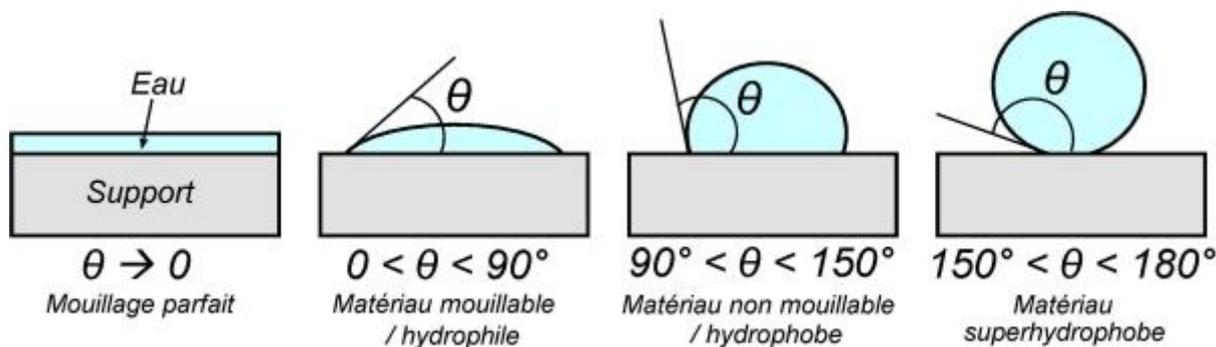
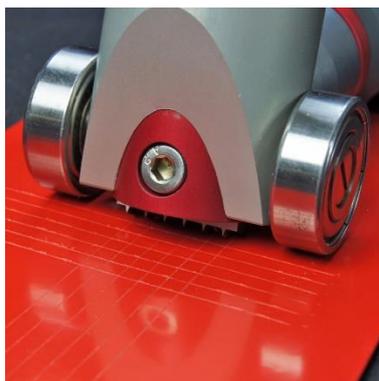


Figure 4. Images des différentes possibilités de mouillabilité d'une solution sur un matériau.

Le but de cette préparation de surface est donc de rendre le support mouillant en apportant des fonctions polaires afin de permettre à l'encre d'avoir une meilleure affinité, donc des phénomènes d'adhésion qui permettront d'obtenir des propriétés d'adhérence. Cependant si la surface est trop mouillante, la solution va s'étaler sur la surface et ne va pas permettre une bonne définition en jet d'encre. Il y a un équilibre entre l'encre et la surface à trouver.

Le premier travail à effectuer sera donc basé sur la préparation et le nettoyage de la surface plastique à métalliser, pour « l'activer » et améliorer les propriétés adhésives du métal sur la surface. Pour déterminer l'adhésion d'une couche métallique, des tests standards au scotch ASTM D3359 (aussi appelé test 16 ou 25 carrés) seront effectués. Il s'agira de rayer la surface métallisée par des carrés de 1 mm^2 (Figure 5) et de réaliser un test au scotch normé. Cela permet ainsi de comparer l'adhésion des différents échantillons.



	The edges of the cuts are completely smooth; none of the squares of the lattice is detached.	0	5B
	Detachment of flakes of the coating at the intersections of the cuts. A cross cut area not significantly greater than 5% is affected.	1	4B
	The coating has flaked along the edges and/or at the intersections of the cuts. A cross cut area significantly greater than 5%, but not significantly greater than 15% is affected.	2	3B
	The coating has flaked along the edges of the cuts partly or wholly in large ribbons, and/or it has flaked partly or wholly on different parts of the squares. A cross cut area significantly greater than 15%, but not significantly greater than 35%, is affected.	3	2B
	The coating has flaked along the edges of the cuts in large ribbons and/or some squares have detached partly or wholly. A cross cut area significantly greater than 35%, but not significantly greater than 65%, is affected.	4	1B
	Any degree of flaking that cannot be classified even by classification 4 (1B).	5	0B

Figure 5. Image du test normé d'adhésion (ASTM D3359) par scotch test et le tableau permettant de déterminer l'adhérence du scotch test.

Il existe deux grandes voies de préparation de la surface dans l'industrie i) nettoyage de la surface et ii) la modification de la surface si nécessaire.

i) Un nettoyage permet d'éliminer les graisses ou poussières (couche de moindre cohésion) sur la surface à métalliser. Il s'agit simplement de nettoyer la surface avec un solvant ou un dégraissant afin d'enlever le maximum d'impuretés. En impression, le nettoyage est effectué avant que l'impression soit effectuée sur la surface pour éliminer toute trace de poussières.

ii) La modification de surface peut être de différents types : mécanique, chimique ou physique. La modification chimique de surface, par exemple par des attaques acides, permet de modifier ou d'ajouter des fonctions chimiques superficielles capables de réagir avec le revêtement qui sera déposé ce qui donnera une adhésion chimique au métal. Le satinage

sulfochromique est une attaque chimique qui appliquée sur ABS permet d'obtenir une adhésion chimique et mécanique. La voie mécanique consiste simplement en l'abrasion du substrat mécaniquement, par sablage par exemple¹⁸. Ainsi on change la rugosité de la surface pour permettre une meilleure adhésion du métal, cependant le procédé est très coûteux et inutilisable en R2R.

L'attaque chimique par voie humide d'ABS (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène) et ABS-PC (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène-Polycarbonate) est très sélective de ces substrats. Ces supports sont très utilisés pour la métallisation des pièces en pleines couches notamment pour des applications automobiles. La surface de ces polymères est attaquée par un acide sulfochromique. L'acide attaque les nodules du polybutadiène qui se dissolvent (Figure 6), en créant des aspérités à la surface¹⁸. Cela permettra l'adhésion du métal par la suite¹⁹.

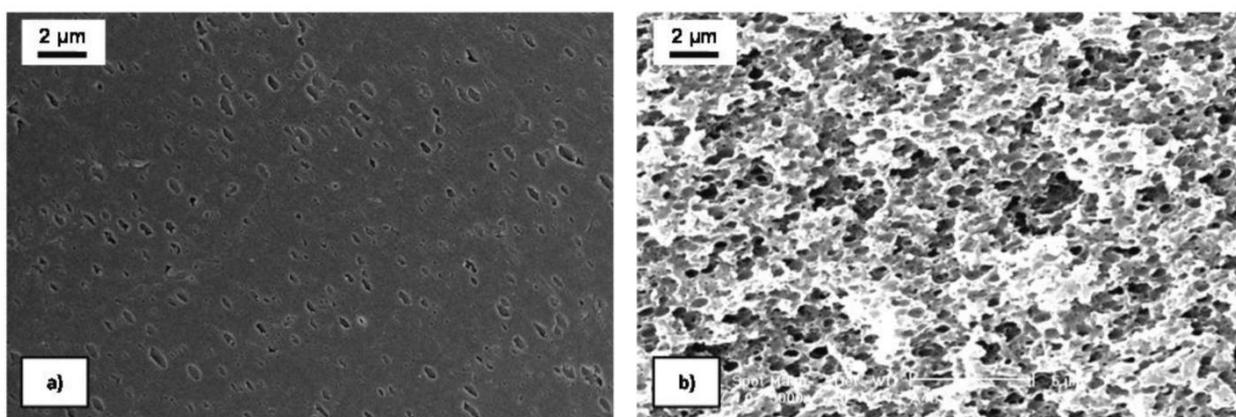


Figure 6. Images Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un échantillon d'ABS avant traitement (a) et après traitement à l'acide chromique (b).

Cependant l'utilisation de l'acide chromique est très règlementée et est déjà interdite pour de nombreux domaines. Aujourd'hui les industriels cherchent de nouvelles solutions pour la métallisation de ces pièces. Il est désormais possible d'attaquer la surface avec des oxydants forts comme du Peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique dilué²⁰, des solvants ou des acides²¹.

Une solution innovante a été établie par la société PEGASTECH (issue du LICSEN). Elle apporte une nouvelle méthode pour la métallisation des plastiques, sans chrome. Il s'agit d'une oxydation forte des plastiques par de l'acide nitrique contenant un oxydant fort comme le permanganate²². La combinaison de l'acide et de l'oxydant fort joue le même rôle que

l'acide sulfochromique en attaquant les nodules de polybutadiène. Le résultat obtenu est le même, une surface rugueuse prête à être activée et métallisée.

La voie mécanique consiste simplement en l'abrasion du substrat mécaniquement, par sablage par exemple. Ainsi on change la rugosité de la surface pour permettre une meilleure adhésion du métal, cependant le procédé est très coûteux et inutilisable en R2R.

Le traitement de surface par activation par voie sèche peut également se faire par un traitement plasma, UV ozone ou corona²³⁻²⁵. Cela permet d'augmenter la mouillabilité du substrat par exemple en oxydant la surface. Le traitement type Corona (décharge électrique à haute fréquence) permet de créer de nouveaux sites polaires en greffant des fonctions oxygène et azote à la surface, ce qui rend la surface du substrat plus mouillante. Dans ce cas-là, l'adhésion du métal sera de type physico-chimique. Ce sont les seuls procédés qui vont nous intéresser pour la métallisation localisée en R2R.

b. Méthodes d'applications

Différentes méthodes d'applications^{26,27} sont utilisées par les laboratoires et les industries pour imprimer les solutions que nous appellerons « encres ». L'impression offset est le procédé d'impression le plus utilisé dans l'industrie de la presse, de la publicité ou des livres. Le principe de l'offset est basé sur la répulsion de deux produits : l'encre et l'eau. Ce procédé reste cependant complexe et n'est pas compatible avec les solutions pour l'électronique imprimée. Nous nous concentrerons seulement sur les procédés compatibles avec les technologies rencontrées et développées dans le cadre de la thèse. Ci-dessous sont présentées les différentes techniques que nous utilisons pour le développement de notre nouvelle technologie de métallisation.

i. Dip coating (enduction par trempage)

Il s'agit de la méthode d'enduction par contact la plus simple et la moins coûteuse pour revêtir une pièce plane de façon uniforme (Figure 7). Suivant la concentration de la solution, il est possible d'obtenir des couches de différentes épaisseurs. Cela dépend donc de la viscosité de la solution et du solvant choisi. C'est un des procédés les plus utilisés au laboratoire pour la réalisation des premiers tests sur les échantillons. Cette méthode nous a permis de faire la sélection de la chimie avant les tests d'impression.

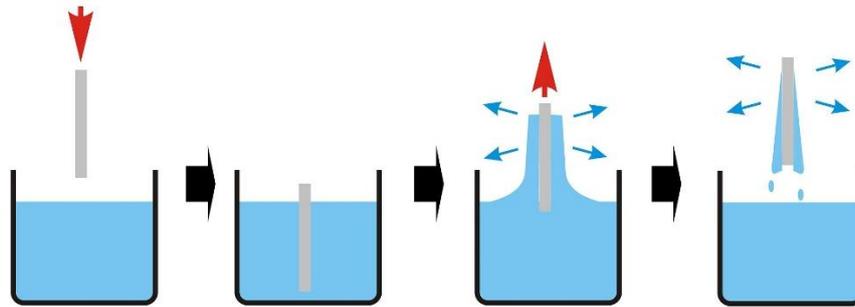


Figure 7. Schéma simplifié du procédé d'enduction discontinu par trempage-retrait.^f

ii. Spin coater (enduction centrifuge)

Le spin coating est une technique d'enduction par contact utilisée en laboratoire de recherche ou en microélectronique (Figure 8). Elle permet de répartir uniformément une encre sur une surface plane grâce à la force centrifuge. L'épaisseur de la couche déposée dépendra de différents paramètres comme la vitesse de rotation du substrat, la viscosité de l'encre, la volatilité des solvants. Cependant cette technique est adaptée à de petits échantillons, et à des échantillons solides de type wafer de silicium ou verre. Sur les substrats souples comme le PET, il devient plus difficile d'obtenir un dépôt uniforme à cause de la déformation du polymère, dû à l'aspiration qui permet de maintenir le substrat sur la plateforme tournante.

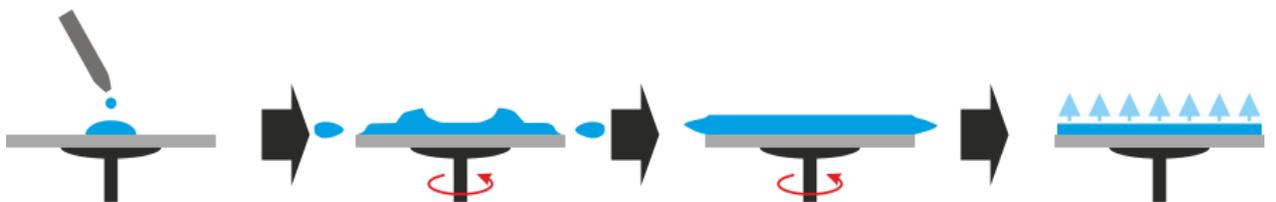


Figure 8. Schéma simplifié du procédé par enduction centrifuge.^g

iii. Spray

Le spray est une technique de pulvérisation permettant de vaporiser un liquide dans une forme aérosol. Dans notre cas, une encre liquide en fines gouttelettes grâce à un gaz sous

^f https://fr.wikipedia.org/wiki/Enduction_par_trempage

^gSource : http://www.globalspec.com/learnmore/manufacturing_process_equipment/surface_coating_protection/spin_coaters

pression. Le spray est de type arts, spray graphiques ou de type industriel, plus proche du pistorage^h.

Il existe différents types de buses qui permettent d'obtenir des tailles de gouttelettes différentes et donc une répartition de l'encre qui dépend de ses caractéristiques physico-chimiques.

Il est possible avec cette méthode d'obtenir des couches en pleine surface de grande dimension. L'utilisation d'un masquage permet d'introduire un motif pour le dépôt. Cependant il ne s'agit pas d'une technologie 100% additive puisque l'on soustrait le masque. Cette technique, simple à mettre en œuvre, permet cependant de tester facilement les solutions développées avec des motifs d'antennes.

iv. La sérigraphie (screen printing)

Cette technique est utilisée pour la fabrication des imprimés sur les vêtements par exemple mais aussi en microélectronique pour déposer des pâtes sérigraphiques. Elle repose sur l'utilisation d'un masque maillé. Une encre épaisse ou une pâte est ensuite déposée et étalée à l'aide d'une racle sur le masque (Figure 9). Cette technique a l'avantage de pouvoir être utilisée sur tous substrats (souples et rigides). Les encres de sérigraphie ont un comportement rhéologique thixotrope. En effet, quand l'encre est au repos, sa viscosité est très élevée (pouvant atteindre les 200 000 cP). En augmentant la vitesse d'agitation ou sous l'effet de la racle, la viscosité baisse drastiquement ce qui permet le passage de l'encre à travers les mailles du masque et son étalement sur le support. Quand l'agitation est arrêtée, la viscosité initiale de l'encre est retrouvée progressivement. Cette technique est présentée ici car nous pensions l'utiliser mais l'encre est proche d'une pâte, très visqueuse, donc non utilisable avec nos applications.

^h <http://www.ultraspray.com/technology>

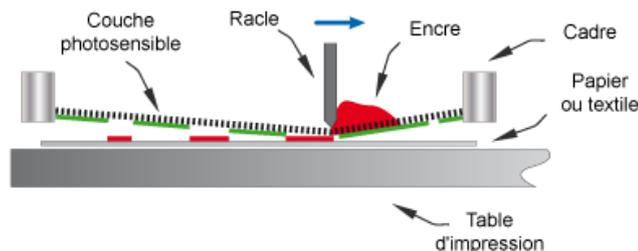


Figure 9. Schéma de fonctionnement de la sérigraphie.ⁱ

v. Flexographie

La flexographie est un procédé qui utilise une forme d'imprimante en relief appelée le cliché. Le principe de l'impression est proche du tampon encreur, mais à une échelle industrielle. Le cliché est un photopolymère sur lequel a été développé le motif à imprimer. Il est fixé sur un cylindre. L'anilox est un cylindre en métal ou céramique souvent gravé au laser. Ce sont les gravures de cet anilox aussi appelées les alvéoles (profondeur, diamètre) qui vont déterminer la résolution de l'impression. Une racle permet de contrôler la quantité d'encre en éliminant les quantités excédentaires. L'encre est alors transférée de l'anilox au cliché puis sur le support d'impression. La viscosité de ce type d'encre est plus élevée que celle des encres jet d'encre, généralement entre 50 et 500 cP. Ce procédé est très intéressant pour nous car il est facile d'application, notamment en R2R et très proche des formulations du jet d'encre.

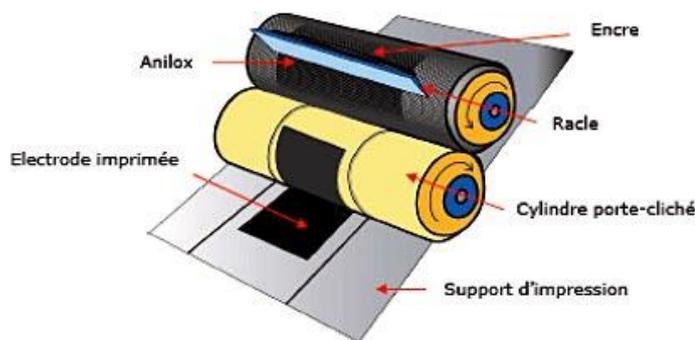


Figure 10. Schéma de principe de la flexographie.^j

ⁱ Source : <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2004/impression-jet-encre-textile-1.htm>

^j Source : <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/dossier/LGP2-rapport-scientifique-2006-2009/page18.htm>

vi. Impression Jet d'encre

Le jet d'encre est un procédé d'impression sans contact, par projection qui permet d'imprimer sur tous les types de supports. Pour nos applications, nous utilisons l'impression DOD (Drop On Demand) qui est la plus utilisée et la plus précise, contrairement à l'impression CIJ (en jet continu) qui a une cadence plus élevée mais une qualité inférieure.

Il existe différents types de procédés de DOD qui sont rapidement évoqués.

➤ Procédé piézo-électrique

Le procédé piézo-électrique est aujourd'hui le plus couramment utilisé. Il est basé sur les capacités de certains matériaux cristallins à se dilater sous l'effet d'un courant électrique. Le réservoir est en contact avec un piézo-piston qui se déforme lorsque l'on applique un courant. Ainsi, l'énergie électrique est convertie en énergie mécanique. Cette déformation va provoquer une diminution de la taille du réservoir et éjecter la goutte comme le montre le schéma de la Figure 11. La viscosité des encres adaptées à ce mode d'impression peut être comprise entre 2 et 30 cP²⁷.

L'imprimante Dimatix DMP-2850 que nous utilisons au laboratoire est équipée avec ce type de tête Fujifilm.

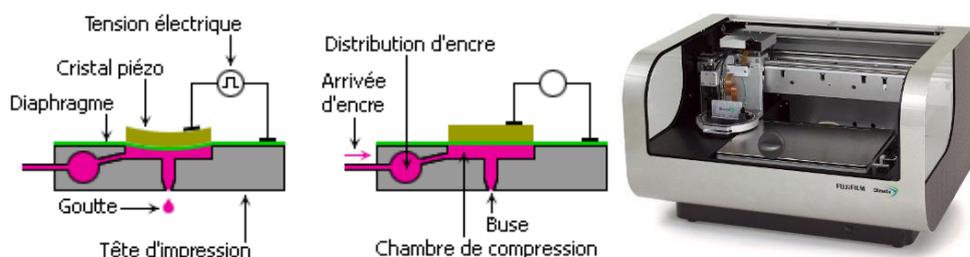


Figure 11. Principe de fonctionnement d'une tête d'impression piézo piston.^k Et imprimante Dimatix DMP-2850 utilisée dans le laboratoire.

➤ Procédé thermique (ou Bubble Jet)

Si la mise en œuvre est proche le principe est différent car le cristal piézo est remplacé ici par un élément chauffant. En chauffant à 350 °C, il provoque une vaporisation du solvant de

^k Source : <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2004/impression-jet-encre-textile-2.htm>

l'encre créant une bulle en surpression. Cette bulle va permettre d'éjecter une goutte pour rééquilibrer le système comme le montre la Figure 12. Cependant ce type de procédé est contraignant vis-à-vis de l'augmentation de la température pour les encres que nous utilisons par exemple. L'augmentation de température a un effet destructif vis-à-vis de certaines molécules, c'est pour cela que nous avons choisi de ne pas utiliser ce type de tête d'impression.

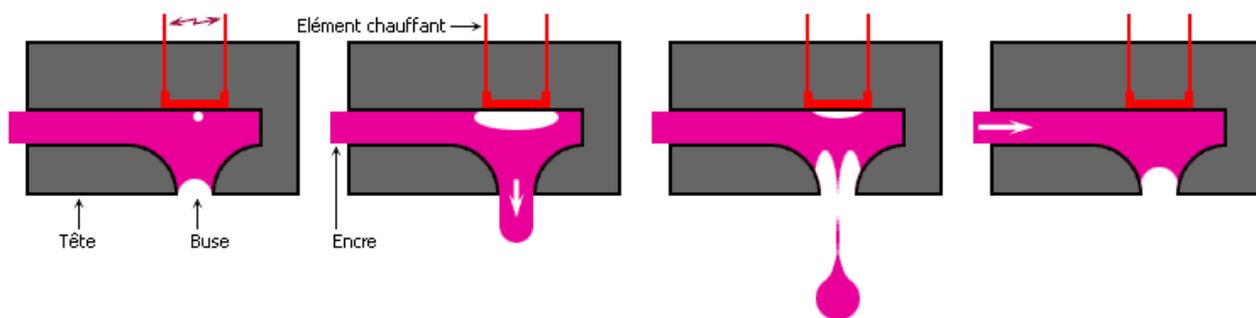


Figure 12. Principe de fonctionnement d'une tête d'impression thermique.¹

vii. Electro spray

L'électrospray ou ESI (ionisation par électro-nébuliseur) est une méthode d'application qui permet d'imprimer tout type de solutions de 1 cP à 10 000 cP. Le fonctionnement est simple, on applique une différence de potentiel entre l'extrémité de la buse et l'air qui va permettre une séparation de charge à la surface du liquide et les gouttes sont ainsi éjectées de la buse sous la forme d'un « cône de Taylor ».

Il est aussi possible de « sprayer » avec une buse montée sur une tête d'impression. La définition est beaucoup plus large que sur une imprimante classique. L'entreprise Optomec^m a développé ce type d'imprimante. Cela permet d'imprimer sur des substrats en relief ou en 3D par exemple.

¹ Source : <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2004/impression-jet-encre-textile-2.htm>

^m <https://www.optomec.com/>

3. Les briques technologiques : la métallisation

a. Métallisation sèche par voie physique (PVD)

Le procédé de métallisation PVD est un procédé sous vide qui permet de métalliser tout type de substrat, le plus souvent verre ou silicium. Les méthodes les plus utilisées sont le sputtering (pulvérisation cathodique) et l'évaporation par effet Joule. Dans le cas de cette dernière méthode le métal sous vide acquiert un point de fusion plus bas qu'à pression atmosphérique. Le métal s'évapore et se retrouve sous sa forme gazeuse et se dépose sur le ou les substrats en regard. Dans le cas de la pulvérisation cathodique le métal à déposer est vaporisé à l'aide d'un plasma d'argon comme le montre la Figure 13. Dans les deux cas le métal se condense alors sur le substrat atome par atome et forme une couche métallique. L'épaisseur de la couche métallique obtenue dépendra du temps de pulvérisation ou d'évaporation de la source vers la cible, l'épaisseur de la couche métallique sera d'autant plus importante que le temps de pulvérisation sera long. Cette méthode est lourde et coûteuse en énergie. C'est donc une technique très difficile à mettre en œuvre industriellement. Aujourd'hui tous les acteurs de la métallisation cherchent des solutions par voie « humide » comme l'électroless pour s'affranchir des procédés physiques.

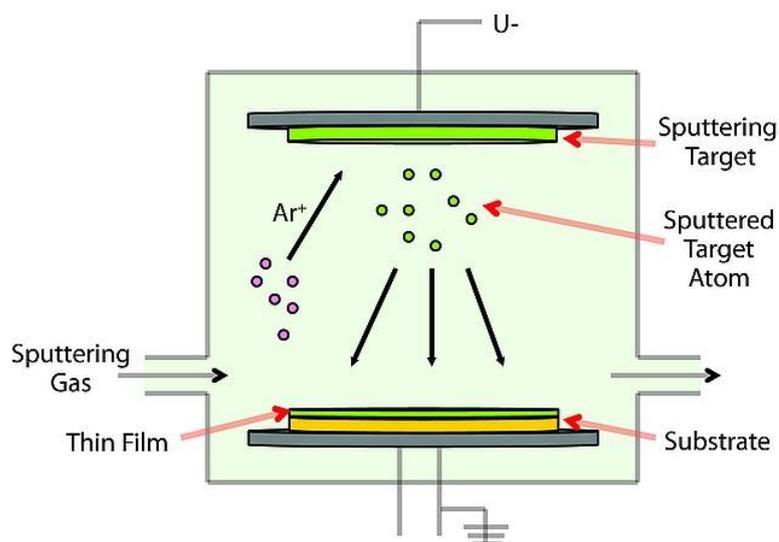


Figure 13. Schéma de métallisation par voie physique.ⁿ

ⁿ Source : <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=108832720>

b. Auto-réduction métallique (solutions MOD (Metal Organic Decomposition) ou ROM (Reactive OrganoMetallic))

Depuis une décennie, une alternative aux solutions à base de NPs se développe. Il s'agit d'une approche reposant sur des précurseurs chimiques organométalliques. Les encres développées sont très stables dans le temps et imprimables. Les conductivités finales des motifs obtenus sont comparables à celles obtenues avec les encres à base de NPs. Différentes solutions avec des sels de cuivre, d'argent ou d'or ont été développées².

Différents procédés dérivés du procédé de Tollens, plus communément connu sous le nom du « test du miroir d'argent » (un test permettant de caractériser la présence des aldéhydes par les ions argent) permettent la métallisation par réduction de sel d'argent. Le procédé appelé MOD (Metal Organic Decomposition) ou RIJ (Reactive InkJet) est une auto-réduction métallique. La solution est composée d'un sel d'argent métallique complexé par des ligands en solution. Après impression, les motifs sont chauffés entre 90 et 150 °C sous atmosphère ambiante, afin d'obtenir une conversion métallique. Certaines approches permettent de réduire l'argent par le biais d'une irradiation UV et/ou d'une attaque chimique²⁸ permettant ainsi de travailler à température ambiante sur des substrats à faibles Tg. Ces MOD argent représentent une perspective technique intéressante mais le coût de l'argent est bien évidemment présent.

La même approche a également été développée pour le cuivre. Les ligands, lors de leur dégradation, réduiront les ions métalliques en métal pur. Cependant, en raison de la forte tendance à l'oxydation du cuivre, le procédé nécessite plus d'énergie donc des températures plus importantes. Il est nécessaire de faire des recuits à des températures comprises entre 150 et 300 °C voire sous atmosphère inerte ou sous atmosphère réductrice afin d'empêcher son oxydation (N₂/H₂ ou vapeurs d'acide formique)²⁹⁻³⁵.

D'autres études montrent la possibilité de recuire des encres à base de cuivre sous lumière pulsée (IPL) à température et pression ambiantes. Cependant des gaz réducteurs (vapeurs d'acide formique ou d'ammoniac) sont utilisés afin d'éviter l'oxydation du Cuivre³⁶⁻³⁷. Ces MOD cuivre ne sont pas encore une solution industrialisable.

c. Métallisation par voie chimique (Anélectrolytique ou electroless) sur catalyseur immobilisé

La métallisation par voie chimique (ou anaélectrolytique) plus communément appelée electroless est un procédé de métallisation par bain. Elle est utilisée pour métalliser des pièces plastiques et permet d'obtenir une couche métallique uniforme et homogène sur toute la surface. Ce procédé est aujourd'hui le procédé de référence dans les secteurs de l'industrie automobile, de la parfumerie, de la cosmétique, et bien d'autres encore.

Le procédé electroless¹⁹ consiste à déposer un film métallique (cuivre, argent, nickel, etc) conducteur sur une surface plastique non conductrice (généralement ABS (Acrylonitrile Butadiène Styrène), ABS-PC (Acrylonitrile Butadiène Styrène –PolyCarbonate), etc. par immersion dans une solution contenant un métal capable d'être réduit spécifiquement sur la surface. Le bain va ainsi permettre de faire croître ce métal jusqu'à l'obtention d'une couche métallique uniforme et conductrice^{19,38}. Ce procédé industriel principal impliquant les bains electroless est un procédé multi-étapes :

- La première étape consiste en une attaque à l'acide chromique pour créer des porosités et des oxydations à la surface du plastique et ainsi permettre au métal de s'ancrer mécaniquement et chimiquement ;
- La deuxième étape est la neutralisation du chrome hexavalent qui est un poison pour les bains electroless. En effet c'est un poison pour le catalyseur (qui le désactive) ;
- La troisième étape consiste à activer la surface à l'aide d'un catalyseur comme le palladium ou un colloïde palladium-étain ;
- La dernière étape est proprement la métallisation en immersion dans un bain chimique qui permet la croissance du métal sur la surface par déstabilisation de ce dernier par les catalyseurs en surface.

En se basant sur ce concept de métallisation pleine surface, différents auteurs ont développé des techniques permettant de créer une métallisation localisée. Ces approches reposent sur l'impression et l'adsorption d'encres catalytiques³⁹. Des modifications de surface des substrats peuvent améliorer à un certain degré l'adhésion. Il s'agit souvent d'attaques chimiques oxydantes voire de traitements plasma. Il est régulièrement évoqué des polymères

complexant des ions catalytiques mais ces polymères sont solubles dans les bains electroless ce qui conduit à des ruptures adhésives. D'autres auteurs prétendent améliorer l'adhésion en réalisant des nanoparticules de polysiloxanes³⁹ incorporant des groupements aminés et thiolés capables d'adsorber des sels d'argent qui catalyseront *in fine* un bain Cuivre electroless. Ce procédé « patterning-adsorption-plating process » (PAP) sert à la fois d'accroche chimique et de catalyseur electroless. Cependant aucune indication concernant la nature de l'interaction entre les nanoparticules et le PET n'est évoquée. Il semblerait que le caractère hydrophobe et que des interactions de physisorption entre le PET et des groupes hydroxyles résiduels des nanoparticules limitent l'élimination de la couche catalytique dans le bain electroless. Aucune caractérisation mécanique et/ou adhésive n'est présentée dans le document. Ceci est en fait représentatif de l'ensemble des articles ou brevets qui utilisent cette démarche.

Les procédés electroless très utilisés en milieu industriel intéressent parfois les chercheurs académiques et on trouve des exemples rares de combinaison entre des solutions de revêtements à très faible TRL avec ces procédés electroless.

On identifie par exemple l'immobilisation d'un catalyseur grâce à une couche adhérente de polydopamine sur du PET⁴⁰. Des tests de flexion des motifs obtenus sur PET en suivant la variation de résistance électrique de ces motifs ont été réalisés. Des tests de tenue mécanique à l'arrachement ont également été réalisés mais sans scarification préalable de la zone d'étude (Méthode des 16 carrés). Nous avons aussi exploré ce procédé de dépôt de couche polydopamine et les quelques résultats obtenus seront présentés en fin de document.

Une publication récente datant de 2016⁴¹ dans laquelle les auteurs utilisent des SAMs (Self-Assembled Monolayers) comme primaire de métallisation montre des résultats de conductivité et de test de résistance 16 carrés. La conductivité du cuivre obtenue par electroless ($2,1 \mu\Omega.cm$) est très proche du cuivre pur ($1,7 \mu\Omega.cm$), l'adhésion obtenue est correcte, montrée par des tests 16 carrés et des tests de flexion. Cependant cette technologie n'est pas exploitable du fait de la faible stabilité des molécules dans le temps et de la complexité du procédé. Les SAMs sont en effet déposés sur toute la surface, c'est ensuite l'argent déposé par jet d'encre, qui joue le rôle de catalyseur.

Reprenons ici la présentation plus détaillée du fonctionnement du bain electroless.

i. Fonctionnement du bain de métallisation anélectrolytique (Electroless)

Aujourd'hui, la plupart des procédés de métallisation¹⁹ dans l'industrie automobile, la parfumerie et l'électronique utilisent des bains chimiques pour la métallisation pour leur faible coût et leur caractère métallique proche des métaux purs. Cette métallisation peut être suivie par métallisation électrolytique pour augmenter la quantité et notamment l'épaisseur de métal sur la surface. Ce type de procédé est effectué à basse température et sous atmosphère ambiante.

Le principe est simple, déposer un métal par croissance auto-catalytique dans un bain contenant : i) le métal sous sa forme ionique et ii) un réducteur⁴². Le catalyseur est déposé sur la surface par immersion dans un bain contenant le catalyseur. La croissance electroless est généralement activée par le Palladium qui peut être complexé (Pd^{2+}) ou sous forme d'alliage (Pd-Sn). Le catalyseur à la surface est alors réduit sous forme de Palladium (0) métallique, soit dans le bain si le réducteur utilisé le permet, soit dans un bain de réduction préalable.

Le bain de métallisation est généralement aqueux, composé d'un sel de métal des métaux de transition du tableau périodique (Au, Pt, Cu, Ni, Fe, Co ...), d'un ligand ou complexant protégeant le métal, d'un réducteur qui va permettre la réduction du sel métallique en métal ($\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^0$) sur la surface activée, d'un régulateur de pH et d'un stabilisateur du bain. Ce bain est dans un état que l'on peut considérer comme « métastable », car il met en présence des composés qui sont fortement réactifs entre eux comme les sels métalliques et les réducteurs isolés les uns des autres par les inhibiteurs qui créent une cage de protection des sels métalliques. Cette stabilité est rompue en présence d'un catalyseur qui permet de déclencher la métallisation. La présence du catalyseur déstructure la cage de protection du sel métallique faite par les inhibiteurs et les réducteurs peuvent alors atteindre les sels métalliques au travers des lacunes formées. Ces lacunes se forment au cours du déplacement et des échanges des ligands ou inhibiteurs entre le sel encore en solution et la surface des métaux catalytiques réduits en surface. Une fois réduit le métal devient lui-même catalytique et l'effet se poursuit ; c'est l'origine du procédé auto-catalytique où la couche métallique se forme atome par atome. Des présentations moins mécanistiques et plus thermodynamiques existent pour interpréter les phénomènes subtils et complexes de l'electroless⁴². Si le catalyseur est bien ancré sur la surface à métalliser, la métallisation se fera seulement sur la partie contenant le catalyseur.

C'est un facteur important à prendre en compte. C'est lui qui déterminera l'adhésion du polymère sur le substrat dans un premier temps, puis l'adhésion du catalyseur et du métal sur ledit primaire dans un second temps. Sans ancrage du catalyseur sur le polymère, celui-ci se détache et « tue » le bain electroless qui se retrouve déstabilisé par le catalyseur en solution. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, qui se passe seulement à la surface activée du substrat. Les mécanismes réactionnels entre le sel métallique et le réducteur sont connus. Voici les équations d'oxydo-réduction à la surface :

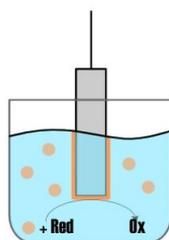
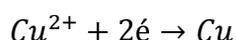


Figure 14. Equations d'oxydo-réduction et schéma de fonctionnement du bain auto catalytique electroless.

L'un des bains que nous utilisons est un bain DOW Circuposit 3350-1⁴³, il contient:

- 81.2% d'eau dé-ionisée
- 2 g/L de sel de Cuivre (chlorure de cuivre)
- 30 g/L de complexant (EDTA : acide éthylène-diamine-tétra acétique)
- 8 g/L de soude
- 3.5 g/L de réducteur (formaldéhyde)

La description et le montage du bain sont expliqués en Annexe. L'autre bain que nous utiliserons au cours de la thèse est un bain de métallisation electroless cuivre de la marque Atotech Printoganth®. Tous les bains electroless fonctionnent sur le même principe et contiennent un solvant (eau), un sel métallique, un réducteur, un complexant, et un stabilisateur de pH. D'autres produits peuvent être ajoutés pour modifier la qualité du métal obtenu.

ii. Métallisation par voie chimique Hors Bain

Nous nous sommes beaucoup intéressé à la possibilité d'utiliser les solutions electroless autrement qu'en bain. Est-il possible d'avoir une activité electroless avec par exemple des gouttes de solutions déposées sur une surface catalysée ?

Nous avons trouvé en effet quelques publications qui montrent qu'il est possible de faire de l'electroless hors bain, c'est-à-dire de venir réduire le métal à la surface du substrat par déstabilisation de gouttes de bains electroless classiques. Ces gouttes sont obtenues à partir de l'impression jet d'encre de ces solutions⁴⁴⁻⁴⁶. L'inconvénient majeur de cette approche est l'instabilité des solutions qui sont imprimées (stabilité temporelle relativement faible de l'ordre de quelques heures). Afin de contourner ce problème, certains auteurs impriment deux solutions : une contenant la solution de cuivre et l'autre contenant le réducteur. Après mélange des deux solutions, le cuivre est réduit. Un grand nombre de cycles d'impression est cependant nécessaire pour obtenir une couche de cuivre aux propriétés conductrices. Il est à noter qu'il n'est toujours pas fait mention d'adhésion dans ces articles. Afin de contourner ces problèmes, les auteurs ont principalement travaillé sur des substrats présentant de fortes rugosités et des géométries complexes favorisant une accroche mécanique⁴⁴.

Nous avons testé cette approche dite « hors-bain » mais les résultats obtenus restent en termes de conductivité trop médiocres. Des développements seraient certainement possibles mais nécessiteraient beaucoup de temps.

4. Les procédés alternatifs de métallisation par voie electroless en développement

a. Procédé Graftfast

Le procédé Graftfast consiste à modifier la surface d'un polymère, par une activation de sel de diazonium en présence de monomères vinyliques. Les sels de diazonium sont réduits chimiquement avec de la poudre de fer pour former une surface activée par des radicaux aryles. La surface activée et les radicaux créés permettent d'amorcer la polymérisation des monomères d'acide acrylique et de créer un film homogène de PAA à la surface.

La technologie LIEP (Ligand Induced Electroless Plating)^{4,5,7} issue du laboratoire LICSEN (CEA Saclay) permet de construire un polymère de PAA (Acide Polyacrylique) à température et

pression ambiante. Ce procédé découle de la technologie GraftFast[®]. Grâce à la réactivité des sels d'aryles de diazonium en présence de monomères vinyliques ou acryliques, il est possible de créer un polymère ancré de façon covalente sur le substrat possédant une affinité particulière pour les sels métalliques et les métaux. Grâce à une activation de ce procédé par la lumière, il a été possible d'imprimer ce primaire sur des substrats flexibles (Figure 15). Ce primaire permet de chélater des ions métalliques du type Palladium(II) qui, après réduction chimique, serviront de catalyseur pour un bain electroless Cuivre.

Dans le cadre de la thèse, cette technologie a permis de déposer l'ANR « PriMe » qui a permis de financer ma thèse en contrat CIFRE. Le projet étant de continuer le développement de cette technologie dans le but de l'industrialiser. Cependant les tests réalisés au début de ma thèse n'ont pas permis d'obtenir une couche de PAA métallisable. Les résultats obtenus avec ce procédé PriMe seront présentés dans une partie suivante.

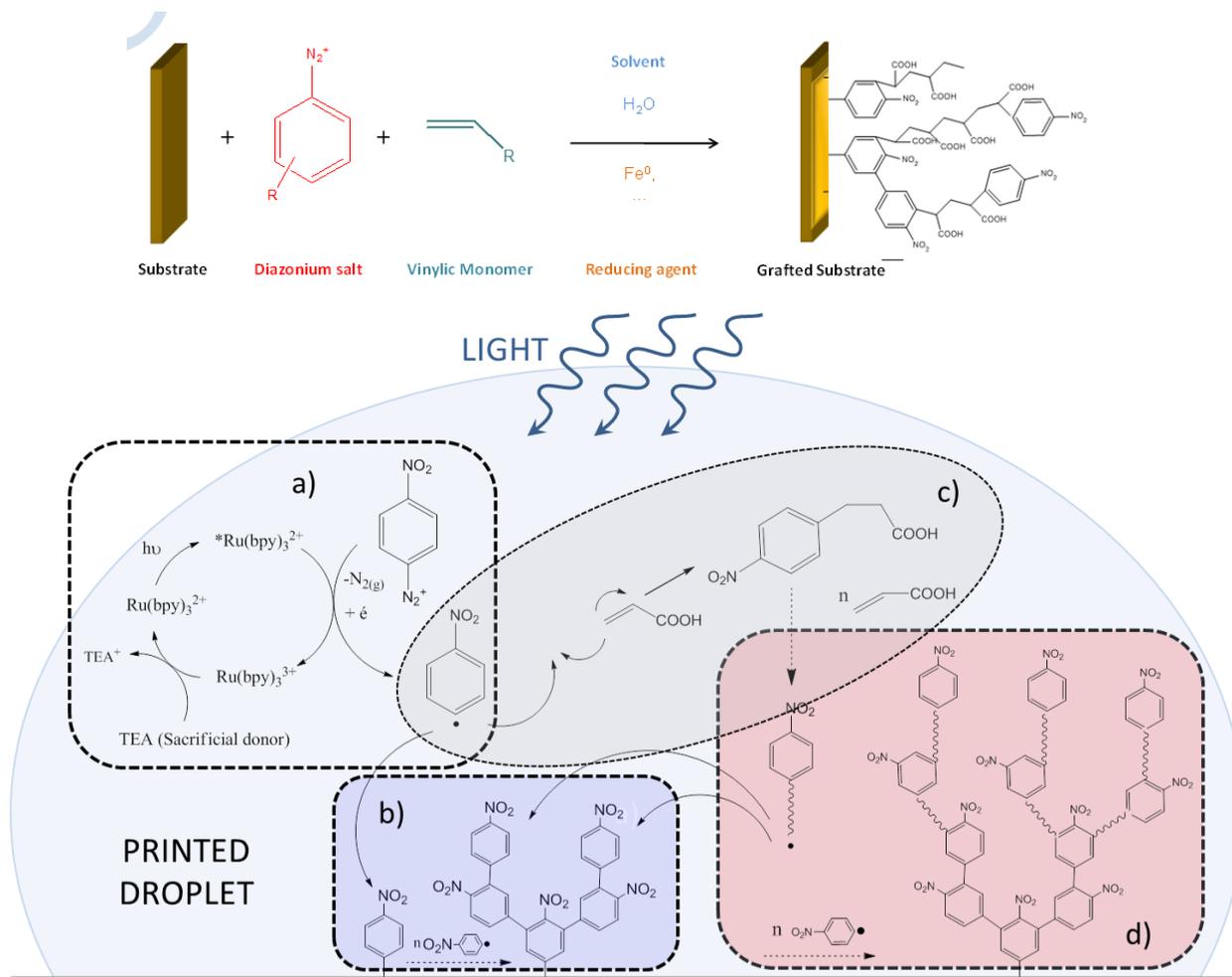


Figure 15. Procédé et Mécanismes du procédé PriMe issu de Graftfast[®] présenté en 4 étapes.

b. Le procédé Inkjet Flex®

Une autre technologie InkJet Flex® est développée par l'entreprise CIT (Conductive Inkjet Technologie). Leur technologie permet d'obtenir en deux étapes des pistes conductrices⁴⁷. La première étape consiste à imprimer une encre catalytique composée d'une base d'oligomères acrylates UV-rétractibles (promoteur d'adhésion) ainsi que d'un catalyseur. Il s'agit d'encre photo-rétractible qui sert dans l'impression classique comme « vernis » à laquelle on a rajouté un catalyseur pour les bains électroless. Après impression et rétractation, l'image latente est plongée dans un bain électroless de cuivre afin d'obtenir des pistes conductrices (Figure 16). Leur procédé est à un stade avancé, et a déjà été intégré dans des produits comme le Multitouch de Unipixel®. Le procédé sert notamment à imprimer des grilles métalliques pour la fabrication de conducteurs transparents.

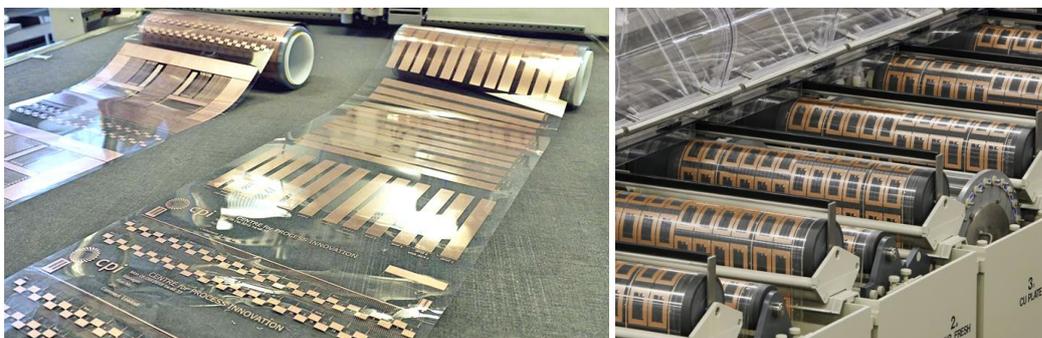


Figure 16. Image d'impression R2R obtenue avec le procédé de CIT Technology « inkjet Flex » et une imprimante MetalJet6000.°

L'avantage de cette approche est d'avoir une solution de métallisation imprimable de type « Bottom-up » et donc d'être plus respectueux de l'environnement. De plus, les produits utilisés ici sont facilement disponibles sur le marché et à des prix compétitifs. Nous avons identifié cet acteur industriel une fois les principes de cette thèse établis. S'il s'agit en effet d'une approche similaire à la nôtre, l'exemple de CIT démontre néanmoins la pertinence de cette démarche d'encre catalytique et cela quelque soit la solution chimique développée.

° <https://www.uk-cpi.com/login/resources/inkjet-flex-at-cpi.pdf>

c. JETMETAL

La technologie Jet Métal permet de métalliser des pièces de types décoratives comme les bouteilles de parfums par exemple⁴⁸. Elle repose sur la pulvérisation par spray croisés de deux solutions : une contenant un sel métallique, l'autre contenant un réducteur. Lorsqu'elles vont rentrer en contact à la surface à métalliser, le sel métallique va être réduit pour créer une fine couche métallique. La couche métallique est de très faible épaisseur, 0.8 μm pour du cuivre et 0.2 μm pour de l'argent. De plus, la résistivité obtenue est très élevée de l'ordre de $1 \Omega/\square$. Il est cependant possible de faire du multicouche et d'obtenir après 20 couches une épaisseur de 5 μm de métal. Cependant le temps nécessaire pour obtenir cette couche de métal est très long (1h) pour envisager des applications en électronique souple⁴⁸⁻⁵². Cette technologie nécessite des étapes de flammages pour l'activation de la surface donc non adaptés à tout type de substrats. Il est serait possible de concevoir une technologie de masquage qui permettrait à cette technologie de métalliser des pièces de types antennes.

III. Partie Expérimentale

Comme nous l'avons vu précédemment, le critère d'adhésion n'est presque jamais abordé dans la littérature pour ce qui concerne l'électronique imprimée, notamment pour les nanoparticules. Une des démarches majeures portées par la thèse est d'apporter cette composante adhésive à la métallisation localisée.

La démarche qui sera utilisée est celle d'une couche primaire composée d'une couche mince de polymère qui agira comme primaire de métallisation et en même temps de primaire d'adhésion. Comme présenté dans l'introduction, la métallisation sera de type electroless. Le choix de cette métallisation electroless est retenu pour l'obtention de propriétés électriques proches du métal pur et à température ambiante. Il existe aujourd'hui un exemple unique, comme évoqué au-dessus, celui de la société CIT.

Dans le pari du passage à une technologie electroless, nous abandonnons l'idée d'utiliser des solutions de métaux préconstruits (nanoparticules) qu'il faudrait fusionner, par une métallisation directe et complète sur la surface. Le passage dans un bain peut paraître plus lourd que l'application d'une encre « pré-métallique ». Mais, en sélectionnant cette option de passage par un bain electroless, on choisit la formation de films de cuivre avec des propriétés conductrices égalant le cuivre pur à une température inférieure à 50 °C. Le pari de l'electroless permettra d'ouvrir de nouvelles options basse température. La métallisation en bain n'est pas rédhibitoire d'un point de vue industriel car i) elle permet l'obtention de couches métalliques avec des conductivités proches du métal pur et ii) l'utilisation de bain est largement connue, maîtrisée et à des coûts de métallisation extrêmement bas (de l'ordre de quelques centimes du m²) par les industriels du traitement de surface.

Dans ce travail de thèse, nous avons eu l'ambition d'aller au-delà de la métallisation par bain en imaginant un procédé dit « tout imprimé » qui exploiterait des solutions electroless imprimées. La principale question qui se posait était : les conditions de métallisation electroless sont-elles encore fonctionnelles lorsque ce bain est appliqué sous forme de gouttes à la surface ?

Nous avons exploré la possibilité de « sortir des bains » afin de réaliser une métallisation par impression. Cette métallisation imprimée devra toujours se faire sur une première couche de primaire à doubles fonctionnalités : i) une fonction d'accroche covalente au substrat pour

une adhésion forte et ii) une activation catalytique du bain electroless ou de toute solution équivalente projetée par impression.

Une autre voie possible est la voie de l'auto-réduction métallique (MOD). Cette méthode nous semble également une voie très prometteuse car elle règle un certain nombre de contraintes : disparition des bains chimiques, grande stabilité contrairement aux solutions colloïdales et recuits à basse température. Nous avons aussi exploré cette voie avec la volonté d'obtenir des propriétés d'adhésion fortes. Ce procédé MOD existe aujourd'hui pour des solutions argent et n'est pas encore mis au point pour des solutions cuivre. Une des voies que nous avons explorées dans ce travail de thèse est celle des MOD argent que l'on retrouve dans la littérature mais aussi des MOD cuivre plus économique mais moins développée (stade laboratoire). Nous reprendrons des formulations pour les appliquer sur des primaires dans l'objectif de renforcer les couches MOD métallisées. Après cette phase d'exploration, ne seront retenues pour ce travail de thèse que les technologies les plus prometteuses.

Pour résumer, ce travail vise à apporter des améliorations sur l'adhésion de pistes métalliques et sur le type de métallisation.

Les propriétés d'adhésion fortes sont amenées *via* la création d'un primaire bi-fonctionnel qui possède en même temps une forte adhésion au substrat par la création de liaisons covalentes et une capacité de métallisation liée à l'affinité particulière de ces revêtements pour les sels métalliques et les métaux à propriétés catalytiques. Les métaux catalytiques étant insérés dans la couche, la croissance métallique se fera à l'intérieur et à la surface de ce primaire, l'interpénétration de ces deux couches apportera les propriétés d'adhésion. Cette affinité particulière permet de créer une forte adhésion avec le métal qui sera générée sur sa surface.

En début du projet et de la thèse, deux approches ont été considérées pour la création de ce primaire.

- i. La première approche repose sur la génération de ce revêtement polymère jouant le rôle de primaire par un procédé de polymérisation de monomères acryliques. Cette partie de mon travail s'appuie sur le travail précédant de la thèse d'Alexandre Garcia et sur l'utilisation des encres acryliques utilisées en impression jet d'encre. Cette approche par polymérisation est l'approche historique du LICSEN. Le travail de cette thèse a permis d'apporter une rupture de procédé en abandonnant les

procédés de polymérisation radicalaire (avec des difficultés inhérentes) au profit de polymères préconstruits.

- ii. La seconde approche repose sur l'impression et le greffage de polymères déjà construits. Ces polymères sont en amont sélectionnés pour leurs propriétés d'affinité pour les métaux envisagés et pour leur capacité à être greffés. Les encres polymères ainsi obtenues sont imprimées puis, par un post-traitement adapté, les polymères sont fixés sur le substrat de manière covalente. Pour cette deuxième approche, on retrouvera des propriétés d'adhésion au travers de procédés radiatifs (UV – VUV) ou chimiques qui, dans les deux cas, impliqueront des mécanismes radicalaires de greffage et de réticulation.

Comme le montre la Figure 17, différents procédés de greffage ont été étudiés. En partant des procédés de métallisation existants, nous avons développé des technologies en rupture par rapport à ce qui existait au laboratoire et dans la littérature. Ces différentes approches expérimentales seront développées dans les parties suivantes.

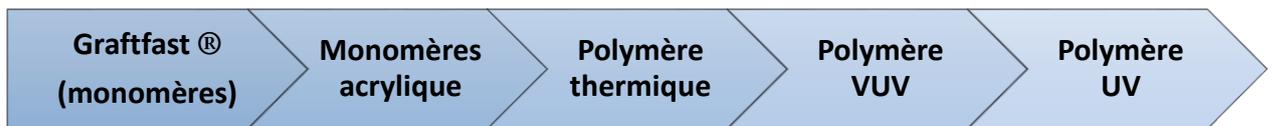


Figure 17. Schéma des différents procédés développés et testés.

1. Les méthodes de greffage - évaluation de différents procédés

Les différentes briques technologiques explorées au-dessus seront testées dans une démarche laboratoire pleine surface avant d'être adaptées au procédé jet d'encre. Les matériaux utilisés seront de type plastique (PET) ou composite pour préparer les actions industrielles présentées à la fin du document.

S'agissant d'une thèse CIFRE, cette partie devait être en adéquation avec les solutions développées en 2D par impression jet d'encre et répondre aux attentes industrielles. En effet, il s'agit de la première partie du développement de la thèse, c'est-à-dire la réalisation de tests de métallisation sur des substrats plastiques en pleine surface. Une fois la technologie validée en pleine surface, il est possible d'appliquer la technologie en impression jet d'encre.



Figure 18. Schéma simplifié de la ligne conductrice du développement technologique de la thèse.

Dans cette partie sont présentés les différents procédés de greffage de polymères agissant comme primaire de métallisation. Ces différents primaires ont été métallisés avec le même procédé electroless afin de limiter la dispersion des résultats (greffage, activation, réduction du catalyseur et electroless). L'optimisation de la croissance métallique par la sélection du type de bain electroless sera faite en fin de thèse. Cette partie s'est étendue sur la première moitié de la thèse.

Suite à cette phase d'études comparatives, un primaire de métallisation a été retenu et l'optimisation de la métallisation a été effectuée dans le cadre d'actions industrielles où seront introduites de nouvelles contraintes - techniques ou économiques. Cette seconde partie s'est étendue sur la deuxième moitié de la thèse.

L'une des premières techniques étudiées dans ce projet a été la polymérisation et le greffage de l'acide polyacrylique (PAA) sur la surface d'un substrat. Le choix de ce polymère a été guidé par les travaux précédents sur l'acide acrylique⁴⁻⁶. L'objectif étant de greffer et faire croître sur la surface du substrat un polymère capable de chélater les métaux lourds agissant

comme catalyseur pour permettre l'activation du bain de cuivre electroless. Après avoir réalisé des tests non concluants et non reproductibles avec la technologie LIEP (Localized Ligand Induced Electroless Plating), nous avons examiné différentes possibilités pour simplifier la démarche du dépôt du primaire de métallisation par le greffage direct du PAA préconstruit par traitement thermique ou par VUV. La solution devait aussi permettre une métallisation ultérieure tout en pouvant s'imprimer facilement. Le passage à un polymère préconstruit a permis d'obtenir des films de primaire de polymérisation d'épaisseurs suffisantes pour déclencher le procédé electroless. Cependant la qualité de la métallisation n'est pas encore satisfaisante pour les exigences industrielles, du fait d'une qualité visuelle et électrique insuffisante. Le développement d'une nouvelle solution de métallisation à base d'un autre polymère, la poly-4-vinylpyridine (P4VP), a alors été étudié. Ce polymère avait préalablement été utilisé et avait montré des propriétés de chélation de métaux lourds⁵³.

Les principes chimiques de greffage ont été étudiés au niveau du laboratoire. L'objectif de cette partie est de sélectionner les meilleures technologies qui seront utilisées sur des technologies d'enductions diverses (spray, impression jet d'encre, flexographie).

2. Procédé de métallisation electroless

La métallisation sera réalisée à partir du dépôt d'un primaire de métallisation comme vu précédemment de type PAA ou P4VP. Ces polymères sont des polymères chélatants sélectionnés pour leurs propriétés de gonflement à l'eau. Pour ce travail de thèse, nous avons privilégié d'incorporer par immersion le palladium (II), comme précurseur catalytique, qui lui permet d'être complexé au sein du polymère chélatant. Ensuite, le polymère de métallisation imprégné du précurseur est activé dans une solution de réduction. En effet le sel de palladium n'est actif que dans sa forme réduite Pd(0). Ensuite, le support est plongé dans le bain electroless Circuposit 3350-1 de la marque Dow. Les 3 étapes doivent être réalisées sans délais.

- **Procédure d'incorporation du sel catalytique :**

Le substrat est immergé dans une solution d'activation de dichlorure de palladium (II) tétraammine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) fournie par Sigma-Aldrich (482293 Aldrich) de concentration 1,5 g/L d'eau dé-ionisée (DI) pendant 20 minutes, puis l'échantillon est rincé à l'eau courante. Le dépôt a une couleur blanche translucide.

- **Procédure d'activation du sel catalytique :**

Le substrat ainsi obtenu est ensuite plongé 10 secondes dans un bain de NaBH_4 de 2 g/L contenant 2 g/L de NaOH afin de réduire les ions Pd^{2+} en Pd^0 . Il est alors rincé à l'eau courante. Le dépôt passe visuellement à la couleur grise.

- **Procédure de métallisation par bain electroless :**

Le substrat activé est alors plongé dans le bain electroless de cuivre (bain Dow circuposit 3350-1) pendant 5 minutes. Il est ensuite sorti du bain, rincé à l'eau courante et séché à l'aide d'un pistolet à air comprimé. Une couche métallique de cuivre est alors obtenue, d'une épaisseur comprise entre 250 nm et 1500 nm (250 nm/5 min – données du fournisseur du bain Electroless). Le substrat est ensuite rincé à l'eau et à l'éthanol puis séché à l'aide d'un sèche-cheveux.

3. Primaire de métallisation –procédé avec monomères

a. Procédé PRIME

Il s'agit d'un procédé générique de modification chimique superficielle des surfaces isolantes, comme les plastiques. Ce procédé, a été antérieurement breveté par le CEA. Initialement retenu pour développer les actions de métallisation des plastiques, il utilisait des sels de diazonium pour amorcer une polymérisation radicalaire de monomères acryliques et dans le même temps permettait de se greffer sur les surfaces par des processus de cicatrisation radicalaire. Dans un premier temps appliqué à des pleines surfaces, ce procédé avait été adapté pour le jet d'encre. Le procédé Graftfast[®], en traitement pleine surface par immersion en solution, utilise des réducteurs chimiques comme de la limaille de fer ou des acides réducteurs hypophosphoreux pour réduire les sels de diazonium, qui déclenchent les mécanismes de polymérisation et de greffage. La difficulté qui est immédiatement apparue avec l'utilisation de cartouches d'impression a été le bouchage de buses par la polymérisation de l'acide acrylique qui se déclenchait dans la cartouche. Pour contourner cette difficulté, un photoréducteur, un sel de ruthénium, stable en présence des sels de diazonium, a été utilisé. Ensuite, cette solution a été imprimée par jet d'encre sur les surfaces plastiques puis activée à la lumière UV. Ce procédé permettait de séparer l'étape d'enduction de la solution de l'étape d'activation de la polymérisation. De cette façon les buses ne se bouchaient plus. Des tests de greffage et de stabilité du primaire dans une solution de soude ont été ensuite effectués pour

simuler le pH des bains de métallisation electroless et tester la tenue de ces films dans les bains electroless. Pour faciliter les mesures, notamment pour les spectres infrarouges, certaines expériences sont réalisées sur des substrats d'or, qui ont la propriété de ne pas absorber dans le rayonnement infrarouge entre 3000 cm^{-1} et 600 cm^{-1} .

i. Procédé de greffage de la méthode PRIME (Graftfast® en jet d'encre)

Les premiers essais avec ce procédé PRIME sont décrits dans cette partie. En raison de difficultés à reproduire le procédé PRIME utilisé en jet d'encre, le procédé sera abandonné au bout de quelques mois. Les dépôts de film de polymère greffé étaient très faibles en épaisseur (quelques nm) et aucune métallisation n'a pu être obtenue.

Le procédé a d'abord été testé de façon simple par des dépôts de gouttes à la pipette avant d'être imprimé. En effet si le procédé ne marche pas avec des dépôts pipette, il ya peu de raison qu'il marche en dépôt jet d'encre.

La composition de la solution est détaillée dans le Tableau 1. Comme le montre la Figure 19, le Chlorure de tris(bipyridine)ruthénium (II) (Ru(II)) est le photo-réducteur du sel de diazonium (4-nitrobenzènediazonium tétrafluoroborate (NBD)) qui va permettre de créer un radical. Ce radical nitrophényle va pouvoir :

- soit se greffer à la surface pour former une couche homogène ;
- soit déclencher un mécanisme de polymérisation en chaîne des monomères d'acide acrylique (AA)⁵⁴.

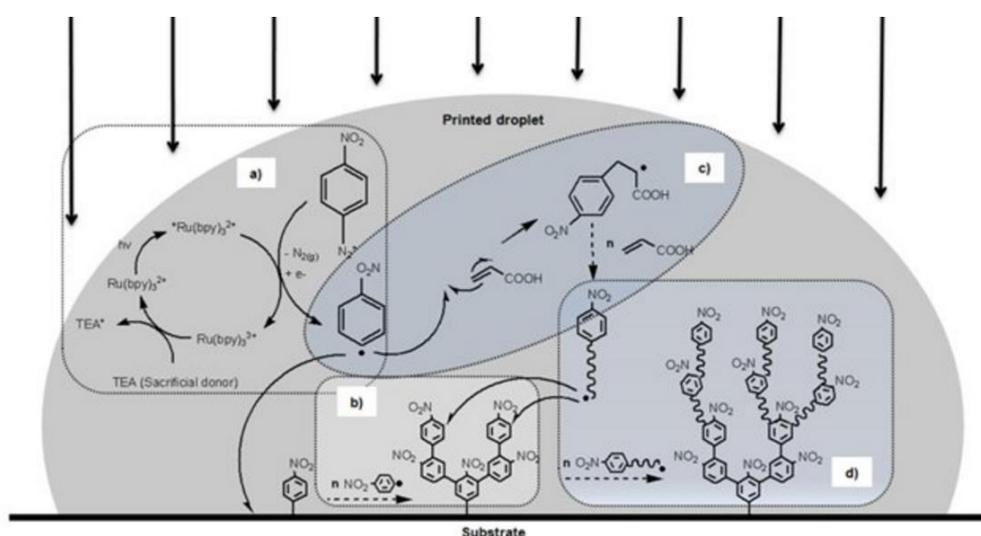
La particularité du procédé Graftfast® est que les extrémités radicalaires en croissance des polymères peuvent se greffer sur le tapis précurseur composé des noyaux aromatiques nitrophényles. Idéalement la couche peut croître lorsque ces chaînes en croissance vont se greffer sur les extrémités des premières couches de polymères déjà greffés. Cependant ce mécanisme de greffage est en compétition avec la présence de l'inhibiteur, le dioxygène dissous dans la solution.

Le procédé comme décrit est très consommateur en Ruthénium qui est un métal excessivement onéreux. L'astuce a été l'ajout de la triéthylamine (TEA), un donneur sacrificiel

d'électrons permettant la régénération du Ru(II) par réduction en Ru(III). De cette manière, le ruthénium est à nouveau disponible pour réduire le sel de diazonium.

Réactifs	Fonction	% massique
Eau Déionisée	Solvant	72.45
AA	Monomère	25.36
TEA	Réducteur sacrificiel	0.96
NBD	Amorceur de polymérisation	1.21
Ru(II)	Photo-réducteur	0.02

Tableau 1. Composition détaillée des composants de la solution PRIME® issue du procédé GRAFTFAST®.



Gouttelette: Microréacteur chimique de 1.5pL – dia. =16 μm

Figure 19. Schéma réactionnel de PRIME dans une gouttelette.

Le protocole de greffage est le suivant :

Une solution d'acide acrylique (2 ml) est diluée dans 4 ml d'eau dé-ionisée (DI) sous agitation. 2 ml de triéthylamine (40 g/L d'eau Di) sont ensuite ajoutés à la solution. 100 mg de 4-nitrobenzènediazonium tétrafluoroborate (NBD) est dissous dans la solution. Enfin 100 μl d'une solution de chlorure de tris(bipyridine)ruthénium(II) de concentration 15 g/L d'eau Di est ajoutée à la solution sous agitation. Des gouttes de la solution sont ensuite déposées à la pipette sur un substrat (Or et PET) puis irradiées avec une lampe bleue émettant à 453 nm ou une lampe blanche (100 W) pendant 10 minutes. Le substrat est ensuite rincé à l'eau. Une première mesure infrarouge (FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy)) est réalisée

pour contrôler la présence du film polymérisé. Afin de tester la résistance et la qualité du greffage, les échantillons sont rincés dans une solution de NaOH à 0.1 M. Une seconde mesure infrarouge est réalisée pour contrôler de la tenue du greffage.

i. Résultats lampe Blanche OSRAM 100 W

Sous lampe blanche, la réaction de polymérisation du PAA a bien lieu, comme le montre le spectre infrarouge (Figure 20). On observe les signaux caractéristiques du PAA de la fonction -COOH (1721 cm^{-1}) et -COO^- (1576 cm^{-1}) ainsi que les signaux des vibrations symétriques et antisymétriques des NO_2 à 1522 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} . Mais la quasi-disparition des signaux après rinçage en solution alcaline démontre qu'il y a eu peu de greffage. Le greffage PRIME sous lumière blanche n'est donc pas validé, la puissance de la lampe n'est pas suffisante ou longueur d'onde est inadaptée.

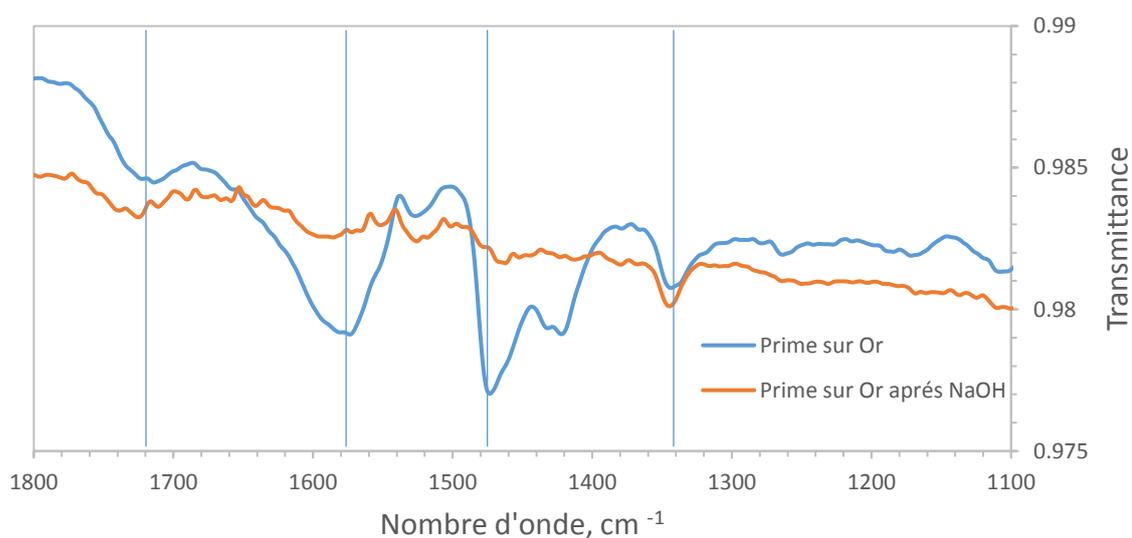


Figure 20. Spectres infrarouge sur Or après 10 min de greffage PRIME sous lumière blanche avant (—) et après rinçage (—).

ii. Résultats avec la lampe à 453 nm

La lampe à 453 nm a été choisie comme longueur d'onde car elle est centrée sur la bande d'absorption du Ruthénium comme le montre la Figure 21.

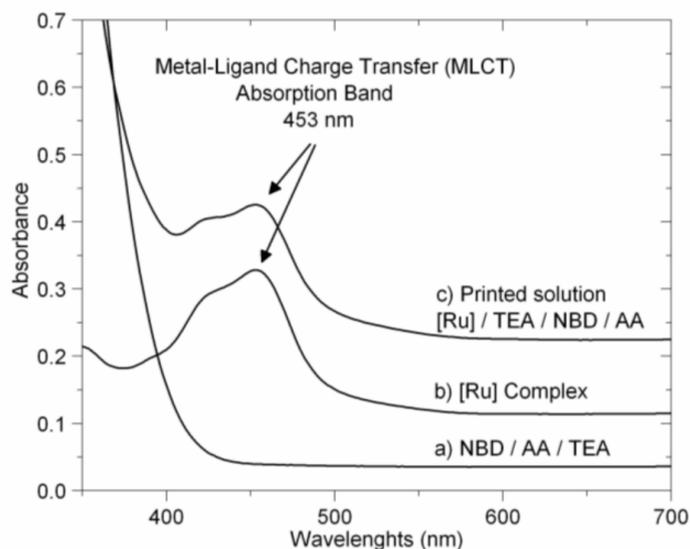


Figure 21. Spectres d'absorption des solutions aqueuses de Sels de NBD, AA et TEA (a) du complexe de Ru (b) et de la solution imprimée contenant tous ces composants (c), issue de la thèse de A. Garcia.

Sur substrat Or (Figure 22) les signaux caractéristiques de l'acide polyacrylique sont présents. Après nettoyage en solution alcaline, l'intensité du signal du groupement -COOH (1721 cm^{-1}) diminue fortement. Ce signal est remplacé par le signal du -COO^- (1576 cm^{-1}). On observe aussi les signaux des vibrations symétriques et antisymétriques des NO_2 à 1522 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} . Le greffage PRIME sous UV à 453 nm est donc cette fois ci validé sur une surface réfléchissante d'or. Toutefois, le signal reste faible.

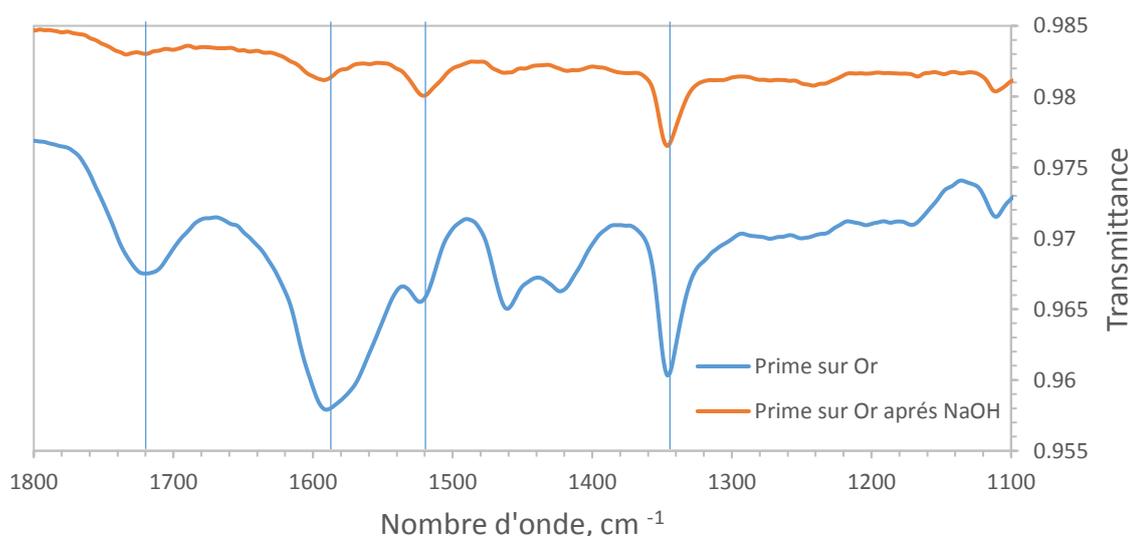


Figure 22. Spectres infrarouge sur Or après greffage PRIME à 453 nm avant (—) et après rinçage (—).

La Figure 23 montre le spectre infrarouge sur PET, il n'y a aucune trace d'un film. Les spectres sont identiques au PET après traitement. Le signal du -COOH (1721 cm^{-1}) absorbe à la même fréquence que le PET n'est donc pas visible. Cependant le passage en milieu basique permet normalement l'observation du signal du -COO^- (1576 cm^{-1}) qui deviendrait visible. Or ce signal n'est pas visible après le traitement basique. Cela signifie que soit il n'y a pas eu de greffage sur le PET, soit le greffage est trop fin pour être détectable par infrarouge. Nous pensons qu'il s'agit de la seconde solution car il est plus difficile d'observer un signal faible par infrarouge sur un substrat polymère qui absorbe beaucoup plus qu'une surface d'or.

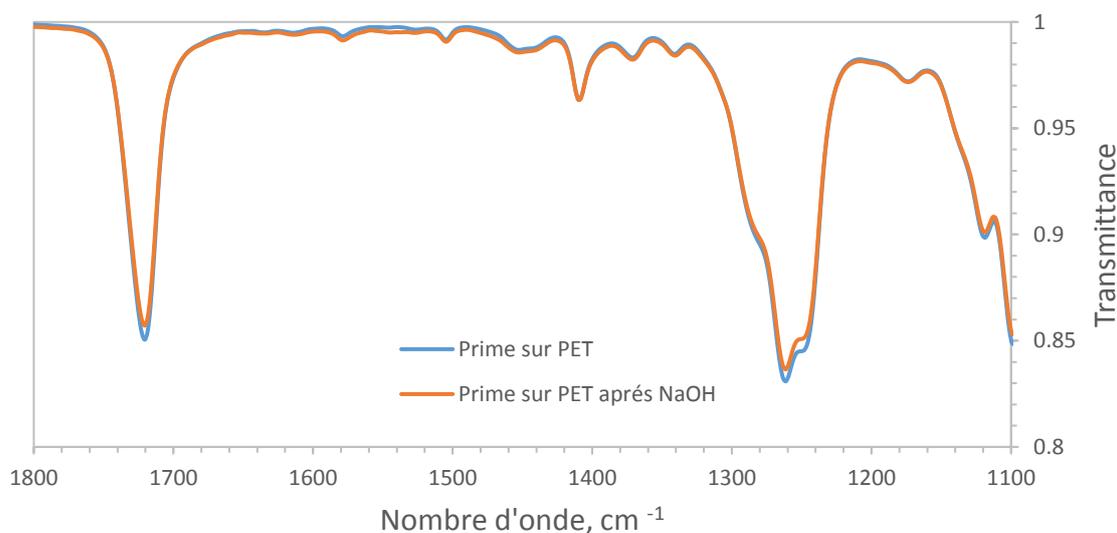


Figure 23. Spectres infrarouge sur PET après greffage PRIME à 453 nm avant (—) et après rinçage (—).

Les mesures par profilométrie ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'une couche mince en surface. En effet le substrat PET présente une rugosité assez importante qui ne permet pas d'observer des couches inférieures à 10 nm, contrairement au verre qui est un substrat très lisse. Nous déduisons donc que la couche mince obtenue est inférieure à 10 nm d'épaisseur.

Les mesures XPS (Figure 24) nous ont permis de montrer la présence d'azote (1.5% du total atomique) à la surface du PET après traitement ainsi qu'une augmentation du rapport O/C, ce qui pourrait traduire la présence d'une couche d'acide polyacrylique en surface. Mais un fort effet de charge lors des mesures XPS a induit un déplacement et un élargissement important des signaux. Il est alors difficile de décomposer les signaux et d'en attribuer chaque contribution. De plus, le carbone et l'oxygène du substrat PET viennent complexifier

l'exploitation des résultats. La présence de PAA en surface est quasiment acquise mais nous ne pouvons pas l'attribuer à du PAA greffé ou à du PAA résiduel. La faible quantité de PAA observé en XPS est cohérente avec l'absence de détection du PAA par infrarouge (limite de détection de la technique).

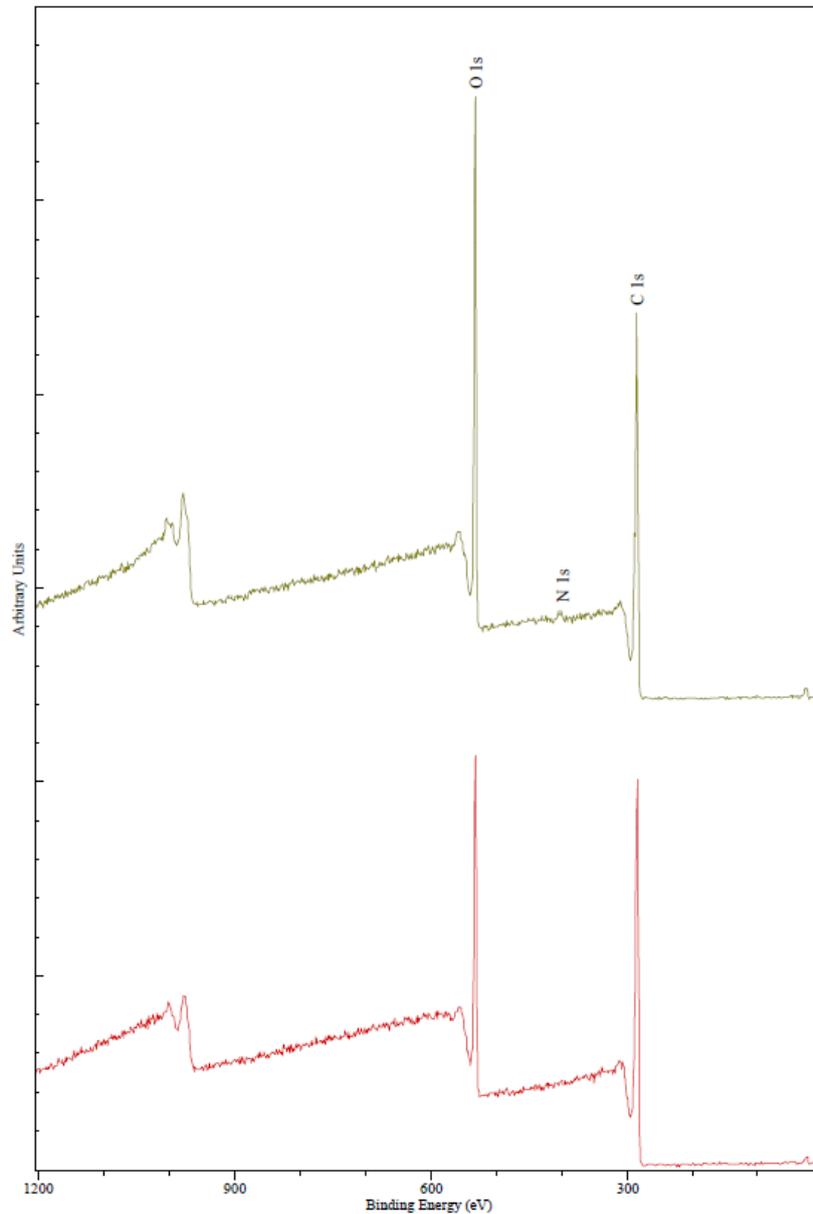


Figure 24. Spectres XPS d'un film de PET (haut) et d'un film de PAA obtenu par la méthode Graftfast® (bas).

L'absence de film de PAA ou la présence de film trop mince n'a pas permis l'obtention d'un film de cuivre métallisé après passage dans le bain electroless. De plus, il nous semblait difficile d'obtenir une solution stable et imprimable avec la composition de la solution PRIME.

De ce fait, ce procédé a été écarté. Il s'avérait complexe mais surtout assez peu reproductible. Ce procédé avait pour objectif de contrôler un mécanisme de polymérisation radicalaire sensible à l'oxygène dans une microgoutte de solution complètement exposée à l'air. Une formulation particulière riche en sel de diazonium et en monomère avait été mise au point pour réaliser une captation rapide et totale de l'oxygène sur les extrémités radicalaires créées pendant l'insolation mais cela restait tout de même très aléatoire⁵.

Sur ce constat, la démarche a été d'abandonner les mécanismes de polymérisation complète (PRIME) à partir de monomères. C'est le mécanisme de polymérisation qui permettait également le mécanisme de greffage. L'extrémité radicalaire en croissance se fixait sur la surface puis pouvait se fixer sur les premiers motifs déjà greffés. Une quantité importante de polymère était créée en solution pour une très faible proportion finalement immobilisée. Ce procédé n'était donc pas du tout « économe en matière » et délivrait des films de polymères extrêmement minces qui limitaient les étapes suivantes. Inspiré par les savoir-faire du laboratoire il a été envisagé que d'autres mécanismes de greffage de polymères sur des surfaces plastiques pouvaient être envisagés.

b. Greffage par photo-polymérisation de monomères acryliques

L'impression jet d'encre industrielle utilise aujourd'hui des encres à base de monomères acryliques, pré-polymères et photo-initiateurs dans l'art graphique comme vernis⁵⁵. Nous avons voulu nous éloigner de solutions « laboratoire » pour nous rapprocher de solutions déjà développées. Nous nous sommes donc inspirés de la base utilisée par les arts graphiques pour l'adapter à l'électronique flexible pour la métallisation par bain électroless.

L'ensemble des résultats présentés dans cette partie ont été réalisés sur un substrat de polyéthylène téréphtalate (PET) non traité.

La base acrylate du primaire d'accroche est composée d'un mélange de monomères acrylates. La longueur de la chaîne du monomère ainsi que les fonctions sur celle-ci influencent les propriétés physiques et chimiques du polymère final. Dans le cas traité ici, les monomères sont sélectionnés suivant deux critères principaux :

- Le nombre de fonctions acrylates influence le taux de réticulation :
 - Monoacrylate : excellente adhésion, bonne souplesse, réticulation lente ;

- Diacrylate : apporte de la rigidité et une bonne réticulation ;
- Triacrylate : forte rigidité et réticulation rapide.
- Les fonctions présentes sur la chaîne doivent avoir des affinités avec les métaux qui vont servir d'activateurs. La longueur de la chaîne et les fonctions associées permettent d'ajuster la viscosité de la solution.

Dans les différentes solutions testées, nous avons sélectionné un pré-polymère diacrylate (PEG diacrylate de masse supérieure à 600 g/mol) qui sera réticulé par polymérisation radicalaire des monomères acrylates et amorcé par le photo-initiateur benzophénone sous irradiation UV (Figure 25). La source UV utilisée de 200 à 1000 nm couvre la longueur d'onde de photosensibilité de la benzophénone à 350 nm. L'éthanol est choisi comme solvant pour réaliser la dissolution des différents composants, notamment la benzophénone. Les formulations ont été optimisées pour répondre aux critères d'imprimabilité de l'imprimante Dimatix pour permettre l'imprimabilité de l'encre (10-12 cP).

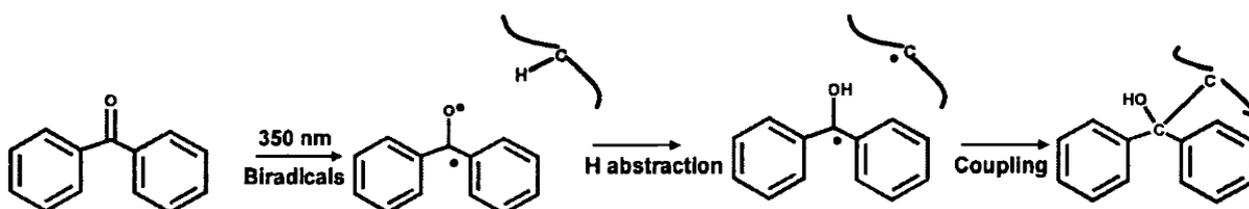


Figure 25. Mécanisme de formation des radicaux de la benzophénone.

i. Protocole

Les solutions de monomères acryliques sont d'abord testées par dépôt à la pipette dans un premier temps et imprimées à l'aide d'une imprimante Dimatix DMP-2850 dans un second temps. Les résultats à la pipette ont montré un film réticulé à la surface, insoluble au solvant. Dans un second temps, les solutions ont été imprimées et testées. Des essais préliminaires d'insolation nous ont permis de sélectionner les paramètres de greffage suivants : le primaire est greffé par 10 flash d'UV curing de 360 ms grâce à un système de Flash Curing (Sinteron 1000) (200-1000 nm) avec une puissance de l'ordre de 5 W/cm² à 10 cm du support soit environ 50 J/cm².

Chaque substrat est ensuite métallisé par le protocole présenté précédemment. En cas de réussite de la métallisation, un test au scotch est réalisé pour déterminer l'adhésion de la couche métallique sur le substrat.

ii. Tests de différentes encres réalisées

Différents tests de formulation d'encre ont permis de modifier la concentration des produits de base de l'encre afin de l'adapter pour la métallisation electroless. Dans un premier temps nous avons évalué le rôle de la concentration en acide acrylique sur la formation du primaire, comme le montre le Tableau 2. Chaque film est greffé à la surface, imprégné de métaux catalytiques puis métallisé. C'est au-dessus de 20% d'acide acrylique que les échantillons ont permis une métallisation electroless, cependant l'adhésion n'est pas présente. Ceci peut s'expliquer par une augmentation du nombre de fonctions chélatantes, donc un plus grand nombre de sites catalytiques. Pour la première fois, nous observons que la métallisation est déclenchée à partir d'un certain nombre de sites catalytiques, et donc d'un seuil en élément catalytique. Ceci est tout à fait conforme avec les utilisations habituelles des bains electroless chez les industriels. Sur les échantillons ayant métallisé pour un même temps d'immersion (5 min, 250 nm) aucune adhésion de la couche métallique n'est observée sur le substrat. L'absence d'adhésion de la couche métallique peut s'expliquer par le fait que les mécanismes de greffage et de polymérisation à la surface sont insuffisants.

On peut différencier dans cet exemple une adhésion chimique qui permet au film immobilisé sur la surface de ne pas se dissoudre dans le bain electroless et une adhésion mécanique qui permettrait au film métallique de ne pas se décoller du substrat.

Formulation n°	1	2	3	4	5	6	7
Acide Acrylique	5.9	11.1	15.8	20.0	23.8	31.9	38.5
PEG diacrylate	23.5	22.2	21.1	20.0	19.0	17.0	15.4
Benzophénone	10.6	10.0	9.5	9.0	8.6	7.7	6.9
Ethanol	60.0	56.7	53.6	51.0	48.6	43.4	39.2
Métallisation	NOK	NOK	NOK	OK	OK	OK	OK
Adhésion	/	/	/	NOK	NOK	NOK	NOK
Viscosité (cP)	6.7	6.2	5.5	4.6	3.8	3.5	3.2

Tableau 2. Influence du pourcentage d'acide acrylique dans l'encre, valeurs données en % massique.

Dans ce travail, d'autres paramètres ont été étudiés en faisant varier la quantité de PEG diacrylate et en ajoutant des agents réticulant de trimères. Cependant ces résultats n'ont permis ni la réticulation du film ni sa métallisation.

Comme le montre la Figure 26, nous arrivons à obtenir des circuits imprimés, cependant la conductivité n'est pas continue du fait de défauts d'impression. Nous obtenons par mesure 4 pointes (mesures de la résistivité d'une couche métallique, voir annexe) une résistivité de $2.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour 250 nm d'épaisseur, très proche du cuivre en volume. C'est un excellent résultat malgré la faiblesse de l'adhésion obtenue sur substrat de PET souple.

Les images présentées ci-dessous reprennent les résultats de la formulation n°4 du Tableau 2, et ont permis d'obtenir un circuit métallisé par l'impression jet d'encre.



Figure 26. Image de circuit imprimé cuivre obtenu à partir de l'encre de monomères acryliques.

Dans ce second procédé, l'introduction de pré-polymères a été favorable au contrôle de l'épaisseur du film métallique (de 50 à 150 nm). À ce stade, l'absence de métallisation lorsqu'elle est observée pourrait s'expliquer de deux manières :

- Soit la quantité de Pd catalyseur dans le film est trop faible
- Soit l'épaisseur du film est trop faible

Au vu des bénéfices apportés par la présence de pré-polymères nous commençons à imaginer des solutions où l'on pourrait abandonner les formulations basées sur la présence de monomères par des formulations contenant directement et uniquement des polymères. Dans ces conditions l'épaisseur des films serait plus facile à contrôler. Dans le laboratoire du LICSEN il existait déjà des solutions de greffage de polymères soit par voie thermique, soit par voie radiative dans des conditions assez dures. Nous allons les explorer maintenant.

4. Recherche d'un procédé d'immobilisation directe de polymères

Sur ce constat, la démarche a été d'abandonner les mécanismes de polymérisation complète (PRIME) ou partielle (monomères & pré-polymères acryliques) à partir de monomères. Inspiré par les savoir-faire du laboratoire il a été envisagé que d'autres mécanismes de greffage de polymères sur des surfaces plastiques pouvaient être envisagés. En partant d'un polymère préconstruit, comme le montre la Figure 27 des procédés chimiques, thermiques ou radiatifs pouvaient être mis en œuvre pour toujours créer des groupements radicalaires qui se grefferaient sur la surface et en couches successives.

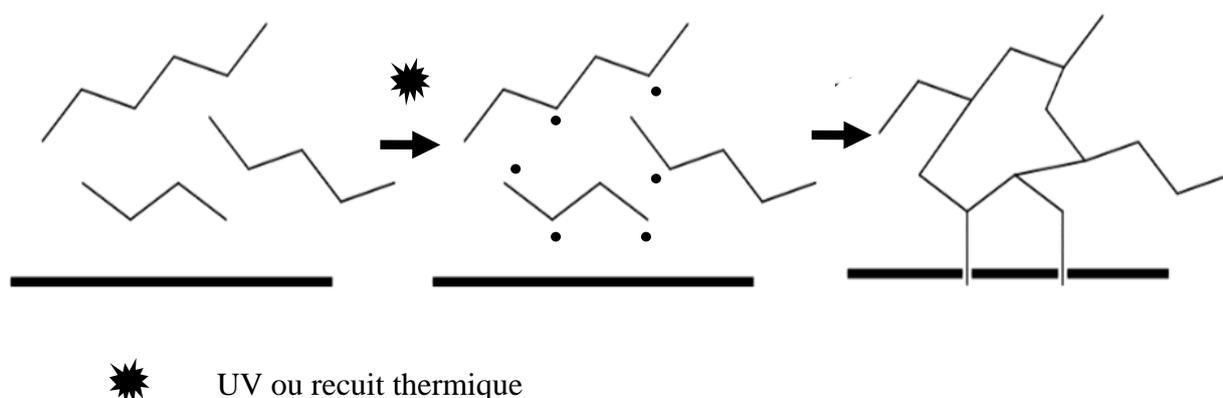


Figure 27. Schéma du principe général de greffage des polymères.

Les polymères concernés ont été l'acide polyacrylique (PAA) et la Poly-4-vinylpyridine (P4VP). Ils ont été sélectionnés pour leurs propriétés chélatantes des métaux lourds et donc susceptibles d'être des primaires de métallisation. Ces deux polymères ne sont pas des polymères conçus pour avoir des fonctions de réticulation et de greffage sur une surface. Nous détournons cette difficulté en apportant des hautes énergies d'activation comme la température ou le rayonnement UV. Dans les propriétés dont nous avons besoin pour la métallisation, il faut un gonflement important des polymères (insertion des métaux catalytiques, accès de la solution électroless au sein du polymère) et donc avoir un minimum de réticulation. Donc pour obtenir une réticulation efficace sans perdre en propriété de gonflement, les savoir-faire en matière de polymères nous orientent vers des masses moléculaires élevées (>50 000). Un taux de réticulation plus faible sera nécessaire avec des

masses élevées comparativement à des masses plus faibles pour obtenir une insolubilité du polymère.

Cette démarche est originale car elle tente de réaliser des phénomènes d'adhésion sans utiliser de polymères conçus pour cela. Il ne s'agit pas de colle ou de résine dont les fonctions chimiques réactives ont été sélectionnées pour cela.

a. Différentes possibilités d'activation d'un polymère conduisant à son adhésion :

Dans la partie suivante seront présentées différentes pistes de recherche qui permettent de générer des espèces radicalaires sur les chaînes de polymères capables de réagir alors soit avec la surface soit entre chaînes pour répondre au principe du schéma de la Figure 27.

- **Traitements thermiques** : sous l'action de la température, des fonctions chimiques se dégradent ou réagissent entre elles. Dans une phase condensée, comme un polymère déposé sur un substrat, des mécanismes de ruptures homolytiques de liaisons chimiques peuvent se produire et générer des espèces radicalaires. Le traitement thermique écartera certains substrats d'intérêt.
Il peut s'agir de traitements thermiques réalisés sur les polymères purs et alors faire réagir les fonctions chimiques présentes entre elles (les acides du PAA) ou alors une façon originale d'utiliser le traitement thermique est l'utilisation d'initiateurs radicalaires qui se décomposent au-dessous de 100 °C. C'est une façon détournée de l'utilisation des amorceurs radicalaires comme source de radicaux, qui en grande quantité permettent de créer des radicaux et qui vont déclencher des mécanismes radicalaires secondaires (réticulation, greffage, recombinaison).
- **Traitements radiatif** : lorsque qu'un polymère est irradié par des rayons UV (soleil), cela conduit au vieillissement du polymère. Le polymère irradié forme des radicaux dans la matière, qui se recombinent de façon aléatoire pour conduire à des durcissements de polymères (réticulation). À des doses très élevées de radiation, les mécanismes de coupure de chaînes (rupture homolytique) deviennent prédominants et peuvent conduire à la décomposition complète du plastique. À des doses plus faibles, les mécanismes de recombinaisons sont eux plus faibles et conduisent au durcissement des polymères par recombinaison. Le traitement

radiatif a l'intérêt d'être réalisé à température ambiante et n'écarte aucun substrat. Appliqués à des couches minces de polymères, les rayonnements traverseront la couche mince et le substrat. Des recombinaisons non spécifiques pourront se produire (interactions substrat-couche mince) et permettre le greffage comme schématisé dans la Figure 27.

b. Critères d'adhésion

Concernant l'adhésion de ces couches primaires deux niveaux d'adhésion sont envisagés. Le niveau le plus exigeant est celui d'un objet imprimé et métallisé qui serait soumis à des déformations mécaniques (élongation, cisaillement, flexion, etc.). Dans cette situation, l'adhésion doit être suffisante pour limiter l'arrachement ou le décollement de la couche métallique. On parlera ici d'adhésion mécanique. Cette adhésion mécanique satisfera les applications suivantes : nappe de connexion, antennes RFID (non inlay), grilles métalliques de conducteurs transparents déformables.

Pour d'autres applications, qui ne sollicitent pas mécaniquement des couches métalliques imprimées, une adhésion du primaire de métallisation au cours de l'étape electroless en bain est suffisante. Il faut, pour ce second critère moins exigeant, simplement que la couche de polymères ne se dissolve pas (ou ne se décolle) au cours de la métallisation qui est tout de même à chaud et qui peut être longue (jusqu'à 30 min). Quoique moins exigeante que le premier critère, cette adhésion, comme qualifiée dans ce document d'adhésion chimique, est tout de même à satisfaire pour les applications suivantes : antennes Inlays, circuits imprimés.

c. Greffage thermique du PAA à 200 °C

En 2014, il a été démontré et breveté par le laboratoire du LICSEN qu'il était possible d'immobiliser directement un polymère d'acide acrylique sur la surface d'un substrat solide, de manière thermique ou radiative VUV (vacuum-ultraviolet)^{56,57}. Il n'est plus nécessaire de fonctionnaliser la surface par un primaire contenant un sel d'aryle diazonium. La couche de polymères immobilisée sur la surface du substrat devient la couche adhésive. De plus, l'adhésion au polymère est effectuée en une simple étape par rapport aux méthodes précédentes. Nous avons donc étudié le procédé de greffage thermique du PAA et sa métallisation en pleine surface. Ce procédé thermique étant réalisé à des températures

élevées (200 °C), il sera réalisé sur des substrats composites capables de résister à cette température. Ces substrats composites, issus de l'aéronautique, sont liés à un programme industriel que nous détaillerons dans la partie Actions industrielles de la thèse.

Le principe d'application en couche mince du polymère retenu dans ce travail est celui de l'application d'un vernis. C'est-à-dire un polymère dissous dans un solvant. Ici le polymère est l'acide polyacrylique de masse molaire 130 000 g/mol. Le solvant retenu est l'éthanol ce qui permet d'avoir des dépôts par dip coating ou par spray de bonne qualité. On peut aussi utiliser l'eau mais la qualité des dépôts par dipping ou spray n'est pas idéale. En effet l'eau a une tension superficielle plus grande (73 mN/m) comparée à l'éthanol (22 mN/m) qui est moins favorable à son étalement sur la surface. De plus, l'eau présente un temps de séchage plus long. Cette technique permet de contrôler l'épaisseur de la couche adhésive simplement à travers la concentration en solution. Les épaisseurs choisies sont de 50 nm pour une solution à la concentration de 0.5%. Comme le montre la Figure 28, le PAA est greffé à la surface par un simple traitement thermique à 200 °C dans un four pendant 30 minutes.

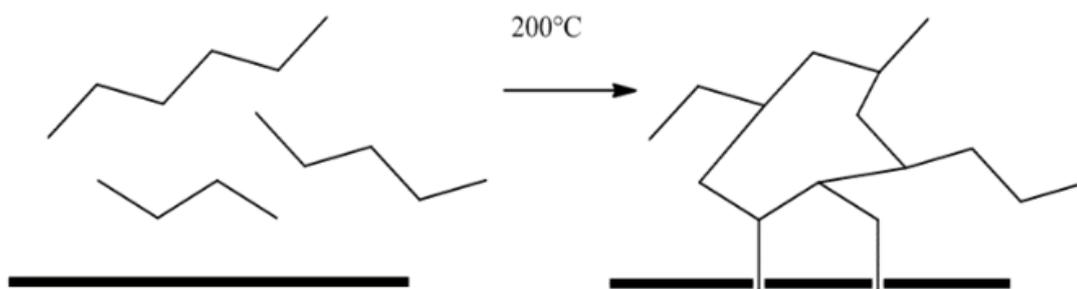


Figure 28. Schéma de greffage du PAA à 200 °C.

Comme le montrent les études antérieures, le PAA réagit en volume et à l'interface par des mécanismes successifs de déshydratation et de décarboxylation⁵⁸⁻⁶⁰. Le premier mécanisme est une déshydratation qui permet la formation des anhydrides entre 120 °C et 150 °C (Figure 29,). Les anhydrides sont ensuite décarboxylés à partir de 160 °C avec une perte de CO₂ et la création de radicaux libres par un mécanisme de clivage. Les radicaux ainsi formés vont réagir entre eux et se réarranger d'une part par des mécanismes intra ou inter-chaines qui conduiront à des phénomènes de réticulation, et d'autre part, par des mécanismes de greffage. Pour simplifier les analyses infrarouges, les mécanismes chimiques ont été effectués sur des substrats d'or. La réticulation du polymère a alors deux fonctions :

- la première est de greffer le polymère sur la surface ;
- la seconde est de réticuler le polymère dans son ensemble pour le renforcer et lui permettre d'être plus résistant aux solvants par exemple.

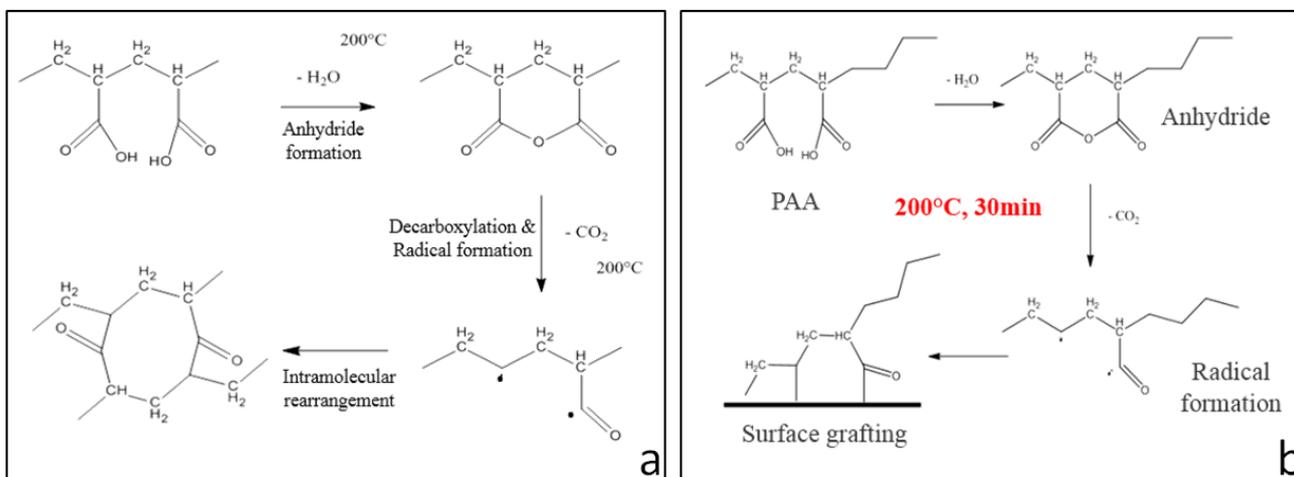


Figure 29. Mécanisme de réticulation du PAA en volume a) et greffage sur la surface b).

Sur substrat Or, comme le montre la Figure 30 les signaux caractéristiques montrent la présence d'acide polyacrylique avec son signal caractéristique de la fonction -COOH (1721 cm^{-1}) (—). Après rinçage du PAA non greffé à l'éthanol, le signal caractéristique disparaît complètement. Après recuit à 200 °C pendant 30 min apparaissent les anhydrides (1761 cm^{-1} et 1803 cm^{-1}). Le signal de la fonction acide -COOH (1721 cm^{-1}) (—) disparaît complètement, ce qui démontre la conversion totale. Après hydrolyse dans une solution alcaline, le PAA passe sous sa forme carboxylate -COO⁻ (1576 cm^{-1}) (—) et en solution acide, le PAA reprend sa forme acide -COOH (1721 cm^{-1}). L'ensemble de ces transformations chimiques s'opère sans que le film ne se décolle de la surface. Le greffage du film permet au PAA d'être dans sa forme carboxylate la plus hydrosoluble sans qu'il n'y ait de perte de matière. Ces films sont résistants dans l'eau ou dans l'alcool par des rinçages prolongés, voire même sous ultrasons. On remarque aussi que les transformations de la forme acide à basique et réciproquement se font sur la totalité du film c'est-à-dire que le film est gonflé sur tout son volume par les solutions acide ou basique utilisées. Une fois le polymère greffé sur le substrat, il est aisé de le passer réversiblement de sa forme acide (COOH) à forme basique (COO⁻) dans des solutions à différents pH (Figure 30) et cela de nombreuses fois.

Les propriétés de gonflement sont une condition importante pour satisfaire l'imprégnation avec les métaux catalytiques et la croissance du film métallique à partir de l'intérieur du film et conférer des propriétés d'adhésion.

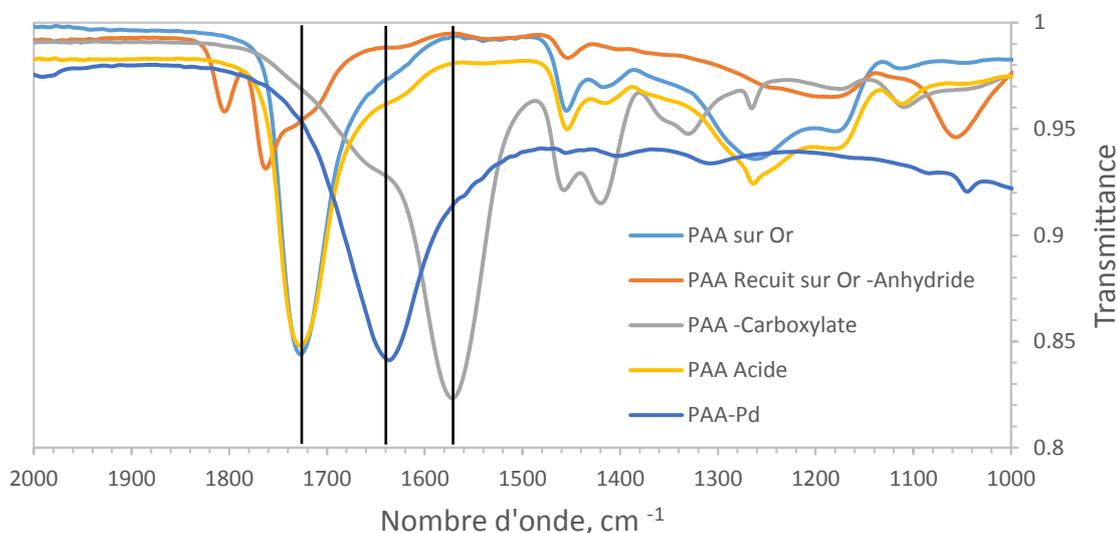


Figure 30. Spectres infrarouge sur Or du PAA (—), du PAA recuit après 30 min à 200 °C (—), du PAA hydrolysé carboxylate (—), sa forme réversible acide du PAA (—) et la forme complexée au palladium(II) tétraammine (—).

Si la forme carboxylate est thermiquement stable la forme COOH peut à nouveau être thermiquement convertie dans sa forme anhydride. Et l'opération d'hydrolyse peut se reproduire. Les différents états chimiques dans lesquels le PAA greffé peut se trouver et les passages d'une forme à une autre sont illustrés dans la Figure 31. Nous pensons, sans l'avoir réellement observé, que les chauffages successifs renforcent la réticulation du film.

Seuls les mécanismes liés à la formation de l'anhydride sont observables par infrarouge. Les mécanismes de décarboxylation ne le sont pas. Cependant, ils sont décrits dans la littérature et seuls ces mécanismes de décomposition et de formation de radicaux permettent d'interpréter la résistance aux solvants des films traités thermiquement⁵⁸⁻⁶⁰.

Pour la métallisation, il est nécessaire que le PAA soit complexé à un catalyseur, dans notre cas, le palladium (Pd^{2+}). La solution de palladium étant basique (pH 10), 10 minutes d'immersion suffisent à hydrolyser le PAA vers la forme carboxylate, la forme la plus chélatante pour le palladium. C'est la forme carboxylate qui va alors permettre la complexation des ions Pd^{2+} en solution. On observe la forme complexée du Pd^{2+} par infrarouge (—) de la fonction COO-Pd à 1636 cm^{-1} . Ce signal se situe entre la fonction carboxylate

COO⁻ et la fonction acide COOH du PAA. La réaction d'insertion du palladium est totale, toutes les fonctions carboxylates sont complexées et se déplacent à 1636 cm⁻¹. Le palladium (II) est ensuite réduit en palladium(0) et permet la métallisation dans le bain électroless de cuivre.

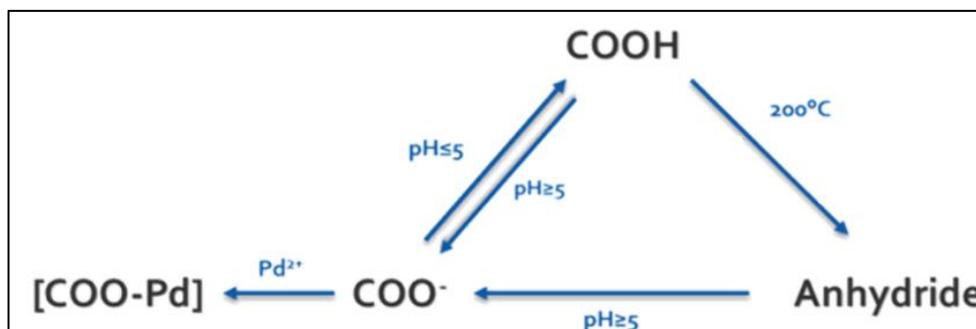


Figure 31. Schéma de la conversion chimique du PAA.

La composition de la solution de PAA est détaillée dans le Tableau 3. Par rapport aux solutions précédentes, la dernière solution présentée possède une composition simple en contenant seulement un solvant et un polymère.

Réactifs	Fonction	% massique
Ethanol	Solvant	99.5
Acide poly acrylique (PAA)	Polymère à greffer pour la métallisation	0.5

Tableau 3. Composition de la solution de PAA pour le greffage par voie thermique et par VUV.

Le protocole de préparation de la solution et de l'enduction de la surface est le suivant :

Une solution de PAA (Mw=130 000g/mol) de concentration 500mg/100g (0.5%) d'éthanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. Le substrat sélectionné pour ce procédé thermique est un composite carbone revêtu d'une peinture polyuréthane résistante à la température du traitement. Nous retrouverons ce type de substrat dans la partie projets industriels de ce document. Le composite est préalablement nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé. L'enduction du revêtement de PAA est faite par contact (dip coating). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé. Un film de PAA mince et homogène (50 nm environ – dépendant de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le greffage du film se fait thermiquement à 200 °C pendant 30 minutes dans un four. Le substrat est ensuite rincé à l'éthanol. Un film mince de PAA greffé est alors obtenu sur le composite carbone. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus, cette fois ci, d'éliminer le film.

Après la réalisation de la métallisation décrite dans la partie Métallisation par voie chimique (Anélectrolytique ou electroless) sur catalyseur immobilisé, un film de cuivre granuleux, non homogène et faiblement adhérent est obtenu sur la surface. Pendant la croissance electroless, des phénomènes de délaminage partiel sont observés. L'adhérence insuffisante ne répond pas à nos critères. De plus, une mesure de conductivité électrique réalisée avec un appareil de type ohmmètre montre que la couche métallique obtenue n'est pas conductrice. Aucune mesure par 4 pointes ne peut être faite sur un substrat non conducteur.

Cette méthode est plus facile, plus économique et chimiquement plus « verte » car les polymères acryliques sont simplement solubilisés dans un solvant de type alcool et évitant l'utilisation de monomères acryliques à polymériser. La métallisation n'ayant pas fonctionné, la voie par le greffage d'un polymère nécessite d'être approfondie.

Des essais sur des substrats polyimides ou silicium ont aussi été testés et ont conduit aux mêmes observations. Ce procédé de greffage qui fonctionne très bien n'est cependant pas métallisable correctement.

d. Greffage radiatif Vide Ultra-Violet (VUV) à 172 nm du PAA

La voie du greffage par irradiation est maintenant explorée. Elle n'a pas le défaut des températures élevées et peut donc paraître plus intéressante pour le domaine de l'électronique flexible car elle peut permettre de greffer le PAA sur des substrats plus fragiles thermiquement comme le PET par exemple. Ce procédé, issu du LICSEN, a donné lieu à un brevet dont un des exemples a été fait sur le PET comme substrat souple⁵⁶ mais uniquement en pleine surface. Nous souhaitons évaluer ce procédé en introduisant des dépôts jet d'encre.

Pour le greffage, une lampe Excimer Mercure basse pression de la marque OSRAM modèle XERADEX® est utilisée. Elle permet de casser les liaisons du polymère à base d'acide acrylique et de créer des espèces excitées, notamment des radicaux et/ou des ions. Le traitement radiatif VUV consiste à irradier le PAA sous un rayonnement à 172 nm. L'irradiance est de l'ordre de 0.02 W/cm² soit une énergie d'exposition d'environ 4.8 J/cm² à 4 cm de distance d'irradiation. C'est-à-dire que la lampe a une faible puissance mais une haute énergie. Cela lui

permet notamment de rompre des liaisons covalentes. La Figure 32 est issue de la documentation technique de la lampe et permet de se rendre compte qu'à 172 nm, de nombreuses liaisons chimiques des polymères peuvent absorber la lumière et passer dans un état excité.

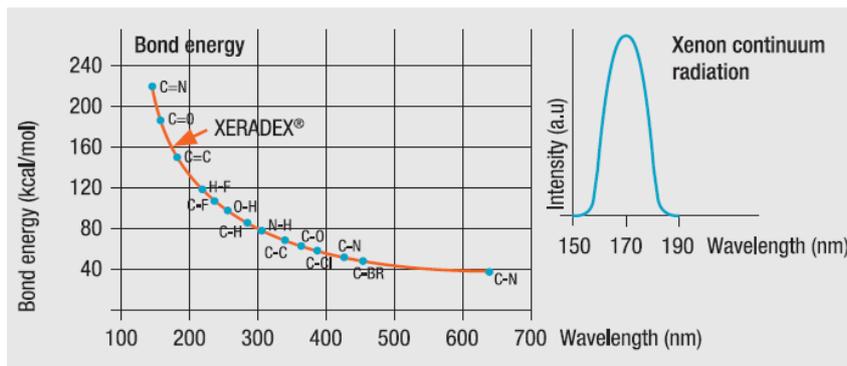


Figure 32. Corrélation entre les énergies des principales liaisons chimiques et les longueurs d'onde de la lampe XERADEX.

Les radicaux sont ensuite capables de se recombinaison comme dans l'exemple précédant :

- soit entre eux par des mécanismes inter-chaînes, ce qui permet de réticuler le polymère ;
- soit avec la surface, permettant ainsi le greffage du PAA sur la surface.

Le traitement radiatif permet donc de conférer des propriétés cohésives (réticulation) et adhésives (greffage de surface) au PAA. Contrairement au greffage thermique, l'épaisseur de la couche est limitée par l'absorption par le PAA du rayonnement VUV. Il a été observé qu'au-delà d'une épaisseur de film de 200 nm l'irradiation n'avait plus de conséquences sur l'immobilisation du polymère. Au-delà de 200 nm, le greffage du polymère n'est donc plus assuré. En effet, pour que le polymère soit greffé à la surface, il faut que le rayonnement parvienne jusqu'à l'interface film-substrat c'est-à-dire ne soit pas totalement absorbé par les couches supérieures. Nous avons observé ce phénomène sur des films épais de l'ordre de 500 nm où après irradiation le film se dégrade dans l'eau par plaque. Un aspect de type décollement de croûte est observable. Les parties supérieures du film sont solidifiées alors que les couches profondes ne le sont pas.

L'inconvénient de la méthode est que la lampe et le substrat doivent être balayés par une atmosphère neutre (azote) afin d'éviter la formation d'ozone qui se produit à ces longueurs d'onde et qui détruirait le film de PAA et le substrat.

Pour simplifier les analyses infrarouges, les mécanismes de greffage du PAA ont été étudiés sur des substrats réfléchissants d'or puis sur PET. Comme le montre la Figure 33, le spectre de PAA est identique avant (—) et après (—) le greffage par VUV pendant 2 minutes sous atmosphère inerte et à 15 cm de distance du substrat. D'autres tests réalisés en amont ont montré qu'à 4cm, pendant 2 minutes d'irradiation, le film de PAA est totalement détruit. Un rinçage du film de PAA à l'eau et à l'alcool, qui sont les deux solvants les plus efficaces pour ce polymère, montre que le film est immobilisé. Avant rinçage, le signal correspondant à la fonction acide -COOH à 1721 cm^{-1} reste le même. Nous pouvons alors penser que les irradiations impactent plutôt le squelette de la chaîne polymère et non les fonctions carboxyliques pendantes. Nous montrons aussi que le polymère garde ses capacités de conversion acido-basiques. En effet, après 1 minute dans une solution alcaline ($7 < \text{pH} < 10$), nous observons qu'une partie du signal -COOH à 1721 cm^{-1} disparaît, et donc la fonction acide perd son proton pour aller vers la forme carboxylate -COO^- à 1576 cm^{-1} . Ce changement de forme chimique est d'autant plus rapide à observer que le pH est basique. Lorsque la conversion est totale et rapide cela démontre que le film garde des propriétés de gonflement. Ce constat est important dans notre démarche qui cherche à immobiliser les films par réticulation sans perte des propriétés de gonflement nécessaires à l'introduction des sels catalytiques du procédé électroless. Il est important de noter que la conversion acide-base est encore fonctionnelle après plusieurs cycles.

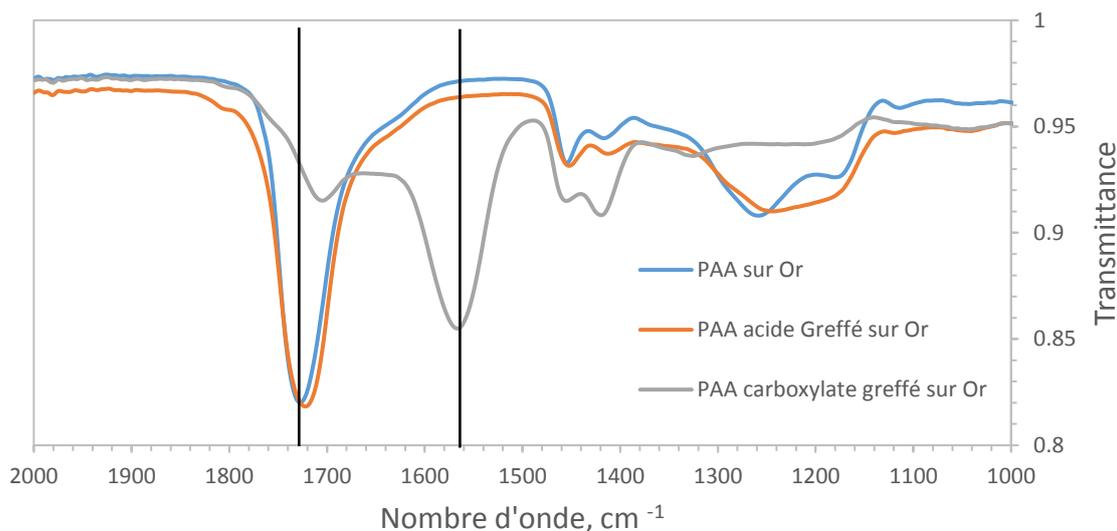


Figure 33. Spectres infrarouge sur Or du PAA (—), du PAA (-COOH) greffé par VUV pendant 2 minutes à 15 cm (—) et du PAA (-COO-) Carboxylate (—) après 1 minute dans une solution basique.

Étant donné que la couche de PAA est suffisamment épaisse (visible à l'œil nu), et mesurée à environ 50 nm par profilométrie sur substrat Or et PET, il a été possible de réaliser cette fois-ci les spectres infrarouge sur substrat souple de PET. L'analyse infrarouge d'un revêtement polymère mince sur un autre polymère est délicate car l'absorption du polymère substrat est très visible. Pour pallier cela, un cristal ATR (Réflectance Totale Atténuée) d'indice plus élevé (Germanium) est utilisé. Cela permet de limiter la profondeur de l'analyse à typiquement 1 μm . Cela permet de privilégier l'analyse de la surface et d'augmenter la sensibilité vis-à-vis du revêtement mince. La Figure 34 montre le spectre infrarouge du substrat de PET (—) utilisé sur lequel on vient ensuite déposer par trempage (dip-coating) le film de PAA (—), qui sera par la suite greffé par VUV. Les deux premiers spectres sont identiques car l'épaisseur du film de PAA n'est pas assez importante pour être observée en infrarouge sur le spectre du PET, de plus le signal caractéristique de la fonction -COOH du PAA se confond avec celui du groupe ester du substrat PET à 1721 cm^{-1} . Cependant, lorsque le film est introduit dans une solution alcaline, on observe la conversion chimique évoquée au-dessus vers la forme carboxylate à 1576 cm^{-1} (—) qui absorbe dans une région où le PET n'interfère pas. Il a été vérifié que le PET, soumis au même traitement basique, ne voit pas son spectre évoluer.

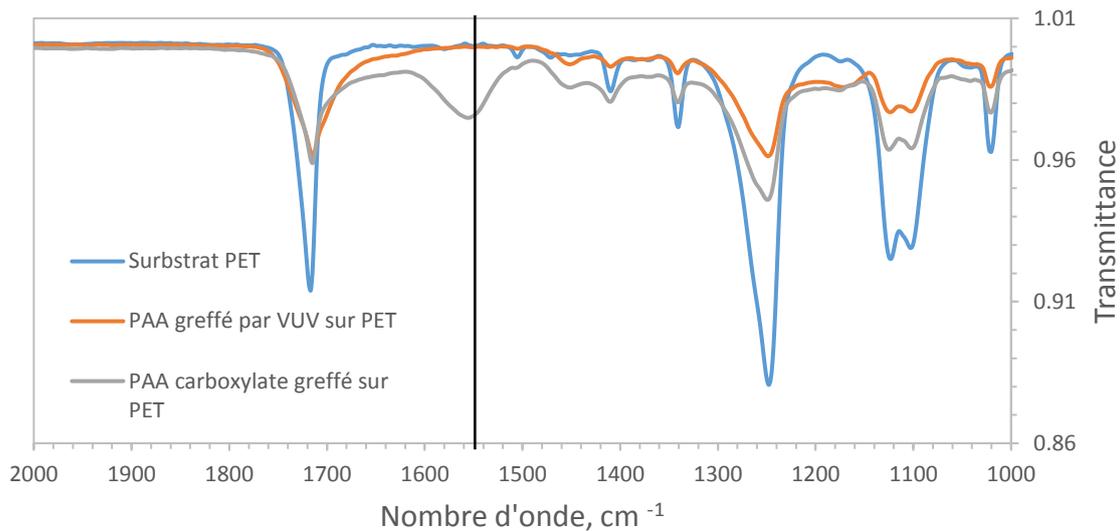


Figure 34. Spectres infrarouge du substrat souple de PET (—), du PAA (-COOH) greffé par VUV pendant 2 minutes à 15 cm sur PET (—) et du PAA (-COO-) Carboxylate sur PET (—) après 1 minute dans une solution basique.

Le protocole de préparation de la solution et de greffage est le suivant :

Une solution de PAA ($M_w = 130\,000$ g/mol) à 0.5% dans l'éthanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. Le substrat PET est préalablement nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé. L'enduction du revêtement de PAA est faite par immersion. Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé. Un film de PAA mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le greffage du film se fait par VUV à une distance de 15 cm pendant 2 minutes et sous balayage d'azote. Un film mince de PAA greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film.

Après la réalisation de la métallisation, un film de cuivre granuleux, non homogène et non adhérent est obtenu sur la surface. Comme dans la partie précédente, ce film subit un délaminage dans le bain électroless et n'est donc pas adhérent. La couche n'est pas conductrice à l'ohmmètre.

Nous avons voulu savoir si ces observations étaient dues à la nature du bain électroless et nous avons fait des essais avec des bains Electroless Nickel chez un partenaire industriel. Les essais ont conduit aux mêmes observations.

Nous avons émis l'hypothèse que le PAA avait le rôle prépondérant dans les difficultés observées. En effet suivant le type de polymères utilisés les fonctions seront différentes, comme les propriétés de chélation et de gonflement. Un polymère très gonflant pourra engendrer peut-être un cuivre plutôt granuleux, tandis qu'un polymère moins gonflant donnera un cuivre avec un aspect miroir.

Un autre polymère pour la métallisation a été utilisé afin d'observer si le constat était le même. Pour cela il a fallu notamment trouver de nouvelles idées pour le greffage de polymères sur des surfaces.

Nous nous sommes dirigés vers un polymère également chélatant des métaux lourds, la Poly-4-vinylpyridine (P4VP) déjà utilisée au laboratoire pour la dépollution des métaux lourds dans des effluents industriels^{53,61}, et pour la métallisation de « wafers » de Silicium⁶².

e. Greffage de la P4VP à 100 °C par ajout d'initiateurs radicalaires

La différence entre la métallisation du primaire PAA et la métallisation d'un primaire P4VP a été étudiée. Les deux polymères, différents par leurs fonctions chimiques, sont capables de chélater les métaux, comme le montre la Figure 35 avec la P4VP.

La P4VP a les mêmes caractéristiques de chélation des métaux que le PAA et est donc intéressante pour la métallisation.

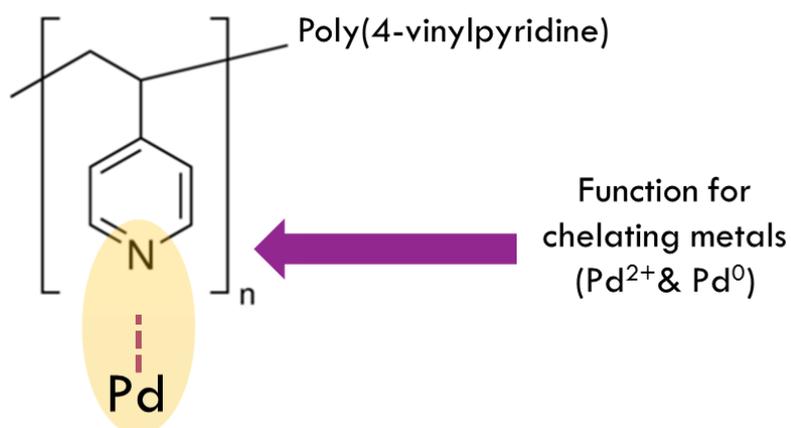


Figure 35. Représentation schématique de la P4VP et sa possibilité de chélation avec les métaux lourds comme le palladium.

À la différence du PAA, la P4VP est thermostable du fait de la présence de groupements aromatiques. De ce fait, la formation de radicaux permettant la réticulation et le greffage des couches minces n'est pas aisée. Les premiers essais de traitement thermique pour greffer la P4VP ont été réalisés à l'occasion de mon stage de Master 2 pour une application microélectronique avec la société Aveni. Il s'agissait de réaliser des couches d'ensemencement de cuivre sur des « wafers » de silicium⁶³.

Les températures qui ont permis d'obtenir un greffage, ou au moins une immobilisation de la P4VP, ont été de 400 °C. Ces températures élevées n'étaient pas endommageantes ni pour le silicium ni pour le procédé de fabrication. Il devient évident qu'à ces températures élevées des mécanismes de décomposition chimique se produisent et, qu'à nouveau, des mécanismes chimiques permettent une réorganisation de la structure moléculaire. La signature infrarouge de ces mécanismes n'a pas été identifiée.

Pour les applications souhaitées de ma thèse, ces températures ne sont plus acceptables. Il a été pensé alors que des composés chimiques ajoutés pouvaient former des radicaux sous traitement thermique mais à des températures plus basses. Il s'agit en fait d'amorceurs de polymérisation, comme l'AIBN (Azobisisobutyronitrile) qui se clivent de façon homolytique pour former deux groupes radicalaires. Ces radicaux sont généralement utilisés pour déclencher une polymérisation radicalaire. L'idée consistait à détourner l'usage de ces amorceurs radicalaires utilisés en faible quantité pour les incorporer en quantité suffisante à l'intérieur des films de P4VP afin qu'ils forment des radicaux qui alors déclencheraient des mécanismes radicalaires pouvant se cicatrifier au travers de phénomènes de réticulation ou d'adhésion. L'AIBN se décompose dès 70 °C mais a un coût élevé⁶⁴. Le peroxyde de benzoyle est plus économique et se décompose vers 100 °C. Nous l'avons sélectionné et introduit à hauteur de 20 à 50 % en poids par rapport à la P4VP. Le peroxyde de benzoyle se décompose en CO₂ et en benzène avec la température⁶⁵.

Ce procédé a été développé. Il s'agit de greffer la P4VP, tout comme le PAA, par un procédé thermique.

La composition de la solution est présentée dans le Tableau 4. Ces radicaux ne sont plus directement issus du polymère mais d'espèces introduites spécifiquement pour cela. Ce principe permet d'élargir la gamme de substrats polymères utilisables comme les polymères souples : PET traité, Kapton (polyimide) et PEN (polyéthylène naphthalate).

Réactifs	Fonction	% massique
Ethanol	Solvant	99.0
P4VP	Polymère à greffer pour la métallisation	0.5
Peroxyde de benzoyle	Initiateur de radicaux	0.5

Tableau 4. Composition détaillée de la solution de P4VP pour le greffage par voie thermique à 100 °C.

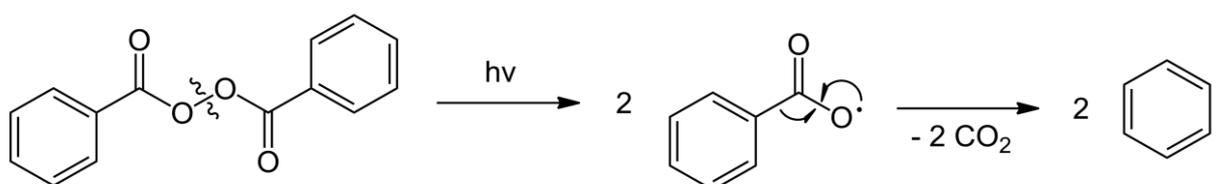


Figure 36. Réaction de décomposition du peroxyde de benzoyle sous UV ou par la température et formation des radicaux libres.

La Figure 36 montre les différentes étapes du greffage thermique de la P4VP. Le spectre de référence est celui de la P4VP pure (—) déposée par immersion sur une lame d'or (solution à 0.5 % massique dans l'éthanol)⁶⁶.

Les signaux caractéristiques de la respiration du cycle pyridine de la P4VP sont présents à 1600 cm⁻¹ et 1420 cm⁻¹. Lorsque le peroxyde de benzoyle est rajouté à la P4VP (—)^{67,68}, cinq signaux principaux apparaissent sur le spectre de la P4VP. Les signaux à 1785 cm⁻¹ et 1760 cm⁻¹ correspondent aux vibrations des liaisons C=O. À 1598 cm⁻¹ et 1450 cm⁻¹, les signaux correspondent aux vibrations des liaisons C=C du cycle aromatique. Enfin, les signaux à 1225 cm⁻¹ et 1000 cm⁻¹ correspondent aux vibrations des liaisons C-O.

Lorsque le dépôt est rincé avec de l'éthanol sans être greffé, le film de P4VP se dissout, laissant une surface vierge et un spectre infrarouge sans aucune bande d'absorption.

Nous observons après 30 minutes de greffage à 100 °C (—) que les signaux du peroxyde de benzoyle disparaissent totalement. Cela démontre que la molécule s'est bien dégradée sous l'effet de la température et a certainement permis la formation de radicaux libres dans le polymère de P4VP. Comme il apparaît une résistance au lavage des films, il est vraisemblable que les radicaux formés permettent l'adhésion toujours par le même principe, par greffage inter-chaine pour la cohésion et avec la surface pour l'adhésion chimique. Le

dernier spectre (—) montre la résistance aux solvants de la couche de P4VP greffée. Après un rinçage à l'éthanol, le spectre de la P4VP est toujours observé. Sur la lame d'or, un film est clairement visible à l'œil nu. L'épaisseur mesurée au profilomètre de ce film est d'environ 50 nm.

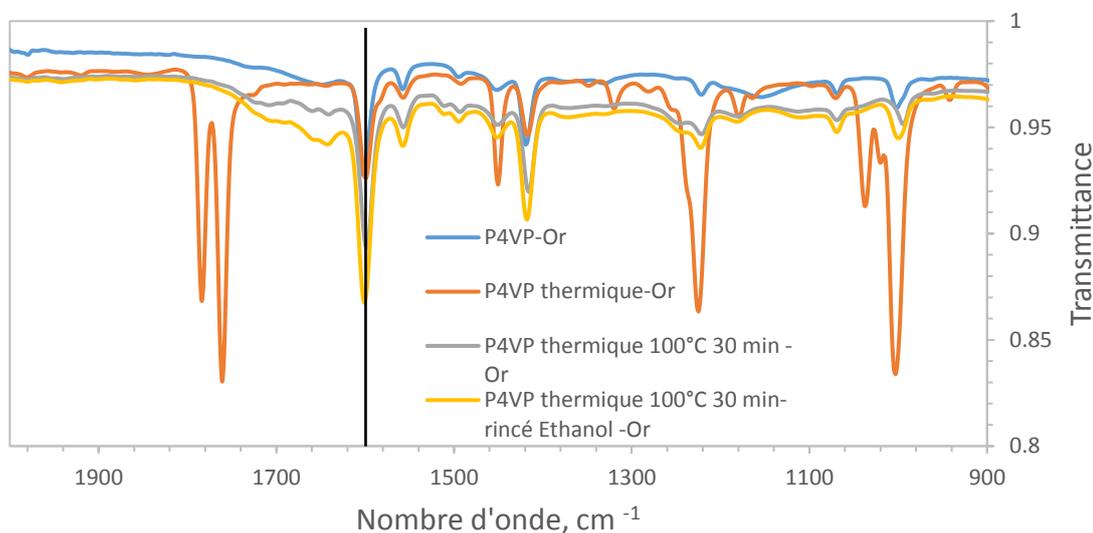


Figure 37. Spectres infrarouge sur Or de la P4VP seule (—), de la P4VP avec le peroxyde de Benzoyle (—), de la P4VP greffée avec le peroxyde de benzoyle à 100 °C pendant 30 minutes (—) de la P4VP greffée avec le peroxyde de benzoyle à 100 °C pendant 30 minutes puis rincée à l'éthanol (—).

Une fois la P4VP greffée sur le substrat, elle garde ses propriétés acido-basiques et par conséquent ses propriétés de complexation des ions métalliques, comme le montre la Figure 38. Le premier spectre (—) représente le signal de la pyridine à 1600 cm⁻¹ lorsqu'elle est greffée. Si la lame d'or est plongée dans une solution acide (HCl, 1M) pendant une minute, un déplacement à 1640 cm⁻¹ est observé. Il correspond aux vibrations de l'ion pyridinium (P4VP-H⁺) (—). La réaction est réversible, il est possible de passer de la forme acide à la forme basique. Cela montre que le polymère garde ses propriétés acido-basiques. À nouveau, le changement complet des bandes démontre que le phénomène se produit dans toute l'épaisseur du revêtement. Lorsque la P4VP est complexée par des ions palladium (—) dans une solution de Pd(NH₃)₄Cl₂ (1,5 g/L) pendant 20 minutes, un déplacement à 1620 cm⁻¹ est observé. Ce déplacement correspond à l'interaction du cation Pd²⁺ avec le doublet libre de la pyridine agissant comme base qui augmente la constante de raideur de la vibration du cycle. Cependant la réaction n'est pas totale, on retrouve une partie des signaux de la pyridine à

1600 cm^{-1} . Une fois le palladium complexé, il reste bloqué dans cette configuration. Ceci nous intéresse particulièrement pour la métallisation dans le bain électroless. Le palladium ne va donc pas être relargué dans le bain en le contaminant et déclencher dans le bain lui-même le processus de métallisation. Lorsque cela se produit le bain se « déstabilise » et métallise en masse. Il faut alors changer le bain. Le Palladium (0) n'est pas observable en infrarouge.

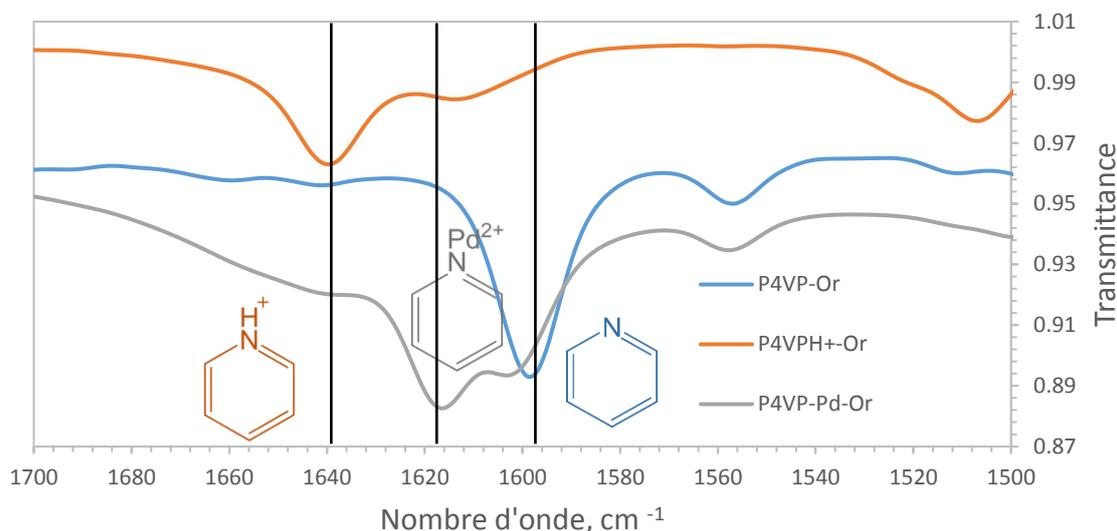


Figure 38. Spectres infrarouge sur Or de la P4VP greffée (—), de la P4VP greffée puis immergée dans une solution acide pendant 1 minute (—), de la P4VP greffée puis immergée dans une solution de Palladium pendant 20 minutes (—).

La qualité du dépôt métallique de cuivre obtenu avec ce primaire P4VP est de meilleure qualité qu'avec le PAA. Cependant les tests réalisés ne montrent pas une bonne adhésion de la couche de cuivre sur des substrats de composites carbone.

La Figure 39 montre une image d'un composite carbone avant (partie noire) et après métallisation (partie cuivrée), après 5 minutes de métallisation électroless, soit une épaisseur de 250 nm. Nous observons des cloques sur la couche métallique ce qui montre un problème d'adhésion entre la surface et la couche métallique de cuivre. Cependant nous n'observons que du délaminage très partiel et ceci constitue donc une amélioration par rapport aux manipulations précédentes.



Figure 39. Image d'un composite carbone revêtu de résine époxyde non métallisé (partie noire) puis métallisé par cuivre electroless (partie cuivrée).

Des tests de métallisation par electroless cuivre ont été effectués sur les composites carbone revêtus de résine époxyde (époxy) avec différentes concentrations de P4VP. Afin d'obtenir une métallisation totale de la surface, la solution avec une concentration de 0.5% en P4VP a été choisie. Le taux de couverture de la métallisation, apprécié visuellement, est représenté dans le tableau ci-dessous :

Concentration P4VP(%)	Taux de Métallisation (%)
0.10	25
0.25	75
0.50	100

Tableau 5. Variation du taux de couverture de la métallisation cuivre sur la surface en fonction de la concentration en P4VP.

La résistance de la couche métallique obtenue est de 0.4Ω (pour 1 cm) mesurée avec un ohmmètre pour une épaisseur de 250 nm. La résistance carrée (R_s ou R_{\square}) mesurée par 4 pointes (voir partie technique) est de $97 \text{ m}\Omega/\square$ pour 250 nm d'épaisseur, soit une résistivité de $2.4 \mu\Omega.\text{cm}$. Nous obtenons, grâce à la métallisation une résistivité proche du cuivre bulk (cuivre massif) qui est de $1.7 \mu\Omega.\text{cm}$.

Le point positif est qu'en changeant de polymère, nous arrivons à obtenir une couche de cuivre uniforme et conductrice à la surface. Cependant, les tests d'adhésions au scotch (normalisé ASTM D3359) ne sont toujours pas concluants. Aucune adhésion sur le substrat au sens mécanique comme nous l'avons défini précédemment n'est observée. Le test des 16 carrés donne 100% de décollement. Cependant l'adhésion chimique que nous avons définie comme celle qui permet au revêtement polymère d'être soumis au bain de métallisation est tout de même partiellement observée.

Il est possible que l'adhésion chimique entre le substrat et la P4VP ne soit pas assez forte. Lors de la croissance de la couche de cuivre, cela crée des contraintes mécaniques et décolle le cuivre de la surface.

Encore une fois, pour des activités en impression jet d'encre, la température et le temps de greffage sont encore trop élevés pour des substrats bas coût comme le PET non traité chimiquement. De plus l'utilisation d'amorceurs de polymérisation rend la solution instable dans le temps (stockage à quelques semaines). Cela ne permettrait pas de stockage à long terme (6 mois minimum).

Le protocole de préparation de la solution et du greffage est le suivant :

Une solution de P4VP ($M_n = 60\,000$ g/mol) à 0.5 % dans l'éthanol contenant la même concentration de peroxyde de benzoyle 500 mg, stable dans le temps, est préparée par dissolution. Le substrat est préalablement nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé. L'enduction du revêtement de P4VP est faite par contact (dip-coating). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé. Un film de P4VP mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le greffage du film se fait thermiquement à 100 °C pendant 30 minutes. Il est ensuite rincé à l'éthanol. Un film mince de P4VP greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film.

f. Greffage radiatif de la P4VP par irradiation UV

La voie thermique a permis de valider la métallisation de la P4VP. Cependant l'adhésion n'est que partiellement assurée. De plus l'utilisation de températures de 100°C sur des substrats souples et fragiles n'est pas envisageable. Nous avons alors envisagé de tester

comme pour le PAA l'utilisation de la lumière pour le greffage de la P4VP. Par contre nous avons souhaité abandonner l'utilisation du rayonnement à 172 nm qui produit de l'ozone en absence de balayage avec un gaz neutre. La production d'ozone dans un procédé industriel n'est pas en soit rédhibitoire car des méthodes d'extraction peuvent être mise en place mais dans notre situation l'ozone dégrade et altère la couche de polymère qui est très mince.

Pour rester sur le principe général qu'une irradiation lumineuse puisse être utilisée comme une méthode de greffage au travers de mécanismes de dégâts d'irradiation nous avons envisagé toutes les possibilités qui s'offraient à nous.

Quatre sources de lumière ont été évaluées, de la moins puissante à la plus puissante:

- La lumière solaire
- Une lampe UV de laboratoire
- Une lampe pulsée de faible puissance
- Une lampe pulsée de forte puissance
- Une source Laser

Dans cette démarche nous avons recherché à optimiser les conditions d'irradiation soit en termes de longueurs d'ondes soit en durée d'irradiation. Nous avons aussi cherché au travers du spectre d'absorption de la P4VP à définir les longueurs d'ondes efficaces pour l'obtention du greffage.

i. Caractérisation du spectre d'absorption de la P4VP

Afin de connaître le spectre d'absorption de la P4VP, un spectre d'absorption UV-visible a été effectué. Celui du PAA a aussi été effectué pour le comparer à la P4VP.

Comme le montre la Figure 40, le spectre UV-Visible de la P4VP dans l'éthanol (pris aussi comme référence) met en évidence trois signaux d'absorption à 255 nm, 211 nm et 160 nm.

Quant à lui, le spectre d'absorption du PAA présente deux signaux identiques à la P4VP à 160 nm et 211 nm. Cependant, il ne présente pas de pic d'absorption à 254 nm.

Nous pouvons certainement conclure que la bande d'absorption à 254 nm est due au groupement aromatique. Ce qui est en accord avec les règles d'absorption connues. Le polymère absorbe donc une partie de l'UV à 255 nm.

La P4VP absorbe donc l'énergie de la lampe UV à 254 nm qui ne nécessite pas d'être sous atmosphère inerte. Cette énergie qui se traduit par des mécanismes de photo-dégradations de polymères, permet de créer des radicaux libres au sein du polymère, qui peuvent se recombiner entre eux (cohésion) ou avec la surface (adhésion) et permettre le greffage de la P4VP. Le PAA n'absorbe donc pas l'énergie de la lampe UV à 254 nm, ce qui ne permet pas de le greffer à la surface. Ce greffage reste donc spécifique à la P4VP, qui a un spectre plus large notamment grâce à ses fonctions aromatiques. D'autres polymères comme le PEDOT : PSS, la P2VP présentent des fonctions similaires à la P4VP et sont envisagés pour le greffage.

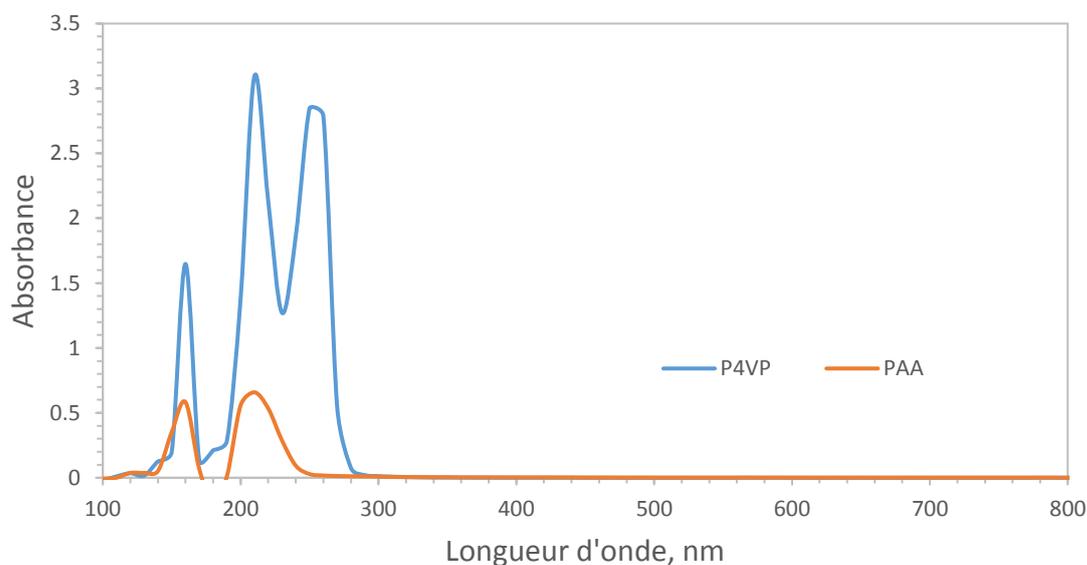


Figure 40. Spectres UV-Visible de la P4VP dans l'éthanol (—) et du PAA (—) à la concentration de 0.5%.

ii. Greffage par les rayons solaires (2h)

La lumière du soleil a l'avantage de balayer une grande partie du spectre UV, visible et infrarouge (Figure 41). Il était donc intéressant de savoir si la lumière solaire a la capacité de greffer un film de P4VP. L'utilisation de la lumière solaire n'est pas si anecdotique que cela. Il existe des adhésifs commerciaux pour le collage du verre fonctionnent avec des lampes LED UV ou UV-curing pour amorcer les réactions de polymérisation (DELO KATIOBOND® - Epoxy UV, DELO PHOTOBOND® - Acrylate UV). Mais il existe aussi des colles qui préconisent une simple exposition à la lumière solaire (ACRIFIX® 192).

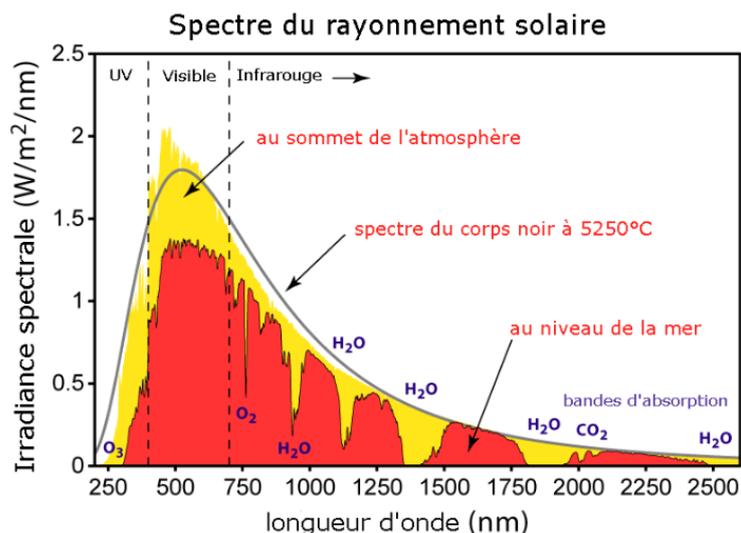


Figure 41. Spectre d'absorption du rayonnement solaire.

Le principe de cette expérience a été de placer un film mince de P4VP sous les rayons solaires (250-2500 nm) afin de vérifier un possible greffage du film de P4VP. Le film de P4VP obtenu par immersion à partir d'une solution à 0.5% de P4VP dans l'éthanol a été déposé sur un film polymère (PET). Ce film est visible à l'œil nu. Avant une exposition aux rayons solaires le film mince de P4VP est éliminable aisément par un rinçage à l'eau et/ou à l'éthanol. L'échantillon exposé 2 heures aux rayons solaires montre qu'un rinçage abondant à l'eau et à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film de P4VP de la surface du PET. Cette observation visuelle est complétée par une mesure FTIR (Figure 42). Cela est étonnant mais en accord avec les propriétés d'absorption de la P4VP, un film de P4VP est donc bien greffé sur le PET par les rayons solaires. Deux heures d'exposition ont été nécessaires. Dès les exemples suivants les durées d'irradiation vont bien évidemment se réduire.

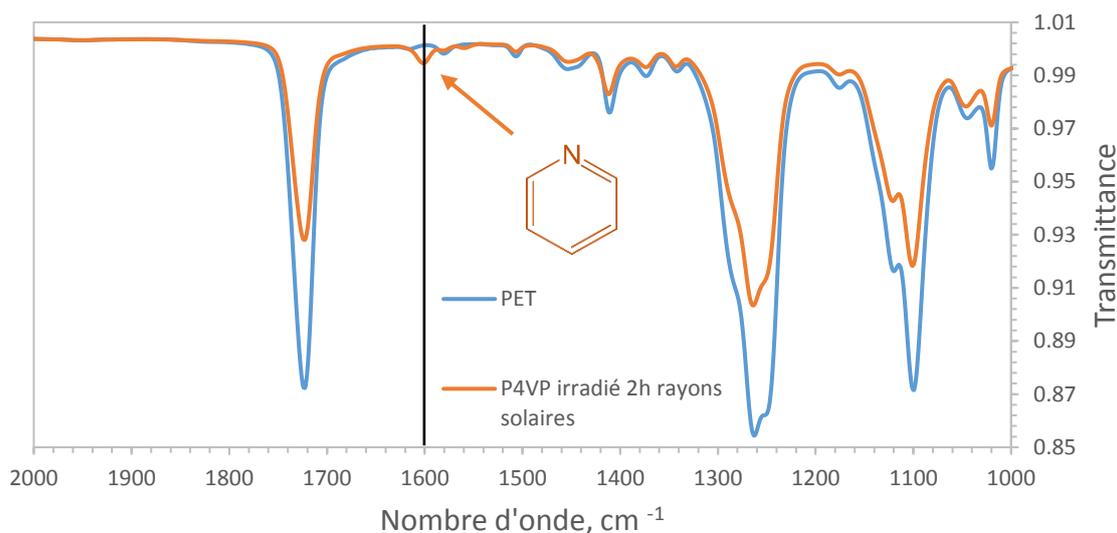


Figure 42. Spectres infrarouge sur PET (—) de la P4VP greffée (—) après 2 heures d'irradiation aux rayonnements solaire puis rinçage à l'éthanol.

iii. Greffage par lampe UV 6W (20 min)

Différents tests de greffage avec une lampe UV de laboratoire utilisée normalement pour des analyses chromatographiques couches minces ont été faits. Cette lampe possède deux positions qui permettent d'éclairer à 254 nm ou à 365 nm selon la fluorescence des composés. Nous avons évalué ces deux longueurs d'onde sur le greffage de la P4VP sur PET (Tableau 6). La faible puissance de ce type de lampe (irradiance de 14 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) a rapidement conduit à des temps d'exposition de 20 minutes afin d'observer un début de résistance au lavage par solvant. Cette résistance aux solvants évaluée visuellement a été complétée par des analyses infrarouges qui montrent la persistance de la signature infrarouge du film. Seule la lampe à 254 nm a permis d'observer le greffage à partir de 20 min. Des temps d'exposition plus longs de 30, 60 et 120 minutes permettent toujours d'observer le greffage. Des temps plus longs ont été faits pour évaluer le risque de dégradation du polymère qui peut apparaître avec des fluences élevées. Il est observé parfois qu'un durcissement du polymère par réticulation (qui se traduit ici par greffage et/ou immobilisation) se produit dans un premier temps et que des mécanismes de ruptures de liaisons deviennent prépondérants aux fluences plus élevées qui conduisent à la dégradation physique et mécanique du polymère⁶⁹⁻⁷¹.

La lampe à 365 nm n'a pas permis d'observer de greffage quelle que soit la durée d'exposition (maximum 120 min). Cela traduit qu'il y a bien un phénomène d'absorption

spécifique de la lumière devant correspondre aux longueurs d'ondes d'absorption du polymère et que la fluence est nécessaire mais pas suffisante.

Le même test de greffage a aussi été fait sur le PAA et il s'est avéré négatif avec toutes les lampes. C'est-à-dire que le greffage est spécifique à la P4VP. On retrouve bien de nouveau l'accord entre les propriétés d'absorption du polymère et la lampe.

Lampe	Résultat	Irradiance	Energie d'exposition
Lampe UV 6W– 365 nm	Greffage NOK	7 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	8.4 J/cm^2
Lampe UV 6W-254 nm	Greffage OK	14 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	16.8 J/cm^2

Tableau 6 : Résultat de greffage de la P4VP obtenu avec des lampes émettant à différentes longueurs d'ondes.

La présence du film de P4VP après irradiation sous UV 254 nm a été vérifiée par IR. La présence d'un film de P4VP après rinçage à l'éthanol sous ultrasons, est confirmée par la présence du signal caractéristique de la liaison –CN de la pyridine à 1600 cm^{-1} (—). L'absence de signal pour le traitement à 365 nm démontre qu'il n'y a pas d'absorption à cette longueur d'onde (énergie insuffisante) et donc pas de greffage. Il est a remarqué qu'il n'est pas observé d'évolutions dans le spectre infrarouge qui pourraient correspondre aux modifications chimiques supposées.

Une épaisseur de 50 nm a été mesurée par profilométrie avec une solution à 0.5% en P4VP dans l'éthanol. L'épaisseur de la couche est dépendante de la concentration. Nous observons cependant qu'à partir de 200 nm d'épaisseur de P4VP, le film n'est plus greffé à la surface. Nous interprétons ce phénomène par le fait que les rayons UV sont absorbés par le film dans ses parties supérieures et que la densité de lumière devient trop faible au niveau de l'interface. Dans ces conditions une réticulation du film se produit à la surface du film mais le greffage n'est plus réalisé. Cette interprétation est renforcée par l'observation lors du lavage au solvant par l'observation d'un décollement de morceaux de films plus qu'une dissolution comme nous l'avions déjà observé avec l'irradiation du PAA à 172 nm.

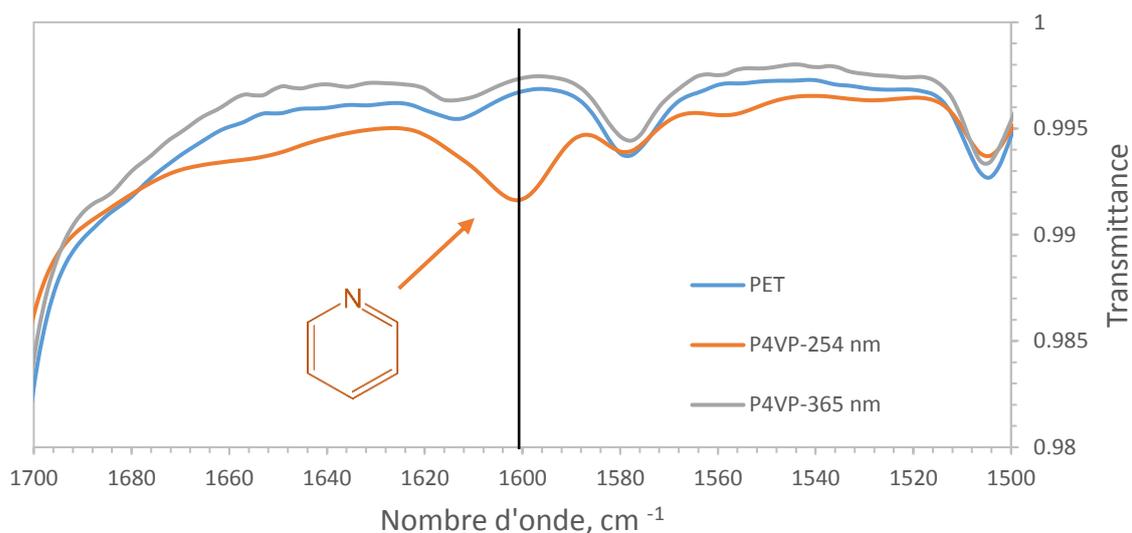


Figure 43. Spectres infrarouge de la P4VP sur la région des 1600 cm^{-1} à 0.5% dans l'éthanol déposée sur PET par immersion après greffage UV à 254 nm (—) et 365 nm (—) pendant 20 min suivi d'un rinçage à l'éthanol sous ultrason pendant 1 minute. Le PET (—) est notre référence.

Comme le montre la Figure 43, la tenue du greffage est testée par rinçage sous ultrasons dans l'éthanol et dans une solution de HCl 0.1 M. Les spectres après rinçage à l'éthanol sont identiques à ceux d'origine.

Après nettoyage dans la solution acide, l'intensité du signal à 1600 cm^{-1} diminue et le signal à 1640 cm^{-1} apparaît qui correspond à l'ion pyridinium (P4VP-H^+). Comme nous l'avons vu dans la Figure 38 cela est dû à la protonation d'une partie des pyridines par l'acide chlorhydrique. Le test de rinçage avec une solution acide est fait car la forme quaternisée de la P4VP est la forme chimique la plus hydrosoluble du polymère liée à la présence d'ions.

En effet, tout comme dans la partie précédente sur le greffage thermique, la P4VP garde ses propriétés initiales après irradiation comme la propriété de pénétration du solvant dans le polymère, les propriétés acido-basiques et sa propriété de chélater les métaux.

Lorsque l'on complexe la couche de P4VP dans une solution de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (1,5 g/L) pendant 20 minutes, un déplacement total de la bande de 1600 cm^{-1} à 1620 cm^{-1} est observé. On retrouve la complexation du sel de palladium par la P4VP comme nous l'avons décrite précédemment. La complexation est de nouveau observée dans toute la profondeur de la couche ce qui devrait procurer une bonne adhérence lors de la métallisation.

C'est à dire que tout le volume du polymère greffé est engagé dans la complexation. Le polymère, même greffé, reste mouillant et pénétrant, ce qui devrait permettre à la solution électroless de diffuser dans le polymère, et devrait donner la propriété d'adhésion recherchée de la couche de cuivre.

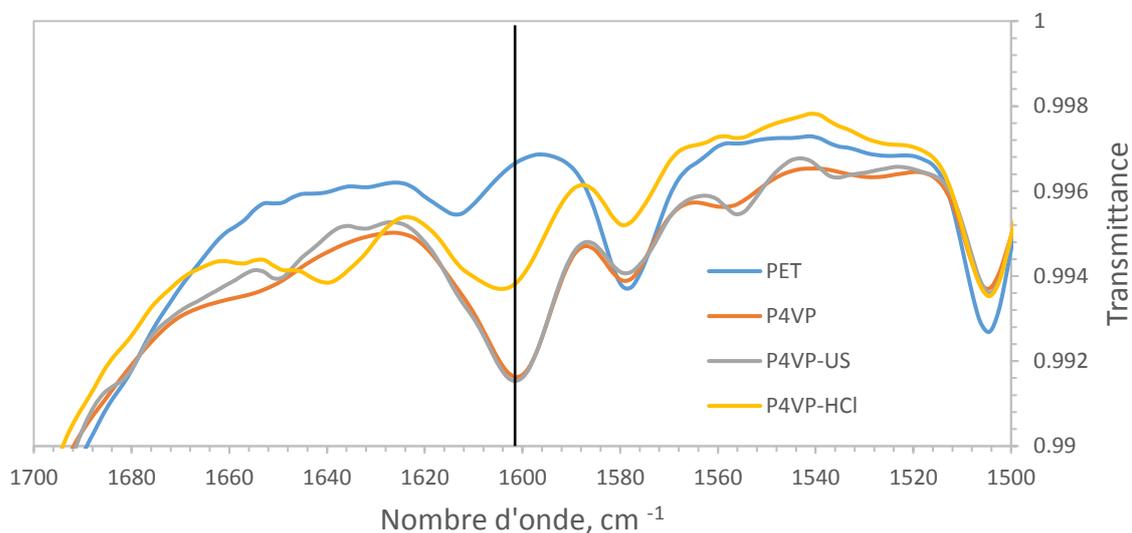


Figure 44. Spectres Infrarouge de la P4VP sur PET après irradiation à 254 nm, à 2 cm pendant 20 minutes puis rinçage à l'éthanol (—), aux ultrasons dans l'éthanol (—) et aux ultrasons dans une solution HCl à 1N (—). Le PET (—) est notre référence.

Si les spectres infrarouge ne montrent aucune signature spectroscopique liée aux mécanismes de réticulation et de greffage il n'est pas de même pour la spectroscopie UV-Visible. En effet, lorsque le film est irradié dans le temps, le film de P4VP présente un jaunissement visible à l'œil. Nous avons donc analysé ce phénomène par des mesures avec le spectrométrie UV-Visible. Un film de PET non revêtu et non irradié a donc été choisi comme blanc.

Comme le montre la Figure 45 on observe le renforcement de l'absorption dans le visible. C'est en accord avec les règles d'absorption de la lumière du phénomène d'allongement des domaines conjugués. On peut penser qu'il s'agit de mécanismes de fusion de cycle. La formation de systèmes conjugués longs sur le squelette du polymère est improbable. Ces fusions de cycles pouvant s'opérer entre chaînes différentes (interchaines) cela peut conduire à la réticulation du film. Cette modification couplée à notre observation de résistance aux solvants nous permet d'en déduire que le polymère a été réticulé lors de cette modification structurelle et que cette réticulation a induit le greffage du polymère à la surface. Concernant

la surface et donc le greffage il ne s'agit plus de condensation entre cycle donc vraisemblablement le greffage ne contribue pas au jaunissement du film.

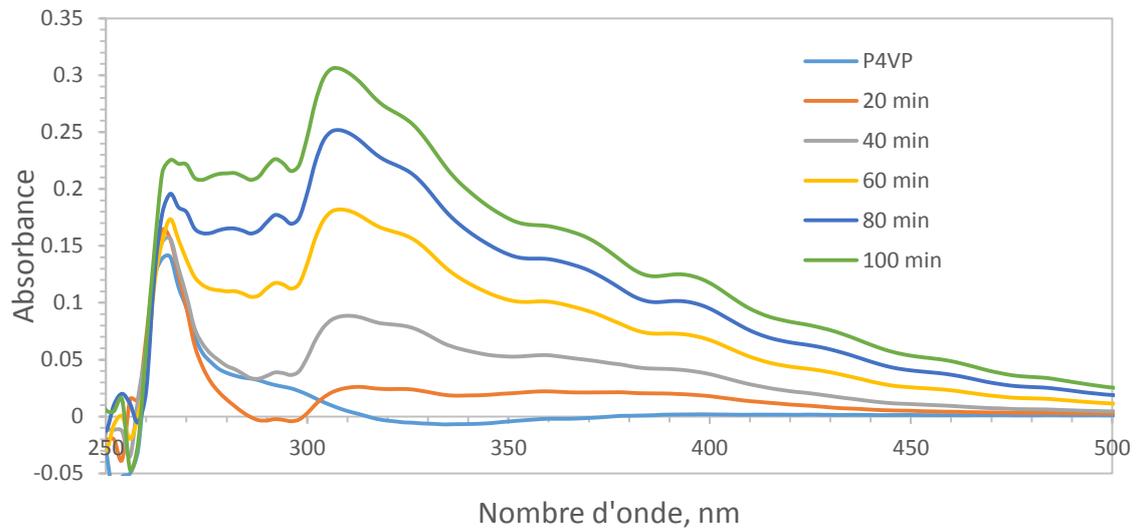


Figure 45. Spectres UV-Visible de la P4VP sur un film de PET (—) et son évolution dans le temps après irradiation sous lampe UV 254nm pendant 20 min (—), 40 min (—), 60 min (—), 80 min (—) et 100 min (—).

A la suite de ces essais réussis de greffage il est important de vérifier que la métallisation peut s'opérer.

Pour cela, des tests de métallisation ont été faits sur substrats souples de PET et de composites carbone. Le cuivre obtenu a une très belle qualité visuelle. La résistivité obtenue est légèrement inférieure à celle obtenue par greffage thermique soit une résistivité de $2.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ très proche du cuivre massif ($1,7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$). L'épaisseur de cuivre déposée est de 250 nm.

Comme le montre la Figure 46, l'adhésion a été renforcée avec ce procédé, puisque le test au scotch est positif (cuivre déposé sur PET). Le cuivre est bien adhérent à la surface. Comme le montre l'image, aucun des 25 carrés n'est détaché de la surface.



Figure 46. Image d'un test au scotch normalisé ASTM D3359 effectué sur une couche de cuivre de 250 nm sur PET, métallisée par cuivre electroless.

Le protocole de préparation de la solution et de greffage est le suivant :

Une solution de P4VP ($M_n = 60\,000$ g/mol) à 0.5% dans l'éthanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. Le substrat est préalablement nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé. L'enduction du revêtement de P4VP est faite par immersion (« dip-coating »). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé. Un film de P4VP mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le greffage du film se fait par irradiation sous lampe UV 254 nm pendant 20 minutes à 2 cm du support. Un film mince de P4VP greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film et une belle métallisation avec des propriétés d'adhésion est obtenue.

iv. Greffage par lampe pulsée faible puissance

A ce stade il nous a semblé intéressant de réduire les temps d'exposition capables de réaliser le greffage des films. Nous avons utilisé une lampe pulsée Xenon RC 250B prêtée par la société POLYTECH. Cette lampe délivre des pulses très courts de 10 μ s de lumière de forte puissance 2.4 J/pulse. Les temps d'irradiation complets s'échelonnent entre 0.1 et 4 secondes.

Ce type de lampe est utilisé par des professionnels pour l'activation de colle photosensible, le séchage de solvant ou d'encre en impression industrielle ou plus près de nos applications, la fusion de nanoparticules d'argent des encres conductrices.

De nouveau nous détournons l'usage de ces lampes pour évaluer le greffage de nos films de P4VP. Avec une lampe pulsée nous cherchons à créer plus de dégâts d'irradiation capables de réticuler et de greffer les films mais dans un temps réduit.

La gamme de longueurs d'ondes va de 200 à 1000 nm. On s'affranchit donc du balayage avec un gaz neutre qui était nécessaire avec la lampe à 172 nm. Cela représente un bénéfice important pour une situation d'industrialisation.

Au vu des résultats précédents il nous semble que la composante entre 200-300 nm de cette lampe doit être suffisante. Des essais avec un filtre coupant la lumière à 300 nm sont présentés dans cette partie et confirmeront cela.

Les premiers essais ont montré un début de résistance au lavage solvant à partir de 100 pulses représentant une durée d'irradiation de 2 secondes. Les observations visuelles de résistance au solvant d'un film de 70 nm sur PET ont été complétées par des analyses infrarouge. Les spectres infrarouge sont similaires à ceux présentés pour la lampe UV de 6W et ne justifient donc pas d'être présentés. Il n'est pas observé de signature infrarouge des nouvelles liaisons chimiques et de nouveau des traitements avec une solution acide montrent des déplacements complets des bandes pyridine vers des bandes pyridinium. De nouveau des films d'épaisseur de plus de 200 nm ne sont toujours pas greffables et vraisemblablement pour les mêmes raisons. Cela se comprend car nous devons être à des fluences équivalentes. On augmente la puissance par unité de temps mais on diminue le temps. Nous n'avons pas fait de calculs détaillés mais nous concluons cependant à cette équivalence en fluence entre la lampe UV de 6 W et la lampe Xenon CR 250B.



Figure 47. Image de la lampe pulsée Xenon RC 250B.

Dans ces nouvelles conditions de lampe pulsée il a été observé que la P4VP était immobilisée à partir de 100 flashes de 10 μ s alors que le PAA ne l'est toujours pas. On retrouve ici la spécificité de l'absorption de la P4VP. Le greffage à l'aide de cette lampe a donné des résultats très concluants permettant de diminuer les temps de greffage de plusieurs minutes à quelques secondes.

Nous avons à l'occasion des tests faits avec cette lampe voulu avancer sur les longueurs d'ondes réellement efficaces pour réaliser le greffage. Nous avons vu que la lampe à 365 nm n'avait pas permis d'observer ce greffage. Qu'en est-il avec une lampe plus puissante ? Il s'agit de la question de la compensation de l'énergie exprimée en longueur d'onde par la puissance.

Pour répondre à cette question des essais ont été faits avec un filtre « vert » coupant en dessous de 305 nm (Filtre SCHOTT N-WG305). Très rapidement nous avons observé qu'en présence du filtre « vert » posé sur l'échantillon le greffage n'était plus obtenu même avec des durées d'exposition longues. Pour répondre à la question, la puissance ne compense pas l'énergie. Donc seules les longueurs d'onde au-dessous de 305 nm permettent le greffage. Les longueurs d'onde au-dessus de 305 nm n'ont pas de rôle. Il s'agit ici d'un élément de compréhension important.

La lampe Xenon Sinteron S1000 est, comme vu sur la figure 45 de petite dimension. La surface irradiée n'est que 20 cm^2 par conséquent seuls de petits échantillons ont été traités, mais nous avons obtenu une preuve de concept (POC) de la faisabilité de cette démarche.

V. Greffage par lampe pulsée haute puissance

Après avoir démontré qu'une petite lampe pulsée permettait de réduire les temps d'irradiation nous avons souhaité explorer des lampes de plus forte puissance et capables d'irradier des surfaces plus importantes.

Deux types de lampes ont été utilisés : une lampe Xenon Sinteron S1000 acquise par le laboratoire auprès de la société POLYTECH et une lampe Novacentrix pulseforge 3200 acquise entre temps par la société Genes'Ink. Les résultats sur ces deux lampes vont être présentés consécutivement.

Lampe Xenon Sinteron S1000 : cette lampe a une irradiance de 5 W/cm^2 qui correspondant à une énergie de 50 J/cm^2 à 10 cm du support. La surface irradiée est maintenant de 400 cm^2 .

Cette capacité sera utilisée dans un programme de métallisation de grandes plaques composites carbonées qui sera présenté dans la partie « projets industriels » de ce document.

Cette lampe Xenon Sinteron S1000 est typiquement utilisée dans un environnement industriel et notamment chez les imprimeurs qui produisent industriellement en continu sur des laizes de 400 mm. Ces lampes sont présentes sur des installations roll-to-roll.

Il existe deux versions de cette lampe en fonction de la gamme de longueurs d'onde. Une version 100-1000 nm et une version 200-1000 nm. Pour les raisons évoquées précédemment liées à la production d'ozone nous avons opté pour la 200-1000 nm. La lampe a été installée dans une sorbonne pour faciliter l'élimination de l'éthanol et pour installer facilement un drap noir occultant pour une protection des yeux. Cette lampe est alimentée électriquement par un coffret de puissance important qui permet de contrôler le temps d'exposition.

Dans le Tableau 7, nous retrouvons les différents essais réalisés pour permettre le greffage du film de polymère sur la surface de PET. Une solution de P4VP ($M_n = 60\,000$ g/mol) à 0,5% dans l'éthanol est déposée sur la surface, préalablement nettoyée à l'éthanol, puis séchée afin d'obtenir un film de P4VP. Différents flashes sont ensuite réalisés à différentes hauteurs du substrat (5 cm, 10 cm et 15 cm) puis un nombre de flashes différents de 5 à 50 flashes afin de déterminer les bons paramètres de greffage avec la lampe pulsée. Si le nombre de flashes est insuffisant, nous n'observons pas de greffage (noté NOK). Si le nombre de flashes est trop grand, cela chauffe le substrat et le fait fondre (substrat détruit). Il faut donc rester entre 5 et 10 flashes à 5 cm, entre 10 et 30 flashes à 10 cm et entre 15 à 50 flashes à 15 cm. Pour des raisons pratiques, les expérimentations par la suite seront effectuées avec 10 flashes à 10 cm du substrat.

Nombre de flashes	5	10	15	20	30	40	50
Greffage à 5 cm	OK	OK	Substrat détruit				
Greffage à 10 cm	NOK	OK	OK	OK	OK	Substrat détruit	Substrat détruit
Greffage à 15 cm	NOK	NOK	OK	OK	OK	OK	OK

Tableau 7. Essais du nombre de flashes nécessaires pour le greffage à une distance de 5cm, 10 cm et 15cm du substrat souple de PET.

Les mêmes observations spectroscopiques par analyses infrarouge et UV-vis sont faites avec cette nouvelle lampe. Lorsque l'on se place dans les conditions minimales qui permettent d'observer le greffage on retrouve le jaunissement du film de P4VP. On n'observe pas par infrarouge de signatures liées aux transformations chimiques du film.

Lampe Novacentrix pulseforge 3200 : les expériences réalisées avec cette lampe ont été faites sur la plateforme technique d'impression de Gardanne (plateforme Micropacks au CMP de Gardanne). Dans cet environnement technique nous avons pu obtenir plus d'information sur les conditions d'irradiation que sur la lampe Sinteron comme cela se voit dans le tableau 8. Les essais de greffage ont été faits à 5 cm du substrat. Un contrôle plus fin de la puissance, du nombre de flashes et de la durée des flashes, a été possible. Les deux premiers essais ont totalement déformé le substrat du fait de la trop grande puissance fournie par la lampe en faisant fondre le substrat de PET, et donc ne sont pas exploitables. En effet, si le temps d'exposition est long et avec beaucoup d'énergie, le substrat a le temps de chauffer. Cependant s'il est court comme dans les Essais 5, 6, 7 le substrat n'a pas le temps de s'échauffer même avec une grande énergie. Trois essais ont été concluants avec des paramètres différents.

Essais	Voltage (V)	Pulse (μS)	E (mJ/cm^2) par flashes	Nombre de flashes	Remarque
1	280	4560	5891	5	PET déformé
2	280	4560	5891	5	PET déformé
3	200	4560	2419	5	OK
4	200	4560	2419	10	PET déformé
5	300	100	2657	10	Pas de greffage
6	350	100	4391	10	Pas de greffage
7	390	100	6130	10	OK
8	200	4560	2419	7	OK

Tableau 8. Essais de greffage réalisés avec la lampe pulsée Novacentrix PulseForge 3200.

Les essais d'immobilisation ont été concluants avec la P4VP. Nous retrouvons les mêmes spectres FTIR de la P4VP que précédemment. Une métallisation est observée avec une bonne adhésion de la couche métallique sur le substrat. La formulation de la solution de P4VP n'a jusqu'à présent pas été modifiée, il s'agit toujours de la solution de P4VP à 0.5 % dans l'éthanol.



Figure 48. Lampe Pulsée Xenon Sinteron S1000 (Haut) et Novacentrix Pulse Forge 3200 (Bas).

Il est donc facile d'adapter le procédé de greffage à une lampe flash haute puissance pour la métallisation du substrat. L'intérêt de la lampe flash est qu'elle est aujourd'hui déjà présente sur les procédés R2R. Une industrialisation avec ce type de lampe est donc envisageable. Les résultats de la métallisation electroless sont de nouveau concluants pour les deux types de lampes.

vi. Greffage par Laser à 266 nm

Dans l'environnement du laboratoire LICSEN nous avons eu l'opportunité de travailler avec un laser à 266 nm. En effet nous avons déjà réduit la gamme de longueur d'onde efficace entre 200 et 300 nm et l'utilisation d'un laser à 266 nm nous semblait pertinente. La puissance du laser ne permettait pas d'obtenir des puissances plus grandes qu'avec les lampes pulsées mais apportait la possibilité de réaliser des lignes métallisées beaucoup plus fines. L'idée a été de déposer un revêtement de P4VP puis de greffer sous laser. Un lavage des parties non irradiées permettrait de réaliser de façon cette fois-ci soustractive (élimination de matière) des structures très fines.

Des tests de greffage par laser ont été réalisés avec un laser à 266 nm (SNU-02P-100) dont l'irradiance moyenne est de l'ordre de $0.028\text{W}/\text{cm}^2$ soit une énergie d'exposition de l'ordre de $0.14\text{ J}/\text{cm}^2$ pour 5 secondes d'irradiation. Les tests ont été réalisés au laboratoire LEPO (Laboratoire d'Electronique et Photonique Organique).

Le protocole est légèrement différent cette fois-ci, en effet la P4VP à 0.5% dans l'éthanol est déposée sur toute la surface du film de PET de façon homogène par spray. Le greffage du film se fait par irradiation continue avec un laser 266 nm (SNU-02P-100). Un film mince de P4VP greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol est effectué pour éliminer la partie non greffée du film de P4VP. Le laser permet d'obtenir un film greffé de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur et de quelques microns de large. La Figure 49 montre une image obtenue après la métallisation electroless de la P4VP greffée par irradiation LASER comparée à la pointe d'un cathéter.

Il s'agit ici d'un travail très exploratoire mais qui pourrait avoir des bénéfices techniques importants. Le principe d'une fabrication pourrait être de faire un dépôt de polymère localisé par jet d'encre puis de réaliser une « gravure » plus fine dans cette partie. Cela minimise l'effet soustractif d'élimination de matière par solvant évoqué au-dessus.



Figure 49. Image obtenue après greffage au LASER puis métallisation sur un film de PET, observé à la binoculaire.

Pour conclure sur cette partie d'exploration des diverses lampes permettant le greffage nous avons sélectionné la lampe Sinteron S1000. En effet cette lampe est celle que nous avons en libre accès au laboratoire et cette lampe est adaptable sur une chaîne d'impression en R2R. Nous avons retenu cette lampe pour l'ensemble du travail qui sera fait et présenté dans ce document que ce soit pour la métallisation de motifs imprimés ou pour la métallisation pleine surface.

Les essais présentés ici sont très majoritairement faits sur PET mais d'autres substrats comme le PEN ou le PVC ont également permis d'observer les mêmes résultats. Cela démontre la généralisation de ce procédé. Tous ces exemples réussis n'ont pas été développés ici pour ne pas alourdir le manuscrit mais sont simplement mentionnés.

Pour la suite de ce document nous avons décidé de continuer seulement avec ce dernier procédé de greffage de la P4VP par irradiation UV et plus précisément avec la lampe, pour la métallisation pleine surface et le pleine couche.

5. Compléments de formulation d'une encre P4VP (base multifonctionnelle)

A ce stade nous avons réussi à immobiliser un film mince de P4VP capable d'être imprégné après dépôt par des sels de palladium comme catalyseur. Cette situation permet déjà de valider les propriétés de gonflement de la P4VP qui assureront le renfort mécanique primaire de la couche métallique et de qualifier un bain électroless.

Ces propriétés sont considérées comme le minimum requis pour satisfaire le procédé de métallisation via un primaire. Cependant le procédé d'impression jet d'encre n'est pas le seul moyen d'enduction d'une surface, et pour des applications particulières, des procédés comme la pulvérisation ou l'impression flexographique sont pertinents. Le jet d'encre s'applique bien à des procédés de petites ou moyennes séries, la pulvérisation ou le spray s'applique bien au besoin de métallisation de grandes surfaces et la flexographie à des applications de très grandes séries. Il faut concevoir que chacun de ces procédés aura des exigences particulières en termes de caractéristiques et notamment de viscosité. Pour la flexographie il est connu que la viscosité de l'encre doit être supérieure à celle du jet d'encre. Le spray étant certainement le procédé le plus compliant.

Concernant le jet d'encre les impressions faites au cours de cette thèse l'ont été avec une imprimante de développement (Dimatix) qui possède des têtes Fujifilm. Les imprimantes industrielles sur lesquelles des applications sont possibles possèdent des têtes d'impression Konica Minolta qui ont des caractéristiques différentes. C'est pourquoi il sera nécessaire de réaliser ce que l'on appelle une encre formulée, c'est-à-dire une encre dans laquelle des additifs seront présents. Ces additifs sont indispensables pour ajuster les propriétés de viscosité, de mouillabilité et dans les termes de métier de « jetabilité ». C'est pourquoi il est important d'évaluer l'acceptabilité de l'encre primaire P4VP vis-à-vis d'autres composants qui peuvent être des molécules ou des polymères. D'autre part des procédés alternatifs au jet d'encre sont possibles avec l'utilisation d'une encre P4VP.

C'est pourquoi dans cette partie nous chercherons à évaluer la possibilité d'adapter une formulation à des spécifications différentes. En effet comme pour le jet d'encre qui impose des caractéristiques de « jetabilité », une encre flexographique ou pulvérisée par spray aura des caractéristiques spécifiques. Ces caractéristiques seront modulées au travers du choix de polymères, des solvants et d'additifs.

Dans l'idée de faire évoluer cette encre vers un projet industriel il est également important de réduire le nombre d'étapes de préparation du primaire activé. C'est pourquoi nous regarderons aussi, dans cette partie, l'introduction des sels de palladium dans la formulation de l'encre afin de ne pas avoir à réaliser une étape d'imprégnation de catalyseurs a posteriori du dépôt de film de P4VP.

Dans les 4 sous parties qui sont présentées ici la P4VP servira en effet de « Matrice » aux autres additifs qui pourront être greffés avec elle. Il est important d'une part de trouver des solutions où la formulation reste homogène c'est-à-dire qu'il y ait un bon mélange des différents constituants et d'autre part que le greffage avec la lampe Xenon soit toujours efficace.

a. Ajout d'un composé moléculaire

Le premier additif que nous avons jugé utile d'introduire dans la formulation de l'encre est un colorant rouge, comme le montre la Figure 54. Il s'agit de l'Erythrosine Puricolor RED FRE14 de BASF. La présence de ce colorant permet de mieux visualiser la qualité des dépôts de primaire P4VP avant même la métallisation. Mais l'introduction de cette molécule et surtout

son poids relatif en masse permet de valider l'acceptabilité de la solution de P4VP à un additif organique moléculaire.

Il suffit seulement de quelques milligrammes de colorant pour 100 mL de solution. Une fois la P4VP greffée par irradiation, le colorant présent dans la matrice se trouve résistant aux tests du solvant. Grâce à la P4VP le colorant est greffé ou au moins piégé dans le film primaire.

Une expérience témoin a été réalisée sans P4VP afin d'observer si le colorant peut être greffé sur la surface dans les mêmes conditions d'irradiation. Cependant, après rinçage, le colorant est totalement éliminé de la surface.

b. Changement ou ajout de co-solvant

Nous avons beaucoup travaillé avec l'éthanol comme solvant pour réaliser des essais de dépôt en dipping. Sa bonne miscibilité avec la P4VP et son temps de séchage rapide est un atout. Mais cet atout peut devenir un handicap pour un procédé jet d'encre où l'évaporation trop rapide d'un solvant en sortie de buse de tête jet d'encre peut conduire au bouchage soit pendant les éjections soit et de façon beaucoup plus certaine après une interruption de l'éjection, le séchage conduisant à un bouchon de polymère. Typiquement les diamètres des buses sont de 20 à 40 μm et le séchage peut être très rapide.

D'autre part, l'éthanol est un solvant avec une très faible viscosité (1.04 cP à 25 °C) qui le rend compatible avec la Dimatix qui le nécessite (gamme de 2 à 20 cP).

C'est pourquoi nous avons testé d'autres solvants alcooliques pour dissoudre la P4VP. Le premier a été le butanol dont la viscosité est de 2.5 cP (à 25 °C). Les temps de dissolution ont été légèrement plus longs. D'autres solvants comme l'isopropanol ou le DiEthyleneGlycol (DEG) ont aussi été testés. Le Butanol a été retenu comme un bon compromis.

Des essais de mélange de ces différents solvants ont aussi été faits et montrent qu'ils sont miscibles dans toutes les proportions. Cette observation est importante pour la formulation d'une encre industrielle où la viscosité doit être ajustée finement. Si le solvant de la viscosité requise n'existe pas alors il faut réaliser une combinaison car les propriétés de viscosité sont assez additives.

c. Ajout de polymère

Souvent, dans les formulations d'encre, le PAA est utilisé comme épaississant ou agent mouillant⁷². Comme il s'agit d'un polymère que l'on connaît bien et dont on sait qu'il n'est pas greffable par irradiation. Nous avons souhaité l'utiliser comme additif polymère.

La P4VP et le PAA sont tous les deux solubles dans l'éthanol. Des ajouts progressifs de PAA ont été faits dans une solution de P4VP et une proportion de 50% en masse a été atteinte. Le mélange peut être fait de trois façons :

- Mélange à sec des polymères et ajout d'éthanol.
- Ajout de PAA en poudre dans une solution de P4VP
- Ajout de PAA en solution dans une solution de P4VP

Le mélange le plus rapide à obtenir est celui où les deux polymères sont pré-dissous. Le choix de l'éthanol comme solvant a permis sans difficulté le mélange des deux polymères. Il en a été tout autrement avec l'eau où les propriétés acide du PAA et basique de la P4VP ont conduit à une précipitation. Il a été vérifié que les dépôts (dipping ou jet d'encre) étaient toujours immobilisables par irradiation.

En effet, comme le montre le spectre FTIR de la P4VP et du PAA greffés sur la surface après 10 irradiations à 10 cm avec la lampe Sinteron S1000 de la Figure 50 (—), les signaux caractéristiques de la P4VP à 1600cm^{-1} et 1640cm^{-1} , correspondant aux vibrations du groupement pyridine sont présents. De plus, le signal de la fonction acide du PAA $-\text{COOH}$ (1721cm^{-1}) est présent après rinçage, ce qui montre bien la présence du PAA. La présence du PAA jusqu'à 50% en poids n'a donc pas perturbé le greffage de la P4VP.

Cependant la nature du greffage de ces molécules n'a pas été étudiée. Il peut s'agir de liaisons covalentes, de liaisons faibles ou même d'ancrage mécanique (inter-digitation) entre les polymères.

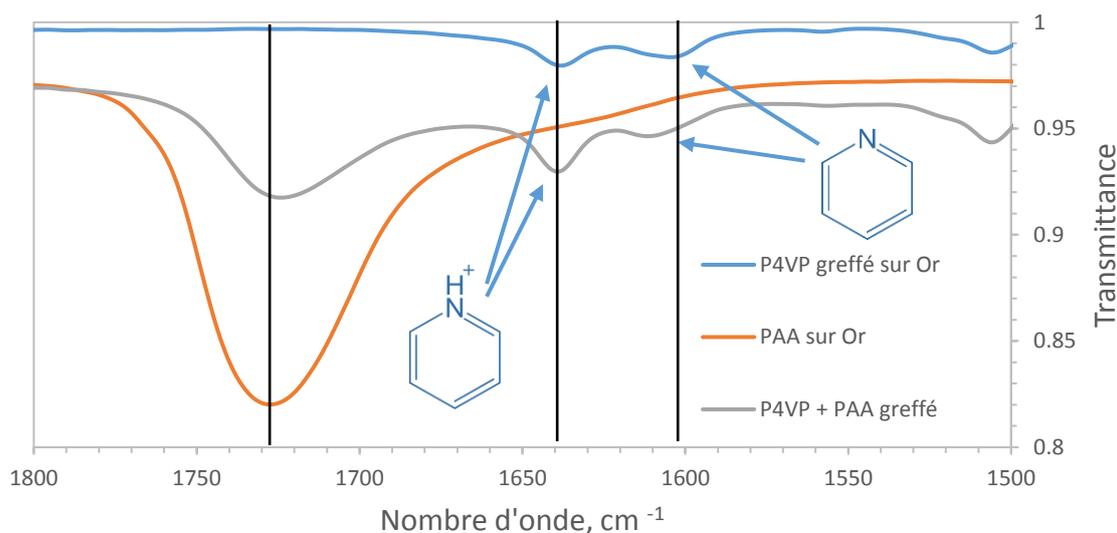


Figure 50. Spectres infrarouge de la P4VP (—) et du PAA (—) comme références. Spectre FTIR du PAA incorporé dans la matrice de P4VP après greffage sous lampe flash Sinteron S1000 et rinçage sous ultrasons dans l'éthanol (—).

d. Ajout de sels métalliques catalytiques

Pour réaliser la métallisation des substrats il est intéressant de pouvoir intégrer des ions métalliques catalytiques dans la solution de P4VP comme le Palladium (II). Comme évoqué au-dessus, cette possibilité permettrait d'éliminer une étape de préparation. Dans un procédé industriel, cela représente un atout très important. Les premiers essais ont été infructueux puisque l'introduction du chlorure de palladium faisait précipiter le polymère et rendait donc la solution inutilisable. En effet les propriétés de complexation de la P4VP sur lesquelles on s'appuyait pour imprégner les sels de palladium dans les films pré-déposés sont toujours présentes et agglomèrent le polymère du fait des interactions de chélation entre les groupements pyridines et le sel de palladium. Nous avons observé les mêmes phénomènes avec des sels de cuivre.

Pour contourner cette difficulté nous avons introduit des solvants aminés qui mettent en compétition la complexation directe avec la P4VP. Cette stratégie s'est avérée gagnante puisque des solutions limpides ont été obtenues. Des informations complémentaires sur les proportions et la nature chimique des co-solvants seront données dans la partie formulation optimisée d'une encre.

6. Métallisation

a. Sélection du catalyseur

Pour réaliser la métallisation Electroless, différents types de catalyseurs ont été testés. En effet, le choix du catalyseur est dépendant du fait qu'il soit présent dans la formulation imprimable ou imprégné après le dépôt du film de P4VP. Il s'agit de différents types de sels de palladium, qui reste le catalyseur le plus efficace. Le cuivre est aussi un catalyseur du bain electroless mais son pouvoir catalytique est très faible comparé au Palladium. Ces tests ont été réalisés par insertion de l'élément catalytique dans la solution de P4VP à 2.0 % dans l'éthanol. Pour se protéger de la précipitation du polymère par le métal, de l'ammoniac est ajouté à la solution. L'idée est de sélectionner d'autres sources de sels ou de complexes métalliques comme le colloïde Pd-Sn et le formiate de cuivre(II) qui sont à des prix très bas.

Dans le tableau ci-dessous sont présentés les différents sels métalliques utilisés, leurs quantités utilisées ainsi que le déclenchement (OK) ou l'absence de déclenchement (NOK) de la métallisation.

Seuls les Catalyseurs de Palladium(II) sont actifs et permettent d'activer le bain electroless, avec des quantités raisonnables. En effet 1.0% en poids de catalyseur permet de déclencher la métallisation. Les autres catalyseurs testés ne sont pas actifs dans la métallisation electroless par notre procédé.

Des essais ont été faits avec un colloïde palladium-étain. Il s'agit du catalyseur le plus répandu dans la profession des traiteurs de surface spécialisés dans la métallisation des plastiques. Nous avons évoqué ce catalyseur dans la partie état de l'art. Ce catalyseur est particulièrement intéressant car il a été optimisé pour déclencher les bains electroless avec lesquels nous travaillons. Dans son usage habituel il est adsorbé sur les surfaces plastiques activées avec l'acide sulfochromique (satinage). Pour nos applications il doit être imprégné ou co-déposé avec l'encre. Nous n'avons pas réussi, dans cette mise en forme qui lui est inhabituelle, à le rendre actif et nous le regrettons car il est toujours plus simple de développer des solutions industrielles avec des briques technologiques déjà industrielles. Ce catalyseur est actif dans sa forme commerciale et cela représenterait un avantage par rapport aux solutions que nous développons, en éliminant l'étape de réduction des sels que nous réalisons. Il faudra dans le futur revenir sur l'utilisation de ce catalyseur.

Pour conclure sur cette étude nous retenons le dichlorure de palladium (II) tétraammine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) comme le meilleur catalyseur.

Catalyseurs	Quantité (%)	Métallisation
Dichlorure de Tetraamminepalladium(II)	1.0	OK
Dichlorure de Palladium(II)	1.0	OK
Acétate de Palladium(II)	1.0	OK
Tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0)	1.0	NOK
Colloïde Pd-Sn	10.0	NOK
Formate de Cuivre(II)	10.0	NOK

Tableau 9. Différents catalyseurs insérés dans l'encre et testés pour la métallisation electroless cuivre.

b. Quantité seuil de catalyseur palladium (II) tétraammine

La quantité minimale de catalyseur nécessaire dans la solution de P4VP pour déclencher la métallisation electroless est présentée dans le Tableau 10. Elle a été déterminée en intégrant différentes concentrations de dichlorure de palladium (II) tétraammine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) dans la solution de P4VP. Nous observons que la métallisation s'amorce à partir d'un seuil de concentration. Ce seuil est de 0.7 % en masse de catalyseur $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (39% en palladium). Soit environ 0.57 % en masse de palladium. Pour des raisons évidentes de coût nous n'avons pas exploré des concentrations plus élevées en palladium. Si le seuil des 0.7 % n'est pas atteint, la métallisation ne démarre pas. Au contraire, si la concentration en palladium est trop élevée, il y a un risque de relargage de sels de palladium dans le bain electroless et donc de déstabilisation de ce dernier. La concentration en palladium n'a cependant pas d'influence sur la vitesse de croissance dans le bain electroless.

Quantité de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (%)	Métallisation
0.2	NOK
0.4	NOK
0.7	OK
0.8	OK
1.0	OK

Tableau 10. Quantité minimale de palladium (II) tétraammine nécessaire pour déclencher la métallisation electroless

c. Activation du catalyseur par réduction

Lorsque le film de P4VP contenant le catalyseur est déposé sur la surface, le film est transparent et quasiment invisible à l'œil. Quand le palladium (II) est réduit en palladium(0) un noircissement du dépôt est observé. Le dépôt passe de la couleur blanc/transparente (dans ce cas rose à cause du colorant) à une couleur grise (Figure 51). Cette coloration est due à la formation d'agrégats métalliques de palladium. Ce noircissement de la surface permet d'apprécier la distribution du palladium dans le film de P4VP ce qui n'avait pas encore été possible en post-imprégnation ou en imprégnation directe (one-pot).

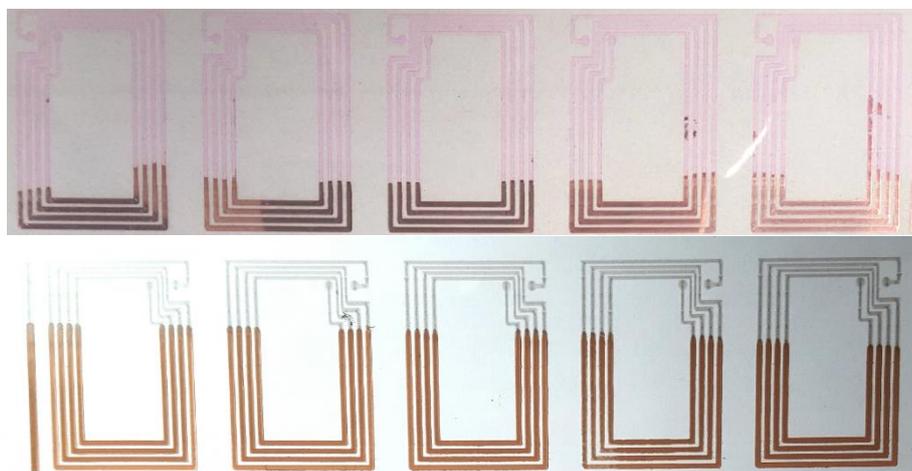


Figure 51. Image de la solution de P4VP déposé par impression jet d'encre, contenant le catalyseur dans sa forme palladium (II) (haut), et dans sa forme réduite palladium (0) (bas).

Pour activer le catalyseur dichlorure de Tetraamminepalladium(II), différentes solutions de réduction ont été testées afin de pouvoir utiliser un composé moins toxique que NaBH_4 utilisé actuellement (Tableau 11). La réduction est validée par le changement de couleur. Si celui-ci n'a pas lieu, la métallisation ne marchera pas. Les solutions sont testées dans les mêmes concentrations que NaBH_4 actuellement à la concentration de 2 g/L.

Réducteur	Test de réduction	Essai métallisation electroless
NaBH ₄ (ref)	OK	OK
Hydrazine monochloride	NOK	NOK
Acetyl hydrazine	NOK	NOK
Acetate d'Hydrazine	NOK	NOK
Phenyl hydrazine	NOK	NOK
Acide citrique	NOK	NOK
Acide ascorbique	OK	NOK
Hydrosulfite de sodium	OK	NOK

Tableau 11. Tests de différents réducteurs pour l'activation du catalyseur et essais de métallisation par electroless.

Après les différents essais, aucun autre réducteur ne s'est avéré efficace pour la réduction du palladium et la métallisation electroless de cuivre. Le plus prometteur est l'hydrosulfite de sodium qui a permis de réduire le métal mais ne permet pas néanmoins de catalyser le bain de métallisation electroless. Il reste un travail d'optimisation à faire pour substituer la réduction par le NaBH₄.

d. Métallisation et Caractérisation MEB

Une fois réduits, les catalyseurs imprégnés dans le film de P4VP sont capables de déclencher les bains electroless. Le bain commercial Circuposit 3350 de la société DOW est alors utilisé. Le bain est monté dans un bécher et maintenu dans un cristallisateur à une température de 45°C sous une sorbonne.

La métallisation s'amorce au bout de quelques secondes et s'observe visuellement par l'apparition de petites bulles qui correspondent à la formation de l'hydrogène. Le temps d'immersion est de 5 minutes. Une couche continue de cuivre de 250 nm est formée.

Une caractérisation optique du cuivre a été obtenue par Microscopie Electronique à Balayage (Figure 52). Le catalyseur étant très dispersé sur la surface, il agit comme un centre de nucléation. La distribution homogène des agrégats ou cristallites de cuivre en témoigne. La croissance electroless s'effectue selon les directions latérale dans un premier temps et puis verticale, ainsi les particules de cuivre se forment, se développent et fusionnent latéralement les unes aux autres, augmentant l'épaisseur, la continuité et la conductivité de la couche de

cuivre. Les éléments chiffrés issus des mesures de conductivité seront donnés dans une partie ultérieure. Cependant, il est important de signaler que la conductivité obtenue correspond à une couche de cuivre métallique pur.

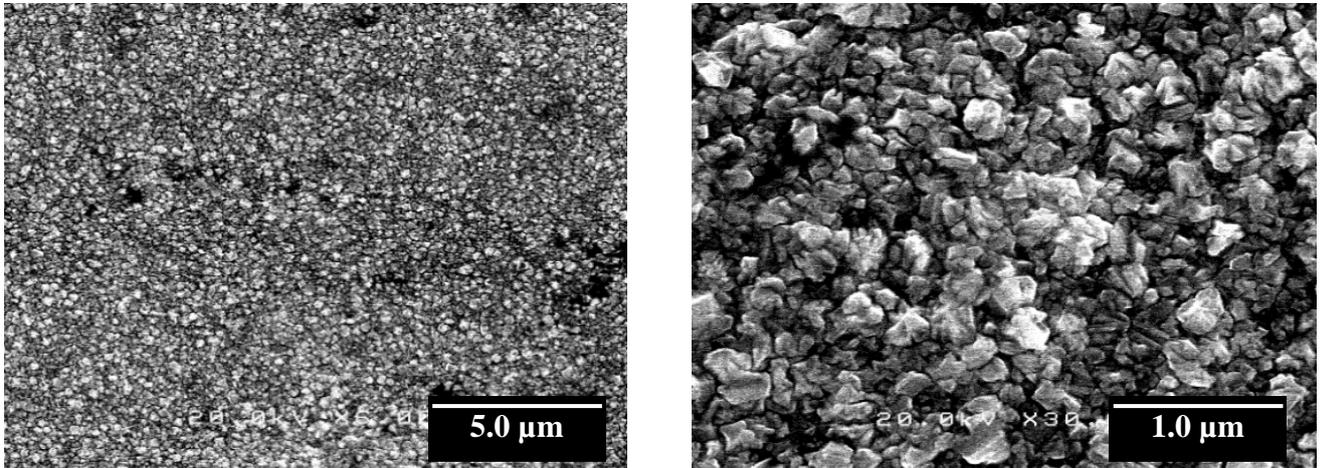


Figure 52. Images MEB d'une couche de cuivre de 250 nm.

a. Tests d'adhésion

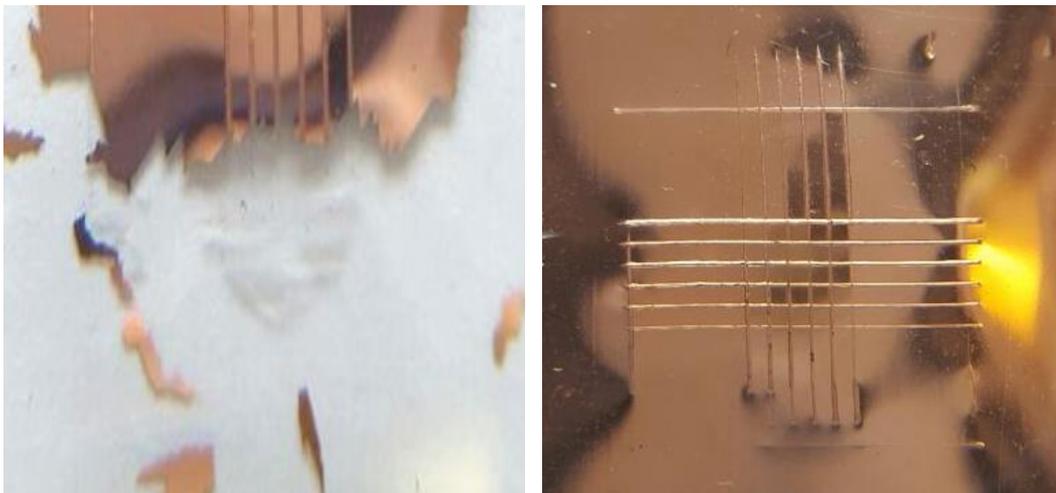


Figure 53. Tests d'adhésion au scotch sur le cuivre après 1) le primaire de métallisation non greffé à la surface après métallisation et 2) sur le primaire greffé et métallisé, qui montre une bonne adhésion.

Dans la démarche de l'électronique imprimée que nous avons suivie, l'adhésion de la couche de cuivre au substrat est importante. Nous avons évoqué des applications où les substrats plastiques peuvent être étirés et/ou déformés. L'adhésion entre le substrat (PET) et la couche de cuivre obtenue par electroless a été évaluée par un test au scotch industriel

normé (ASTM D3359). Le principe est celui d'une scarification de la couche de cuivre par un outil à 6 lames. Le croisement à 90° de cet outil sur la surface produit un quadrillage et forme 25 petits carrés de 1 mm de côté. Ce principe de découpage fragilise la couche et diminue la force de rupture de l'interface. Un scotch est appliqué puis retiré. L'adhésion est évaluée par le nombre de carrés décollés. Nous avons observé que l'adhésion n'était pas observée dès la sortie du bain et qu'il fallait une période de « repos » de 24 h avant d'avoir les bonnes performances. Nous interprétons cette observation par une relaxation des contraintes qui doivent se produire lors de la croissance de la couche métallique. Ces contraintes sollicitent l'interface.

Au bout de 24 h, il est possible d'observer une adhésion de 100%, comme le montre la Figure 53. A ce stade, il est très important de valider la démarche du greffage par irradiation. La comparaison entre un test d'adhésion fait sur une surface métallisée et réalisée sur un primaire qui n'a pas été greffé ou qui a été greffé par irradiation est très explicite. Il n'y a aucune adhésion mécanique lorsque le film de P4VP n'a pas été irradié alors que le contraire est observé. Il est à remarquer que le film non greffé est cependant suffisamment adhérent sur la surface pour résister à l'immersion dans le bain électroless et à la croissance métallique même si l'interface, comme nous venons de le dire, reste faiblement adhérente au sens mécanique. Nous avons déjà évoqué, plus haut dans ce document, la notion d'adhésion chimique et mécanique concernant les couches de P4VP.

L'adhésion de la couche de cuivre sur la surface est très bonne jusqu'à 500 nm d'épaisseur (Tableau 20). Au-delà, il y a une limite d'épaisseur de cuivre de 500 nm soit 10 min d'électroless, à partir desquelles les contraintes qui s'exercent dans la couche de cuivre deviennent trop fortes et conduisent au décollement spontané de la couche métallique en croissance. Ce phénomène est dû au décollement de la couche de P4VP sur la surface. C'est-à-dire que la propriété adhésive du primaire est perdue. Dans la partie « projets industriels » de cette thèse, nous avons changé de bain pour un bain cuivre de la société ATOTECH qui a le bénéfice d'être moins contraignant et qui nous a permis d'obtenir des revêtements de cuivre stables durant la croissance et après séchage et repos pour des épaisseurs allant de 1 à 1.5 µm. Au-delà des problèmes d'adhésion surviennent de nouveau.

IV. Procédés d'enduction alternatifs au jet d'encre

1. Enduction par pulvérisation

L'enduction par pulvérisation ou par spray est la méthode la plus simple pour appliquer une encre sur une grande surface. Nous retrouverons ce procédé dans l'exemple aéronautique de la partie « Actions industrielles ».

Le spray que nous avons utilisé est de type arts graphiques. Concernant cette technique aucune modification n'a été faite sur les formulations utilisées. Les buses sont suffisamment larges pour accepter une large gamme de viscosité voire des particules dissoutes (ce qui n'est pas le cas dans les cas précédents).

Trois situations se sont présentées dans le cadre du contrat industriel avec l'industriel B.

- **Revêtement pleine surface** : La réalisation d'un revêtement homogène sur des grandes plaques composites de dimensions 50x50 cm a été faite par balayage du faisceau pulvérisé sur l'ensemble de la plaque. Le séchage du solvant a été assez rapide pour que des phénomènes de coulures n'apparaissent pas.
- **Structuration par masquage du revêtement** : La réalisation d'un revêtement structuré par pulvérisation a nécessité l'utilisation d'un masque. On parle de scotch d'épargne pour ce type de procédé. Dans notre cas, un vinyle adhésif et découpé par une entreprise professionnelle (IDEQUATION) a été appliqué sur des plaques composites. Le spray est ensuite appliqué. Les deux cas de figures où le vinyle a été ou pas retiré ont été testés pour le greffage à la lumière et pour la phase de métallisation électroless. Ce procédé est partiellement soustractif car du polymère est utilisé sur toute la surface du scotch puis éliminé. Des déchets sont créés.
- **Structuration par masquage de l'irradiation** : dans ce dernier cas on applique comme dans le cas 1 un revêtement homogène sur toute la surface et un masque non adhésif est appliqué sur la surface au moment de l'irradiation. Un lavage au solvant est ensuite réalisé pour révéler les motifs. On est dans ce dernier cas plus

proche des procédés soustractifs habituels par résines photo-lithographiques. Il y a production d'effluents secondaires qu'il faudra traiter.

Nous avons testé toutes ces méthodes qui fonctionnent très bien et pour faciliter la visualisation du polymère de P4VP, nous avons ajouté un colorant à la solution.

La Figure 54 montre un exemple qui correspond au troisième cas. Un film de PET est revêtu de façon homogène et complète par un film de P4VP coloré. Un masque est appliqué sur le revêtement pendant l'irradiation à la lampe Xenon. Après rinçage à l'éthanol, la partie non greffée de la P4VP est dissoute, laissant apparaître le motif greffé. La métallisation est ensuite possible avec les mêmes protocoles que précédemment.

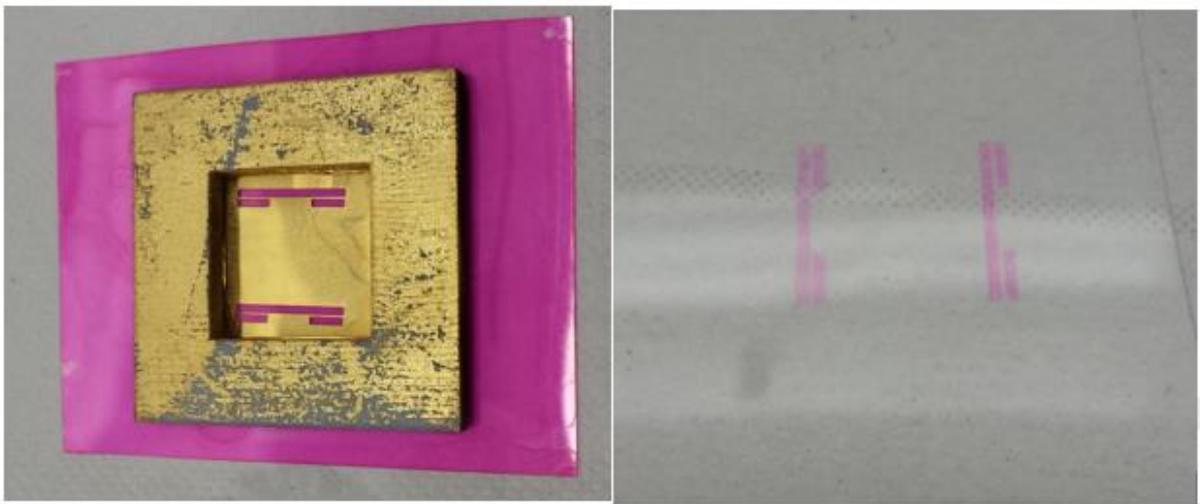


Figure 54. Greffage localisé de la solution de P4VP (un colorant rouge érythrosine puricolor RED FRE14 BASF a été ajouté pour l'observation visuelle). Application d'un masque sur un film de P4VP couvrant (gauche) ; révélation des motifs après greffage par irradiation et rinçage à l'éthanol (droite).

2. Flexographie

Comme évoqué plus haut, le procédé flexographique peut avoir de l'intérêt pour des productions de masse où la souplesse du digital n'est pas indispensable. Les applications de packaging intelligent sont typiquement demandeuses de très grandes séries où tous les imprimés sont identiques. Les coûts d'impression flexographique sont plus faibles que ceux du jet d'encre. Le laboratoire n'étant pas équipé de dispositif de flexographie nous avons contacté le Laboratoire de Génie des procédés Papetiers (LGP2) de la plateforme INP-PAGORA

basé à Grenoble. Généralement les encres flexographique sont plus visqueuses que les encres jet d'encre mais certaines encres peuvent satisfaire les deux technologies. Cela a été notre cas, l'encre qui a été utilisée est la même que pour l'impression jet d'encre.

Le contact à l'INP-PAGORA a été M. Didier Chaussy, qui a accepté de faire des essais de flexographie. Il a choisi un positif qui était disponible dans son laboratoire pour réaliser la preuve de concept. Comme le montre la Figure 55 après métallisation des motifs encrés et imprimés la qualité de la métallisation est correcte. Les résultats obtenus l'ont été avec une solution non optimisée ils sont donc prometteurs. Les résultats montrent qu'un développement pour de la flexographie en R2R est envisageable.

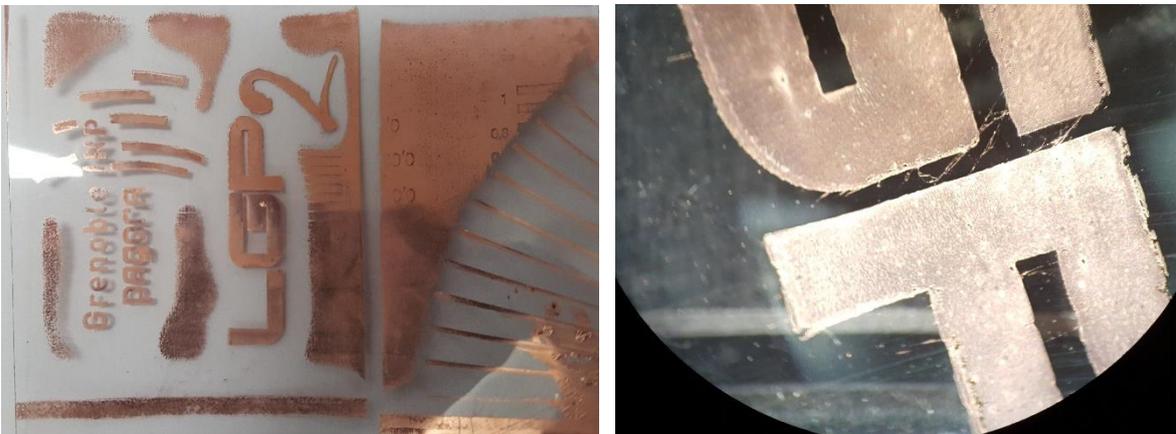


Figure 55. Image obtenue après métallisation de motifs imprimés par flexographie à l'INP-PAGORA de Grenoble.

V. Développement d'une encre catalytique optimisée pour le jet d'encre

Un procédé en 3 étapes a été développé, comme schématisé dans la Figure 56. Les techniques d'impressions possibles sont la pulvérisation, le jet d'encre et la flexographie.

Les preuves de concept ont été obtenues mais dans des conditions de laboratoire et avec des matériels de laboratoire. Dans l'échelle TRL (Technological Readiness Level ou degré de maturation technologique) nous nous situons tout de même vers 3-4.

TRL3 : Fonction critique analysée et expérimentée et preuves caractéristiques du concept.

TRL4 : Validation en laboratoire du composant.

Pour satisfaire des conditions industrielles qui imposeront un cahier des charges plus difficile il faut améliorer les performances de l'encre et si possible réduire le nombre d'étapes. Un TRL5 ou 6 est alors visé : Validation dans un environnement significatif.

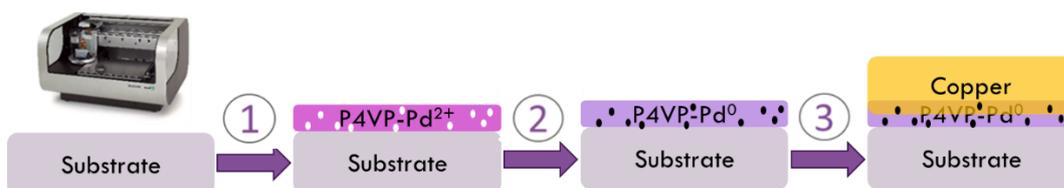


Figure 56. Schéma des différentes étapes de métallisation de la solution par impression jet d'encre.

Nous venons de démontrer la possibilité de greffer des films minces de P4VP sur des surfaces de PET. Cela représente une étape vers la réalisation d'une encre qui permette en condition industrielle d'être métallisée. Il sera nécessaire de compléter la simple formulation de P4VP dans de l'éthanol. Plusieurs aspects rentreront en ligne de compte car il s'agira de satisfaire :

- des propriétés de viscosité qui seront exigées par les têtes d'impression industrielle et pour ce faire des ajouts de polymères comme épaississant ou de solvants avec des viscosités différentes seront demandés.
- des propriétés de métallisation en intégrant directement des sels catalytiques dans la formulation. Il s'agira alors de réduire le nombre d'étapes.

- l'aptitude de l'encre à être appliquée sur d'autres substrats d'intérêt industriel (Ex : PVC)

Dans cette partie nous aborderons les aspects techniques de l'impression et des matériels d'impression.

1. Impression Jet d'encre

Le développement pour l'impression jet d'encre s'est fait sur une Dimatix DMP-2850 Les cartouches Dimatix sont des cartouches de 10 pL c'est-à-dire qu'elles délivrent des gouttes d'encre de 10 pL (diamètre de 27 μ m). Les substrats sont choisis en PET non stabilisé pour des raisons de coût. Nous utilisons le même protocole d'impression décrit dans la partie technique. Les résultats de l'impression sont observés visuellement et avec la binoculaire. Avant chaque impression, les solutions sont filtrées grâce à un filtre de 45 μ m et la viscosité des solutions est mesurée à 25 °C par rhéologie comme décrite dans la partie technique. Pour pouvoir être imprimable et d'après la documentation de l'imprimante Dimatix, la viscosité de l'encre doit être comprise entre 10 cP et 12 cP. Par expérience, nous savons qu'il est possible d'imprimer entre 2 et 12 cP sur la Dimatix. Différents tests d'impression et de métallisation ont donc été réalisés avec la solution de P4VP, puis avec la solution dans laquelle le Palladium a été intégré pour optimiser le procédé et éliminer l'étape d'imprégnation du catalyseur.

Chaque solution est imprimée avec les mêmes paramètres d'impression, c'est-à-dire la même waveform (WF Dimatix) ; la même température de tête (25 °C), la même température de plateau (30 °C) et le même voltage de sortie des buses (30V).

a. Augmentation de la concentration en P4VP

Afin d'obtenir une viscosité correcte comprise entre 2 et 12 cP, différents essais ont été réalisés. La première étape, la plus simple, a été de simplement augmenter la concentration en P4VP dans la solution. Comme le montre le Tableau 12, la viscosité augmente bien avec la concentration. Cependant l'imprimabilité de la solution n'est plus possible à partir de 2.0 % de concentration massique en P4VP. En effet l'éthanol sèche très vite et a tendance à boucher les buses et rendre la tête d'impression inutilisable.

Concentration en P4VP dans l'éthanol (%)	Viscosité à 25 °C (cP)	Imprimabilité
0.5	2.4	OK
1.0	2.5	OK
1.5	2.6	OK
2.0	3.8	OK
5.0	9.7	NOK
10.0	35.6	NOK

Tableau 12. Viscosité et imprimabilité de l'encre contenant la P4VP dans l'éthanol à différentes concentrations.

Un solvant plus lourd, l'isopropanol a donc été utilisé pour réaliser les mêmes tests que précédemment, présentés dans le Tableau 13. La viscosité augmente avec la concentration en P4VP. La viscosité est plus importante que précédemment, cependant à partir de 2.0 % en P4VP, les buses se bouchent encore.

Concentration en P4VP dans l'isopropanol (%)	Viscosité à 25 °C (cP)	Imprimabilité
0.5	3.1	OK
1.0	4.2	OK
2.0	5.6	OK
3.0	8.1	NOK
4.0	10.1	NOK
5.0	13.2	NOK

Tableau 13. Viscosité et imprimabilité de l'encre contenant la P4VP dans l'isopropanol à différentes concentrations.

Un solvant encore plus lourd et plus visqueux, le butanol a été testé. Les mêmes résultats que précédemment ont été obtenus, présentés dans le Tableau 14. Tous les essais ont permis d'obtenir des résultats de métallisation corrects. Concernant le bouchage des buses, nous observons le même problème que précédemment.

Concentration en P4VP dans le butanol (%)	Viscosité à 25 °C (cP)	Imprimabilité
0.5	4.2	OK
1.0	5.4	OK
2.0	6.2	OK
3.0	8.9	NOK
4.0	12.1	NOK
5.0	14.9	NOK

Tableau 14. Viscosité et imprimabilité de l'encre contenant la P4VP dans le butanol à différentes concentrations.

Les images présentées ci-dessous dans la Figure 57 nous montrent le résultat obtenu après métallisation Electroless des motifs imprimés avec la Dimatix et les 3 différents solvants. Concernant l'aspect de l'impression, nous observons des lignes qui correspondent à des vides. Nous pensions que cela était dû à un bouchage des buses lors de l'impression. Il s'agit en fait d'un dysfonctionnement de la Dimatix qui crée ce type de défaut. L'expérience nous a montré qu'il ne s'agissait pas de buses bouchées mais bien d'un défaut de l'imprimante appelé « missing jet ». En effet l'impression sur l'axe X est parfaite, cependant l'imprimante est décalée sur l'axe Y, ce qui crée à chaque fois des lignes et des trous, comme le montre la Figure 58.

L'impression ne montre pas de différence avec l'un ou l'autre des solvants. Cependant au niveau du séchage, le butanol sèche plus lentement, ce qui peut permettre d'éviter le bouchage des buses.

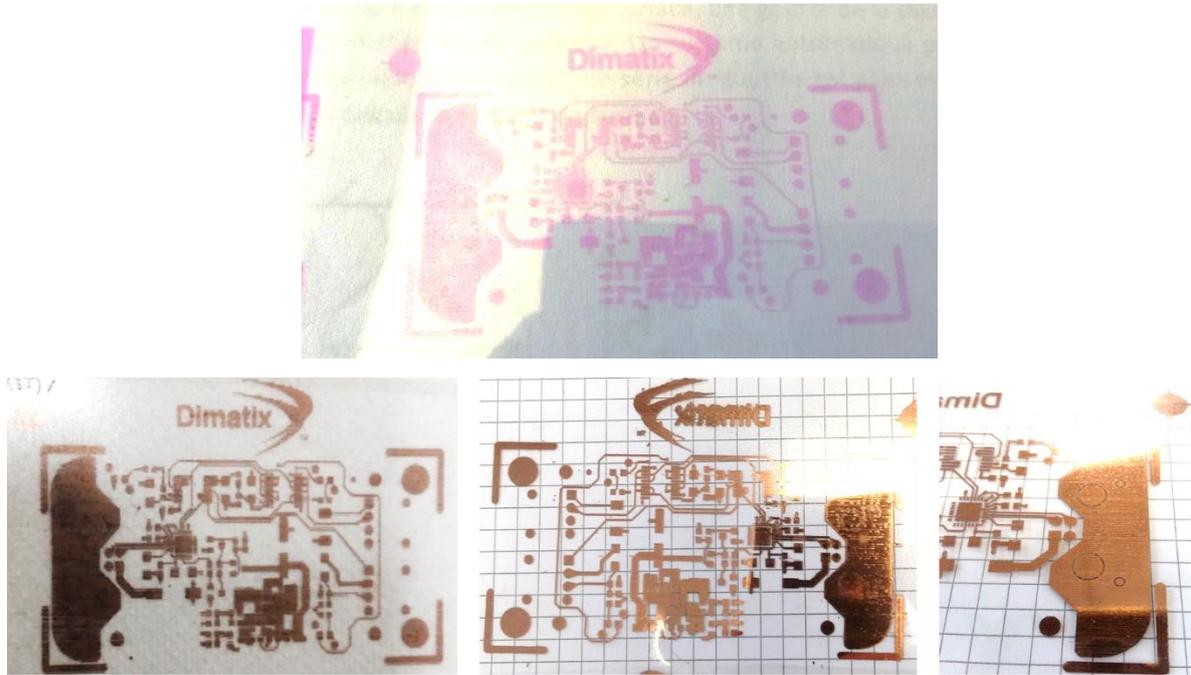


Figure 57. Images de circuits imprimés obtenues avec la Dimatix Avant et Après métallisation et avec les 3 différents solvants : éthanol, isopropanol et butanol.

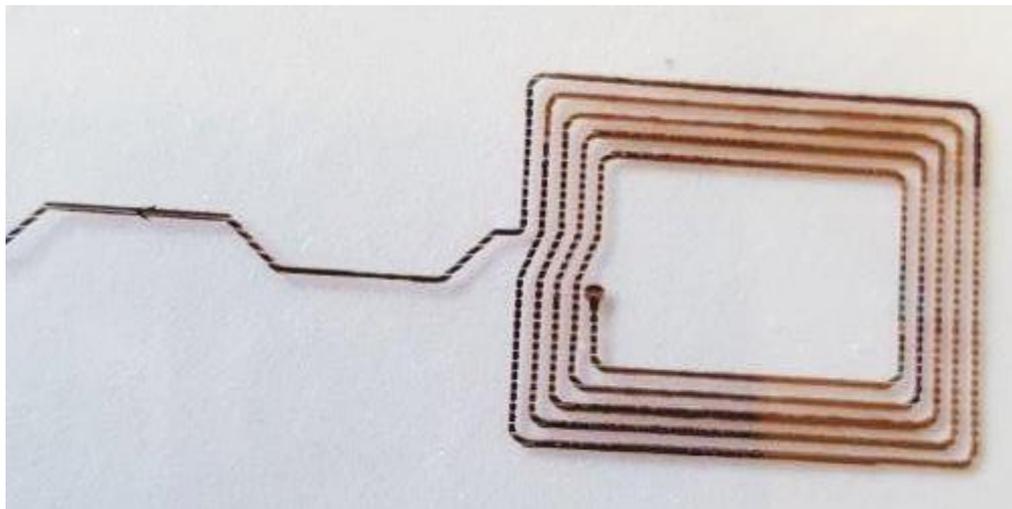


Figure 58. Image d'une impression avec « missing jet », l'antenne n'est pas continue.

b. Augmentation de la viscosité par des solvants lourds

D'autres essais avec des solvants plus visqueux comme le Diéthylène Glycol (DEG) ont été réalisés. Le DEG a une viscosité de 35.7 cP à 25 °C. Différents ratios d'un mélange Isopropanol et de DEG ont été réalisés avec de la P4VP à 1.0% en masse. Les viscosités sont présentées

dans le Tableau 15. Cependant même avec des viscosités inférieures à celle préconisée par Dimatix, il a été impossible d'imprimer la solution qui ne sortait pas des buses.

Ratio solvant dans Isopropanol/DEG (%)	Viscosité à 25 °C (cP)	Imprimabilité
20/80	35	NOK
40/60	25	NOK
50/50	19	NOK
60/40	6.5	NOK
80/20	3.7	NOK

Tableau 15. Viscosité et imprimabilité de l'encre contenant la P4VP à 1.0 % ; mélange Isopropanol/DEG avec différentes proportions.

Des essais avec un mélange butanol/Terpineol ont été réalisés. Le Tableau 16 montre ces résultats. Le terpinéol a une viscosité plus élevée de 67 cP. Cependant le même résultat que précédemment est observé, la solution ne sort pas des buses.

De plus quelques essais réalisés sur PET par dépôt à la pipette montre que les solvants DEG et terpinéol ont du mal à sécher, il est nécessaire de chauffer à haute température pour permettre l'évaporation.

Ratio solvant dans Butanol/ Terpineol (%)	Viscosité à 25 °C (cP)	Imprimabilité
50/50	19.2	NOK
60/40	12.9	NOK
70/30	11.6	NOK
80/20	9.1	NOK

Tableau 16. Viscosité et imprimabilité de l'encre contenant la P4VP à 1.0 % ; mélange Butanol/Terpineol avec différentes proportions.

Après ces différents résultats, la solution de P4VP à 2.0% dans le butanol a été choisie. Cette encre permet d'obtenir une viscosité proche de ce que l'on souhaite et permet tout de même d'imprimer des motifs métallisables.

Il s'agira dans la prochaine partie, d'intégrer le palladium dans la solution de P4VP pour permettre d'éliminer l'étape d'activation par le palladium et ainsi réduire le procédé à 4 étapes : impression, greffage, réduction et métallisation.

c. Intégration du Palladium dans la solution

Dans cette partie, le développement porte sur l'intégration du palladium dans la solution de P4VP. Pour ne pas changer tous les paramètres en même temps, le même palladium que la solution d'activation a été utilisé. Il s'agit du dichlorure de palladium (II) tétraammine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) et a été intégré dans la solution de P4VP à 2.0% dans le butanol.

Le problème principal a été que l'introduction du sel de palladium dans la solution contenant la P4VP la faisait précipiter immédiatement. En effet la P4VP complexe le palladium avec différentes chaînes, ce qui est une façon de réticuler le polymère qui devient donc insoluble.

La solution trouvée pour remédier à ce problème a été d'ajouter un ligand fort : l'ammoniac (NH_3). En effet en ajoutant de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) dans la solution, le palladium est complexé par l'ammoniac qui est un complexant fort et qui va protéger le palladium de la complexation par la P4VP, et donc l'empêcher de précipiter.

Il a aussi fallu aussi trouver une solution pour résoudre la miscibilité du butanol avec l'eau apportée par la solution ammoniacquée. En effet la solution ammoniacquée et le butanol ne sont pas miscibles. Nous avons trouvé par différents essais qu'un ajout d'une petite quantité d'éthanol a permis de rendre les deux précédents solvants miscibles et d'obtenir une phase homogène. L'éthanol, qui est un solvant organique et polaire, a certainement joué un rôle d'agent de mélange.

Solvants utilisés	Viscosité à 25 °C (cP)
Ethanol	2.8
Isopropanol	3.5
Butanol	3.9

Tableau 17. Viscosité de la solution de P4VP contenant le Palladium en fonction du solvant choisi.

La préparation de la solution est faite en deux étapes. Une première solution A est préparée par dissolution pendant 15 minutes sous agitation, contenant 2.0 g de P4VP (2.0 % massique)

et 59.0 g de solvant (éthanol, isopropanol ou butanol). La solution B contenant 1.0 g de dichlorure de palladium (II) tétraammine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) auquel est ajouté 10.0 g d'eau pour permettre sa dissolution. Une fois le palladium totalement dissous sont ajoutés 10.0 g d'éthanol et 18.0 g d'hydroxyde d'ammonium à 30%. Les solutions A et B sont ensuite placées sous agitation pendant 5 minutes jusqu'à obtenir une solution homogène.

d. Difficultés d'impression Dimatix

Différents problèmes ont été rencontrés lors de l'étape d'impression. Notamment un problème récurrent dû à la Dimatix. En effet on retrouve des traits et des trous lors de l'impression qui sont qualifiés par les professionnels de l'impression de « missing jet ». Il a été très difficile de trouver l'origine de ce problème qui nous a posé des difficultés pendant plusieurs mois. Le problème était particulier parce qu'un axe d'impression était correct (X) alors que l'autre dysfonctionnait (Y). Ce problème ne nous permettait plus d'imprimer des antennes capables de fonctionner puisqu'il y avait des discontinuités électriques. Cela démontre aussi très bien que la métallisation ne se produit que sur les parties encrées. Nous avons cherché une origine du côté de l'imprimante puisque l'encre ne semblait pas avoir de problème à être éjectée sur un axe. Cependant différents tests montrent qu'aucune buse n'était bouchée. Les modifications sur les « waveforms » n'ont pas réglé le problème non plus.

Finalement il semble que ce soit la viscosité de l'encre qui était le paramètre déterminant. En effet si les premières formulations d'une viscosité de 2 à 4 cP passaient correctement dans les têtes, le fait d'avoir fait évoluer les solvants et les co-solvants a fini par poser ces problèmes. Mais c'est à l'occasion d'un programme d'essais avec un partenaire industriel qui demandait pour ses têtes d'impression des viscosités entre 16 et 25 cP que nous avons encore fait évoluer la formulation et que le problème s'est réglé. Des encres de 10 à 12 cP de cette nouvelle formulation ont permis d'éliminer tous les problèmes de « missing jet ». On voit ici la difficulté, et particulièrement les interdépendances étroites entre la formulation de l'encre et le type de tête d'impression. A cette occasion les industriels nous ont dit qu'il fallait 150 h de travail pour adapter une encre à une tête industrielle.

Cette expérience met en avant les avantages de l'impression par flexographie qui s'affranchit en très grande partie de ces difficultés de formulation. Les paramètres d'une encre de flexographie sont beaucoup plus souples. Cela est encore plus souple bien sûr avec la

pulvérisation. C'est pour cela que chaque procédé d'impression ou d'enduction doit être choisi en fonction des applications.

2. Métallisation & caractérisations

Afin d'étudier et d'optimiser la croissance des couches de cuivre, différents bains de métallisation de deux fournisseurs différents ont été utilisés. Le bain electroless cuivre ATOTECH a été acquis lors de la dernière année de thèse. Des tests de conductivité ont été réalisés avec chaque bain.

S'agissant de bains commerciaux, tous les produits qui rentrent dans la composition et leurs quantités ne sont pas connus. Les formulations exactes sont gardées très secrètement par les fournisseurs.

D'après la documentation des fournisseurs de bains, les bains electroless ont une limite minimale et maximale de fonctionnement, relativement aux surfaces exposées des pièces à métalliser et au volume des bains. Les pièces doivent avoir une surface comprise entre 0.2 dm² et 2.0 dm² par litre de bain.

- Si la pièce est plus petite que la quantité de bain nécessaire, la métallisation peut ne pas s'activer.
- Au contraire si la pièce est plus grande que la quantité de bain nécessaire, la métallisation risque de s'emballer et de détruire le bain electroless.

Il est donc nécessaire d'avoir une quantité de bain adapté à la taille de la pièce à métalliser. Ci-dessous, sont présentés les bains utilisés et leur mode de fonctionnement. Comme les résultats de résistivité des deux bains sont les mêmes, nous les présenterons à la suite.

a. Bain DOW

Les temps de métallisation avec le bain Dow se situent entre 5 et 30 minutes pour une épaisseur de cuivre comprise entre 0.25 µm et 1.50 µm. La vitesse de métallisation est de 50 nm/min.

Le bain DOW est un bain préparé sous agitation. Le Tableau 18 montre les composants présents dans le bain DOW. Ils sont ajoutés les uns après les autres. Seul le CIRCUPPOSIT 3350 Y (le réducteur) est ajouté lorsque le bain est à 45 °C, c'est-à-dire à la température de

fonctionnement du bain electroless. Par précaution, le réducteur est ajouté en fin de montage de bain lorsque les sels de cuivre sont stabilisés.

Tous les bains electroless de cuivre présentent au moins un sel métallique, un ligand, un réducteur et un agent de régulation de pH. On retrouve souvent des stabilisateurs, et d'autres molécules qui permettront de donner des propriétés différentes au cuivre comme la brillance, l'adhésion ... Le bain DOW contient les composants suivants :

- 2 g/L de sel de Cuivre
- 30 g/L de complexant (EDTA : acide éthylène-diamine-tétraacétique)
- 8 g/L de soude
- 3.5 g/L de réducteur (formaldéhyde)

Composants	Volume (%)	Ordre d'ajout
Eau DI	81.2	1
CIRCUPOSIT 3350 M-1	15.0	2
CIRCUPOSIT 3350 A-1	1.0	3
CIRCUPOSIT 3350 Z-1	1.05	4
CIRCUPOSIT 3350 Y	1.5	5 (ajouté à 45 °C)

Tableau 18. Volume et ordre d'ajout des composants du bain electroless DOW CIRCUPOSIT 3350-1.

b. Bain ATOTECH

Le bain de métallisation ATOTECH a été acquis durant la dernière année de thèse, pour le développement d'un procédé chez un industriel.

Le bain de métallisation electroless cuivre ATOTECH Printoganth PV a une vitesse de métallisation équivalente à celle du bain précédant de 50 nm/min. L'agent de complexation est ici un tartrate. Cependant sa température de fonctionnement est plus basse, 35 °C. C'est un atout notamment en vue d'une industrialisation en R2R. Le bain DOW a été utilisé pour la recherche laboratoire du procédé. Par la suite, l'utilisation du bain ATOTECH a été privilégiée pour le développement industriel.

Le Bain ATOTECH est préparé sous agitation à l'air. Les composants du bain sont présentés dans le Tableau 19. Il est ensuite élevé à sa température de fonctionnement à 35 °C.

Composants	Volume (%)	Ordre d'ajout
Eau DI	84.0	1
Printoganth V Basic	8.5	2
pH-Correction Solution CC	0.5	3
Printoganth V Copper	4.5	4
Printoganth PV Starter	0.8	5
Printoganth PV Stabilizer	0.1	6
Cu-Reduction Solution	1.6	7

Tableau 19. Volume et ordre d'ajout des composants du bain electroless ATOTECH Printoganth PV.

c. Caractérisation Electrique des propriétés du cuivre sur film de PET en absence et sous contrainte mécanique

La caractérisation électrique du cuivre sur la surface (si celui-ci est conducteur au Métrix) est alors mesurée par la technique des 4 pointes (Agilent Technologie U3402A- Lucas Lab 302). Il s'agit de mesurer une tension et une intensité pour un courant donné (0.1 A). Grâce à l'équation $R_{\square} = 4.53 * V/I$ on obtient la résistance carrée ou de surface dite « sheet résistance » (R_{\square}). En connaissant l'épaisseur de la couche de cuivre (par le temps d'immersion dans le bain electroless), il est possible de remonter à la résistivité électrique des matériaux grâce à l'équation $\rho = R_{\square} \times e$.^P

La résistivité électrique et la résistance carrée ont été mesurées sur la couche de cuivre après différents temps d'immersion dans le bain electroless, soit différentes épaisseur de cuivre entre 0.250 μm et 1.500 μm , présentées dans le Tableau 20. La résistivité électrique est la propriété intrinsèque qui qualifie à quel point un matériau donné s'oppose au flux de courant électrique. C'est une caractéristique intrinsèque du réseau atomique et qualifie ici la qualité de la croissance métallique (joints de grains, dislocations). La résistance carrée est utilisée pour caractériser un matériau dans son ensemble et intègre par exemple les défauts macroscopiques (fissures) et la couche d'oxyde superficielle qui se forme naturellement. Les valeurs données dans le tableau montrent bien qu'il s'agit d'un métal avec un caractère

^P <http://four-point-probes.com/four-point-probe-theory/>

conducteur très élevé. Plus l'épaisseur de la couche de cuivre augmente, plus la valeur du R_{\square} diminue, ce qui montre que la couche métallique devient plus conductrice. Les valeurs présentes dans le tableau sont proches de la résistivité théorique du cuivre qui est de $1.7 \mu\Omega.cm$. Comme la valeur de $1.7 \mu\Omega.cm$ est certainement mesurée dans des conditions expérimentales parfaites (et certainement sous vide) nous jugeons les valeurs que nous obtenons très satisfaisantes.

Temps d'Electroless (min)	Epaisseur (nm)	R_{\square} (mOhm/sq)	ρ (μ Ohm.cm)	Adhésion au scotch test
5	250	81	2.0	OK
10	500	37	1.9	OK
15	750	25	1.9	NOK
20	1000	18	1.8	NOK
30	1500	12	1.8	NOK

Tableau 20. Mesure des résistivités obtenues par la méthode 4 pointes en fonction de l'épaisseur de la couche de cuivre.

Pour certaines applications la valeur de l'intensité électrique maximale transportée peut être importante. Cette intensité maximale peut aussi produire de l'échauffement par effet Joule et il est important de regarder ces phénomènes. C'est pourquoi nous avons voulu tester les intensités maximales transportées par ces pistes de cuivre en les soumettant à des tests de claquage. C'est-à-dire faire passer du courant sous une tension contrôlée pour générer l'effet Joule puis la destruction de la piste par fusion.

Pour cela, des lignes de cuivre (de 50 mm x 2 mm) ont été imprimées puis métallisées avec différentes épaisseurs de cuivre : 0.25, 0.50 et 1.00 μ m d'épaisseur. Un courant est ensuite appliqué dans le film de cuivre et augmenté jusqu'au claquage du cuivre. Parce que le cuivre s'échauffe et fait fondre le substrat, les tests ont été réalisés sur des substrats de PET thermostables.

Ce que l'on observe dans la Figure 59, c'est que l'on peut faire passer plus d'1 A dans le film métallique avant que celui-ci ne claquer. Et pour le meilleur résultat 2 A sous 1 V seulement. Les résultats sont prometteurs et permettent de laisser passer une grande quantité de courant. Il nous semble que les quantités de courant transportées sont très supérieures à

celles admises pour des conducteurs en fils. Il est probable que la forme en film mince permette une bien meilleure évacuation thermique de l'effet Joule et que cela retarde la rupture du conducteur. Ces tests n'ont jamais été présentés dans la littérature, ce qui montre d'autant plus le caractère innovant du cuivre obtenu par electroless.

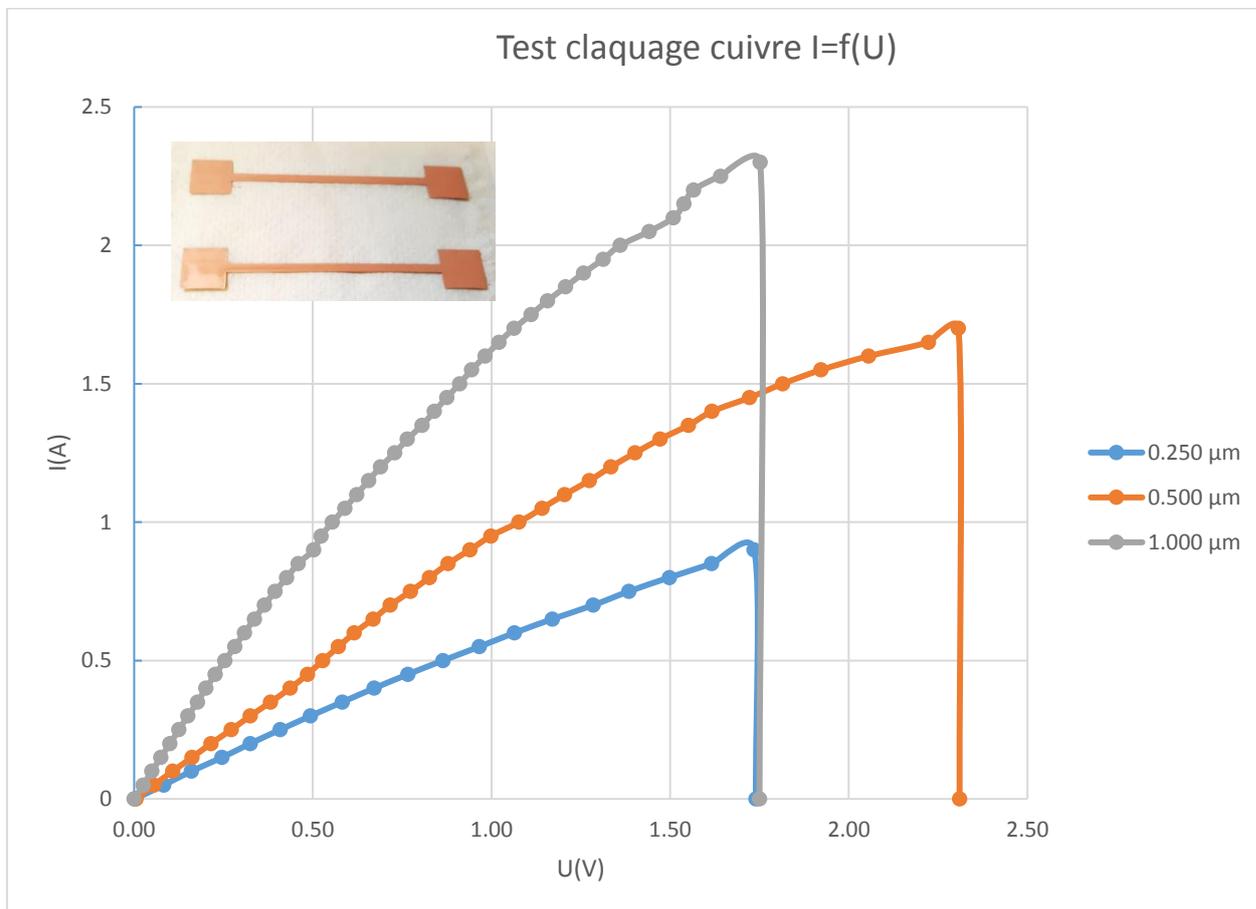


Figure 59. Test de courant maximum (test de claquage) de ligne de cuivre de 50 mm x 2 mm imprimée par jet d'encre avec différentes épaisseurs de cuivre sur PET thermostable. Le courant est augmenté tous les 0.05 A jusqu'au claquage du cuivre.

Les conducteurs flexibles sont aujourd'hui utilisés dans nos ordinateurs par exemple comme nappe électrique flexible entre le clavier et l'écran. Un problème rencontré lors de la flexion répétée est la dégradation possible de la conductivité du matériau. En effet à force d'être plié, cela crée des fissures dans le cuivre, ce qui diminue la conductivité de celui-ci.



Figure 60. Image de nappe électrique flexible pour écran d'ordinateur.

Nous avons reproduit cette expérience en laboratoire, en simulant des flexions autour d'un axe cylindrique puis en mesurant la résistivité par mesure 4 pointes. La mesure de la résistivité a été effectuée sur du cuivre obtenu par électroless de différentes épaisseurs : 0.25, 0.50 et 1.00 μm . Les 250 premières flexions ont été effectuées sur un axe de 5 mm de rayon et les 250 autres sur un axe de 1.5 mm de rayon. Ces valeurs sont extrêmes par rapport à la flexion que l'on peut retrouver dans la littérature qui se situe entre 5 et 10 mm de rayon.

Le résultat est très bon pour une courbure supérieure à 5 mm de rayon. En effet la résistivité ne varie que très peu pour les différentes épaisseurs présentées dans la Figure 61. Quand le rayon est diminué à 1.5 mm des changements conséquents commencent à apparaître, surtout pour l'épaisseur de cuivre la plus faible à 0.25 μm . Pour les épaisseurs les plus élevées, cette augmentation est normale du fait du rayon important. Il est donc préférable d'avoir une épaisseur supérieure à 0.50 μm pour les objets qui vont être sollicités mécaniquement par flexion, afin d'éviter des pertes trop importantes de conductivité dans le métal.

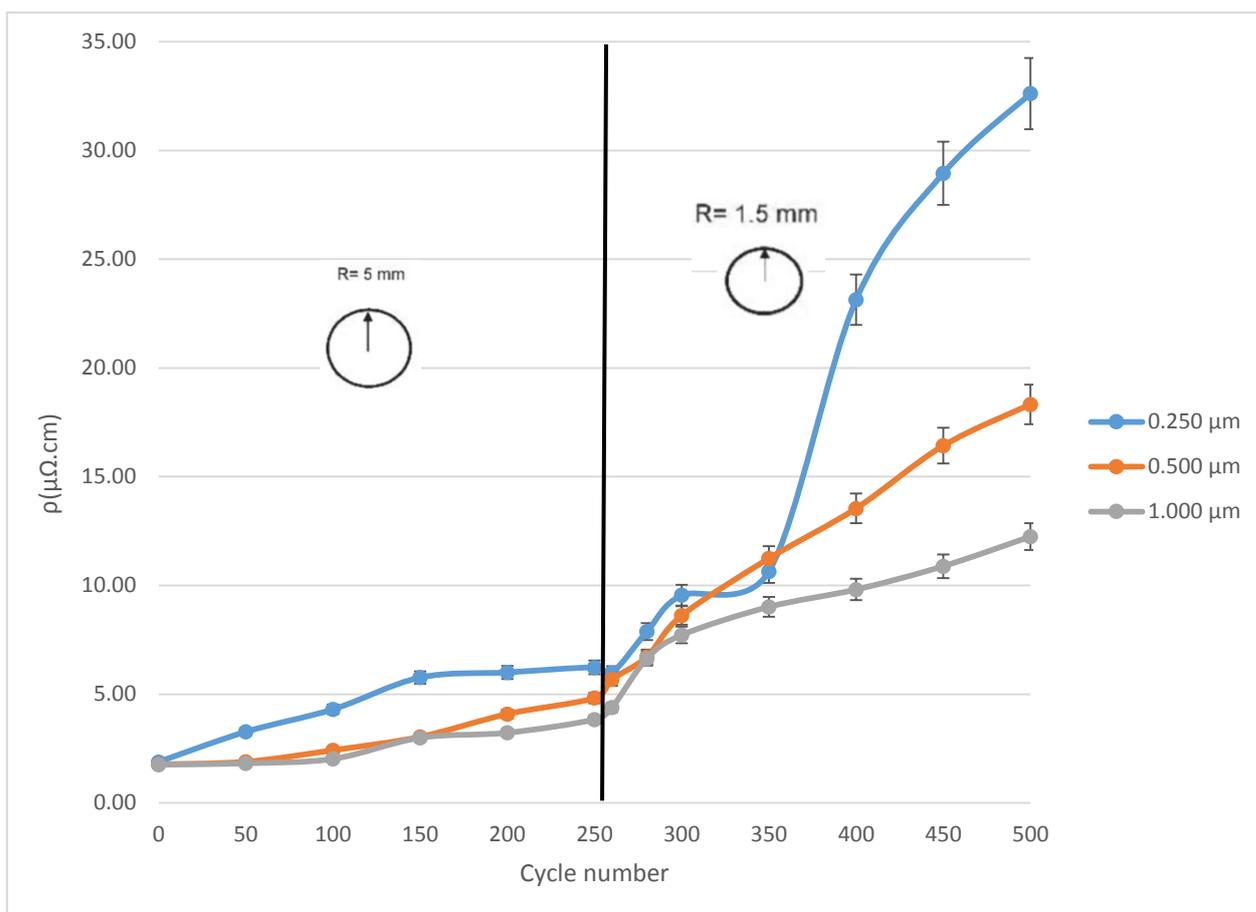


Figure 61. Mesures de résistivité du cuivre sur PET après 250 répétitions de flexions autour d'un cylindre de rayon 5 mm, suivi par 250 cycles de flexion avec un cylindre de 1.5 mm. Différentes épaisseurs de cuivre.

d. Autres substrats d'impression

Nous venons de voir qu'une encre doit être formulée en fonction du procédé d'impression et même du type de tête d'impression pour le jet d'encre. Mais il existe une autre source de contrainte sur la formulation c'est l'adaptation de l'encre au type de substrat. La plupart des essais d'impression ont été faits sur des feuilles de PET mais nous avons évoqué dans le début de cette thèse l'avantage de notre procédé qui est d'être capable d'imprimer sur une large gamme de substrats. Lorsque l'on change de substrat il faut parfois modifier la formulation pour s'adapter à la mouillabilité du substrat. En effet, lorsque les gouttes se posent sur la surface, elles peuvent s'étaler différemment selon la nature chimique du substrat. Cela se joue sur les paramètres polaires et dispersifs de la surface. Nous avons rencontré ces phénomènes au travers des mesures d'angle de contact.

Les énergies de surfaces des polymères que nous utilisons sont très proches, sur du PET, elle est de 44.6 mN/m (20° C), alors qu'elle est de 41.5 mN/m (20 °C) sur PVC. La formulation n'a pas eu à être modifiée entre les différents types de plastique du fait d'une énergie de surface très proche.

Afin de pouvoir répondre à différentes demandes industrielles, nous avons testé nos encres sur différents substrats souples, comme le PET, le Polyimide (PI), le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le Polyéthylène (PE), le Polypropylène (PP) et le Polychlorure de Vinyle (PVC). Le PVC a l'avantage d'être le plastique souple le moins cher du marché. C'est aussi le plus fragile, mais le procédé de métallisation fonctionne très bien, même sur les substrats fragiles. La métallisation sur le PP et le PE est possible. Ces substrats sont connus pour être les plastiques les plus inertes en termes de fonctions chimiques. Après métallisation aucune adhésion n'est obtenue sur les substrats de PE et de PP malgré le procédé d'irradiation.



Figure 62. Différents substrats métallisés autres que des substrats flexibles, de gauche à droite on retrouve des fibres de Kevlar, un substrat imprimé 3D en ABS, un composite carbone recouvert de résine polyuréthane, un objet 3D en polyamide et un circuit imprimé sur PMMA.

Des substrats rigides en 2D ont aussi été testés. Les composites carbone ou les composites verre recouverts de résine époxy ou de résine polyuréthane (Figure 62) ont été métallisés.

Des substrats imprimés en 3D, ont aussi été métallisés. Il s'agit de matériaux en ABS, en PLA (Acide PolyLactique) et en polyamide. Ces substrats ont un faible facteur de forme afin que la lumière puisse atteindre la structure à métalliser.

Les derniers matériaux testés sont les fibres ou les tissus. Des fibres de Kevlar ou de tissus techniques en polyester ont par exemple été métallisées.

Le procédé développé permet de cibler un large choix de substrats qu'ils soient souples ou non, en 2D ou même imprimés en 3D. Les seuls substrats qui posent réellement problèmes sont le PE et PP qui restent inactifs au greffage. En effet, ce sont des polymères inertes chimiquement, il n'y a pas de fonctions chimiques réactives sur la chaîne carbonés. Nous avons déjà évoqué l'absence d'adhésion au sens d'un test mécanique de rupture, et ce n'est pas forcément un échec. En effet, il existe plus d'applications qui ne sollicitent pas mécaniquement le substrat que d'applications qui le sollicitent. Il est important de souligner, par exemple pour le PE et le PP, que, malgré l'absence d'adhésion mécanique, l'adhésion du film au moment de l'immersion dans le bain electroless est suffisante pour que la métallisation s'opère sans décollement.

Plastique	Métallisation	Adhésion ASTM
PET	OK	OK
PI	OK	OK
PVC	OK	OK
PE/PP	OK	NOK
Certains composites	OK	OK
ABS (3D)	OK	OK
PLA (3D)	OK	OK
Polyamide (fibre)	OK	OK
Polyester (fibre)	OK	OK

Tableau 21. Différents matériaux testés pour la métallisation et l'adhésion ASTM sur le substrat.

VI. Actions industrielles

Le caractère industriel de la thèse CIFRE et le niveau de développement technique du procédé que nous avons développé nous ont amené à engager des rapprochements avec différents industriels. De cette façon, cela nous a permis d'intégrer un autre niveau de cahier des charges avec des exigences nouvelles et de valider l'intérêt de notre démarche. Les sujets rencontrés ont nécessité de réaliser des tests en milieu industriel et de passer de solutions de laboratoire à des solutions industrielles. L'étape n'est pas des plus simples et nécessite du développement, des changements et des améliorations. Que ce soit au niveau de la formulation de la solution ou du procédé en lui-même. C'est dans cette période que le savoir-faire est le plus important car nous avons testé notre capacité à répondre aux clients de façon pertinente et dans des délais réduits.

Différents projets ont donc été développés, des projets avec industriel A pour la création d'antennes imprimées et de la métallisation pleine plaque de composite pour de l'antifoudre. Des antennes RFID avec l'Industriel B et l'Industriel C, ainsi que des conducteurs transparents sous forme de grille avec Industriel D.

Pour des raisons de confidentialité, les noms des différents industriels ont été modifiés.

1. Métallisation pleine surface – Projet « Industriel A »

Cette partie répond aux objectifs de la thèse où nous explorons différents procédés de métallisation en pleine surface mais dont les plus intéressants seront adaptés pour répondre à la problématique du jet d'encre. L'opportunité d'appliquer ces procédés en pleine surface sur une problématique « aéronautique » s'est présentée au cours de ce travail. Il s'agit pour ce projet de métalliser des composites carbonés et verres revêtus d'une résine polyuréthane afin de les protéger de la foudre.

Aujourd'hui les nouveaux avions voient la proportion d'éléments de voilure constitués de composite carbone augmenter progressivement. Le principal intérêt est le poids. La densité de l'aluminium est de 2.7 celle du carbone et des composés polymères est proche de 1. C'est dans les avions militaires qui préfigurent les avancées technologiques, que cette proportion est la plus importante. Le fuselage du Rafale est quasiment en totalité fait en composite. Malheureusement ces composites ne sont pas conducteurs de l'électricité malgré la présence

de fibres de carbone et des problèmes de comportement à la foudre apparaissent alors et limitent la progression de cette évolution vers l'aviation civile comme le cite clairement l'article « L'élan des composites freiné par la foudre »⁹. La problématique des composites à être métallisés à bas coût et avec un faible poids de cuivre est en recherche de solution. La meilleure solution actuellement trouvée par les constructeurs est d'insérer dans la matrice de résine une grille métallique de cuivre. L'inconvénient est que le poids en cuivre est important, environ 200 g/m². Un procédé de cold spray cuivre qui consiste à bombarder les plaques de composites est aussi étudié. Le poids est plus faible mais l'adhésion reste insuffisante.

L'objectif du travail pour le programme «aéronautique » a été de trouver une technologie permettant de greffer un polymère sur des surfaces composites Carbone puis de les métalliser. Le cahier des charges concernant la conductivité électrique pour limiter les dégâts en test foudre définit une épaisseur de cuivre de l'ordre du micromètre. Le gain de poids serait alors très élevé. La demande « aéronautique » était également d'avoir une solution avec un recuit à 140 °C maximum pour ne pas modifier les propriétés mécaniques des composites.

Le cahier des charges qui va guider la sélection des méthodes explorées doit répondre à différents critères :

- La stabilité de la formulation, que la solution soit stable.
- L'adhésion chimique sur le substrat.
- La métallisation homogène, continue et conductrice.
- Procédé à basse température.
- Procédé industrialisable : stable, reproductible, de coût limité.

L'objectif final du travail sera la réalisation d'une preuve de concept sur composite carbone et composite verre métallisé de 50 cm x 50 cm afin de réaliser des tests foudres chez l'Industriel A. Pour la réalisation de ce projet, il nous a fallu adapter la technologie P4VP sur des éprouvettes de laboratoire puis de passer à la mise à l'échelle de la technologie pour aller vers l'objectif de plaques industrielles de 50 x 50 cm.

⁹ <http://www.entrevoisins.org/aerien/Innovation/composites-foudre-avion-nouveaux-materiaux.aspx>

a. Développement de la technologie de métallisation

Le procédé de métallisation développé se déroule en 3 étapes. La Figure 63 montre les différentes étapes du procédé permettant d'obtenir des films métalliques en cuivre.

① Dépôt de la solution de primaire d'adhésion contenant un catalyseur métallique par spray et greffage du primaire d'adhésion par recuit photonique.

② Réduction du sel métallique (M^+) en métal (M^0) dans un bain réducteur afin d'activer la surface.

③ Métallisation electroless (bain autocatalytique de sel de cuivre).

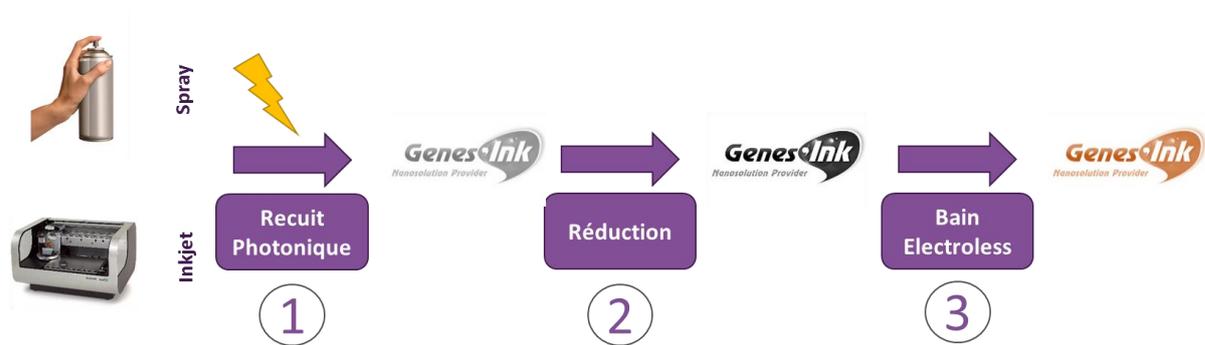


Figure 63. Schéma des différentes étapes de la Technologie ThinMet® (nom déposé par la société Genes'ink).

Une formulation de primaire adaptée à l'impression, au dépôt par pinceau et par spray a été développée. La formule développée a une viscosité de 3.9 cP compatible avec les procédés d'impression jet d'encre et spray.

Pour le développement pleine surface, le primaire de métallisation est déposé par spray.

A l'échelle laboratoire, cette formule est déposée au spray à 60 °C (plaque chauffante). Tous les dépôts sont effectués sur des plaques de l'Industriel A (carbone/époxy et verre/époxy recouvert de peinture PU (Polyuréthane)) (Figure 64).



Figure 64. Dépôt au spray du primaire de métallisation sur composite de l'Industriel A.

Le dépôt homogène de la formulation P4VP a été déposé sur des plaques échantillons de dimension maximale de 10 x 15 cm. Le revêtement est ensuite greffé par 10 flashes avec la lampe pulsée sinteron S1000 à 10 cm de distance.

La Figure 65 montre les spectres infra-rouges des substrats composites vierges et des substrats composites couverts d'un film de P4VP greffé. Le signal caractéristique de la P4VP à 1600 cm^{-1} après rinçage à l'éthanol confirme le greffage de la P4VP.

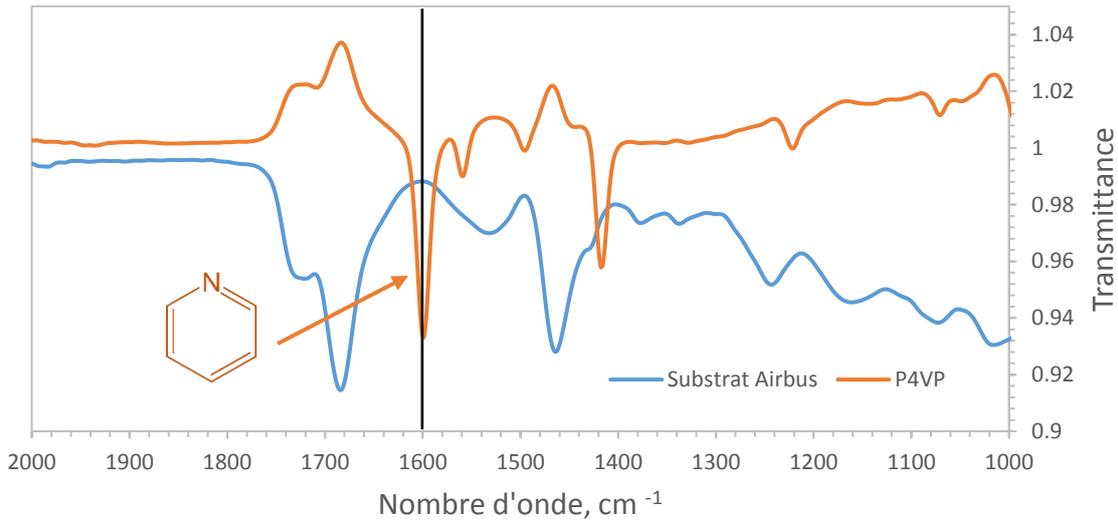


Figure 65. Spectre infrarouge sur composite carbone recouvert de peinture PU (—) après greffage de la P4VP par lampe pulsée et rinçage à l'éthanol (—).

Une fois le greffage du polymère réalisé, un passage dans un bain de réduction NaBH_4 est nécessaire (10 secondes). Ce bain permet la réduction du sel métallique et par la suite l'activation des sites de métallisation. Enfin, le support activé est placé dans un bain électroless de cuivre commercial (ATOTECH Printoganth). La métallisation au bain électroless dure 5 à 20 minutes selon l'épaisseur souhaitée. Des films métalliques et homogènes de cuivre sont alors formés.

Des mesures 4 points sont réalisées sur le film de cuivre. Une résistivité (R_{\square}) de l'ordre de $130 \text{ m}\Omega/\square$ est mesurée après 5 minutes de bain électroless. Un test d'adhésion au scotch est réalisé 24 h après le dépôt du film métallique (afin de permettre son séchage à l'air libre). Les films de cuivre sont résistants au test du scotch.

Des essais ont été réalisés (sur composite verre/époxy et composite/carbone recouverts de peinture PU Industriel A) en augmentant progressivement le temps de métallisation de 5 min, 10 min, 15 min, 20 min et 30 min (Figure 66).



Figure 66. Métallisation cuivre des composites verre/époxy par electroless pendant 5; 10; 15 et 20 minutes.

Les principaux résultats de Résistivité et d'adhésion sont répertoriés dans le Tableau 22.

Durée de métallisation	R_{\square} ($m\Omega/\square$)	Épaisseur (nm)	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	Adhésion ASTM
5 min	133	250	3.3	OK
10 min	27	500	1.9	OK
15 min	15	750	1.8	OK
20 min	14	1000	1.8	OK
30 min	14	15000	1.8	NOK

Tableau 22. Evolution de la conductivité et de l'adhésion en fonction du temps de métallisation.

Des résistivités faibles proches des valeurs théoriques du cuivre ($1.7 \mu\Omega.cm$) sont obtenues en fonction des supports et des épaisseurs de cuivre déposées. Des R_{\square} plus faibles sont mesurées sur les supports en C/époxy comparés aux supports verre/époxy. En moyenne, 9 g de Cuivre par m^2 est déposé pour 1000 nm d'épaisseur. Ce qui est très en dessous du poids des grilles métalliques.

La Figure 67 montre un test d'adhésion réalisé sur un film de cuivre après 10 minutes de traitement electroless (épaisseur de 500 nm).



Figure 67. Test d'adhésion ASTM normalisé au scotch avec quadrillage sur des dépôts de 10 min d'electroless sur composite Industriel A (verre/époxy).

b. Mise à l'échelle de la technologie

Si la métallisation d'échantillons de dimension maximale de 10x15 cm est possible au laboratoire, la métallisation de plaques de 50x50 cm devient impossible. Il faut en effet pour respecter les règles de rapport entre les surfaces à métalliser et les volumes de solutions travailler dans des cuves de 100 litres, de plus chauffées et agitées. Nous nous sommes alors adressés à un industriel du traitement de surface, la société KERBIRIO. Nous avons convenu de travailler avec les mêmes bains electroless que nous avons au laboratoire. A cet effet, des bains ATOTECH Printoganth sont utilisés. Le procédé est présenté dans la Figure 68.



Figure 68. Métallisation grande échelle des plaques Carbone/époxy et verre/époxy chez KERBIRIO.

La solution de primaire d'adhésion est déposée préalablement au spray et ensuite greffée par la lumière UV dans nos laboratoires (Genes'Ink-CEA). L'activation doit être effectuée maximum 6 heures après le greffage de la solution de primaire d'adhésion, sinon la métallisation ne démarre pas à cause de l'oxydation du palladium. Les plaques revêtues de P4VP et imprégnées du sel de palladium sont réalisées au CEA puis rapidement transportées chez le partenaire KERBIRIO où les étapes suivantes sont réalisées :

- **Activation** : réduction du catalyseur dans une cuve contenant du NaBH_4 (à 2 g/L).
- **Métallisation** : La plaque activée est plongée dans un bain de Cuivre ATOTECH pour permettre la croissance d'un film de Cuivre sur le primaire d'adhésion. Le bain est monté et chauffé avant notre arrivée.
- **Séchage** à l'air comprimé suivi d'un séchage à 70 °C pendant 5 minutes. Cette étape est réalisée chez le partenaire industriel pour permettre un transport retour en toute sécurité des plaques.

5 plaques ont été réalisées sur verre et Carbone/époxy avec différentes épaisseurs de cuivre (Tableau 23.).

Support	Durée de métallisation	Epaisseur cuivre
Carbone/Epoxy	10 minutes	0,5 μm
Carbone/Epoxy	20 minutes	1,0 μm
Carbone/Epoxy	30 minutes	1,5 μm
Verre/Epoxy	10 minutes	0,5 μm
Verre/Epoxy	20 minutes	1,0 μm

Tableau 23. Résumé des différentes métallisations réalisées sur verre/époxy et carbone/époxy des plaques Industriel A de 50x50 cm.

Une méthode de métallisation sur supports composites a été développée et validée. Les dépôts sont réalisés par spray. Des R_{\square} allant de 14 à 13 $\text{m}\Omega/\square$ - correspondant à des résistivités proches du cuivre en volume ont été mesurées. Les épaisseurs déposées sont de l'ordre de 250 à 1500 nm en fonction des durées de métallisation par voie chimique. Les plaques ont été envoyées à Industriel A, qui va effectuer les tests de foudre. Nous sommes en attente des résultats.

2. Métallisation localisée

Nous avons été en contact avec plusieurs industriels demandeurs de technologie de métallisation de plastiques souples par voie additive. On retrouve Industriel A mais nous avons également approché les Industriels A, B, C en France et l'Industriel D au Québec.

Les projets consistent à développer une méthode de métallisation localisée pour la formation d'antennes ou de conducteurs transparents, par dépôt de primaire par impression puis une métallisation via un bain auto-catalytique de cuivre.

Pour l'impression jet d'encre par Dimatix, la même solution que précédemment est utilisée avec une viscosité de 3.9 cP. L'objectif est de réaliser des preuves de concept d'antennes par impression jet d'encre. La formulation développée a une viscosité de 3.9 cP (à 25 °C) compatible avec les procédés d'impression jet d'encre et spray. Cette formule est déposée par la Dimatix DMP2800 (jet d'encre) puis greffée par recuit photonique (Sinteron S1000).

a. Antennes Industriel A

L'objectif est d'imprimer des antennes sur composite carbone et composite verre. Le motif est présenté dans la Figure 69. Le besoin d'antenne RFID sur des plaques composites aéronautique est motivé par la possibilité de « communication » avec des éléments de fuselage.

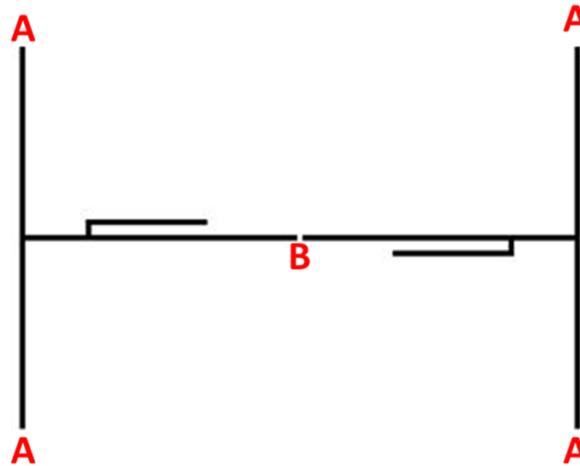


Figure 69. Motif antenne à imprimer sur verre/époxy et Carbone/époxy.

Tous les dépôts sont faits sur des plaques fournies par Industriel A (carbone/époxy et verre/époxy recouvert de peinture PU) 100 mm x 150 mm. Un recuit photonique est ensuite réalisé avec une lampe xénon. Une fois le greffage du polymère réalisé, un passage dans un bain de réduction est nécessaire. Ce bain permet la réduction du sel métallique et par la suite l'activation des sites de métallisation. Enfin, le support activé est placé dans un bain electroless de cuivre.

La métallisation au bain electroless est réalisée pendant 10 minutes, soit 500 nm d'épaisseur de cuivre. Des antennes métalliques et homogènes de cuivre sont alors formées (Figure 70).

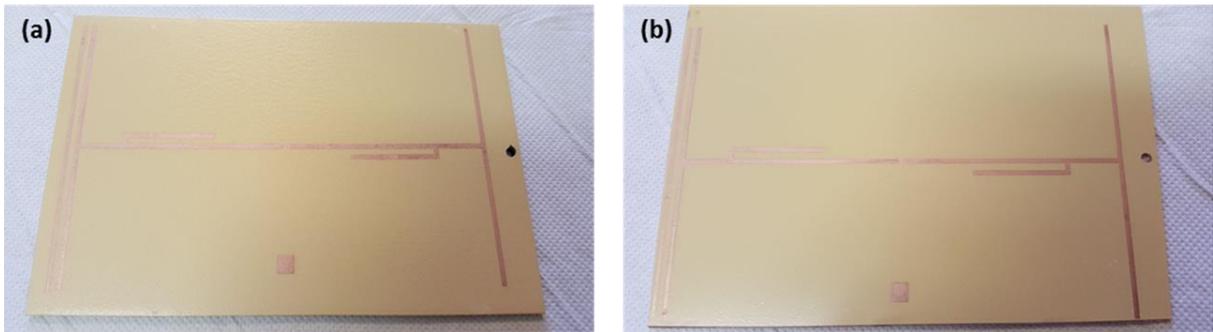


Figure 70. Exemple d'impression d'antennes sur Carbone/époxy et Carbone/Verre métallisés par voie chimique.

Une autre approche a été faite avec des impressions réalisées sur des films de PET qui pourraient être par la suite intégrés et directement moulés dans la résine époxy. La Figure 71 montre les impressions sur PET.

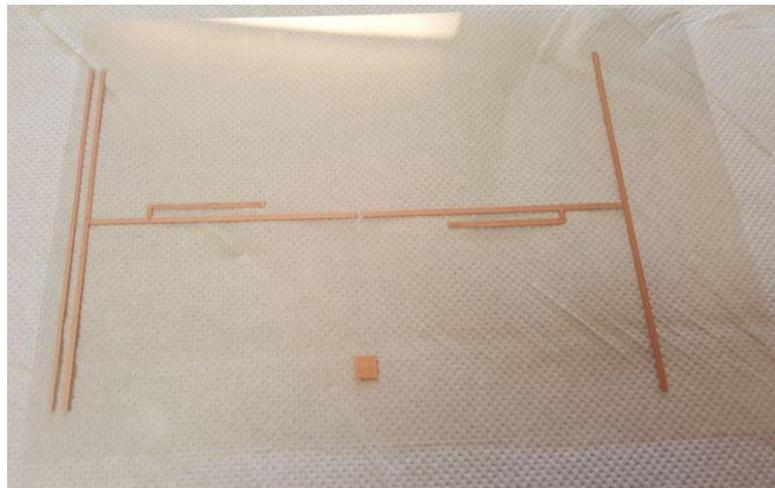


Figure 71. Impression et métallisation cuivre d'antennes Industriel A sur film de polymère (PET).

Les mesures de résistances, réalisées au multimètre entre les points A et B (voir Figure 69), sont de 10.5Ω pour le verre/époxy, 6.5Ω pour le carbone/époxy et 4.0Ω pour le PET. Cela dépend de la rugosité du substrat. La piste conductrice tient à un simple test au scotch sur les différents substrats.

Les antennes réalisées sont destinées à des applications ELT - émetteur de localisation d'urgence – pouvant fonctionner à des fréquences de 121.5, 243 et 406 MHz. L'Industriel A testera les antennes livrées à cet effet.

b. Conducteurs transparents – INDUSTRIEL D

Dans ce projet, l'objectif est d'imprimer des conducteurs transparents sous formes de grille métalliques sur PET au format A4. La transparence des grilles doit être de $85 \pm 5\%$ avec une largeur de trait de $20 \mu\text{m}$. ce projet est motivé par la possibilité de trouver une alternative aux revêtements d'ITO (oxyde mixte indium étain). L'indium devient un métal rare et par conséquent cher et d'autre part l'ITO est un oxyde rigide mécaniquement et donc mal adapté aux technologies souples. Des ruptures se produisent dans les couches d'ITO lorsqu'il y a trop de flexion.

L'industriel INDUSTRIEL D est spécialiste en composants électroniques et développe des solutions de compatibilité électromagnétique (CEM). INDUSTRIEL D est un acteur industriel dans les domaines de l'automobile et des télécommunications.

Le contact avec INDUSTRIEL D a été pris à un moment de la thèse où nous avons des difficultés d'impression avec l'imprimante Dimatix. Un axe X était bien imprimé alors que l'axe Y perpendiculaire présentait de nombreux trous (« missing jet »). Dans ces conditions une conductivité correcte et continue n'était pas possible.

Nous avons choisi d'imprimer des lignes seulement sur l'axe X dans un sens puis de tourner la feuille A4 de 90° et d'imprimer des lignes sur l'axe X afin de s'affranchir du problème. Avec ce type d'objet imprimé cette solution est possible cela n'était pas le cas avec des motifs plus complexes présentant toutes les orientations comme avec une antenne RFID.

Nous avons obtenu des grilles avec une transparence optique mesurée (à l'aide de la spectroscopie UV visible, et en utilisant le substrat vierge comme blanc) de 85%. Une résistivité de 2.3 ohm pour 14 cm x 8 cm avec $1.5 \mu\text{m}$ de cuivre (30 minutes de bain electroless). La largeur des traits est d'environ $50 \mu\text{m}$ à $100 \mu\text{m}$. La Figure 72 montre le résultat obtenu après métallisation.

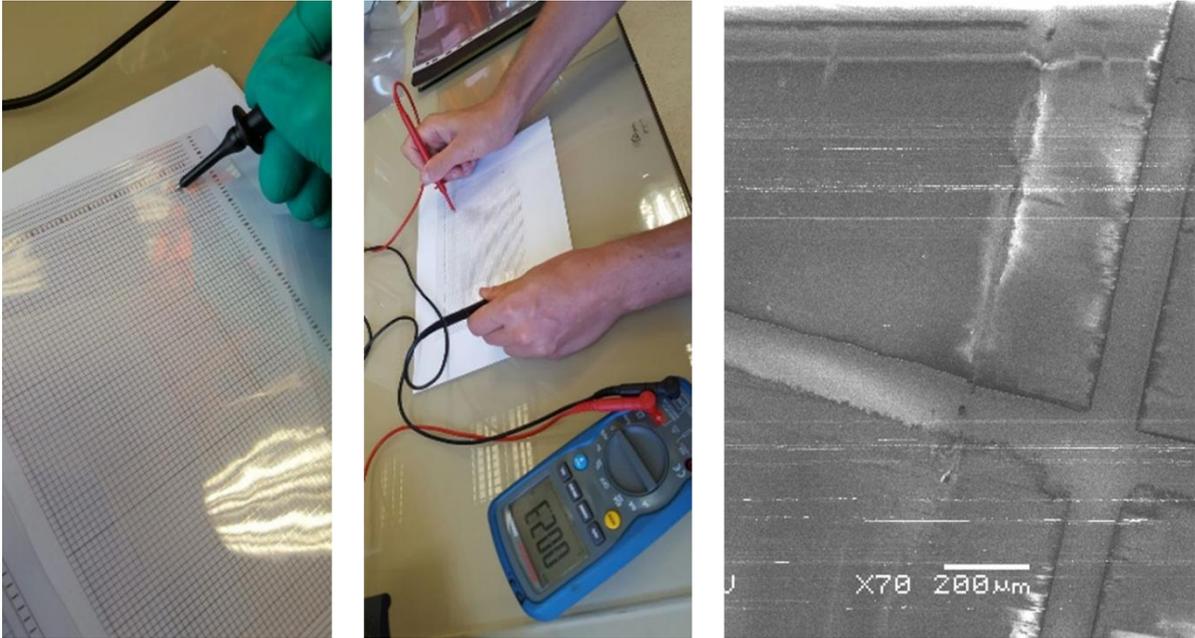


Figure 72. Images de grilles imprimées par impression jet d'encre puis métallisées par électroless. Image MEB d'une intersection de grille de cuivre.

c. Impression d'antennes RFID

Ce paragraphe est dédié aux essais d'impression d'antennes RFID. Nous avons rencontré 3 partenaires industriels qui se sont montrés très intéressés par la technologie ThinMet. Les entreprises :

- Industriel B (Composants de carte à puces – Antennes et Inlay)
- Industriel C (Etiquettes et tags RFID – Tickets magnétiques)
- Industriel E (IoT, PCB, Bluetooth devices)

Dans le paragraphe précédent nous avons trouvé une façon d'imprimer des grilles alors que nos possibilités d'impression étaient réduites (« missing jet ») nous avons dû travailler sur ce problème pour pouvoir imprimer des antennes RFID.

C'est pourquoi avant de présenter les résultats techniques nous présentons les modifications de la formulation d'encre qui serait susceptible de fonctionner sur des imprimantes industrielles. Ce cahier des charges d'une encre industrielle nous a été donné par l'entreprise HAPA qui est un important acteur dans l'impression pour la pharmacie.

Il s'agit en général de têtes d'impression KONICA MINOLTA qui peuvent imprimer à une cadence de 60 m/minute. La viscosité des encres sur ce type de tête est plus élevée que les têtes Fujifilm (Dimatix®). La viscosité doit être comprise entre 16 et 25 cP.

Pour augmenter la viscosité, il a été nécessaire d'éliminer les solvants avec une faible viscosité comme l'ammoniaque. L'idée a été de les remplacer par des solvants plus visqueux comme l'éthanolamine (23 cP) et le 2-méthyl-2-amino-1-propanol (MAP) (147 cP) qui sont faciles à évaporer. Cela a aussi permis d'éliminer l'éthanol, qui joue le rôle d'agent de mélange entre l'eau et le butanol. En effet, l'éthanolamine est soluble dans l'eau et dans le butanol. Dans le tableau 24 on retrouve les différentes formulations. La métallisation est effectuée dans chaque cas où le dépôt est possible et uniforme sur la surface.

On observe que, lorsque l'on augmente la concentration en éthanolamine, la solution devient plus visqueuse (A, B, C). Cependant la mouillabilité du dépôt diminue et la solution s'étale mal du fait de la diminution du nombre de fonctions alcools. L'observation est la même avec le MAP pour la viscosité (D, E). Cependant, le dépôt reste uniforme du fait de la nature du solvant qui comporte un groupement amine et un groupement alcool. Nous avons mélangé les deux solvants dans l'exemple F ce qui nous a permis d'obtenir la viscosité souhaitée, avec un dépôt uniforme à la surface, en ajoutant le moins possible de MAP, afin de faciliter l'évaporation du dépôt à la surface. La formulation F a donc été sélectionnée pour être testée sur des imprimantes industrielles.

Produit/Viscosité	A	B	C	D	E	F
P4VP	1.7	1.8	1.7	1.6	1.4	1.8
BuOH	42.4	35.4	16.9	65.0	54.1	35.4
Pd(NH₃)₄Cl₂	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.9
H₂O	12.7	8.8	12.7	8.1	6.8	8.8
Ethanolamine	42.4	53.1	67.8	/	/	44.2
MAP	/	/	/	24.4	37.2	8.8
Viscosité (25 °C)	10.8	16.2	17.4	7.8	11.0	18.2
Dépôt Pipette	OK	OK	NOK	OK	OK	OK
Métallisation	OK	OK	/	OK	OK	OK

Tableau 24. Essais de formulations, dépôts sur PET, mesures de la viscosité des solutions, et métallisation des échantillons.

Grâce au savoir-faire acquis durant la thèse, il a été possible de formuler une encre pour une autre tête d'impression. Nous pouvons bien sûr encore développer des encres pour satisfaire d'autres demandes comme la flexographie.

Il reste maintenant à tester les encres sur une imprimante industrielle afin de valider l'encre et si besoin la modifier. Il faut savoir que pour imprimer sur une imprimante industrielle, il faut au minimum 100 mL de solution et jusqu'à 1 L pour certaines imprimantes. Cela est dû au volume mort des imprimantes.

i. Antennes Industriel C :

Les antennes Industriel C imprimées sont représentées dans la Figure 73 et la Figure 74.

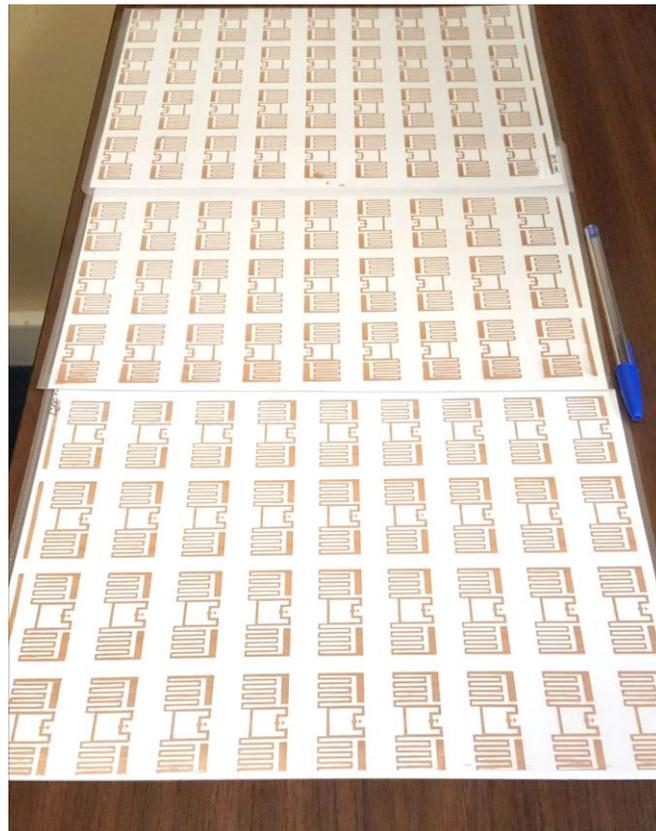


Figure 73. Antennes RFID Industriel C avec des épaisseurs de 0.5, 1.0 et 1.5 μm de cuivre imprimées sur feuille A4 de PVC.

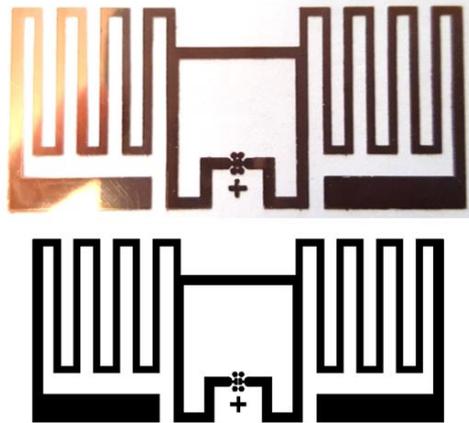


Figure 74. Détail d'une antenne RFID Industriel C imprimée et le motif à imprimer en dessous.

ii. Antennes Industriel E :

Les antennes INDUSTRIEL E sont dans le schéma classique des antennes en spirale, comme le montre la Figure 75.

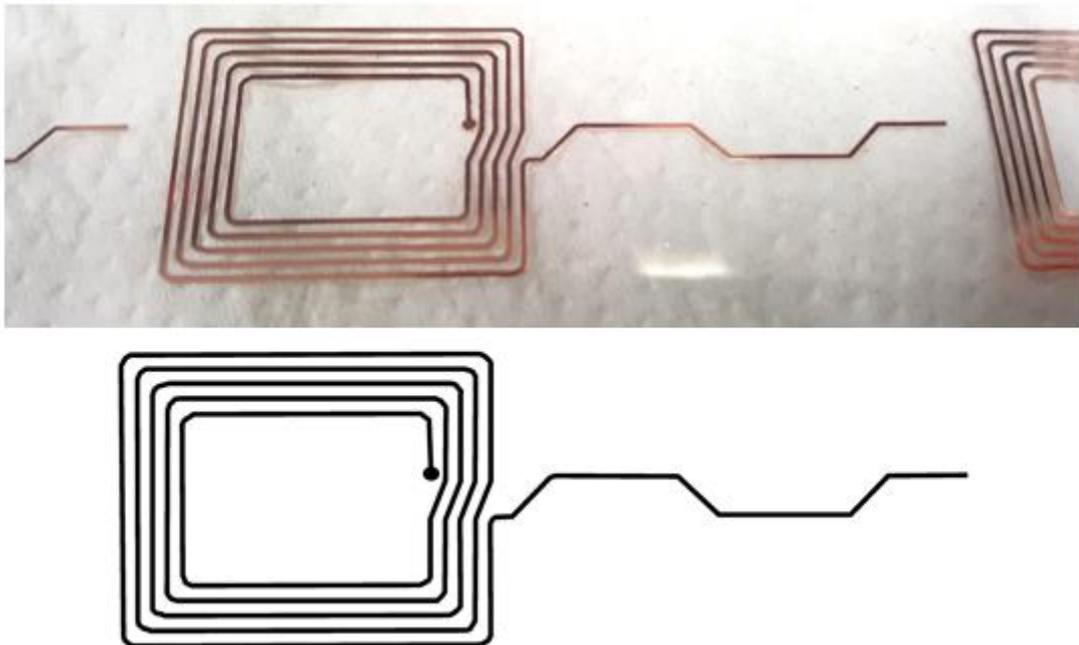


Figure 75. Antennes RFID Industriel E avec une épaisseur de 1.0 μm de cuivre imprimé sur feuille A4 de PVC et le motif à imprimer en dessous.

iii. Antennes Industriel B :

Les antennes Industriel B sont dans le schéma classique des antennes en spirale, comme le montre la Figure 76.

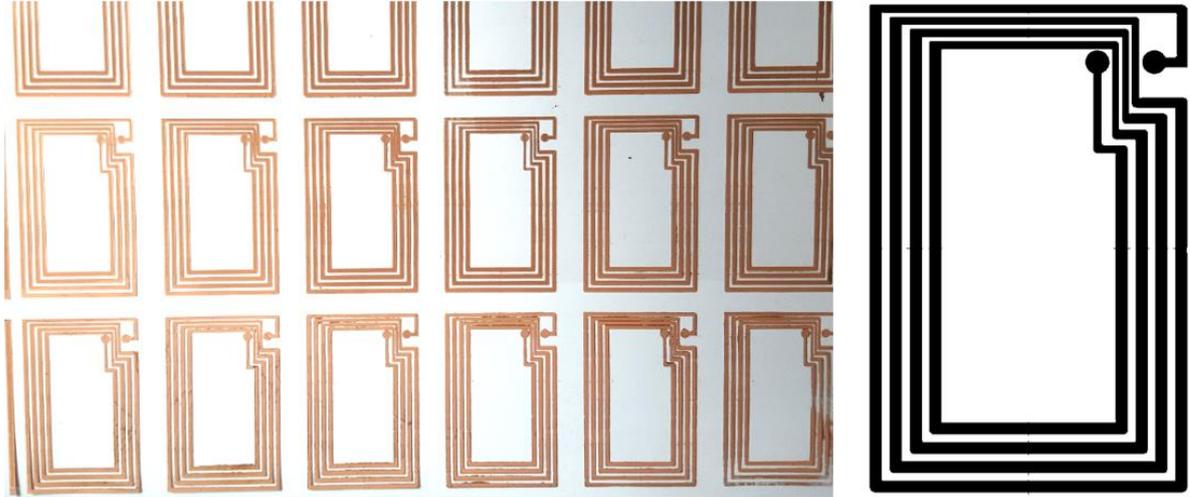


Figure 76. Antennes RFID Industriel B avec une épaisseur de 1.0 μm de cuivre imprimé sur feuille A4 de PET et modèle de l'antenne RFID imprimé à droite.

VII. Evaluation des coûts matières du procédé mis au point

Aujourd'hui, le nombre d'antennes RFID est estimé à 30 milliards. Un des acteurs majeurs de la production des antennes RFID en France produit 100 000 000 d'antennes par an. Si l'on estime la surface de ces antennes à 5 cm² et la laize d'impression de 50 cm, cela fait 60 km d'antennes. La vitesse de fabrication des RFID aujourd'hui est plutôt faible, environ 1 m/minute. Notre technologie aujourd'hui peut permettre d'imprimer à des vitesses comprises entre 1 et 10 m/min. Dans la projection vers un procédé intégré R2R l'impression serait limitée par la vitesse de métallisation dans le bain electroless (Figure 77).

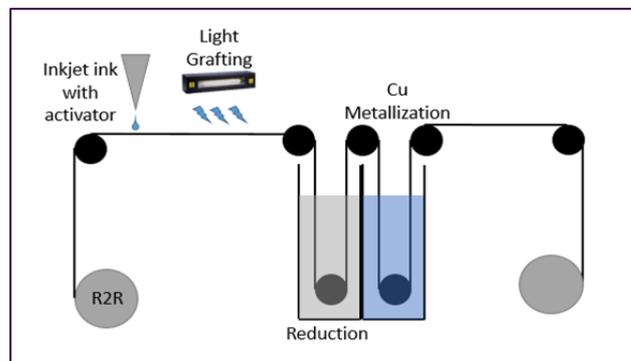


Figure 77. Procédé d'impression et de métallisation en bain envisagé dans une chaîne R2R.

Le coût du procédé est un critère important dans le but de pouvoir l'industrialiser. Aujourd'hui, le coût de production d'une antenne est d'environ 0.10€ pour une antenne RFID, c'est environ 50 fois supérieur au coût de production d'un code-barres, de l'ordre de 0.002€^{73,74}. Afin d'intéresser les industriels, le coût global de notre procédé doit donc être au minimum 10 fois inférieur au coût de production des antennes RFID à 0.10€ par antenne. C'est à dire 100 € pour 1000 antennes.

Le coût d'impression d'un code-barres est estimé à 0.002 €, nous rajouterons cette somme qui sera le coût estimé d'impression d'une antenne RFID.

1. Evaluation du coût du Primaire (encre catalytique)

Nous évaluons le coût d'un litre d'encre de la formulation F du Tableau 24 à partir du prix d'achat que le laboratoire a obtenu auprès de distributeurs habituels. Les prix et les distributeurs sont présentés dans le Tableau 25. Cela montre que le catalyseur chlorure de tetraamminepalladium (II) représente à lui seul 67 % du coût de l'encre. Il est important de préciser que les prix obtenus auprès de distributeurs de type « Laboratoire » sont très supérieurs à un prix industriel qui serait négocié. Il est difficile d'imaginer ce prix mais une réduction d'un facteur 2 est envisageable.

Produit	Fournisseur	Ref.	Prix pour 1 Kg de produit (€)	Pour 1 L de solution(€)
P4VP	Sigma	472344	5240	92.7
BuOH	Merck	1019906025	50	17.7
Chlorure de Tetraamminepalladium (II)	Alfa	11036	28400	251.3
MAP	Merck	8014652500	55.2	4.9
Ethanolamine	Merck	8008499025	13.5	6.0
Prix Total pour 1 Litre de solution				372.6

Tableau 25. Produits et leurs références chez différents fournisseurs, prix de fabrication « laboratoire » de la solution au litre.

A partir du prix d'un litre de solution, il est possible d'estimer le coût nécessaire en encre d'une antenne RFID. Nous estimons qu'une antenne RFID de 5 cm² est représentative.

Pour imprimer une antenne de 5 cm², avec un DS (Drop Spacing, soit l'écartement entre chaque goutte) de 20 µm, il est possible de remonter au nombre de gouttes imprimées. Sur une ligne de 5x10⁻²m (5 cm) nous imprimons donc 2500 gouttes avec un espacement de 20 µm.

Sur une antenne de 5 cm², il y aura donc 2500² gouttes soit 6 250 000 gouttes d'encres. En imprimant sur la Dimatix, nous savons que chaque goutte est de 10 pL. Ce qui nous donne un volume de 6.25x10⁻⁵ L pour un motif de 5 cm². Soit 0.0005 € pour une antenne. Cette évaluation est faite sur une imprimante de laboratoire Dimatix, et non à partir d'une

imprimante industrielle. Un autre calcul fait à partir de l'hypothèse d'un revêtement de 100 nm de P4VP pour une surface donnée permet d'aboutir aux mêmes résultats.

Le Tableau 26 représente les quantités de solutions nécessaires et leurs coûts estimés en fonction de la surface à métalliser.

Surface	Quantité d'encre (L)	Prix de l'encre (€)	Nombre d'antennes (5 cm ²)
5 cm ²	0.000 062 5	0.0005	1
1 m ²	0.002 5	0.93	2 000
25 m ²	0.062 5	23.3	50 000
400 m ²	1	372.6	800 000

Tableau 26. Coût estimé de la quantité de la solution à imprimer en fonction de la surface à métalliser.

2. Evaluation du coût de métallisation electroless

Un grand nombre de secteurs industriels utilisent les procédés de métallisation electroless et/ou électrolytique en bain, comme l'automobile, le sanitaire, la parfumerie, etc... Ces procédés sont optimisés et le coût de métallisation au m² est extrêmement bas. Les professionnels du traitement de surface avec qui nous sommes en contact (UITS : Union des Industriels du Traitement de Surface) estime le gramme déposé de nickel ou de cuivre entre 6 à 8 centimes d'euro du m².

Un gramme de cuivre de densité 8.92 représente un film métallique de 110 nm d'épaisseur sur un m².

Le coût de production d'un m² de cuivre est de l'ordre de 0.60 € pour un film de 1.0 µm d'épaisseur. Si l'on considère une antenne de 5 cm² le coût sera donc de 0.0006€ par antenne de 5 cm².

Dans une logique R2R l'épaisseur désirée du métal dépendra du temps d'immersion dans le bain et donc de la longueur de bain de traitement avec des rouleaux verticaux comme illustré dans la Figure 78.



Figure 78. Image d'une chaîne de Métallisation ATOTECH Electroless pour le R2R^r.

3. Coût de procédé global

Le coût de procédé estimé est donc la somme du coût d'impression, du coût du volume imprimé et le coût du procédé de métallisation en bain par antenne.

$\text{Coût} = 0.002 + 0.0005 + 0.0006 = 0.0031 \text{ €/antenne de } 5 \text{ cm}^2$, soit 3.1 € pour 1000 antennes. Il ne s'agit là que du coût estimé mais le prix de production semble bien inférieur à celui des antennes RFID aujourd'hui vendues dans le commerce à 0.10 €/ antenne.

Ces calculs ne sont qu'une base très approximative et n'ont d'autres ambitions que de savoir si le coût peut être un facteur limitant pour développer cette technologie. Il est très prématuré d'imaginer un coût de production uniquement à partir des coûts matières mais les technologies d'impression et de métallisation étant estimables par des acteurs industriels, ce travail serait possible. Nous pouvons juste dire que les coûts matière ne disqualifient pas a priori la technologie mise au point dans ce travail de thèse.

^r <https://www.atotech.com/electronics-equipment-technology/>

VIII. Conclusion

Différents procédés de greffage de couches minces polymères à propriété catalytique pour la croissance electroless ont été explorés au cours de cette thèse. Un travail important a été fait pour transformer ces solutions de greffage de ces couches minces polymères, sur des substrats plastiques, en solution d'encre catalytique afin de développer un procédé technologique d'impression de pistes métalliques dédiées à l'électronique souple.

Le challenge important a été de développer une solution imprimée en cuivre pour abaisser le coût actuel de l'électronique souple imprimée basée sur des encres nanoparticules d'argent.

Les procédés explorés ont repris, dans un premier temps, des méthodes existantes au LICSEN notamment basées sur des mécanismes de polymérisation. Mais ces procédés ont montré leurs limites, et nous avons finalement développé de nouveaux procédés basés sur des polymères préconstruits. L'approche des mécanismes de greffage est passée de solutions chimiques à des solutions plus physiques, utilisant des lampes puissantes capables de greffer et de réticuler ces couches minces de polymères au travers de dégâts d'irradiation.

Tout au long de la thèse les solutions de greffage puis d'activation des couches pour leur conférer des propriétés catalytiques ont été guidées par le souhait d'obtenir une métallisation conforme aux motifs imprimés, adhérente et hautement conductrice. Le caractère hautement conducteur des motifs métallisés est lié au choix du procédé electroless qui élabore une couche métallique pure.

Cette technologie a été développée étape par étape, avec tout d'abord le choix du polymère, puis le choix du catalyseur pour la métallisation, son intégration dans l'encre et enfin le choix des solvants pour l'impression. Tout au long de ce travail il y a eu un savoir-faire à acquérir, que ce soit pour la métallisation, l'impression ou la formulation des encres. Plus ce savoir-faire a été important, plus il a été facile de modifier un des paramètres de l'encre. Ce travail de thèse s'est appuyé sur des approches scientifiques de type laboratoire mais a été guidé aussi par des applications technologiques liées à la nature du contrat de financement CIFRE. C'est pourquoi une partie importante de ce travail a été jusqu'à participer à des projets industriels et à entrer en contact avec des industriels en demande de solutions d'électronique souple

imprimée. Leurs besoins et leur cahier des charges nous ont incités à faire progresser les solutions initiales mises au point.

Nous avons toujours recherché à développer des solutions qui soient transposable chimiquement et techniquement en milieu industriel. Nous avons aussi été attentifs que ce soit sur une raison d'alternative à l'argent que pour les composants chimiques entrant dans la formulation des encres et pour les moyens de fabrication.

A l'issue de mon travail de thèse, les étapes suivantes seraient d'imprimer l'encre sur une imprimante industrielle et de travailler sur l'encre afin de la rendre compatible avec des têtes industrielles Konica Minolta.

Nous espérons que le procédé développé ici puisse être industrialisé. Il existe aujourd'hui des entreprises qui fabriquent des imprimantes industrielles comme MGI, KELENN ainsi que des solutions R2R de métallisation electroless en bain comme le propose l'entreprise CEMCO (Figure 79).



Figure 79. Bain de métallisation en R2R^s.

Tous les produits utilisés dans ce document respectent la réglementation REACH. Nous avons essayé de remplacer la plupart des produits toxiques utilisés comme le réducteur. Cependant nous avons vu que seul ce produit fonctionne pour la réduction du palladium et la métallisation par voie electroless. Cependant, il est possible si le procédé est industrialisé de diminuer la quantité de réducteur au minimum afin d'être très en dessous des normes REACH.

^s <http://www.cemco.com/rfidtechnology.htm>

Le bain Electroless de cuivre contient lui aussi un réducteur (formaldéhyde) cancérigène. Aujourd'hui les industriels travaillent avec ce réducteur car c'est le seul qui permet de faire fonctionner les bains electroless. Il n'y a aujourd'hui pas d'autres alternatives. Cependant l'électroless respecte encore une fois la réglementation REACH et il sera possible de changer le bain electroless lorsque des bains sans formaldéhyde existeront. Il existe quelques bains electroless sans formaldéhyde mais qui ne sont pas encore disponibles.

L'électronique souple grand public est aujourd'hui une ambition industrielle forte. Les premières solutions commencent à apparaître et les challenges se jouent entre le choix du conducteur métallique (cuivre, argent, aluminium) et les technologies d'application ou d'impression. Les grands acteurs industriels, les PME ou les start-up sont tous à la recherche de la technologie qui réalisera cette ambition. J'espère que ce travail de thèse sera une contribution à cette recherche.

IX. ANNEXE

1. Greffage de la polydopamine

Ce procédé est purement chimique et bioinspiré^{40,75-77}. On peut le considérer comme « tous terrains » puisque la polydopamine se dépose et se polymérise sur tous les substrats. Les groupements catéchol fixent les métaux lourds qui activeront la métallisation electroless. Les couches primaires restent très minces et la métallisation est de fait faiblement adhérente. Ce procédé utilisé parfois par le LICSEN est cependant difficile à breveter dans sa version déjà publiée. Il s'agirait de modifier des éléments pour reprendre un brevet.

La Figure 80 montre le spectre de la polydopamine obtenue sur un substrat d'or car non visible sur les substrats plastiques, le signal n'étant pas assez intense^{78,79}. Nous retrouvons bien les signaux caractéristique de vibration des liaisons (C=C) et (C=N) à 1510 cm^{-1} de la polydopamine. Les deux signaux à 1280 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} correspondent respectivement aux liaisons (C-O) et (C=O).

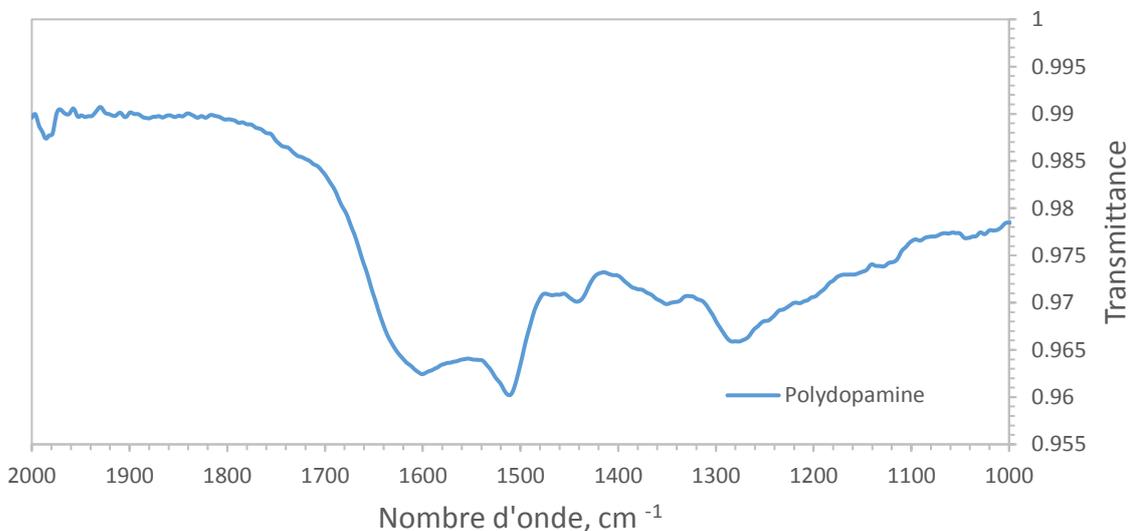


Figure 80. Spectre infrarouge de la polydopamine sur substrat Or.

Cependant, les tests réalisés sur substrat PET et composites Carbone n'ont pas montré une métallisation de la couche de polydopamine greffée avec le bain electroless que nous utilisons. Nous pensons que cela est dû à une trop faible épaisseur de polydopamine ($< 10\text{ nm}$), que nous n'avons pas pu mesurer par profilométrie. De plus le temps de greffage de la polydopamine est long (une dizaine de minutes) et nécessite deux solutions. Cette solution est

incompatible avec l'imprimante Dimatix pour l'impression jet d'encre qui ne peut accueillir une seule cartouche à la fois.

Réactifs	Fonction	% massique
Chlorure de Dopamine	Monomère pour le greffage	0.09
Tris HCL	Tampon pH	0.01
Eau	Solvant	99.9

Tableau 27. Composition détaillée de la solution de Polydopamine pour le greffage.

Le chlorure de dopamine de concentration 7 mg/ml est dissous dans une solution de Tampon Tris-HCL à 10mM (pH 8.5). Le substrat est tout d'abord nettoyé à l'éthanol puis séché (par une soufflette de gaz sec d'azote). Les substrats sont alors trempés pendant 10 minutes dans la solution. La solution s'oxyde, la dopamine polymérise avec le temps, ce qui provoque un changement de couleur de la solution vers une couleur marron foncé. La réaction d'oxydation peut être accélérée en utilisant des agents oxydants forts (javel, permanganate...). Les substrats sont ensuite nettoyés à l'eau distillée et séchés. Un film de polydopamine couvrant et homogène est obtenu. Le dépôt de polydopamine se produit alors des deux côtés du substrat. La surface devient alors hydrophile (apprécié visuellement).

2. Produits chimiques

Un film en PET de 125 µm d'épaisseur a été fourni par Normandy-coating. L'éthanol, le butanol, la poly-4-vinylpyridine (Mn 60 000), le chlorure de tétraamine palladium (II) (Pd (NH₃) Cl₂), le borohydrure de sodium (NaBH₄), l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH, 30%), et l'hydroxyde de sodium (NaOH) et les autres produits chimiques ont tous été achetés chez le fournisseur Sigma Aldrich.

3. Profilomètre

L'épaisseur des couches de polymères et de cuivre est mesurée par un profilomètre mécanique à contact KLA – Tencor P16.

4. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouge (Fourier Transform Infrared (FT-IR)) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Vertex 70 équipé d'un accessoire Pike-Miracle à réflexion totale atténuée (ATR) en utilisant un cristal de germanium pour une absorption limitée des substrats. La profondeur sondée avec l'indice de réfraction du germanium (5.7) est de l'ordre d'un micromètre, adaptée aux substrats organiques et à la couche supérieure organique. Les spectres ont été obtenus après 256 balayages à une résolution de 2 cm⁻¹.

5. Spectroscopie UV-Vis

Les spectres UV-vis ont été enregistrés avec un spectromètre PerkinElmer Lambda 650 entre 250 nm et 800 nm. Pour les mesures de solutions, la référence est le solvant utilisé comme blanc. Pour les mesures sur des films de PET, une feuille de PET vierge est utilisée pour faire le blanc.

6. Mesures 4 pointes

Les propriétés électriques ont été mesurées par des mesures 4 pointes sur des pistes avec une surface minimale de 1 cm². La résistivité des films métalliques a été mesurée grâce à une configuration de sonde à quatre pointes (Tête de sonde cylindrique à quatre pointes JANDEL) utilisant une source de courant constant domestique (Multimètre : Agilent Technologie U3402A & Source de courant : Agilent U8001A) comme décrit dans le manuel de Keithley^t.

Les propriétés électriques des pistes de cuivre ont également été étudiées sous contrainte mécanique. La résistivité électrique a été mesurée en courbant les feuilles de PET métallisées autour des cylindres avec deux rayons de courbure de respectivement 5 et 1,5 mm. La Mesure de la résistivité du cuivre sur des feuilles de PET a été faite après à 250 cycles de déformation réitérée autour d'un cylindre de rayon 5 mm, suivis de 250 cycles avec le cylindre de 1,5 mm de rayon.

^t *Low Level Measurements Handbook*, Keithley Instruments, Cleveland 2007.

7. Imprimante Dimatix

L'imprimante Dimatix est une imprimante jet d'encre à cartouche piézoélectrique. Le principe de cette impression repose sur les capacités piézoélectriques d'une partie de la cartouche. En effet, la distribution de goutte d'encre est contrôlée par un cristal piézoélectrique.

Une tension électrique est appliquée sur le cristal piézoélectrique, ce qui entraîne une déformation de ce dernier. Cette déformation comprime le réservoir d'encre et entraîne l'expulsion d'une goutte d'encre. On parle d'impression jet d'encre à la demande (« Drop on demand »).

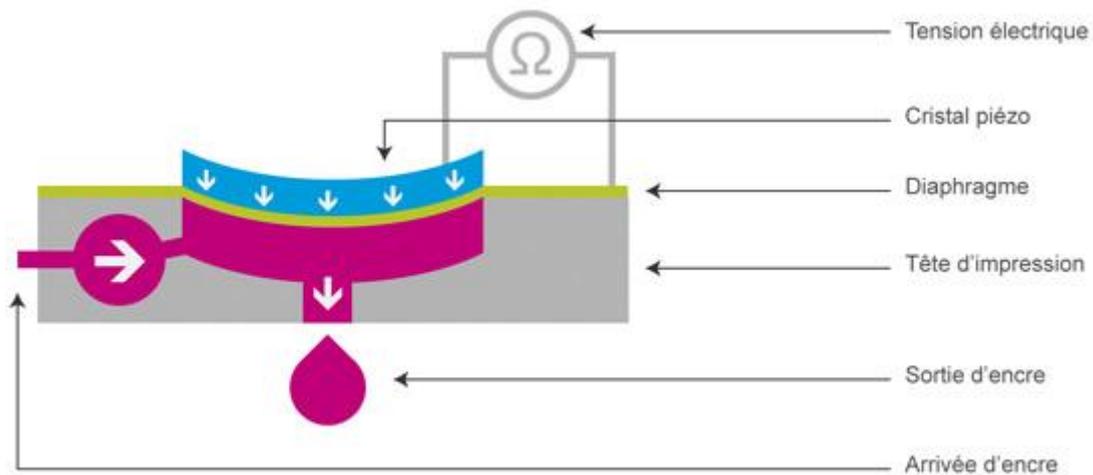


Figure 81. Schéma d'une cartouche piézoélectrique.

L'imprimante DIMATIX dispose d'une tête d'impression comprenant 16 buses. Chaque buse est contrôlée par un cristal piézoélectrique qui lui est propre. De ce fait, on peut sélectionner les buses les plus régulières pour l'impression et ainsi augmenter la qualité d'impression.

Le volume des gouttes est de 10 pL ou 1 pL selon la cartouche utilisée. Pour le développement de l'encre, nous avons choisi d'utiliser la cartouche à 10 pL. Cette imprimante permet des impressions sur des substrats de format A4 ou inférieur.

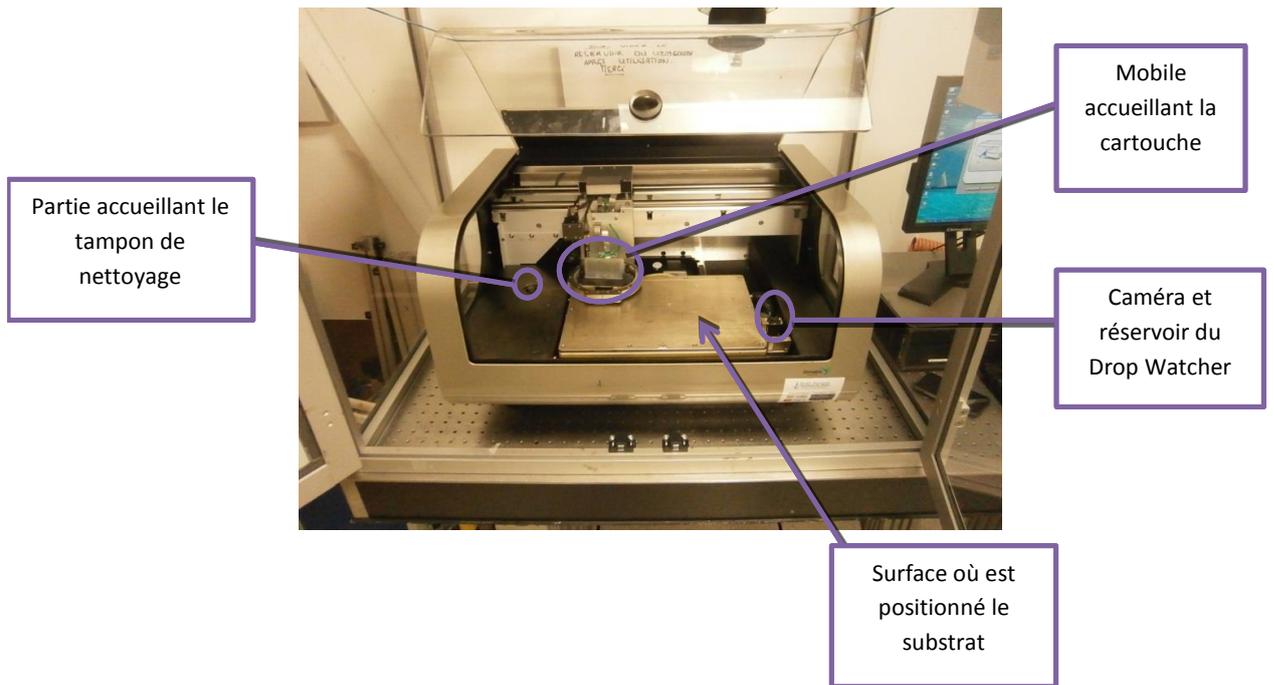


Figure 82. Image de l'imprimante DIMATIX DMP 2800 utilisée pour les impressions au laboratoire.

a. Mise en service de la cartouche

Utiliser un filtre de 0.45 μm pour introduire l'encre à l'aide d'une seringue dans la cartouche, afin de filtrer les particules pouvant obstruer les buses de la cartouche.

Une fois l'encre dans la cartouche, la fermer avec la partie comportant les contacts électroniques.

b. Impression DIMATIX

- a) Allumer l'imprimante DIMATIX.
- b) Lancer le logiciel.
- c) Une fenêtre s'ouvre avec un message (en anglais) « Assurez-vous que la partie accueillant la cartouche ne soit pas bloquée. », vérifier et cliquer sur OK. La machine s'initialise.
- d) Une fois l'initialisation terminée, le logiciel demande d'installer la cartouche et le tampon.

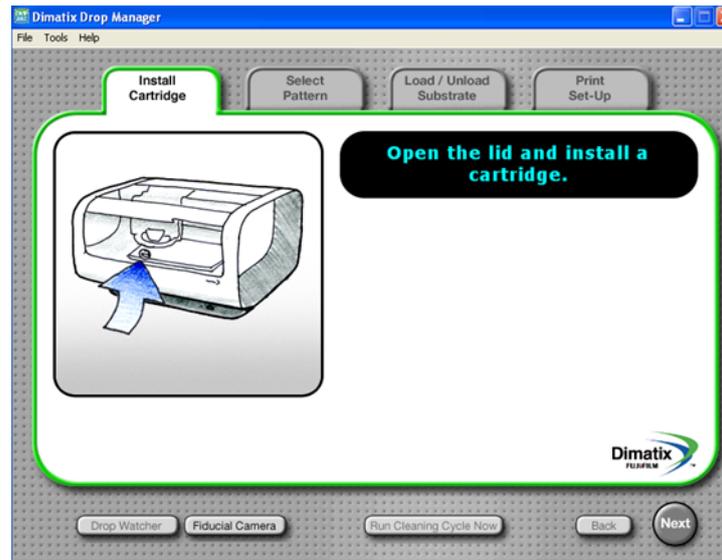


Figure 83. Image du logiciel DIMATIX.

- e) Ouvrir le battant en plastique de la DIMATIX, installer la cartouche et le tampon. Le tampon se place dans le trou ayant une tige en fer situé sur la partie gauche de l'imprimante. La cartouche se place sur le mobile, une petite partie en plastique permet de bloquer la cartouche (clips). Faire attention de placer la cartouche dans le bon sens (contact de la cartouche sur contact du mobile).
- f) Une fois la cartouche installée, sélectionner un « cartridge setting » et passer sur l'onglet « Select pattern ».
- g) Cliquer sur le bouton « drop watcher » (en bas à gauche). Cette étape permet d'observer l'éjection des gouttes d'encre, de sélectionner les buses viables, de régler la distance de formation des gouttes, de paramétrer la waveform et le du cycle de nettoyage.

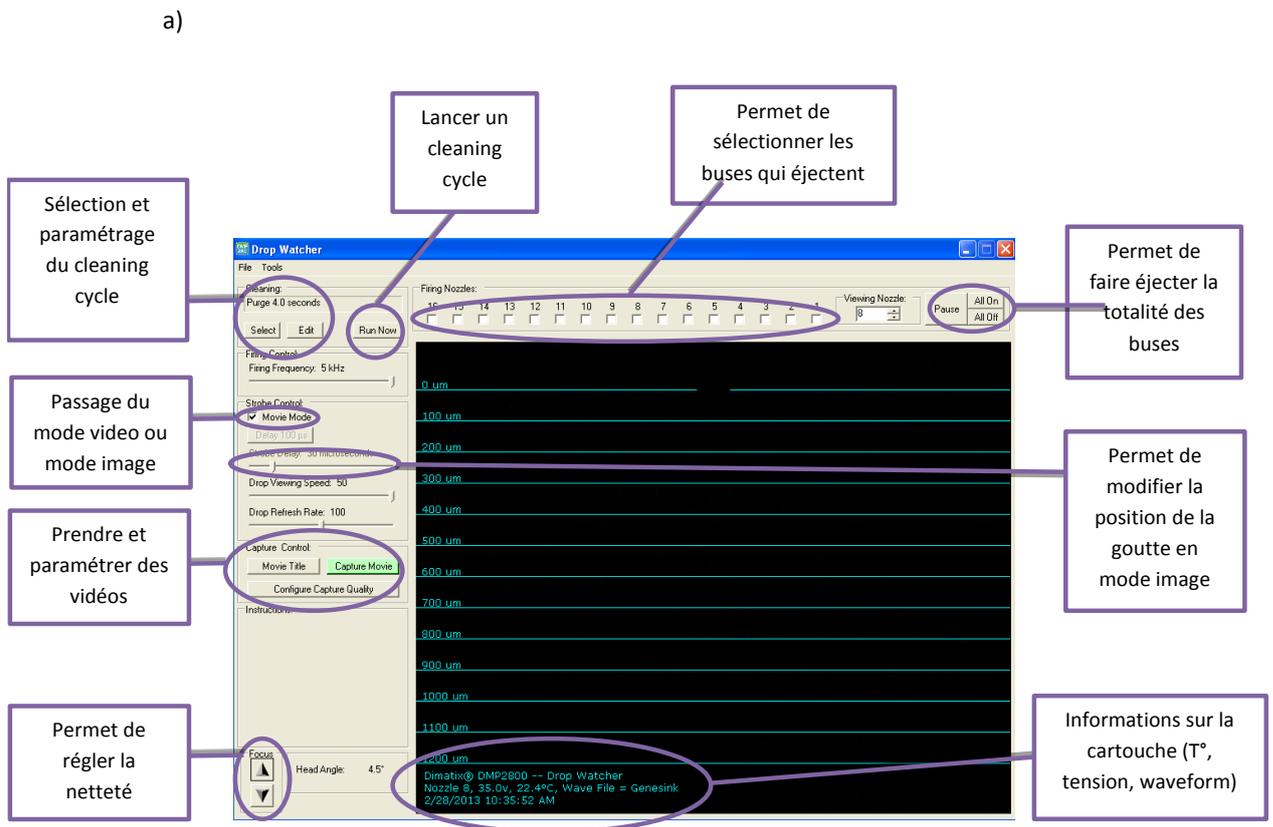


Figure 84. Image du « drop watcher » permettant de visualiser les buses d'impressions.

- h) Sélectionner la waveform « DIMATIX»
- i) Sélectionner le cleaning cycle « purge (aspire les bulles d'air) split (crache de l'encre) purge blot (nettoie le tampon)»
- j) Vérifier la bonne éjection des gouttes par la totalité des buses. Si des buses se bouchent, lancer un cleaning cycle.
- k) Régler, via la tension appliquée aux buses, la distance de formation des gouttes d'encre. Toutes les gouttes doivent se former à la même distance de la tête d'impression.
- l) Une fois les buses pour l'impression choisies (les buses sélectionnées doivent se suivre, pas de buse inactive entre deux buses actives), les sélectionner et paramétrer la distance de la cartouche avec le substrat (la distance de la cartouche avec le substrat doit être légèrement supérieure à la distance de formation des gouttes d'encre). Fenêtre « cartridge settings », onglet « cartridge ».
- m) Après avoir paramétré les buses pour l'impression, régler les cycles de purge de l'impression. Fenêtre « Cartridge Settings », onglet « cleaning cycles ».

- n) Une fois ces paramètres réglés, fermer le drop watcher.
- o) Sélectionner le motif à imprimer.
- p) Paramétrer le motif (taille, position sur substrat, nombre de répétitions du motif, nb de couches).
- q) Un bouton permet de prévisualiser l'impression. Bouton « Print preview ».
- r) Cette fenêtre permet également de régler le drop spacing (écart entre deux gouttes). Le drop spacing conditionne l'angle de la tête d'impression. Le réglage de l'angle se fait avant d'effectuer l'impression. Ouvrir le battant en plastique de l'imprimante, déverrouiller la tête d'impression (déclamer la partie métallique situé devant le mobile), placer la tête sur l'angle qu'induit le drop spacing et re-verrouiller la tête.
- s) Passer sur l'onglet « Load/Unload substrate ». Positionner le substrat. Activer l'aspiration du substrat. Régler l'épaisseur du substrat et sa température.
- t) Passer sur l'onglet « Print Set-up ». Lancer l'impression.
- u) Pour éteindre l'imprimante, fermer le logiciel puis éteindre l'imprimante.
- v) Vider le réceptacle du drop watcher situé à droite de l'imprimante.

Pour des raisons de reproductibilité des impressions, nos solutions ont été imprimées avec un plateau à 30 °C, un voltage des buses à 30V et un Drop Spacing (DS) de 20 µm.

8. MEB

Les images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été enregistrées en utilisant un appareil Hitachi S4800 équipé d'un canon à émission de champ (FEG-SEM).

9. Rhéomètre

La mesure de la viscosité dynamique a été réalisée en utilisant un rhéomètre MCR 502 (Anton Paar) à 25 ° C avec des vitesses de rotation de 40 s⁻¹, 100 s⁻¹ et 1000 s⁻¹ durant 30 secondes pour chaque vitesse.

10. Tests d'adhésion

L'adhérence entre la couche métallique et les feuilles de polymère a été étudiée par le test standard du ruban adhésif ASTM D3359 qui consiste à appliquer et retirer le ruban adhésif sensible à la pression sur 16 carrés hachurés de 1 mm × 1 mm réalisés dans le film à l'aide d'un

outil Elcometer Cross Hatch (kit Elcometer 107 X-Hatch ASTM). Ce test bien utilisé permet une comparaison directe de l'adhérence de films obtenus dans diverses conditions sur des substrats similaires. D'après la Figure 5 le test au scotch a différents niveaux de réussite de 0B à 5B. Dans le document, nous avons simplifié les tests par Greffage OK (5B) et greffage NOK (0B).

11. Préparation du bain Electroless

a. Préparation du bain de réduction

4,0 g d'hydroxyde de sodium ont été ajoutés dans 1 Litre d'eau DI entre 30 et 50 °C. Le borohydrure de sodium a été ajouté (2 g). Le bain est utilisé entre 30 et 50 °C. Une température de 30 °C est suffisante pour permettre la réduction du palladium.

b. DOW

Le bain CIRCUPPOSIT 3350-1 a été préparé comme préconisé par la fiche technique du fabricant DOW. Chaque composant ajouté est en pourcentage massique.

15,0% de la solution de CIRCUPPOSIT 3350 (M-1) contenant le CuCl_2 est ajouté sous agitation à 81,2% d'eau DI. 1,0% de la solution d'EDTA CIRCUPPOSIT 3350 (A-1) est ajouté à la solution précédente, puis 1,05% de solution de soude CIRCUPPOSIT (Z-1) a ensuite été ajouté. La température du bain est élevée à 45 °C. Lorsque le bain est à 45 °C, 1,5% de la solution contenant le réducteur CIRCUPPOSIT (Y-1) est ajouté sous agitation continue. Le bain préparé permet le dépôt d'un film d'épaisseur de cuivre de 0.250 μm à 1.5 μm pendant 5 à 30 minutes.

c. ATOTECH

Le bain Printoganth V a été préparé comme préconisé par la fiche technique du fabricant ATOTECH. Chaque composant ajouté est en pourcentage massique.

Le bain est préparé sous agitation à air. 8.5 % de la solution Printoganth V basic est ajouté à 84.0% d'eau DI. 0.5% de la solution pH – Correction Solution CC est ajouté. 4.5% de la solution Printoganth V Copper est ensuite ajouté. 0.8 % de la solution Printoganth PV starter est ajouté. 0.1% de la solution Printoganth PV stabilizer est ajouté. Et pour finir 1.6% de la solution Cu-réduction est ajouté à la solution. La solution est ensuite portée à 35 °C sous

agitation à air. Le bain préparé permet le dépôt d'un film d'épaisseur de cuivre de 0.250 μm à 1.5 μm pendant 5 à 30 minutes.

12. Préparation de la Solution de P4VP

a. Sans Palladium

La solution de P4VP ($M_n = 60\,000\text{ g/mol}$) à 0.5% dans l'éthanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution de 0.5 g de P4VP dans 95.5 g d'éthanol.

b. Avec palladium

i. Pour Dimatix

La préparation de la solution est faite en deux étapes. Une première solution A est préparée par dissolution pendant 15 minutes sous agitation, contenant 2.0 g de P4VP (2.0 % massique) et 59.0 g de Butanol. La solution B contenant 1.0 g de dichlorure de palladium (II) tétraammine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) auquel sont ajoutés 10.0 g d'eau pour permettre sa dissolution. Une fois le palladium totalement dissous sont ajoutés 10.0 g d'éthanol et 18.0 g d'hydroxyde d'ammonium à 30%. Les solutions A et B sont ensuite placées sous agitation pendant 5 minutes jusqu'à obtenir un mélange homogène. La solution devient trouble un instant avant de devenir limpide. La viscosité de l'encre - 3,9 cP - a été mesurée avec un rhéomètre MCR 502 Anton Paar.

ii. Pour imprimantes industrielles

La préparation de la solution est faite en deux étapes. Une première solution A est préparée par dissolution pendant 15 minutes sous agitation, contenant 1.8 g de P4VP (1.8 % massique) et 35.4 g de Butanol. Une fois le palladium totalement dissous sont ajoutés 44.2 g d'éthanolamine et 8.8 g de MAP. La solution B est préparée par l'ajout de 0.9 g de dichlorure de palladium (II) tétraammine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) auquel sont ajoutés 8.8 g d'eau pour permettre sa dissolution. Les solutions A et B sont ensuite placées sous agitation pendant 5 minutes jusqu'à obtenir un mélange homogène. La solution devient trouble un instant avant de revenir

limpide. La viscosité de l'encre – 18.2 cP - a été mesurée avec un rhéomètre MCR 502 Anton Paar.

X. Table des illustrations

Figure 1. Evolution du marché de l'IoT (Internet of Things) des circuits imprimés et son taux de croissance par marchés.....	13
Figure 2. Images d'antennes découpées par LASER par la technologie Walki [®] 4 E.....	22
Figure 3. Images d'antennes RFID bobiné à plat par du fil de cuivre.....	23
Figure 4. Images des différentes possibilités de mouillabilité d'une solution sur un matériau.....	27
Figure 5. Image du test normé d'adhésion (ASTM D3359) par scotch test et le tableau permettant de déterminer l'adhérence du scotch test.	28
Figure 6. Images Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un échantillon d'ABS avant traitement (a) et après traitement à l'acide chromique (b).	29
Figure 7. Schéma simplifié du procédé d'enduction discontinu par trempage-retrait.....	31
Figure 8. Schéma simplifié du procédé par enduction centrifuge.	31
Figure 9. Schéma de fonctionnement de la sérigraphie.	33
Figure 10. Schéma de principe de la flexographie.	33
Figure 11. Principe de fonctionnement d'une tête d'impression piézo piston. Et imprimante Dimatix DMP-2850 utilisée dans le laboratoire.	34
Figure 12. Principe de fonctionnement d'une tête d'impression thermique.	35
Figure 13. Schéma de métallisation par voie physique.....	36
Figure 14. Equations d'oxydo-réduction et schéma de fonctionnement du bain auto catalytique electroless.	41
Figure 15. Procédé et Mécanismes du procédé PriMe issu de Graftfast [®] présenté en 4 étapes.....	43
Figure 16. Image d'impression R2R obtenue avec le procédé de CIT Technology « inkjet Flex » et une imprimante MetalJet6000.....	44
Figure 17. Schéma des différents procédés développés et testés.....	49
Figure 18. Schéma simplifié de la ligne conductrice du développement technologique de la thèse.....	50
Figure 19. Schéma réactionnel de PRIME dans une gouttelette.....	54

Figure 20. Spectres infrarouge sur Or après 10 min de greffage PRIME sous lumière blanche avant (—) et après rinçage (—).	55
Figure 21. Spectres d'absorption des solutions aqueuses de Sels de NBD, AA et TEA (a) du complexe de Ru (b) et de la solution imprimée contenant tous ces composants (c), issue de la thèse de A. Garcia.	56
Figure 22. Spectres infrarouge sur Or après greffage PRIME à 453 nm avant (—) et après rinçage (—).	56
Figure 23. Spectres infrarouge sur PET après greffage PRIME à 453 nm avant (—) et après rinçage (—).	57
Figure 24. Spectres XPS d'un film de PET (haut) et d'un film de PAA obtenu par la méthode Graftfast® (bas).	58
Figure 25. Mécanisme de formation des radicaux de la benzophénone.	60
Figure 26. Image de circuit imprimé cuivre obtenu à partir de l'encre de monomères acryliques.	62
Figure 27. Schéma du principe général de greffage des polymères.	63
Figure 28. Schéma de greffage du PAA à 200 °C.	66
Figure 29. Mécanisme de réticulation du PAA en volume a) et greffage sur la surface b).	67
Figure 30. Spectres infrarouge sur Or du PAA (—), du PAA recuit après 30 min à 200 °C (—), du PAA hydrolysé carboxylate (—), sa forme réversible acide du PAA (—) et la forme complexée au palladium(II) tétraammine (—).	68
Figure 31. Schéma de la conversion chimique du PAA.	69
Figure 32. Corrélation entre les énergies des principales liaisons chimiques et les longueurs d'onde de la lampe XERADEX.	71
Figure 33. Spectres infrarouge sur Or du PAA (—), du PAA (-COOH) greffé par VUV pendant 2 minutes à 15 cm (—) et du PAA (-COO-) Carboxylate (—) après 1 minute dans une solution basique.	73
Figure 34. Spectres infrarouge du substrat souple de PET (—), du PAA (-COOH) greffé par VUV pendant 2 minutes à 15 cm sur PET (—) et du PAA (-COO-) Carboxylate sur PET (—) après 1 minute dans une solution basique.	74
Figure 35. Représentation schématique de la P4VP et sa possibilité de chélation avec les métaux lourds comme le palladium.	75

Figure 36. Réaction de décomposition du peroxyde de benzoyle sous UV ou par la température et formation des radicaux libres.....	77
Figure 37. Spectres infrarouge sur Or de la P4VP seule (—), de la P4VP avec le peroxyde de Benzoyle (—), de la P4VP greffée avec le peroxyde de benzoyle à 100 °C pendant 30 minutes (—) de la P4VP greffée avec le peroxyde de benzoyle à 100 °C pendant 30 minutes puis rincée à l'éthanol (—).	78
Figure 38. Spectres infrarouge sur Or de la P4VP greffée (—), de la P4VP greffée puis immergée dans une solution acide pendant 1 minute (—), de la P4VP greffée puis immergée dans une solution de Palladium pendant 20 minutes (—).	79
Figure 39. Image d'un composite carbone revêtu de résine époxyde non métallisé (partie noire) puis métallisé par cuivre electroless (partie cuivrée).....	80
Figure 40. Spectres UV-Visible de la P4VP dans l'éthanol (—) et du PAA (—) à la concentration de 0.5%.	83
Figure 41. Spectre d'absorption du rayonnement solaire.....	84
Figure 42. Spectres infrarouge sur PET (—) de la P4VP greffée (—) après 2 heures d'irradiation aux rayonnements solaire puis rinçage à l'éthanol.	85
Figure 43. Spectres infrarouge de la P4VP sur la région des 1600 cm ⁻¹ à 0.5% dans l'éthanol déposée sur PET par immersion après greffage UV à 254 nm (—) et 365 nm (—) pendant 20 min suivi d'un rinçage à l'éthanol sous ultrason pendant 1 minute. Le PET (—) est notre référence.....	87
Figure 44. Spectres Infrarouge de la P4VP sur PET après irradiation à 254 nm, à 2 cm pendant 20 minutes puis rinçage à l'éthanol (—), aux ultrasons dans l'éthanol (—) et aux ultrasons dans une solution HCl à 1N (—).Le PET (—) est notre référence.	88
Figure 45. Spectres UV-Visible de la P4VP sur un film de PET (—) et son évolution dans le temps après irradiation sous lampe UV 254nm pendant 20 min (—), 40 min (—), 60 min (—), 80 min (—) et 100 min (—).	89
Figure 46. Image d'un test au scotch normalisé ASTM D3359 effectué sur une couche de cuivre de 250 nm sur PET, métallisée par cuivre electroless.	90
Figure 47. Image de la lampe pulsée Xenon RC 250B.	91
Figure 48. Lampe Pulsée Xenon Sinteron S1000 (Haut) et Novacentrix Pulse Forge 3200 (Bas).....	96

Figure 49. Image obtenue après greffage au LASER puis métallisation sur un film de PET, observé à la binoculaire.	97
Figure 50. Spectres infrarouge de la P4VP (—) et du PAA (—) comme références. Spectre FTIR du PAA incorporé dans la matrice de P4VP après greffage sous lampe flash Sinteron S1000 et rinçage sous ultrasons dans l'éthanol (—).	102
Figure 51. Image de la solution de P4VP déposé par impression jet d'encre, contenant le catalyseur dans sa forme palladium (II) (haut), et dans sa forme réduite palladium (0) (bas).	105
Figure 52. Images MEB d'une couche de cuivre de 250 nm.	107
Figure 53. Tests d'adhésion au scotch sur le cuivre après 1) le primaire de métallisation non greffé à la surface après métallisation et 2) sur le primaire greffé et métallisé, qui montre une bonne adhésion.	107
Figure 54. Greffage localisé de la solution de P4VP (un colorant rouge érythrosine puricolor RED FRE14 BASF a été ajouté pour l'observation visuelle). Application d'un masque sur un film de P4VP couvrant (gauche) ; révélation des motifs après greffage par irradiation et rinçage à l'éthanol (droite).	110
Figure 55. Image obtenue après métallisation de motifs imprimés par flexographie à l'INP-PAGORA de Grenoble.	111
Figure 56. Schéma des différentes étapes de métallisation de la solution par impression jet d'encre.	113
Figure 57. Images de circuits imprimés obtenues avec la Dimatix Avant et Après métallisation et avec les 3 différents solvants : éthanol, isopropanol et butanol.	117
Figure 58. Image d'une impression avec « missing jet », l'antenne n'est pas continue. ...	117
Figure 59. Test de courant maximum (test de claquage) de ligne de cuivre de 50 mm x 2 mm imprimée par jet d'encre avec différentes épaisseurs de cuivre sur PET thermostable. Le courant est augmenté tous les 0.05 A jusqu'au claquage du cuivre.	125
Figure 60. Image de nappe électrique flexible pour écran d'ordinateur.	126
Figure 61. Mesures de résistivité du cuivre sur PET après 250 répétitions de flexions autour d'un cylindre de rayon 5 mm, suivi par 250 cycles de flexion avec un cylindre de 1.5 mm. Différentes épaisseurs de cuivre.	127
Figure 62. Différents substrats métallisés autres que des substrats flexibles, de gauche à droite on retrouve des fibres de Kevlar, un substrat imprimé 3D en ABS, un composite carbone	

recouvert de résine polyuréthane, un objet 3D en polyamide et un circuit imprimé sur PMMA.	128
Figure 63. Schéma des différentes étapes de la Technologie ThinMet® (nom déposé par la société Genes'ink).	133
Figure 64. Dépôt au spray du primaire de métallisation sur composite de l'Industriel A.	134
Figure 65. Spectre infrarouge sur composite carbone recouvert de peinture PU (—) après greffage de la P4VP par lampe pulsée et rinçage à l'éthanol (—).	135
Figure 66. Métallisation cuivre des composites verre/époxy par electroless pendant 5; 10; 15 et 20 minutes.....	136
Figure 67. Test d'adhésion ASTM normalisé au scotch avec quadrillage sur des dépôts de 10 min d'electroless sur composite Industriel A (verre/époxy).....	137
Figure 68. Métallisation grande échelle des plaques Carbone/époxy et verre/époxy chez KERBIRIO.....	138
Figure 69. Motif antenne à imprimer sur verre/époxy et Carbone/époxy.	140
Figure 70. Exemple d'impression d'antennes sur Carbone/époxy et Carbone/Verre métallisés par voie chimique.....	141
Figure 71. Impression et métallisation cuivre d'antennes Industriel A sur film de polymère (PET).....	141
Figure 72. Images de grilles imprimées par impression jet d'encre puis métallisées par electroless. Image MEB d'une intersection de grille de cuivre.....	143
Figure 73. Antennes RFID Industriel C avec des épaisseurs de 0.5, 1.0 et 1.5 µm de cuivre imprimées sur feuille A4 de PVC.	145
Figure 74. Détail d'une antenne RFID Industriel C imprimée et le motif à imprimer en dessous.....	146
Figure 75. Antennes RFID Industriel E avec une épaisseur de 1.0 µm de cuivre imprimé sur feuille A4 de PVC et le motif à imprimer en dessous.....	146
Figure 76. Antennes RFID Industriel B avec une épaisseur de 1.0 µm de cuivre imprimé sur feuille A4 de PET et modèle de l'antenne RFID imprimé à droite.	147
Figure 77. Procédé d'impression et de métallisation en bain envisagé dans une chaine R2R.	149
Figure 78. Image d'une chaine de Métallisation ATOTECH Electroless pour le R2R.....	152
Figure 79. Bain de métallisation en R2R.....	154

Table des illustrations

Figure 80. Spectre infrarouge de la polydopamine sur substrat Or.....	157
Figure 81. Schéma d'une cartouche piézoélectrique.	160
Figure 82. Image de l'imprimante DIMATIX DMP 2800 utilisée pour les impressions au laboratoire.....	161
Figure 83. Image du logiciel DIMATIX.....	162
Figure 84. Image du « drop watcher » permettant de visualiser les buses d'impressions.	163

Tableau 1. Composition détaillée des composants de la solution PRIME® issue du procédé GRAFTFAST®	54
Tableau 2. Influence du pourcentage d'acide acrylique dans l'encre, valeurs données en % massique.....	61
Tableau 3. Composition de la solution de PAA pour le greffage par voie thermique et par VUV.....	69
Tableau 4. Composition détaillée de la solution de P4VP pour le greffage par voie thermique à 100 °C.....	77
Tableau 5. Variation du taux de couverture de la métallisation cuivre sur la surface en fonction de la concentration en P4VP.....	80
Tableau 6 : Résultat de greffage de la P4VP obtenu avec des lampes émettant à différentes longueurs d'ondes.....	86
Tableau 7. Essais du nombre de flashes nécessaires pour le greffage à une distance de 5cm, 10 cm et 15cm du substrat souple de PET.	94
Tableau 8. Essais de greffage réalisés avec la lampe pulsée Novacentrix PulseForge 3200.	95
Tableau 9. Différents catalyseurs insérés dans l'encre et testés pour la métallisation electroless cuivre.....	104
Tableau 10. Quantité minimale de palladium (II) tétraammine nécessaire pour déclencher la métallisation electroless.....	105
Tableau 11. Tests de différents réducteurs pour l'activation du catalyseur et essais de métallisation par electroless.	106
Tableau 12. Viscosité et imprimabilité de l'encre contenant la P4VP dans l'éthanol à différentes concentrations.....	115
Tableau 13. Viscosité et imprimabilité de l'encre contenant la P4VP dans l'isopropanol à différentes concentrations.....	115
Tableau 14. Viscosité et imprimabilité de l'encre contenant la P4VP dans le butanol à différentes concentrations.....	116
Tableau 15. Viscosité et imprimabilité de l'encre contenant la P4VP à 1.0 % ; mélange Isopropanol/DEG avec différentes proportions.....	118
Tableau 16. Viscosité et imprimabilité de l'encre contenant la P4VP à 1.0 % ; mélange Butanol/Terpineol avec différentes proportions.	118

Tableau 17. Viscosité de la solution de P4VP contenant le Palladium en fonction du solvant choisi.....	119
Tableau 18. Volume et ordre d'ajout des composants du bain electroless DOW CIRCUPOSIT 3350-1.....	122
Tableau 19. Volume et ordre d'ajout des composants du bain electroless ATOTECH Printoganth PV.	123
Tableau 20. Mesure des résistivités obtenues par la méthode 4 pointes en fonction de l'épaisseur de la couche de cuivre.	124
Tableau 21. Différents matériaux testés pour la métallisation et l'adhésion ASTM sur le substrat.....	129
Tableau 22. Evolution de la conductivité et de l'adhésion en fonction du temps de métallisation.....	136
Tableau 23. Résumé des différentes métallisations réalisées sur verre/époxy et carbone/époxy des plaques Industriel A de 50x50 cm.	139
Tableau 24. Essais de formulations, dépôts sur PET, mesures de la viscosité des solutions, et métallisation des échantillons.	144
Tableau 25. Produits et leurs références chez différents fournisseurs, prix de fabrication « laboratoire » de la solution au litre.....	150
Tableau 26. Coût estimé de la quantité de la solution à imprimer en fonction de la surface à métalliser.....	151
Tableau 27. Composition détaillée de la solution de Polydopamine pour le greffage.	158

XI. Références

- (1) Brian, M. IoT and Automotive to Drive IC Market Growth Through 2020. *IC Insights* **2016**.
- (2) <https://www.marketresearchfuture.com/reports/3d-ic-market-1763>.
- (3) <https://www.idtechex.com/research/reports/rfid-forecasts-players-and-opportunities-2017-2027-000546.asp%0A>.
- (4) Garcia, A. Ligand Induced Electroless Plating of Polymers - Métallisation Anélectrolytique Des Polymères Induite Par Des Ligands, École Polytechnique Paris Tech, 2011.
- (5) Garcia, A.; Hanifi, N.; Jousset, B.; Jégou, P.; Palacin, S.; Viel, P.; Berthelot, T. Polymer Grafting by Inkjet Printing: A Direct Chemical Writing Toolset. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (29), 3668–3674.
- (6) Garcia, A.; Polesel-Maris, J.; Viel, P.; Palacin, S.; Berthelot, T. Localized Ligand Induced Electroless Plating (LIEP) Process for the Fabrication of Copper Patterns Onto Flexible Polymer Substrates. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (11), 2096–2102.
- (7) Garcia, A.; Berthelot, T.; Viel, P.; Mesnage, A.; Jégou, P.; Nekelson, F.; Roussel, S.; Palacin, S. ABS Polymer Electroless Plating through a One-Step Poly(acrylic Acid) Covalent Grafting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (4), 1177–1183.
- (8) Layani, M.; Grouchko, M.; Shemesh, S.; Magdassi, S. Conductive Patterns on Plastic Substrates by Sequential Inkjet Printing of Silver Nanoparticles and Electrolyte Sintering Solutions. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (29), 14349–14352.
- (9) Cauchois, R.; Saadaoui, M.; Inal, K. Impression et Recuit de Nanoparticules Métalliques Pour L'électronique Imprimée. *Tech. l'ingénieur* **2014**.
- (10) Kamyshny, A.; Steinke, J.; Magdassi, S. Metal-Based Inkjet Inks for Printed Electronics. *Open Appl. Phys. J.* **2011**, *4*, 19–36.
- (11) Albrecht, A.; Rivadeneyra, A.; Abdallah, A.; Lugli, P.; Salmerón, J. F. Inkjet Printing and Photonic Sintering of Silver and Copper Oxide Nanoparticles for Ultra-Low-Cost Conductive Patterns. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (16), 3546–3554.
- (12) Simmonds, M. G.; Gladfelter, W. L. *Chemical Vapor Deposition of Aluminum, in The Chemistry of Metal CVD*, Wiley-VCH.; Weinheim, Ed.; 1994.

- (13) <https://www.novacentrix.com/products/metalon-inks>.
- (14) Ryu, J.; Kim, H.-S.; Hahn, H. T. Reactive Sintering of Copper Nanoparticles Using Intense Pulsed Light for Printed Electronics. *J. Electron. Mater.* **2010**, *40* (1), 42–50.
- (15) Printed Electronics: Inks and the Technical Challenges - MyPrintResource <http://www.myprintresource.com/article/10565756/printed-electronics-inks-and-the-technical-challenges> (accessed Mar 9, 2016).
- (16) Sridhar, A.; Blaudeck, T.; Baumann, R. R. Inkjet Printing as a Key Enabling Technology for Printed Electronics. *Mater. Matters* **2011**, *6* (1), 12–15.
- (17) Dearden, A. L.; Smith, P. J.; Shin, D. Y.; Reis, N.; Derby, B.; O'Brien, P. A Low Curing Temperature Silver Ink for Use in Ink-Jet Printing and Subsequent Production of Conductive Tracks. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26* (4), 315–318.
- (18) Lila, M. Elaboration Des Conditions de Métallisation de Matériau Polymérique, Université Setif1, 2014.
- (19) Pommier, N.; Dalbin, S. Métallisation Des Plastiques -Préparation Par Voie Chimique. *Tech. l'ingénieur* **2009**, *33* (0), 0–21.
- (20) Teixeira, L. A. C.; Santini, M. C. Surface Conditioning of ABS for Metallization without the Use of Chromium Baths. *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *170* (1–2), 37–41.
- (21) Żenkiewicz, M.; Moraczewski, K.; Rytlewski, P.; Stepczyńska, M.; Jagodziński, B. Electroless Metallization of Polymers. *Arch. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *74* (2), 67–76.
- (22) Roussel, S.; Gilbert, F. Process for Coating a Surface of a Substrate Made of Nonmetallic Material with a Metal Layer. US 8962086 B2, 2015.
- (23) 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* (1), 57–63.
- (24) Bonis, J.; Dohse, A.; Hinze, A.; Thomas, M.; Klages, C. P.; Möbius, A.; Elbick, D.; Weidlich, E. R. Improvement of the Adhesion of a Galvanic Metallization of Polymers by Surface Functionalization Using Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure. *Plasma Process. Polym.* **2009**, *6* (SUPPL. 1), 258–263.
- (25) Liu, C.; Cui, N.; Brown, N. M. D.; Meenan, B. J. Effects of DBD Plasma Operating Parameters on the Polymer Surface Modification. *Surf. Coatings Technol.* **2004**, *185* (2–3), 311–320.
- (26) Faddoul, R. Optimisation Des Procédés D'impression Dédiés À La Production de Masse

- de Composants Microélectroniques, Université de Grenoble, 2013.
- (27) Blayo, A. Formulation Des Encres Pour L'impression. *Tech. l'Ingénieur* **2007**, *33* (0), 0–17.
- (28) Valeton, J. J. P.; Hermans, K.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; Perelaer, J.; Schubert, U. S.; Crawford, G. P.; Smith, P. J. Room Temperature Preparation of Conductive Silver Features Using Spin-Coating and Inkjet Printing. *J. Mater. Chem.* **2009**, *20* (3), 543–546.
- (29) Choi, Y.-H.; Hong, S.-H. Effect of the Amine Concentration on Phase Evolution and Densification in Printed Films Using Cu(II) Complex Ink. *Langmuir* **2015**, *31* (29), 8101–8110.
- (30) Farraj, Y.; Grouchko, M.; Magdassi, S. Self-Reduction of a Copper Complex MOD Ink for Inkjet Printing Conductive Patterns on Plastics. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (9), 1587–1590.
- (31) Li, Y.; Qi, T.; Cheng, Y.; Xiao, F. A New Copper Ink with Low Sintering Temperature for Flexible Substrates. In *Electronic Packaging Technology (ICEPT)*; IEEE, 2015; pp 848–851.
- (32) Adner, D.; Wolf, F. M.; Möckel, S.; Perelaer, J.; Schubert, U. S.; Lang, H. Copper(II) Ethylene Glycol Carboxylates as Precursors for Inkjet Printing of Conductive Copper Patterns. *Thin Solid Films* **2014**, *565*, 143–148.
- (33) Shin, D.-H.; Woo, S.; Yem, H.; Cha, M.; Cho, S.; Kang, M.; Jeong, S.; Kim, Y.; Kang, K.; Piao, Y. A Self-Reducible and Alcohol-Soluble Copper-Based Metal–Organic Decomposition Ink for Printed Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (5), 3312–3319.
- (34) Deng, D.; Qi, T.; Cheng, Y.; Jin, Y.; Xiao, F. Copper Carboxylate with Different Carbon Chain Lengths as Metal–Organic Decomposition Ink. *J. Mater. Sci. Electron.* **2014**, *25* (1), 390–397.
- (35) Kim, S. J.; Lee, J.; Choi, Y.-H.; Yeon, D.-H.; Byun, Y. Effect of Copper Concentration in Printable Copper Inks on Film Fabrication. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (7), 2731–2734.
- (36) Wang, B.-Y.; Yoo, T.-H.; Song, Y.-W.; Lim, D.-S.; Oh, Y.-J. Cu Ion Ink for a Flexible Substrate and Highly Conductive Patterning by Intensive Pulsed Light Sintering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (10), 4113–4119.
- (37) Draper, G. L.; Dharmadasa, R.; Staats, M. E.; Lavery, B. W.; Druffel, T. Fabrication of Elemental Copper by Intense Pulsed Light Processing of a Copper Nitrate Hydroxide Ink. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (30), 16478–16485.

- (38) Brouzes, A. Process for Metallizing Plastic Parts. WO2016071598A1, 2014.
- (39) Chang, Y.; Yang, C.; Zheng, X. Y.; Wang, D. Y.; Yang, Z. G. Fabrication of Copper Patterns on Flexible Substrate by Patterning – Adsorption – Plating Process. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (2), 768–772.
- (40) Ma, S.; Liu, L.; Bromberg, V.; Singler, T. J. Fabrication of Highly Electrically Conducting Fine Patterns via Substrate-Independent Inkjet Printing of Mussel-Inspired Organic Nano-Material. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (20), 3885–3889.
- (41) Wang, Y.; Wang, Y.; Chen, J.; Guo, H.; Liang, K.; Marcus, K.; Peng, Q.; Zhang, J.; Feng, Z. A Facile Process Combined with Inkjet Printing, Surface Modification and Electroless Deposition to Fabricate Adhesion-Enhanced Copper Patterns on Flexible Polymer Substrates for Functional Flexible Electronics. *Electrochim. Acta* **2016**, *218*, 24–31.
- (42) Mallory, G. O.; Hajdu, J. B. *Electroless Plating: Fundamentals And Applications*; American electroplaters and surface finishers society, 1990; Vol. 3.
- (43) http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0937/0901b80380937128.pdf?filepath=elecmatls/pdfs/noreg/886-00065.pdf&fromPage=GetDoc.
- (44) Li, D.; Sutton, D.; Burgess, A.; Graham, D.; Calvert, P. D. Conductive Copper and Nickel Lines via Reactive Inkjet Printing. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (22), 3719.
- (45) S M Bidoki, D. M. L. Ink-Jet Fabrication of Electronic Components. *J. Micromechanics Microengineering* **2007**, *17* (5), 967.
- (46) Hudd, A.; Bentley, P.; Fox, J.; Robinson, M. Method of Forming a Conductive Metal Region on a Substrate. WO 2004068389A2, 2004.
- (47) Hazlewood, S. C.; Jeremic, N. Formation of Conductive Metal Regions on Substrates. US 8231811B2, 2009.
- (48) Stremsdoerfer, G. JETMETAL : Procédé Innovant de Dépôts Métalliques Ou D ' Alliages. *Tech. l'Ingénieur* **2012**, *33* (0), 0–8.
- (49) Stremsdoerfer, G.; Fares Karam, A. Procédé Non Électrolytique de Métallisation D'un Substrat Par Voie de Réduction de Sel(s) Métalliques(s) et Par Projection D'aérosol(s). FR2763962, 1997.
- (50) Stremsdoerfer, S. Procédé Non Électrolytique Prefectionne de Metallisation D'un Substrat Par Voie de Réduction de Sel(s) Métalliques(s) et Par Projectiond'aéro-Sol(s). FR2909101, 2006.
- (51) Stremsdoerfer, S. Procédé Non Électrolytique de Métallisation D'un Substrat Par Voie

- de Réduction de Sels Métalliques et Par Projection D'aérosols. FR2934609, 2008.
- (52) Stremstoerfer, G.; Stremstoerfer, S.; Meas, Y.; Maggalon, L. Procédé de Traitement Optophysique de Surface de Substrats Polymers et Dispositifs Pour La Mise En Œuvre Du Procédé. FR0855532, 2010.
- (53) Viel, P.; Palacin, S.; Descours, F.; Bureau, C.; Le Derf, F.; Lyskawa, J.; Sallé, M. Electropolymerized Poly-4-Vinylpyridine for Removal of Copper from Wastewater. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 212–213 (SPEC.), 792–796.
- (54) Zhang, X.; Bell, J. Studies of Arenediazonium Salts as a New Class of Electropolymerization Initiator. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 73 (11), 6–11.
- (55) Leach, R. *The Printing Ink Manual*, 4th ed.; Springer Netherlands, 1988.
- (56) Viel, P.; Berthelot, T.; Lefevre, X.; Polesel-Maris, J. Procédé de Fonctionnalisation de Surface. WO 2015151070A2, 2014.
- (57) Baudin, C.; Renault, J.-P.; Esnouf, S.; Palacin, S.; Berthelot, T. VUV Grafting: An Efficient Method for 3D Bulk Patterning of Polymer Sheets. *Polym. Chem.* **2014**, 5 (8), 2990.
- (58) Bolyachevskaya, K. I.; Litmanovich, A. A.; Markov, S. V.; Izvolenskij, V. V.; Papisov, I. M. The Mechanism of Dehydration and Decarboxylation of Partially Neutralized Poly(acrylic Acid). *Vysokomol. Soedin.* **1993**, 35, 1449–1453.
- (59) Eisenberg, A.; Yokoyama, T. Dehydration Kinetics and Glass Transition of Poly(acrylic Acid). *J. Polym. Sci.* **1969**, 7, 1717–1728.
- (60) Gurkaynak, A.; Tubert, F.; Yang, J.; Matyas, J.; Spencer, J. L.; Gryte, C. C. High-Temperature Degradation of Polyacrylic Acid in Aqueous Solution. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1996**, 34 (3), 349–355.
- (61) Chen, Y.; Zhao, W.; Zhang, J. Preparation of 4-Vinylpyridine (4VP) Resin and Its Adsorption Performance for Heavy Metal Ions. *RSC Adv.* **2017**, 7 (8), 4226–4236.
- (62) Mevellec, V.; Gonzalez, J.; Suhr, D. Method of Preparing an Electrical Insulation Film and Application for the Metallization of through Vias. WO 2010001054 A2, 2010.
- (63) Viel, P.; Surh, D.; Barral, G. Process for Grafting a Polymeric Thin Film onto a Substrate and Process for Metallizing This Thin Film. WO 2017060656 A2, 2015.
- (64) Li, X. R.; Wang, X. L.; Koseki, H. Study on Thermal Decomposition Characteristics of AIBN. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 159 (1), 13–18.
- (65) Lazar, M.; Ambrovic, P. Thermal Decomposition of Benzoyl Peroxide in Solid State. *Chem. Zvesti* **1969**, 23, 881–894.

-
- (66) Giacomelli, C.; Giacomelli, F. C.; Santana, A. L.; Schmidt, V.; Nunes Pires, A. T.; Bertolino, J. R.; Spinelli, A. Interaction of poly(4-Vinylpyridine) with Copper Surfaces: Electrochemical, Thermal and Spectroscopic Studies. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15* (6), 818–824.
- (67) Berestneva, Y. V.; Opeida, I. A.; Zaikov, G. E.; Sofina, S. Y. IR Spectra of the Benzoyl Peroxide Symmetrical Derivatives: Molecular Modeling. *УДК* **2013**, 64–67.
- (68) Guo, X. X.; Hu, W.; Liu, Y.; Sun, S. Q.; Gu, D. C.; He, H.; Xu, C. H.; Wang, X. C. Rapid Determination and Chemical Change Tracking of Benzoyl Peroxide in Wheat Flour by Multi-Step IR Macro-Fingerprinting. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2016**, *154* (February), 123–129.
- (69) Yan, M.; Harnish, B. A Simple Method for the Attachment of Polymer Films on Solid Substrates. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (3), 244–248.
- (70) Kuzina, S. I.; Mikhailov, A. I. The Photo-Oxidation of polymers—1. Initiation of Polystyrene Photo-Oxidation. *Eur. Polym. J.* **1993**, *29* (12), 1589–1594.
- (71) Yousif, E.; Haddad, R. Photodegradation and Photostabilization of Polymers, Especially Polystyrene: Review. *Springerplus* **2013**, *2* (398).
- (72) Palazzo, E. O. Ink Jet Ink Composition Comprising Inter-Color Bleed Additive and Printing Processes Using the Same. US 20030060537 A1, 2003.
- (73) Ghiotto, A. Conception D'antennes de Tags RFID UHF, Application a La Réalisation Par Jet de Matière, Institut polytechnique de Grenoble, 2008.
- (74) Yannick, G. Montage D'étiquettes RFID Passives - Productivité Accrue Des Solutions D'assemblage. *Tech. l'ingénieur* **2011**, No. 0.
- (75) Yu, X.; Zhong, Q.-Z.; Yang, H.-C.; Wan, L.-S.; Xu, Z.-K. Mussel-Inspired Modification of Honeycomb Structured Films for Superhydrophobic Surfaces with Tunable Water Adhesion. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (7), 3667–3673.
- (76) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *318* (5849), 426–430.
- (77) Wang, Y.; Li, N.; Li, D.; Yu, S.; Wang, C. A Bio-Inspired Method to Inkjet-Printing Copper Pattern on Polyimide Substrate. *Mater. Lett.* **2015**, *140*, 127–130.
- (78) Zangmeister, R. A.; Morris, T. A.; Tarlov, M. J. Characterization of Polydopamine Thin Films Deposited at Short Times by Autoxidation of Dopamine. *Langmuir* **2013**, *29* (27), 8619–8628.

- (79) Luo, H.; Gu, C.; Zheng, W.; Dai, F.; Wang, X.; Zheng, Z. Facile Synthesis of Novel Size-Controlled Antibacterial Hybrid Spheres Using Silver Nanoparticles Loaded with Poly-Dopamine Spheres. *RSC Adv.* **2015**, 5 (18), 13470–13477.