



HAL
open science

Métallisation de guide d'onde en matériau composite à matrice époxy par un procédé DLI-MOCVD

Fouzi Addou

► **To cite this version:**

Fouzi Addou. Métallisation de guide d'onde en matériau composite à matrice époxy par un procédé DLI-MOCVD. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2017. Français. NNT : 2017INPT0081 . tel-04225033

HAL Id: tel-04225033

<https://theses.hal.science/tel-04225033>

Submitted on 2 Oct 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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. FOUZI ADDOU

le mardi 10 octobre 2017

Titre :

Métallisation de guide d'onde en matériau composite à matrice époxy par un procédé DLI-MOCVD

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. CONSTANTIN VAHLAS

Rapporteurs :

M. JEAN-LUC DESCHANVRES, INP DE GRENOBLE

Mme ELISABETH BLANQUET, INP DE GRENOBLE

Membre(s) du jury :

M. PIERRE TEMPLE BOYER, LAAS TOULOUSE, Président

M. HERVE GUILLON, KEMSTREAM, Membre

M. THOMAS DUGUET, INP TOULOUSE, Membre

A mes parents,

Remerciements

Au travers ces quelques lignes, je voudrais remercier les différentes personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse et à l'élaboration de ce mémoire de thèse, tant d'un point de vue humain que d'un point de vue scientifique. La liste de ces personnes est longue et je m'excuse par avance si j'oublie des noms.

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement l'ensemble des membres de mon encadrement de thèse à savoir Constantin VAHLAS (directeur de thèse), Thomas DUGUET (co-directeur de thèse) et Yohann LEDRU (co-encadrant de thèse) pour m'avoir accordé leur confiance durant cette thèse. Thomas, je te suis particulièrement reconnaissant pour ta disponibilité, ton écoute et, pour m'avoir inculqué les obligations et la rigueur scientifique d'un chercheur, avec une pédagogie faisant face à toute épreuve...mais ça reste tout de même MON réacteur !

J'adresse également tous mes remerciements à Elisabeth BLANQUET (Directeur de Recherche au SIMAP) et Jean-Luc DESCHANVRES (Chargé de Recherche au LMGP) qui ont accepté de juger ce travail au titre de rapporteur avec beaucoup d'intérêt malgré le court délai que je leur ai laissé entre l'envoi du manuscrit et la date butoir de réception des rapports. Merci aussi à Pierre TEMPLE BOYER (Chargé de Recherche CNRS au LAAS) qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je me dois de remercier la société MECANO ID, et l'Agence Nationale de la Recherche (LabCom n°ANR-14-LAB3-0010-0) qui ont contribué au financement de ces travaux de thèse.

Un merci à Eliane (Post-doctorante), à Anne (Ingénieur d'étude) et Cristiana (stagiaire). Elles ont plus ou moins participé à la réalisation de ce travail ou des publications, par le développement de protocoles expérimentaux, par des mesures réalisées à ma place ou par la bonne humeur et le soutien lors de présentations à préparer.

J'exprime toute ma gratitude aux membres de l'équipe Surface : Réactivité-Protection-Fonctionnalisation pour leur accueil chaleureux, leurs conseils avisés et leur soutien tout au long de mon travail.

Je remercie l'ensemble des collaborateurs qui m'ont aidé d'un point de vue technique à un moment ou à un autre de cette thèse : Daniel SADOWSKI (*alias* "le Bourguignon ") pour l'ensemble des points techniques ; Diane SAMELOR pour les mesures de résistivité et le *scratch test* ; Nicolas Causse pour la mouillabilité ; Jérôme Esvan pour l'XPS ; Cédric CHARVILLAT pour l'AFM et la DRX, Claudie JOSSE pour les préparations FIB et observation MEB ; Frédéric DUMESTRE pour la synthèse du Gigacopper® ; Nathalie VALLE pour le SIMS.

Un très grand merci à la "team CVD" composée de Pierre Luc, Yiannis, Alexandre, Simon, Adeline sans oublier Samuel et Jean Baptiste intégrés *via* procuration.

Une thèse c'est aussi, des conversations au détour d'un couloir, de nombreux cafés, pots en tous genres, et, aussi je tiens à saluer tous ces gens qui font la vie du laboratoire CIRIMAT : Omar, Fatah, Claire, Loïc, Charlotte, Andréas, Georges, Sébastien, Jacques, Matthieu, Emilie, Laura, Marie, Alexandra, Aurélien, Olivier, Katia, Caroline... et pardon à tous ceux que j'oublie.

Enfin j'ai une énorme pensée pour ma famille en dédiant plus particulièrement ce manuscrit à mes parents : pour mon père qui a toujours cru en moi et pour ma mère qui m'a toujours poussé et encouragé, même dans

Remerciements

les moments de doute. Leur fierté à mon égard est une grande source de motivation dans mon travail. Qu'ils sachent que je les aime profondément et leur confiance est mon moteur.

Avant-propos

Ce travail de thèse concerne le dépôt de cuivre sur matériaux composites à matrice polymère. Il s'inscrit dans le cadre d'un projet industriel dont l'objectif est la réalisation de guides d'ondes pour satellites de télécommunications. Il a été mené en collaboration avec la société MECANO ID dont une partie des activités relève du secteur spatial. La société MECANO ID a sollicité le Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse, afin de développer un procédé permettant de métalliser des guides d'ondes en composites organiques. Le projet s'inscrit dans la feuille de route du laboratoire commun entre les deux partenaires, baptisé COCOON (**CO**-laboratory of **CO**atings **ON** three-dimensional surfaces), et financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre de l'appel à projets LabCom 2013.

Après définition par la société MECANO ID des performances attendues des guides d'ondes, le calendrier des travaux a été établi et ses différentes étapes ont été mises en œuvre par les membres du laboratoire commun dont je fais partie.

Table des matières

Avant-propos.....	1
Introduction générale.....	7
Chapitre I : Contexte et Synthèse Bibliographique.....	13
I.1. Contexte et problématiques industrielle	17
I.1.1. Matériaux CFRP	17
I.1.2. Fabrication de guides d'onde par le procédé RTM	18
I.2. Métallisation	19
I.2.1. Propriétés fonctionnelles des GO CFRP	19
I.2.2. Procédés de métallisation	20
I.2.3. Géométrie des substrats et des procédés.....	22
I.3. Procédé CVD	24
I.3.1. Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)	24
I.3.2. Eléments de thermodynamique et de cinétique chimique appliquées à la CVD.....	26
I.3.3. Recombinaison et mécanismes associés.....	27
I.3.4. Choix du métal à déposer	28
I.3.4.1. MOCVD d'argent (Ag)	29
I.3.4.2. MOCVD du cuivre	30
I.3.5. Dépôts préliminaires de Cu par DLI-MOCVD à partir de Gigacopper® – (hfac)Cu ^I (MHY)	33
I.3.5.1. Dépôt de cuivre sur substrat composite époxy/fibres de C plan.....	33
I.3.5.2. Dépôt dans des GO CFRP	35
I.4. Adhésion d'un métal sur polymère.....	38
I.4.1. Problème d'adhérence induit par la surface polymère	38
I.5. Prétraitements	41
I.5.1. Etat de surface optimal	41
I.5.2. Prétraitements mécaniques	42
I.5.3. Prétraitement par voie humide.....	42
I.5.4. Prétraitement par voie sèche.....	43
I.6. Conclusion.....	46
Chapitre II : Dépôt de Cu sur substrat plan 2D.....	46
II.1. Protocole expérimental.....	51
II.1.1. Description du bâti DLI-MOCVD du Gigacopper®.....	51
II.1.2. Mise en solution du Gigacopper®.....	54
II.1.3. Nature des substrats et préparations	54
II.1.4. Détermination des paramètres expérimentaux	57
II.2. Résultats.....	64
II.2.1. Etude cinétique	64
II.2.2. Caractérisation des dépôts de Cu à 195 °C	66

II.2.2.1. Analyse morphologique.....	66
II.2.2.2. Analyse structurale	68
II.2.2.3. Analyse élémentaire	69
II.2.2.4. Propriétés électriques.....	71
II.2.2.5. Etude de l'adhérence : test du quadrillage.....	72
II.3. Conclusion	73
Chapitre III : Influence des prétraitements de surface du CFRP sur les dépôts DLI-MOCVD de Cu	75
III.1. Prétraitements: généralités et conditions expérimentales	79
III.1.1. Plasma froid	79
III.1.1.1. Plasma Acide Acrylique	79
III.1.1.2. Traitement plasma corona.....	81
III.1.1.3. Plasma post-décharge N ₂ /O ₂	82
III.1.1.4. Ozonolyse	83
III.1.1.5. Circuposit™	84
III.1.1.6. Microparticules de cuivre (μCu).....	85
III.2. Résultats	88
III.2.1. Composition de la surface CFRP après prétraitements.....	88
III.2.2. Rugosité de surface après les prétraitements	93
III.2.3. Influence des prétraitements sur la mouillabilité de la surface de CFRP.....	95
III.2.4. Dépôts de Cu sur surfaces prétraitées	99
III.2.5. Influence des prétraitements sur l'adhérence du Cu.....	105
III.2.6. Propriétés des films de Cu: rugosité et résistivité électrique	115
III.2.7. Energie de surface CFRP après prétraitement Circuposit™ et O ₃	116
III.3. Conclusions	120
Chapitre IV: Etude paramétrique des dépôts DLI-MOCVD du Cu sur substrat CFRP, en vue de l'amélioration de leurs caractéristiques.....	121
IV.1. Initiation du dépôt de Cu avec co-injection de H ₂ O	126
IV.1.1. Les conditions expérimentales.....	126
IV.1.2. Etude de l'adhérence des dépôts Cu ⁰ /Cu ₂ O.....	127
IV.1.3. Caractéristiques des couches Cu/Cu ₂ O.....	128
IV.1.4. Conclusion intermédiaire.....	130
IV.2. Utilisation du Co	131
IV.2.1. Généralités sur la MOCVD du Co.....	131
IV.2.2. DLI-MOCVD du précurseur Co ₂ (CO) ₈	132
IV.2.3. Dépôt de Co sur CFRP prétraité Circuposit™ et Ozone	135
IV.2.4. Etude des films élaborés à partir des précurseurs (hfac)Cu(MHY) et Co ₂ (CO) ₈	136
IV.2.4.1. Dépôt Cu/Co/CFRP.....	136
IV.2.4.2. Co-dépôt Cu,Co	138
IV.2.4.3. Dépôt séquentiel Cu,Co	138

Table des matières

IV.2.4.4. Caractérisation morphologique	139
IV.2.4.5. Profil en profondeur SIMS	140
IV.2.4.6. Caractéristiques structurales	142
IV.2.4.7. Conclusion intermédiaire	142
IV.2.5. Dépôt DLI-MOCVD de Fe à partir de Fe(CO) ₅	143
IV.2.6. Etude cinétique du dépôt Cu,Co sur RTM6 prétraité ozone.....	145
IV.2.7. Conclusion intermédiaire.....	146
IV.3. Amélioration du rendement du dépôt DLI-MOCVD Cu,Co/CFRP	147
IV.3.1. Influence de H ₂ O et H ₂ sur la décomposition du Gigacopper®	147
IV.3.1.1. Dépôts de Cu en présence de H ₂ O	147
IV.3.1.2. Dépôts de Cu en présence de H ₂	148
IV.3.2. Etude de la solution Gigacopper®-Solvant X	148
IV.3.2.1. Caractérisation morphologique	149
IV.3.2.2. Etude cinétique du dépôt Cu(Solvant X),Co sur résine RTM6....	152
IV.3.2.3. Propriétés intrinsèque des dépôts Cu,Co en fonction de T _d	153
IV.3.2.4. Conclusion intermédiaire	154
IV.4. Validation des recettes par cyclage thermique	155
IV.5. Conclusion	156
Chapitre V : Métallisation de la surface interne de GO CFRP	158
V.1. Description des GO CFRP	161
V.2. Dépôt DLI-MOCVD de Cu sur les faces internes d'un GO CFRP 60 mm	162
.....	162
V.2.1. Choix du mode de chauffage.....	162
V.2.2. Profil thermique	164
V.2.3. Prétraitement Ozone dans un GO 60 mm	166
V.2.4. Détermination des conditions de dépôts pour GO	167
V.2.5. Métallisation de GO CFRP 60 mm	168
V.2.5.1. Dépôts séquentiels Cu(octane),Co/O ₃ et Cu(Solvant X),Co.....	168
V.2.5.2. Caractérisation des GO métallisés	169
V.3. Dépôt DLI-MOCVD Cu(Solvant X),Co sur les faces internes d'un GO	173
CFRP de 300 mm	173
V.3.1. Dépôt avec chauffage IR statique : GO 1.....	173
V.3.2. Dépôt avec chauffage IR dynamique et cordons chauffants	174
V.3.2.1. Etude thermique préalable.....	174
V.3.2.2. Dépôt dans le GO 2	175
V.3.2.3. Dépôt dans le GO 3	177
V.3.2.4. Troisième campagne de dépôt : GO 4 et GO 5	178
V.3.3. Estimation du coût de métallisation d'un GO CFRP de 300 mm	183
V.4. Discussion sur l'industrialisation du procédé	184
V.5. Conclusion.....	185

Conclusion générale	187
Bibliographie	192
Production	202

Introduction générale

Le secteur aéronautique et spatial a toujours été moteur pour le développement et l'application de matériaux avancés. La demande de tels matériaux est généralement stimulée par les exigences de performance de systèmes techniques complexes. Les principaux verrous sont souvent les combinaisons originales de propriétés fonctionnelles, la mise au point de nouvelles méthodes de fabrication et les coûts engendrés. La robustesse et la durabilité sont également des facteurs prédominants. Les deux forces motrices principales pour le développement de matériaux avancés dans ce secteur sont l'optimisation de l'efficacité (souvent appliquée aux moteurs), et la réduction de la masse. Le lancement d'un appareil en orbite terrestre basse et géostationnaire coûte 5000-1500 €/kg et 28000 €/kg, respectivement. Un gain de masse opéré sur un satellite affecte donc drastiquement le coût du lancement. La poursuite du gain de masse se manifeste par une utilisation grandissante de matériaux composites à matrice polymère renforcés par des fibres de carbone (CFRP, pour Carbon Fibre Reinforced Polymer) pour la fabrication de pièces de structure. La raison en est que ces matériaux présentent un rapport masse/rigidité/résistance souvent meilleur que celui des solutions métalliques qu'ils visent à remplacer. Ces composites sont également attrayants en raison de leur résistance à la corrosion et à la fatigue. L'utilisation des CFRP améliore également la stabilité dimensionnelle de la pièce sous sollicitation thermoélastique, ainsi que la compatibilité thermoélastique avec les autres pièces en composite (pièces structurales comme les panneaux de satellite, par exemple) ; elle accroît la raideur de la pièce et permet un gain de masse significatif. La principale difficulté rencontrée avec ces nouveaux matériaux est la perte de certaines propriétés fonctionnelles propres aux métaux comme la conductivité électrique. Cela fait intervenir le besoin de multifonctionnalité et c'est pourquoi l'élaboration de matériaux CFRP conducteurs présente un enjeu économique mais aussi technologique majeur.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à la production de guides d'ondes (GO) CFRP embarqués dans les satellites de télécommunication. Ces composants se présentent sous la forme de tubes creux à section rectangulaire. Ils permettent la transmission d'ondes électromagnétiques. Actuellement, les guides d'ondes sont fabriqués en profilés d'aluminium revêtus par argentage. L'excellente conductivité électrique de la surface garantit une transmission optimale des ondes radiofréquences (RF) et donc le bon fonctionnement de ces composants. A notre connaissance, aucun guide d'ondes CFRP n'est actuellement en fonctionnement dans l'espace. Leur commercialisation est subordonnée entre autres à la mise au point d'un procédé robuste, reproductible et peu onéreux pour la métallisation de leur surface interne. Les dimensions du guide d'ondes et donc de la surface à revêtir, sont variables. Pour la forme répandue WR75, il s'agit d'un parallélépipède d'environ $10 \times 20 \times 800 \text{ mm}^3$. Le cahier des charges à respecter pour le dépôt de ces revêtements conducteurs est dicté par la fonction recherchée et par l'environnement dans lequel évolueront les guides d'ondes. Ils doivent posséder des dimensions parfaitement maîtrisées, une bonne tenue mécanique aux vibrations et à la fatigue (cyclage thermique) ainsi qu'une faible rugosité de leur surface interne. La finalité est bien entendu d'obtenir un produit qui possède des propriétés similaires ou meilleures que celles des guides actuels en aluminium, pour un coût de fabrication contenu. La performance sera contrôlée par une analyse des pertes d'insertion et du *return loss* (dB), qui déterminent la qualité de la transmission du signal. En effet, ces dispositifs sont limités par les pertes de

propagation, qui sont induites par la rugosité de surface. Une morphologie de surface plane est donc exigée. Pour la métallisation, ceci implique qu'il faut obtenir un revêtement métallique épais de plusieurs microns, que ce revêtement doit être très conducteur, résistant à la corrosion-oxydation, non-rugueux, adhérent, avec un coût acceptable industriellement. De plus, le procédé de dépôt du revêtement ne doit pas comporter d'étapes avec des températures qui dépassent 200 °C. Cette contrainte est due à la sensibilité thermique du CFRP et correspond à la température limite de dégradation des propriétés mécaniques du CFRP.

Dans ce contexte, l'objectif scientifique et technique de mon travail de thèse est d'établir une relation procédé-structure-propriétés robuste décrivant la métallisation de la surface interne de guides d'ondes en matériau composite à matrice époxy renforcée par un tissu de fibres de carbone. Parmi les techniques susceptibles de métalliser la surface des guides d'onde en CFRP par dépôt de couches minces à forte conductivité électrique, nous pouvons évoquer les bains chimiques ou électrolytiques, les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition* ou ALD pour *Atomic Layer Deposition*) ou les dépôts physiques en phase vapeur (PVD pour *Physical Vapor Deposition*). En raison d'une réglementation de plus en plus contraignante à propos de l'utilisation de produits chimiques et du traitement des effluents, les procédés de dépôt par voie humide (chimique ou électrolytique) doivent évoluer, ou bien être remplacés. Pour des raisons de confinement des surfaces à métalliser, dans le cas précis des guides d'ondes, les procédés directionnels de la famille PVD sont incompatibles. Egalement, pour des raisons d'incompatibilité avec l'épaisseur du revêtement ciblée (supérieure ou égale à 3 μm), les procédés ALD sont a priori exclus. Finalement, la technique CVD à partir de précurseurs métalorganiques (MOCVD) semble prometteuse, à condition de respecter les températures admissibles par le polymère. Ce compromis (*trade-off*) parmi les différentes techniques de dépôt a fait l'objet d'une étude détaillée en amont de cette thèse. Nous verrons dans ce qui suit que la reproductibilité du procédé est en partie due au mode de transport du précurseur de cuivre dans la zone de dépôt. Ce transport sera assuré par la technologie d'injection liquide directe (DLI pour *Direct Liquid Injection*). Ainsi, l'acronyme complet du procédé de dépôt qui sera utilisé est DLI-MOCVD.

Dans le cadre de cette thèse nous essaierons de lever deux points durs.

Le premier est l'homogénéité des caractéristiques du revêtement sur la totalité de la surface du guide d'ondes. Les effets combinés d'écoulement, de la thermique et de l'appauvrissement de la phase gazeuse au cours du dépôt font que le profil d'épaisseur n'est pas plat le long du guide d'ondes. On pressentirait un profil incliné, avec l'épaisseur qui diminue continuellement entre l'entrée et la sortie du guide d'ondes. Nous verrons que la situation est bien plus compliquée et il faudra combiner maîtrise du procédé de dépôt et inventivité pour parvenir à déposer un revêtement d'épaisseur homogène sur la totalité de la longueur du guide d'ondes. L'homogénéité recherchée concerne également l'épaisseur du dépôt aux quatre angles de la section rectangulaire du substrat. Enfin, la surface du CFRP n'est ni topographiquement ni chimiquement homogène : le tissage des fibres induit des ondulations périodiques et la présence des fibres de carbone immédiatement sous la surface du poly-époxy aux endroits où le tissu effleure la surface à un impact thermique et chimique local.

Le deuxième point dur est l'adhérence de la couche métallique sur le CFRP. Elle dépend des mécanismes d'adhésion induits par la rugosité du substrat ainsi que des interactions entre les molécules qui composent le polymère et les atomes du métal déposé. La morphologie et la chimie de surface peuvent être modifiées par voie chimique et/ou par voie physique. Ces traitements engendrent la formation d'une rugosité de surface favorisant l'ancrage mécanique, où la géométrie des deux corps assure la cohésion de l'ensemble. D'autre part, l'adhérence entre le métal et le substrat peut résulter de l'adhésion chimique, qui correspond à la formation de liaisons à l'interface. On cherchera à favoriser la création de liaisons fortes. Il est donc nécessaire d'effectuer, préalablement aux dépôts métalliques, un traitement de la surface à recouvrir.

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres qui illustrent la relation procédé-structure-propriétés, en partant de l'état de l'art pour aboutir à une pièce à l'échelle 1.

Le premier chapitre traite du contexte industriel de la thèse. Une première partie est dédiée à la présentation du matériau composite étudié ainsi que du procédé de fabrication employé pour la mise en forme des guides d'ondes. Cette étape est nécessaire à la compréhension des phénomènes physico-chimiques de surface qui entrent en jeu durant la métallisation. Après avoir brièvement discuté l'ensemble des techniques de dépôt, la technique MOCVD est retenue car adaptée à la géométrie et à la gamme de températures tolérée par les GO CFRP. Le principe de la MOCVD sera développé et la disponibilité des précurseurs pouvant satisfaire notre application conditionnera le choix du métal à déposer. Suite à cela, l'état de l'art et le savoir-faire de l'équipe seront rappelés ; ils constitueront le point de départ de l'étude avec le choix du précurseur de cuivre (Cu) Gigacopper® et la définition préliminaire du protocole opératoire.

Le second chapitre est consacré à la mise en place du procédé de dépôt DLI-MOCVD. Nous définissons et argumentons les méthodes utilisées tout au long du travail. L'étude de la cinétique de dépôt du précurseur de Cu contribuera à la définition des conditions expérimentales optimales afin de répondre au cahier des charges. Les films de Cu élaborés présentent les propriétés intrinsèques requises avec cependant une adhérence sur substrat CFRP insuffisante. Le troisième chapitre concerne le choix des prétraitements du composite, en vue de favoriser la germination du cuivre et d'améliorer l'adhérence du film. Une étude de l'évolution de la composition chimique, de l'énergie de surface et de la rugosité de la surface CFRP sera réalisée après chaque prétraitement. Des corrélations entre ces caractéristiques de surface et celles des films de Cu déposés par la suite seront établies. Un intérêt particulier sera porté sur les propriétés d'adhérence Cu/CFRP afin de définir les prétraitements les plus adaptés, notamment un par voie humide et un second par voie sèche.

Le quatrième chapitre se focalise sur l'amélioration, ultime dans le cadre de cette thèse, des deux protocoles expérimentaux définis. Il porte notamment sur l'introduction d'espèces chimiques réactives supplémentaires afin de favoriser l'homogénéité du dépôt et permet de sélectionner l'un des deux prétraitements. Nous étudierons également l'influence de la présence de cobalt (un métal plus réactif vis-à-vis de la surface CFRP) sur les caractéristiques du film de cuivre et nous discuterons les améliorations morphologiques et microstructurales obtenues.

Introduction général

Seront enfin présentées ici des voies pressenties pour l'amélioration du rendement du dépôt et la diminution du coût de métallisation, facteur clé pour le transfert industriel.

Le cinquième chapitre est dédié à la transposition des solutions retenues sur substrats plan à la métallisation des GO. CFRP. La définition et le choix des paramètres sont en partie reconsidérés afin d'être adaptés à la géométrie des GO. Une fois l'intérieur des GO CFRP revêtu par un film de Cu, ils subissent une série de tests fonctionnels en condition d'utilisation réel par des essais de tenue mécanique et en température et en quantifiant le niveau de la transmission d'ondes RF. Enfin, en considérant les résultats obtenus, une discussion sera organisée quant à une éventuelle industrialisation du protocole expérimental le plus concluant.

Chapitre I :
Contexte
et
Synthèse Bibliographique

Chapitre I : Contexte et Synthèse Bibliographique.....	13
I.1. Contexte et problématiques industrielle	17
I.1.1. Matériaux CFRP	17
I.1.2. Fabrication de guides d'onde par le procédé RTM	18
I.2. Métallisation	19
I.2.1. Propriétés fonctionnelles des GO CFRP	19
I.2.2. Procédés de métallisation	20
I.2.3. Géométrie des substrats et des procédés.....	22
I.3. Procédé CVD	24
I.3.1. Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)	24
I.3.2. Eléments de thermodynamique et de cinétique chimique appliquées à la CVD.....	26
I.3.3. Recombinaison et mécanismes associés.....	27
I.3.4. Choix du métal à déposer	28
I.3.4.1. MOCVD d'argent (Ag)	29
I.3.4.2. MOCVD du cuivre	30
I.3.5. Dépôts préliminaires de Cu par DLI-MOCVD à partir de Gigacopper® – (hfac)Cu ^I (MHY)	33
I.3.5.1. Dépôt de cuivre sur substrat composite époxy/fibres de C plan.....	33
I.3.5.2. Dépôt dans des GO CFRP	35
I.4. Adhésion d'un métal sur polymère.....	38
I.4.1. Problème d'adhérence induit par la surface polymère	38
I.5. Prétraitements	41
I.5.1. Etat de surface optimal	41
I.5.2. Prétraitements mécaniques	42
I.5.3. Prétraitement par voie humide.....	42
I.5.4. Prétraitement par voie sèche.....	43
I.6. Conclusion.....	46

Chapitre I :
Contexte et Synthèse bibliographique

Dans ce premier chapitre, nous situerons le cadre de cette étude. Nous présenterons les différents types de matériaux considérés ainsi que la méthodologie expérimentale suivie pour répondre au mieux au cahier des charges.

I.1. Contexte et problématiques industrielle

L'activité de l'entreprise MECANO ID se concentre sur le développement de systèmes à dominante mécanique et thermique soumis à des environnements sévères pour différents secteurs d'activité. Fort de son expérience dans l'accompagnement des acteurs du secteur spatial, la confection de GO à haute valeur ajoutée destinés à l'industrie des télécommunications suscite un réel intérêt. Un guide d'ondes est un élément capable de guider une onde électromagnétique depuis un point d'entrée jusqu'à un point de sortie. Un cap supplémentaire vers l'allègement de ses composants est en phase d'être accompli avec le remplacement des GO actuels en aluminium par des GO en composite à matrice polymère, produits par MECANO ID. La transmission du signal RF dans un GO requiert une faible résistivité électrique " ρ " des parois internes du GO qui est assurée par un revêtement métallique mince. La surface de ce nouveau matériau étant isolante, les procédés de dépôt par voie humide chimiques et/ou électrolytiques utilisés sur les surfaces d'aluminium (Al) ne sont pas efficaces. Ce désagrément a poussé l'industriel à envisager de nouveaux procédés d'élaboration de ces pièces en privilégiant la voie sèche qui se confronte à son tour à des problèmes d'adhérence entre le métal et la surface CFRP. Pour être effectif, le procédé de dépôt doit être compatible avec les limites de tenue mécanique en température de ces pièces et garantir des performances équivalentes, voire supérieures à l'existant.

I.1.1. Matériaux CFRP

Les matériaux typiquement utilisés dans l'aérospatiale doivent être rigides, solides et légers [1, 2]. Présents au commencement de l'ère industrielle, les aciers ont laissé place aux alliages d'aluminium, qui à leur tour tendent à être remplacés par les matériaux composites à matrice polymère renforcés par des fibres de carbone CFRP depuis la fin du XX^{ème} siècle [1]. De nos jours, leur développement rapide en fait un matériau très largement utilisé dans beaucoup de domaines. Le début du XXI^{ème} siècle est sans aucun doute marqué par l'essor des matériaux de structure composites [3-5].

Un matériau CFRP se différencie des matériaux macroscopiquement homogènes de par sa composition faisant intervenir trois entités distinctes. Les fibres de carbone constituent le renfort, qui apporte au matériau la résistance mécanique en température et en conditions humides. De plus, le coefficient de dilatation thermique des fibres de carbone est faible, avoisinant 1.10^{-7} par degré. Cela garantit la conservation de la dimensionnalité des pièces qui est essentielle à leur bon fonctionnement, notamment affectée par les fortes variations de températures propres à l'environnement spatial. La matrice polymère permet de maintenir les renforts dans une forme compacte et de donner la forme voulue au produit final, tout en assurant leur protection contre les conditions environnementales (humidité, corrosion, oxydation, ...). Pour répondre à une exigence de température élevée, les matériaux polymères utilisés pour réaliser des pièces composites hautes performances sont généralement choisis parmi les polyépoxydes et les polymères thermoplastiques thermostables (c'est-à-dire stables à une température supérieure ou égale à 100 °C). Au-delà d'une certaine température appelée

température de transition vitreuse (T_g), le polymère subit un changement d'état (état viscoélastique) entraînant une dégradation importante de ses propriétés mécaniques. On retrouve principalement les polyaryléthercétone (PAEK) de type polyétheréthercétone (PEEK, $T_g = 143\text{ °C}$) ou polyéthercétonecétone (PEKK, $T_g = 165\text{ °C}$), et les résines époxydes ($T_g > 200\text{ °C}$) pour leurs propriétés mécaniques et leurs T_g élevées. De par son utilisation historique dans le domaine de l'aérospatial, l'époxy reste le type de polymère le mieux maîtrisé respectant les dimensionnalités requises dans la gamme de température d'utilisation des GO de satellites, de -180 °C à $+180\text{ °C}$.

Enfin le dernier élément à considérer dans un CFRP est le résultat de l'assemblage des deux précédents car il s'agit de l'interface renfort/matrice. Cette interface régit les propriétés mécaniques finales en assurant la continuité du transfert de charge.

Le choix des matériaux constitutifs dépend de l'application recherchée. Les propriétés intrinsèques des constituants déterminent en conséquence les propriétés finales du composite [6]. Les spécifications souhaitées conduisent alors à sélectionner les fibres de carbone comme renfort en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et plus particulièrement de leur haute résistance à la traction dans une matrice polymères époxy. La fabrication de pièces en matériaux composites à géométrie 3D complexe, comme les GO, nécessite un procédé de mise en forme spécifique et adapté.

I.1.2. Fabrication de guides d'onde par le procédé RTM

Le procédé *Resin Transfer Molding* (RTM) [7] permet la production de pièces composites à matrice therm durcissable fonctionnelles avec une précision dimensionnelle au dixième de millimètre. Il repose sur le principe de l'injection, à pression ou vitesse contrôlée, d'un liquide très peu visqueux (résine thermostatée), dans un moule fermé dans lequel le renfort est préalablement disposé et peu comprimé. Le moule est ensuite chauffé pour que la réaction de polymérisation ait lieu [8, 9]. Cette transformation est irréversible. Les pièces créées possèdent des formes complexes aux faces lisses pour une épaisseur finale contrôlée par l'entrefer du moule.

Une fois le matériau composite mis en forme, le choix des fibres et de la matrice est validé par une série de tests selon les normes ECSS-E-ST-32-08 et ECSS-Q-ST-70-71-C. Les pièces composites utilisées pour des applications aérospatiales doivent obligatoirement être validées par des tests de qualification dimensionnants comme par exemple (liste non exhaustive) [10]:

- Comportement en température élevée ($+180\text{ °C}$) et basse (-180 °C),
- Comportement après cyclage thermique de -180 °C à $+180\text{ °C}$,
- Comportement mécanique sous sollicitation dynamique et tenue aux vibrations,
- Tenue aux UV, radiation, ATOX (oxygène atomique)

Le passage de l'aluminium au CFRP permet une amélioration de la dimensionnalité et de la rigidité, ainsi qu'un gain de masse. L'inconvénient majeur est que la surface des CFRP, essentiellement constituée de la matrice époxy est isolante. Il est donc indispensable de procéder à une métallisation et ainsi assurer le transport des ondes radiofréquence (RF).

I.2. Métallisation

I.2.1. Propriétés fonctionnelles des GO CFRP

A ce jour, la métallisation des GO CFRP ne se réfère à aucun cahier des charges rigoureusement défini. La principale directive est l'obtention de propriétés égales ou supérieures aux GO en aluminium argentés. Les avantages mécaniques de la substitution de la structure aluminium par le matériau CFRP ont été détaillés précédemment. En revanche, la transmission du signal RF requiert une faible résistivité électrique des faces internes du GO, qui peut être apportée par une métallisation. Parmi les métaux usuels, le CNES a validé le choix de l'Al, l'Au, le Cu, et l'Ag, avec, respectivement, des valeurs de résistivité électrique de 2,65 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 2,35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 1,68 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ et 1,59 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

En règle générale, la résistivité d'un film mince sera supérieure à celle du massif pur monocristallin [11]. La diffusion des électrons dans le matériau (conductivité électrique) est limitée par les joints de grains faisant office de barrière au même titre que la porosité inter et intra granulaire. Les caractéristiques microstructurales sont donc déterminantes pour les propriétés électriques du film mince. Celui-ci doit être également pur, c'est-à-dire exempt d'hétéroéléments qui pourraient être incorporés par le procédé de dépôt ou d'une couche de d'oxydation/corrosion pendant le séjour de la pièce au sol avant mise en orbite. Pour cette raison, des métaux nobles, notamment l'Ag, sont utilisés malgré leur surcoût. De plus, ces films métalliques doivent satisfaire trois critères supplémentaires :

- (i) Présenter un état de surface relativement lisse. La rugosité macroscopique des films peut être conférée par la rugosité initiale du substrat. La rugosité microscopique, est due aux conditions et au mode de germination et de croissance du film. Toute rugosité micro- ou macro- peut être responsable de l'atténuation du signal RF (pertes) lors de son transport dans les GO.
- (ii) Etre d'épaisseur uniforme et épouser de manière conforme la surface fonctionnelle de la pièce. Une épaisseur de film uniforme (et contrôlée) permet de déposer des films d'épaisseur très proche de la limite théorique pour le métal et la fréquence des ondes ciblée, avec gain de masse et de coût. Un dépôt conforme épouse le relief de surfaces qui sont souvent hors ligne de mire et qui présentent une géométrie complexe. Il assure ainsi une continuité électrique et respecte la forme de la pièce, surtout si celle-ci est volontairement corruguée ou si la section est de faibles dimensions.
- (iii) Etre adhérents au substrat.
 - Nécessaire pour le maintien de l'intégrité de la pièce pendant les cycles thermiques qu'elle subit au cours de sa vie.
 - Nécessaire pour le maintien de l'intégrité de la pièce pendant les cycles thermiques qu'elle subit en orbite (-180 °C à + 180 °C).
 - Nécessaire pour le maintien de l'intégrité mécanique et dimensionnelle de la pièce pendant le procédé de dépôt surtout si ce dernier a lieu à des températures élevées, voire proches de T_g . Elle maintient solidaire le film du substrat pendant la phase de refroidissement, malgré une différence des coefficients de dilatation

thermique significative, due à la nature différente des deux parties (polymère vs. métal).

- Nécessaire pendant la phase de décollage du lanceur où l'ensemble subit des vibrations significatives.

La forme tubulaire de faible section ($20 \times 10 \text{ mm}^2$) des GO à métalliser réduit considérablement l'accessibilité aux parois internes. De plus, le caractère isolant des matériaux CFRP, et les caractéristiques des films à déposer, conduisent à une restriction du choix des procédés de dépôt. Nous allons analyser par la suite, les différentes techniques de métallisation susceptibles d'être appliquées dans le cadre de cette application.

I.2.2. Procédés de métallisation

Les techniques de métallisation sont nombreuses. Cependant, les contraintes imposées par le substrat en limitent le choix. Dans le cas présent, il s'agit de revêtir des pièces isolantes de forme complexe à des températures inférieures à $200 \text{ }^\circ\text{C}$. L'objectif de cette partie est de présenter les différentes techniques de métallisation [12] susceptibles d'être adaptées dans le cadre de cette application. Généralement, dans la littérature les techniques de dépôt sont classées dans deux grandes familles, présentées sur la Figure I-1.

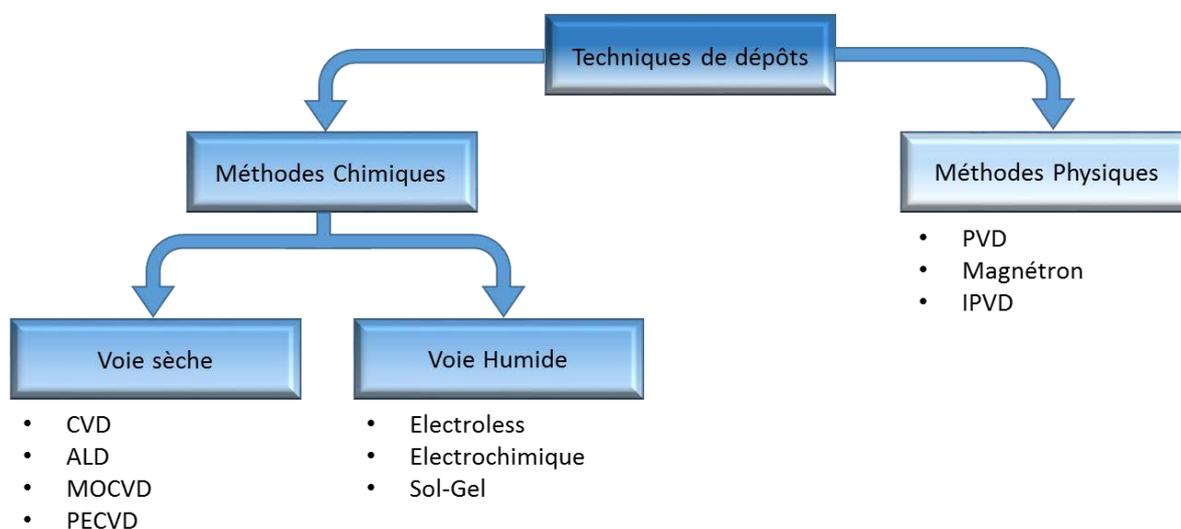


Figure I-1. Principales techniques de dépôt de couches minces et de revêtements.

Les méthodes physiques, appelées PVD (pour *Physical Vapor Deposition*) consistent à vaporiser un élément ou une espèce qui revêtira une surface positionnée en vis-à-vis de la source. La technique PVD a des nombreux procédés que nous ne détaillerons pas ici. Ils sont pour la plupart directives ; c'est-à-dire que seules les parties du substrat directement en face de la source seront recouvertes. Le choix d'une variante de la PVD détermine les caractéristiques des dépôts obtenus, notamment en terme de conformité [13]. Par exemple, la technique I (pour *Ionized*) PVD utilisant la technologie magnétron [14] est implémentée industriellement dans le

domaine de la microélectronique [15, 16]. Elle permet d'améliorer la vitesse de croissance et la conformité de dépôts dans des cavités submicroniques. Cependant, elle reste limitée et non applicable à la géométrie des GO. En termes de coût, les dépenses d'investissement sont conséquentes mais cela est largement compensé par des dépenses d'exploitations faibles. Un dernier avantage non négligeable est sa faible empreinte environnementale.

Les méthodes chimiques se déclinent en deux sous-groupes : la voie humide et la voie sèche.

Les procédés de dépôt par voie humide nécessitent la plupart du temps le trempage de la pièce à traiter dans un bain contenant le matériau à déposer. Ce sont des procédés largement développés et utilisés dans le domaine industriel. Ils utilisent des réactions chimiques entre la surface à recouvrir et le contenu du bain, permettant ainsi de former des films avec la plupart des métaux. On retrouve les procédés dits *electroless* qui représentent, dans le domaine aérospatial et systèmes embarqués, la méthode chimique la plus utilisée pour le blindage électromagnétique [17]. Il est possible de recouvrir de façon homogène des surfaces à géométrie complexe [18, 19] mais les vitesses de croissance mises en œuvre sont généralement insuffisantes [20]. Cette première couche métallique permet souvent d'abaisser la résistivité électrique suffisamment afin de procéder à une métallisation électrochimique épaisse. Enfin les procédés sol-gel ne permettent pas, à notre connaissance, le dépôt de films métalliques. Les procédés de métallisation par voie humide contiennent souvent des produits peu respectueux de l'environnement ou encore cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction, comme le chrome hexavalent Cr(VI).

Le procédé par voie sèche pour l'élaboration de films minces par réactions chimiques hétérogènes d'un gaz sur une surface est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *chemical vapour deposition*). Dans un procédé CVD typique, le substrat est chauffé et exposé à un ou plusieurs précurseurs gazeux, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface pour générer le dépôt désiré. Des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse la chambre de réaction en continu. A la différence de la PVD, le dépôt CVD n'est pas directionnel et permet des dépôts plus conformes [13]. La CVD se décline en plusieurs variantes en fonction de différents paramètres. La CVD conventionnelle (thermique) est un procédé haute température. La LP (pour *Low Pressure*) CVD a été développée pour s'affranchir des réactions prématurées en phase gazeuse qui mènent à des vitesses de croissance faibles et à la non-conformité des dépôts [21]. La conformité ultime est obtenue avec l'ALD (Atomic Layer Deposition) qui procède au dépôt couche atomique par couche atomique. Les films ALD sont en général de quelques nanomètres d'épaisseur, conformes et uniformes, donc très prisés en microélectronique [22, 23]. La PE (pour *Plasma-Enhanced*) CVD utilise un plasma pour assister les réactions chimiques afin de former de nombreux radicaux, augmentant fortement la réactivité des précurseurs et par conséquent contribuant à abaisser la température de dépôt [24]. Enfin, l'utilisation de précurseurs organométalliques (Metalorganic CVD), bien plus réactifs qu'un précurseur classique, permet aussi de diminuer l'énergie d'activation et donc la température de dépôt.

L'industrialisation de cette technique reste encore limitée du fait de la toxicité de ces précurseurs ainsi que de leur coût onéreux. Enfin, certaines variantes peuvent être associées

pour bénéficier de leurs avantages respectifs. Par exemple l'utilisation de précurseurs organométalliques en ALD permet d'abaisser les températures de dépôts tout en préservant leur conformité [25].

I.2.3. Géométrie des substrats et des procédés

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence les différentes configurations géométriques qui prévalent entre le substrat 3D (GO) à revêtir et la phase porteuse du métal à déposer (vapeur élémentaire, gaz, liquide), en fonction de la technique de dépôt. Ces configurations dépendent des caractéristiques topographiques de la surface du substrat et des caractéristiques hydrodynamiques de la phase mère.

La Figure I-2 schématise deux configurations-type qui peuvent exister dans un procédé de métallisation de la surface interne d'un guide d'ondes.

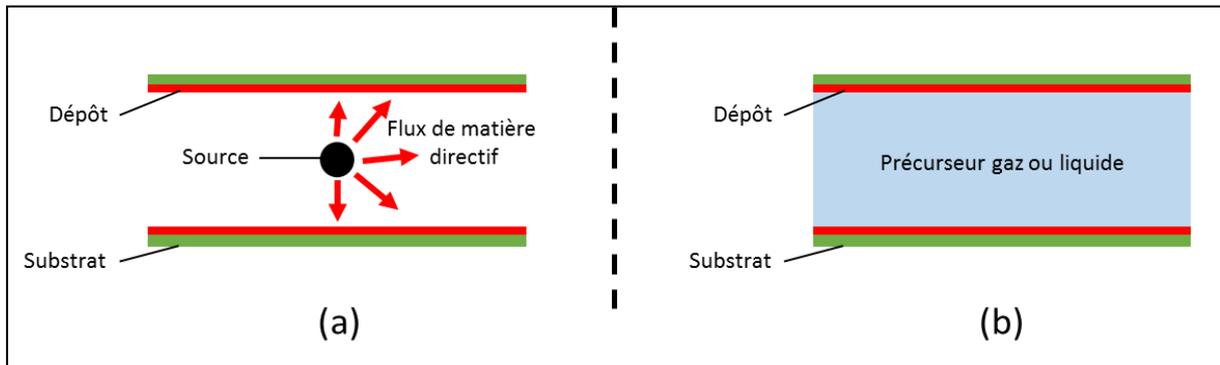


Figure I-2. Configurations géométriques qui prévalent dans les procédés de dépôt entre un substrat tubulaire de grande section à revêtir et la phase porteuse de l'espèce à déposer.

La Figure I-2a présente un apport directif du métal ou de son précurseur, dans la mesure où la section du GO permet d'insérer une source à l'intérieur. Dans cette configuration, le dépôt homogène est possible. Sont considérés dans cette catégorie les procédés physiques (PVD). Il en est de même pour le dépôt à partir d'un flux de précurseur isotrope, liquide ou gaz (Fig. I-2b), qui correspond typiquement à l'immersion de la pièce dans le milieu source liquide ou gaz (electroless, électrodéposition, sol-gel, CVD). Ce comportement concerne des pièces macroscopiques, avec des surfaces planes et tridimensionnelles. Il reste valable avec la diminution de la dimension caractéristique des pièces, jusqu'à la limite d'échelle dimensionnelle imposée par le procédé considéré. Au-delà, des mécanismes et phénomènes supplémentaires interviennent et pour lesquels les concepts traités ne sont plus suffisants pour décrire et expliquer le résultat obtenu. Il est ainsi aisé d'appliquer un film homogène sur une surface macroscopiquement plane, et ceci tant par des procédés en ligne de mire, que par ceux où le précurseur diffuse de manière isotrope dans l'espace.

Cependant, la section des GO étant faible ($20 \times 10 \text{ mm}^2$), une source de matière directive ne peut être introduite. Elle serait alors placée à l'entrée du tube, et conduirait à un dépôt d'épaisseur décroissante le long du tube (Fig. I-3a).

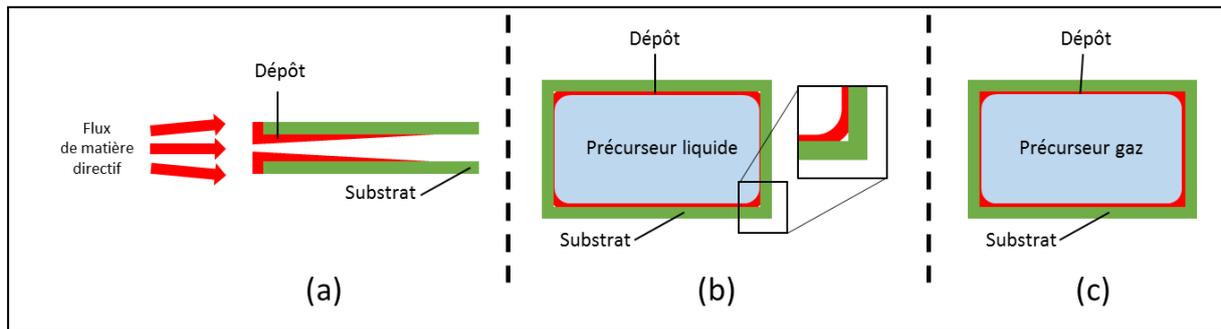


Figure I-3. Configurations géométriques qui prévalent dans les procédés de dépôt entre un substrat tubulaire de faible section à revêtir et la phase porteuse de l'espèce à déposer.

Dans cette configuration, le précurseur est consommé majoritairement du côté de l'entrée du flux de matière. Une surépaisseur est formée dans cette zone et diminue plus ou moins rapidement à l'intérieur du tube. Une situation analogue prévaut pour un flux de précurseur liquide, où plusieurs problèmes peuvent apparaître en fonction de la configuration précise. Tout d'abord, si le tube est isolant, il est difficile, voire impossible, de mettre en œuvre des procédés de dépôt électrolytique. Par ailleurs, comme présenté sur la Figure I-3b, le risque existe d'un mouillage incomplet des parois, du besoin de pression élevée pour faire pénétrer le liquide, ou encore d'épuisement précoce du précurseur. De tels problèmes sont également possibles pour le dépôt à partir d'une phase gazeuse mais à une échelle moindre. La Figure I-3c montre un tel résultat attendu sur la totalité de la surface interne du guide d'ondes par la mise en œuvre d'un procédé CVD.

La forme des pièces à métalliser, ainsi que les contraintes sur la réactivité des surfaces et les caractéristiques des films, conduit à classer les procédés de dépôt : une surface ouverte pourra être traitée par un procédé par voie liquide, ou par voie gazeuse en flux directionnel. Une surface tortueuse pourra être traitée par un procédé par voie liquide ou gazeuse, mais non directionnel. Il en est de même pour un substrat tubulaire de petite section. Cependant, dans le cas d'un substrat tubulaire de petite section isolant, la CVD est à privilégier.

Une analyse plus approfondie des paramètres à appliquer lors d'un dépôt CVD permettra de définir la variante la plus adaptée à l'élaboration d'un revêtement métallique répondant au cahier des charges.

I.3. Procédé CVD

Le dépôt CVD est un procédé par lequel un film solide est synthétisé par une réaction chimique à partir de la phase gazeuse [26]. La réaction chimique est généralement activée thermiquement par un chauffage résistif, inductif, ou radiatif. Ce procédé est régi par la cinétique qui contrôle la vitesse d'avancement des réactions chimiques et par la thermodynamique qui en détermine la force motrice. Ainsi les propriétés et la structure du dépôt dépendent des paramètres expérimentaux tels que la température, la pression, et la concentration de la phase gazeuse. Mais également de la topographie, de l'échelle et de la composition chimique des surfaces à revêtir.

Le terme dépôt chimique en phase vapeur est générique pour cette famille de dépôt par voie sèche: elle se décline en plusieurs variantes en fonction de différents paramètres :

- Selon la nature des précurseurs : CVD à partir de précurseurs halogénés (haute température), ou à partir de précurseurs métal-organiques (MOCVD)
- Selon la technologie de transport des précurseurs dans la zone de dépôt : CVD assisté aérosol, pyrosol, injection liquide directe.
- Selon le mode d'activation de la réaction de dépôt : CVD assisté filament chaud, plasma, laser, photons.
- Selon la forme du substrat : CVD sur substrats plans, sur poudres (en lit fluidisé), sur substrats poreux (par infiltration).
- Selon la contrainte basse température pour la métallisation de polymères, les deux techniques de dépôt chimique retenues sont l'ALD et la MOCVD.

Bien que le dépôt ALD conduise à des films avec une excellente conformité, la vitesse de croissance est souvent rédhibitoire par rapport aux épaisseurs ciblées, de 3 μm . La technique la mieux adaptée à notre problématique est donc la MOCVD. Cependant, la grande complexité de cette technique fait que de nombreux facteurs peuvent affecter les propriétés du revêtement. Par conséquent, il est nécessaire d'examiner brièvement le procédé dans son ensemble. Il comprend le design du réacteur, les zones de réaction, la température, la pression, les précurseurs et la dynamique des flux de gaz. Dans un deuxième temps, nous discuterons de la thermodynamique et de la cinétique chimique.

I.3.1. Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)

Les précurseurs organométalliques se distinguent par une faible énergie de liaison entre l'atome métallique (élément à déposer) et les ligands qui constituent la molécule, et/ou des faibles énergies d'activation pour la décomposition. Ainsi, les températures de dépôt sont abaissées et dans des cas optimisés, les films sont purs, par évacuation, en phase gazeuse, des ligands entiers.

Le dépôt de films métalliques minces ou épais dans un procédé MOCVD peut être décrit de manière générale selon trois grandes étapes [27] présentées dans la Figure I-4 :

- Introduction du précurseur sous forme d'une vapeur,

- Transport du précurseur jusqu'à la surface du substrat,
- Réaction du précurseur sur la surface,

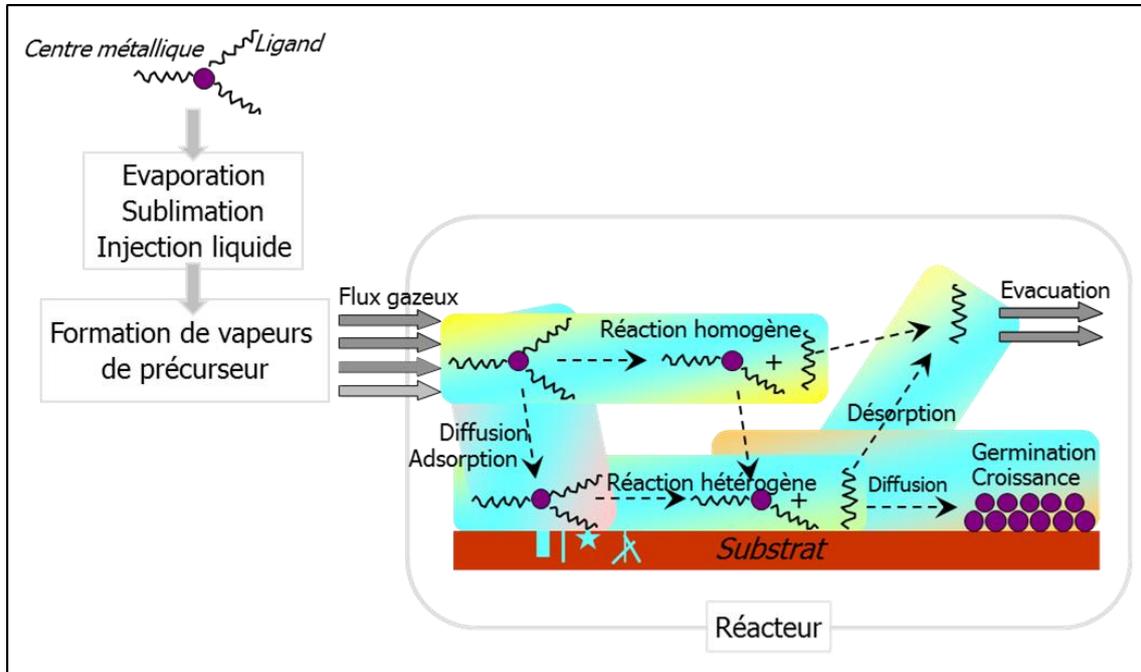


Figure I-4. Principe de fonctionnement de la technique MOCVD.

La technique MOCVD consiste à introduire dans une enceinte de dépôt un mélange de précurseurs et/ou de gaz réactifs qui réagissent sur un substrat chauffé. Sous l'effet de la chaleur, la surface du substrat est le siège de réactions hétérogènes, dont le résultat est le dépôt d'une phase solide, ainsi que la production de résidus gazeux qui sont évacués à l'aide d'un système de pompage. Des réactions en phase homogène, en principe indésirables peuvent également avoir lieu dans la phase gazeuse voisine. Ce schéma global peut être appliqué à tous les procédés CVD. La particularité de la MOCVD est l'utilisation de composés organométalliques qui permet de traiter des surfaces de pièces thermosensibles, telles que des aciers ou des alliages de titane, d'aluminium ou de magnésium pour lesquels il convient de ne pas dépasser la température de certaines transitions microstructurales, ou même des polymères. Si on opère dans un régime contrôlé par les cinétiques de réactions de surface, les films obtenus sont conformes avec une composition et une microstructure contrôlées. La conformité est obtenue au détriment de la vitesse de croissance, ce qui conduit souvent à opérer à la température maximale du domaine régi par la cinétique des réactions de surface. La complexité des mécanismes chimiques qui régissent le procédé de dépôt rend difficile leur maîtrise et donc leur optimisation, et constitue une difficulté non négligeable dans la mise en œuvre des procédés MOCVD. Le choix, voire la conception des précurseurs, est donc essentielle, afin de pouvoir maîtriser la réactivité de surface et les mécanismes réactionnels conduisant à des dépôts conformes au cahier des charges. Cependant, des précurseurs innovants conçus à façon pour satisfaire un cahier des charges peuvent représenter une grande partie des coûts de fonctionnement du procédé de métallisation.

I.3.2. Eléments de thermodynamique et de cinétique chimique appliquées à la CVD

Les réactions CVD étant thermiquement activées, la variation de l'énergie libre ΔG_r de la réaction « précurseurs gazeux \rightarrow phase solide » doit être négative. Fondée sur ce critère, et en analysant simultanément toutes les réactions possibles, la simulation thermodynamique des procédés CVD génère ainsi des diagrammes de stabilité CVD¹. Leur principale utilité est de comprendre et fournir des éléments de prédiction sur la faisabilité d'un procédé CVD particulier en fonction des paramètres opératoires. Cependant, les procédés CVD se déroulent hors-équilibre thermodynamique. Il convient donc de s'intéresser à la cinétique du procédé.

Pour un jeu de paramètres opératoires, la tendance du système à évoluer vers un état d'équilibre sera définie par la cinétique des différentes étapes conduisant à un dépôt : diffusion en surface des espèces, adsorption, désorption et décomposition. Souvent, la réaction surfacique est activée thermiquement et elle peut être modélisée par une loi de type Arrhenius [27-30] :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

avec A, le facteur pré-exponentiel, k, la constante de vitesse pour la réaction considérée, R, la constante des gaz parfaits ($8.3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T, la température exprimée en Kelvin, et E_a , l'énergie d'activation (J.mol^{-1}).

La Figure I-5 présente schématiquement l'évolution logarithmique de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température. Ceci permet d'obtenir une représentation linéaire. Ce diagramme est dit d'Arrhenius ; on y distingue trois régions correspondant aux différents mécanismes réactionnels :

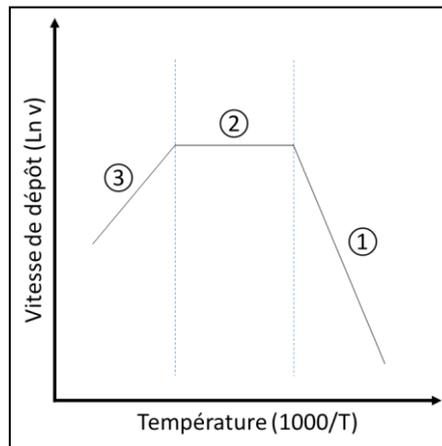


Figure I-5. Tracé de type Arrhenius de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température.

- ① Régime cinétique \rightarrow l'apport de matière est supérieur à sa consommation à la surface du substrat, la vitesse de croissance est limitée par la cinétique de la réaction chimique. L'énergie d'activation est donnée par la pente de la droite :

$$\text{Pente} \approx (-E_a/2,303.R)$$

¹ Voir le dossier intitulé « Computer simulations from thermodynamic data : Materials production and development », MRS Bulletin, 24(4), Avril 1999.

- ② Régime diffusionnel → aux températures élevées, l'étape limitante est l'apport de matière de la phase gazeuse vers la surface.
- ③ A haute température la vitesse de dépôt décroît soit à cause des réactions homogènes qui appauvrissent la concentration en précurseur et/ou à une augmentation du taux de désorption.

Pour le traitement de pièces 3D thermosensibles, le régime cinétique constitue le meilleur compromis : une faible température, des espèces peu réactives et le flux d'espèces limité conduisent certes à une vitesse de croissance réduite mais les étapes de germination et croissance sont mieux contrôlées. D'autant plus que la pureté du dépôt est mieux contrôlée, puisque la décomposition thermique des ligands des complexes organométalliques est source de contamination des films métalliques élaborés, ce qui impacte défavorablement leur résistivité électrique.

I.3.3 Recombinaison et mécanismes associés

Au cours d'un procédé MOCVD, les molécules de précurseur organométallique sont d'abord adsorbées à la surface du substrat. Ensuite, des réactions de recombinaison sur la surface et de désorption contribuent à la croissance de la couche. Dans le même temps, les ligands du précurseur conduisent à la formation de sous-produits évacués par le pompage du système. Deux mécanismes de recombinaison prévalent souvent dans ces procédés :

i) Recombinaison directe de type Eley-Rideal

La recombinaison Eley-Rideal [31, 32] a lieu entre un atome venant de la phase gazeuse et un adsorbé pour générer un produit qui se désorbe instantanément de la surface selon le schéma présenté sur la Figure I-6.

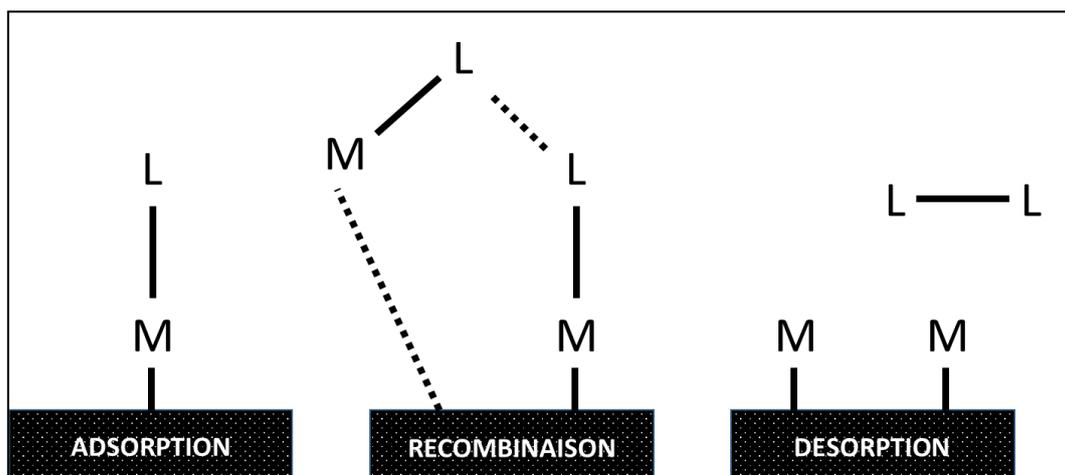


Figure I-6. Recombinaison de type Eley-Rideal.

Généralement la recombinaison directe de type Eley-Rideal a lieu dans une gamme de température "basse" allant de 25 °C à 427 °C. La mobilité des atomes adsorbés à la surface est

limitée excluant toute possibilité de recombinaison entre deux. De ce fait, les atomes en surface ne pouvant pas désorber thermiquement, leur temps de séjour est élevé. Donc un atome de la phase gazeuse aura une grande probabilité de rencontrer un atome adsorbé en surface [33].

ii) recombinaison par migration de type Langmuir-Hinshelwood

Dans ce mécanisme [31, 32], on considère que deux réactants adsorbés entrent en collision pour former le produit de réaction selon la Figure I-7. Cette recombinaison par migration considère que la température de la surface est égale à la température du gaz ($T_s = T_g$).

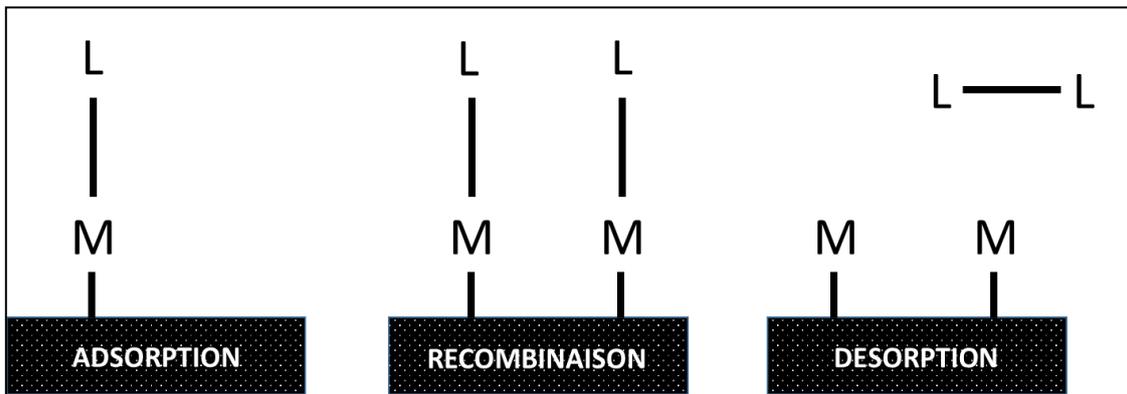


Figure I-7. Recombinaison de type Langmuir-Hinshelwood.

La recombinaison Langmuir-Hinshelwood se produit à "haute" température, ce qui favorise la mobilité des atomes en surface. Les atomes adsorbés forment ainsi des molécules qui peuvent directement se désorber thermiquement [34].

La technique la plus appropriée pour métalliser les faces internes d'un tube rectangulaire de petite dimension, qui-plus-est thermosensible, et relativement inerte chimiquement est donc la MOCVD. Après avoir décrit le mécanisme du procédé de dépôt et les paramètres qui l'influencent, le choix doit porter sur un précurseur adéquat qui conduise au dépôt du métal dans la bonne gamme de température.

I.3.4. Choix du métal à déposer

Nous rappelons que le dépôt doit être très conducteur et que le CNES a validé le choix des métaux suivants : Al, Au, Ag, et Cu. La CVD de l'Al ($\rho = 2,65 \mu\Omega.cm$) est bien développée et maîtrisée [35, 36] mais cet élément est écarté à cause des risques de couplage galvanique avec les fibres de carbone du substrat. La MOCVD d'Au ($\rho = 2,35 \mu\Omega.cm$) est peu développée, le choix de précurseur commercial pour ce métal étant très limité. De plus, le coût de la métallisation rend ce choix peu compétitif. Il reste deux candidats, le Cu et l'Ag. Leurs résistivités électriques sont comparables $1,68 \mu\Omega.cm$ et $1,59 \mu\Omega.cm$, respectivement. Seul l'Ag est qualifié et utilisé pour des applications spatiales.

I.3.4.1. MOCVD d'argent (Ag)

Chi et *al.* [37] ont déposé de l'Ag par CVD dans un réacteur à parois chaudes. Le précurseur utilisé est l'hexafluoroacétylacétonato-silver(I)-vyniltriéthysilane, (hfac)Ag(VTES). Il est présenté schématiquement dans la Figure I-8.

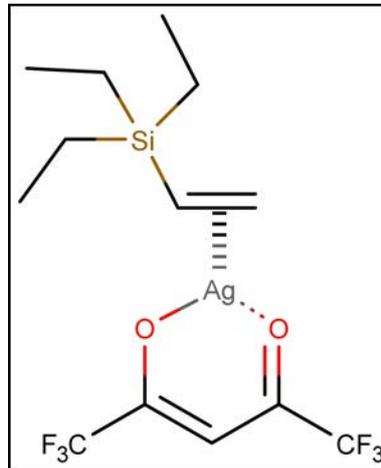


Figure I-8. Formule développée d'une molécule de (hfac)Ag(VTES).

Dans les conditions normales de T et P, il se présente sous la forme d'un liquide jaune clair. Il est sensible à l'air, modérément sensible à la lumière et doit être conservé au froid. Le choix de ce précurseur est fondé sur deux publications [38] démontrant a priori la faisabilité du dépôt. Les auteurs ont réalisé les dépôts entre 160 et 280 °C, avec une vitesse de croissance mesurée sur des fractographies MEB entre 5 et 11 nm/min.

Gao et *al.* [38], ont obtenu des résultats similaires, mais dans un réacteur à parois froides, avec des températures de dépôt comprises entre 180 et 350 °C. La vitesse de croissance à 250 °C dans ces conditions est de 1440 nm/h. Les vitesses de croissance rapportées dans les deux articles sont cohérentes. Cependant, il est attendu qu'elles soient relativement faibles à des températures de dépôt inférieures à 200 °C.

Des campagnes de dépôt d'Ag à partir de (hfac)Ag(VTES) ont été reproduites dans notre laboratoire. De nombreuses conditions différentes ont été testées dans le cadre d'un post-doctorat (T. Duguet) et notamment, les conditions de dépôt utilisées dans les références précitées. Aucun dépôt n'est obtenu quelle que soit la nature du substrat (métal, semi-conducteur, polymère, isolant) pour des T_d comprises entre 220 et 250 °C aussi bien avec un réacteur à parois chaudes que froides. De plus, nous avons observé à plusieurs reprises la haute instabilité de ce précurseur, ce qui le rend difficilement manipulable et utilisable dans un contexte industriel. Il est conclu que ce précurseur fragile nécessite le transport par la technologie DLI (*direct liquid injection*). Son principe est celui de l'injection automobile : nébuliser un liquide injecté sous pression. Dans le cas de la CVD à injection liquide, une buse crée un brouillard (liquide) de précurseur, qui se détend dans une chambre de détente thermostatée et passe à l'état gazeux. La chambre d'injection est placée à l'entrée de la zone de dépôt (le four où se trouvent les pièces à traiter). Le précurseur peut ainsi rester à une température à laquelle il est stable, et passer à la température de vaporisation puis de dépôt sans

se dégrader. Des expériences ont été réalisées avec ce système pour des T_d allant de 180 °C à 250 °C, sans amélioration notable. La CVD de l'Ag est à un stade de développement très peu mature et l'utilisation d'un précurseur dont la chimie n'est pas maîtrisée nécessite plus d'investigations. Celles-ci sortent du cadre de la présente étude.

L'alternative avec le Cu a finalement été validée par nos partenaires industriels, après avoir établi que sa cinétique d'oxydation dans les conditions de stockage et d'utilisation des guides d'ondes était proche de celle de l'argent.

I.3.4.2. MOCVD du cuivre

Généralement, les précurseurs de MOCVD sont classés en quatre catégories en fonction des complexes de coordination utilisés pour leurs formulation : les alcoxydes $M(OR)_n$, les alkylamines $M(NR_2)_n$, les carboxylates $M(RCOO)_n$ et les β -dicétones $M(\beta\text{-dik})_n$. Les complexes de coordination de cuivre de la famille des β -dicétones sont majoritairement étudiés pour le dépôt CVD de cuivre. Les β -dicétonates schématisés sur la Figure I-9 sont le plus souvent des ligands chélatants thermiquement stables. De plus, un caractère pseudo aromatique induit par la délocalisation de charge entre deux oxygènes, trois carbones et le métal procure une stabilisation supplémentaire à ces composés.

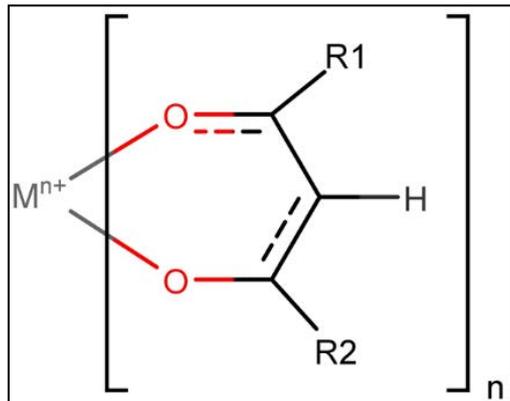


Figure I-9. Structure du ligand β -dicétonate.

La nature du ligand affecte les propriétés physiques et chimiques des dépôts formés. Desu *et. al* [39] ont montré que les interactions intermoléculaires Métal-Oxygène à l'état solide sont diminuées par l'encombrement stérique du radical R (Fig. I-9), augmentant ainsi la volatilité des complexes β -dicétones. Dans la littérature, les complexes de cuivre à l'état oxydé (+1) et à l'état oxydé (+2) sont les plus utilisés.

i) Les complexes de cuivre (II)

Ces complexes, schématiquement représentés sur la Figure I-10, sont constitués d'un atome central de cuivre à l'état d'oxydation II lié fortement à deux ligands β -dicétonates chargés négativement.

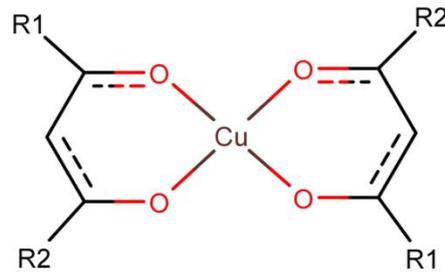


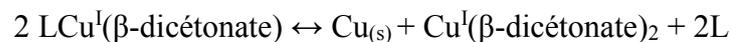
Figure I-10. Schéma d'un complexe de $\text{Cu}(\beta\text{-dicétonate})_2$.

Ces composés stables se décomposent dans une gamme de températures comprise entre 300 °C et 400 °C. L'injection d'un gaz réducteur tel que le dihydrogène dans le milieu réactionnel permet au ligand de désorber de la surface sous sa forme protonée. Cette réaction favorise la décomposition du précurseur qui se traduit par une diminution de la température de dépôt. Sans dihydrogène, les ligands vont contaminer le dépôt en cours de croissance. La vitesse de croissance du film du cuivre est exaltée en présence de vapeur d'eau [40] ou d'alcool [41] qui se coordonnent de manière réversible à $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ pour former respectivement des hydrates et des alcoolates, plus volatils que le précurseur pur [42].

A partir d'un complexe de cuivre (II), il est possible d'obtenir un film de cuivre de bonne qualité avec une vitesse de croissance raisonnable. Cependant la gamme de température de dépôt n'est pas compatible avec le substrat CFRP dont la T_g de la matrice époxy est d'environ 200 °C [43].

ii) Les complexes de cuivre (I)

De nombreux travaux ont montré que les complexes de coordination de cuivre à l'état oxydé (+1) sont particulièrement appropriés pour le dépôt CVD de cuivre sur substrats thermosensibles. Leur formule générale est $(\beta\text{-dicétonate})\text{Cu(I)L}$, avec "L" une base de Lewis telle qu'alcène, alcyne, phosphine, oléfine, alkyne. Ces précurseurs n'ont pas besoin de co-réactifs pour conduire à un film pur et se décomposent à des températures plus basses que celle des précurseurs de cuivre (II), selon la réaction de dismutation :



Les complexes d'anions β -dicétonates fluorés sont plus volatils et permettent le dépôt de Cu pur en dessous de 200 °C en raison d'une stabilité plus faible de ces complexes. Les deux principaux précurseurs de cette famille disponibles pour la CVD sont le Cupraselect® $[(\text{hfac})\text{Cu}(\text{VTMS})]$ et le Gigacopper® $[(\text{hfac})\text{Cu}(\text{MHY})]$ (avec MHY : 2-méthyl-1-hexen-3-yne, VTMS : Vinyltriméthylsilane). Ils sont utilisés pour leurs bonnes propriétés physiques : ils sont liquides à température ambiante et suffisamment volatils. Joulaud *et al.* ont montré que le Gigacopper® permet de doubler la vitesse de croissance à 200 °C par rapport au Cupraselect®, passant de 200 nm/min à 400 nm/min [44]. Les forces de liaisons entre le ligand et le centre métallique sont plus élevées dans le cas du MHY ce qui a pour effet d'augmenter la stabilité thermique (ou la volatilité) du complexe. Kumar *et al.* [45] ont étudié la substitution des ligands (MHY) et (VTMS) par les ligands 1,5-cyclooctadiène (COD), 1,3,5,7-cyclooctatétrène (COT),

Chapitre I : *Contexte et Synthèse bibliographique*

1,3- butadiène. Les précurseurs ainsi synthétisés permettent un dépôt de Cu à moins de 200 °C avec une pureté atteignant 96 % et une résistivité proche $3 \mu\Omega.cm^{-1}$ dans le cas du COD. D'autres auteurs [46] se sont intéressés à l'effet d'autres ligands comme le 4-méthyl-1-pentène (MP) et le 3,3-diméthyl-1-butène (DMB). Mais, bien que l'ensemble de ces précurseurs donnent des films de Cu de bonne qualité (pureté, résistivité), les vitesses de croissance dans la gamme de T_d 150-200 °C n'excèdent pas $100 nm.min^{-1}$.

L'ensemble de ces précurseurs offrent une gamme de T_d similaire mais les complexes Cupraselect® et Gigacopper® se distinguent par leurs cinétiques de croissance élevées. L'aspect financier a définitivement fixé notre choix car le tarif des ligands (VTMS) et (MHY) s'élève respectivement à 200 €/g et 10 €/g. C'est donc le Gigacopper® qui a été retenue pour la métallisation des GO CFRP. Initialement, la synthèse du complexe (hfac)Cu(MHY) était assuré par P. Dopplet (DR CNRS) qui est le détenteur du brevet d'invention de ce complexe et dont le laboraioire (LSPM) est situé à l'université Paris 13. Le transport du précurseur a été un point critique des projets précédents. Un transporteur de produits spéciaux assurait le transport du précurseur fraîchement synthétisé dans de la carboglace de Villeteuse à Toulouse. Cette procédure a été abandonnée pour des raisons de coûts, mais aussi de dégradation du précurseur durant de trajet. De plus, au fil de l'amélioration continue du procédé, il a été nécessaire de démontrer auprès des industriels la faisabilité d'un approvisionnement local et robuste. Nous avons alors collaboré avec la société Nanomeps, basée sur Toulouse, et dont l'une des activités principales concerne la synthèse de complexes organométalliques.

Le précurseur organométallique de cuivre (hfac)Cu^I(MHY), dénommé commercialement Gigacopper® [47], dont la formule développée est présenté sur la Fig. I-11, est utilisé pour élaborer les films minces.

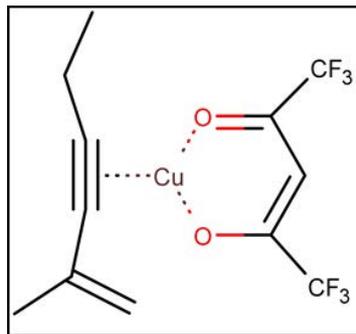
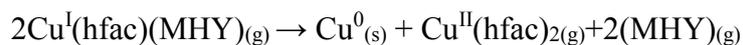


Figure I-11. Formule développée d'une molécule de (hfac)Cu^I(MHY).

Le précurseur subit théoriquement une réaction de dismutation selon l'équation bilan suivante :



Le mécanisme général de décomposition de ce précurseur montre que la moitié de la quantité initiale formera un film métallique et que l'autre sera transformée en complexe de cuivre (II) gazeux. Donc le rendement théorique maximum d'un procédé utilisant ce précurseur est de 50%. Cependant, les vitesses de croissance attendues sont élevées (jusqu'à 280 nm/min). La

Figure I-12 montre le diagramme d'Arrhenius du dépôt à partir de ce précurseur déterminé expérimentalement [29]. Les auteurs ont ainsi pu déduire la vitesse de croissance, les régimes de dépôt, et l'énergie d'activation pour le dépôt de Cu dans leurs conditions expérimentales, pour un débit de précurseur pur de 0,23 et 0,46 g.min⁻¹ (Fig. I-12 courbes (a) et (b) respectivement). Les régimes de transport et contrôlé par la cinétique sont définis de part et d'autre de 200 °C, environ [48]. La décomposition thermique du précurseur Gigacopper® est donc compatible avec les gammes de températures d'utilisation des matériaux CFRP.

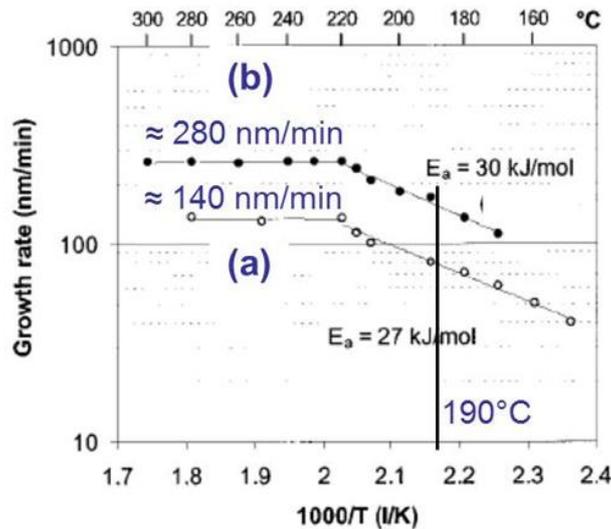


Figure I-12. Tracé de type Arrhenius de la vitesse de croissance du Cu à partir de Gigacopper® pour un débit de précurseur pur de 0,23 g.min⁻¹ (a) et 0,46 g.min⁻¹ (b).
Figure issue de [29].

I.3.5. Dépôts préliminaires de Cu par DLI-MOCVD à partir de Gigacopper® – (hfac)Cu^I(MHY)

Une étude préliminaire du procédé MOCVD de Cu sur le composite a été réalisée au sein de notre groupe afin de débiter les caractérisations (résistivité, adhérence, microstructure).

I.3.5.1. Dépôt de cuivre sur substrat composite époxy/fibres de C plan

Des substrats plans CFRP sont utilisés pour démontrer la faisabilité du procédé. Le précurseur Gigacopper® étant trop visqueux pour les orifices micrométriques des injecteurs DLI, il est dilué dans une solution d'octane anhydre à une concentration de 0,18 mol.L⁻¹. La température de surface des substrats est réglée à 190 °C au moyen d'un four IR. Cette température est retenue pour maximiser les vitesses de croissance sans dégrader thermiquement le polymère. Les films élaborés après 2 h 30 min d'injection à la surface de substrat CFRP plans (prétraités par irradiation UV ; voir plus loin), sont couvrants, homogènes et présentent un aspect visuel de Cu métallique.

Chapitre I : Contexte et Synthèse bibliographique

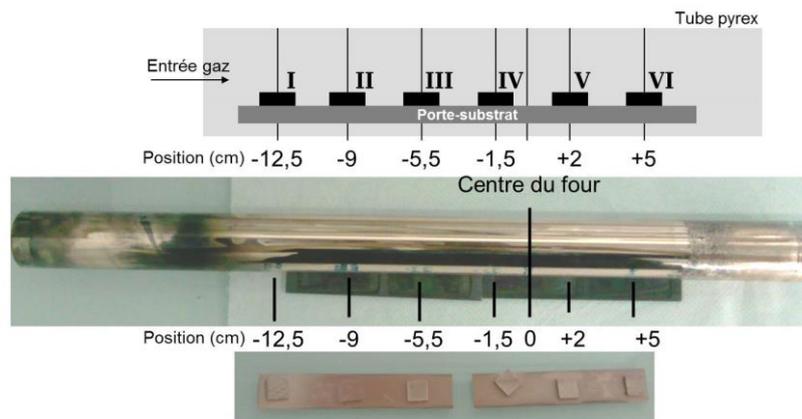


Figure I-13. Représentation schématique et photographies des échantillons revêtus par DLI-MOCVD à partir de Gigacopper.

Les échantillons ont été placés selon le schéma de la Figure I-13. Des photographies montrent les résultats obtenus sur le tube pyrex qui constitue le réacteur de dépôt et sur les échantillons composites. A l'œil nu, le dépôt est épais et couvre toute la longueur du four qui entoure le tube pyrex pendant l'expérience. La prise de masse est déterminée en pesant les échantillons avant et après le dépôt. L'épaisseur équivalente en considérant 1 cm^2 revêtu par du Cu de masse volumique $8,92 \text{ g.cm}^{-3}$ est de l'ordre de $3 \mu\text{m}$. Les revêtements étant rarement aussi denses que les matériaux massifs, on en déduit que la vitesse de croissance dans ces conditions est $\geq 9,7 \text{ nm/min}$; c'est-à-dire bien en deçà des vitesses de croissance à partir du précurseur pur, non dilué [29].

Afin de caractériser la morphologie des revêtements, la surface des échantillons II et III de la Figure I-13 a été observée par MEB (Fig. I-14). Leur surface est comparée à celle d'un échantillon de $5 \mu\text{m}$ Cu/composite revêtu par voie électrolytique (société Prodec Metal– $5 \mu\text{m}$ Cu).

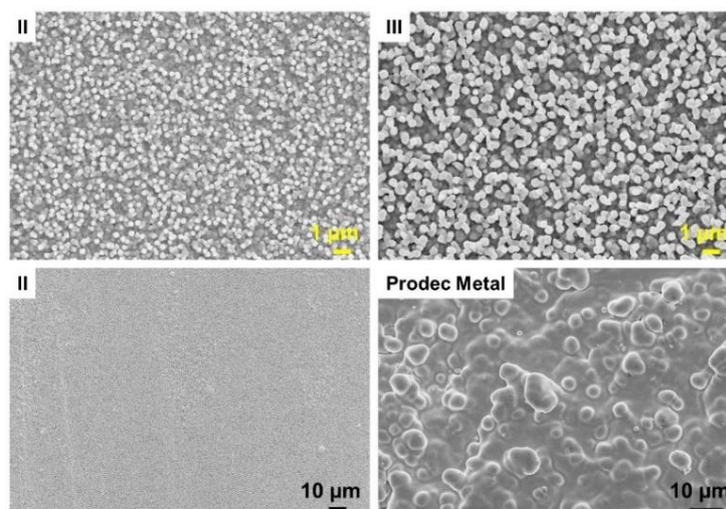


Figure I-14. Images MEB en mode électrons secondaires de la surface des échantillons de Cu/composite II et III, ainsi que d'un échantillon revêtu par voie électrochimique (Prodec Metal).

Tout d'abord, les morphologies sont très différentes entre les revêtements obtenus par CVD et celui obtenu par voie humide. La morphologie de ce dernier est d'ailleurs relativement rugueuse, ce qui représente un désavantage pour la propriété finale. Dans tous les cas, déjà macroscopiquement, ces échantillons n'étaient pas satisfaisants. Les morphologies des échantillons II et III sont les mêmes, en revanche les tailles de grains sont différentes. Ceci indique que la croissance ne s'est pas déroulée dans les mêmes conditions : placés à 3,5 cm l'un de l'autre, ils ne "voient" pas la même concentration de précurseur ni la même température. Enfin, une image MEB de l'échantillon II à faible grandissement montre un dépôt homogène avec seulement quelques défauts.

L'échantillon III a été enrobé puis découpé en section transverse pour déterminer l'épaisseur du revêtement. Sur 37 mesures ponctuelles le long de la section, on détermine que l'épaisseur est de $3,15 \pm 0,57 \mu\text{m}$. La vitesse de croissance pour l'échantillon III est donc de $10,2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. On en déduit une estimation grossière de la densité relative de cet échantillon :

$$d_{\text{effective}}/d_{\text{Cu}} \approx V_{\text{croissance par prise de masse}} / V_{\text{croissance par mesure épaisseur}} \approx 9,7/10,2 \approx 95\%$$

Bien que les analyses EDS montrent que le cuivre déposé est pur, la valeur de résistivité électrique mesurée est de $4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, supérieure à celle du cuivre massif ($1,7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). Cette valeur est sûrement liée à une microstructure différente avec une densité de joints de grains plus importante pour les dépôts MOCVD. Nous apprendrons néanmoins dans ce travail de thèse qu'une telle résistivité reste acceptable pour notre application.

Les dépôts ne sont pas adhérents. Afin d'augmenter l'adhérence interfaciale, le choix s'est porté sur la modification de la surface CFRP par les prétraitements suivants : oxydation dans une solution acide, sous-couche d'accroche de polydopamine, irradiation UV, polissage au papier SiC. L'adhérence des revêtements a été évaluée par la technique du *scratch test* qui consiste à rayer la surface avec une pointe en diamant, en appliquant une vitesse d'avance constante et une rampe de force normale. La charge critique de référence est $83,0 \text{ N}$, ce qui correspond à la valeur obtenue avec un dépôt d'argent sur une éprouvette en aluminium fournis par COBHAM, société fournisseur de GO en Al. Même s'il est peu probable d'atteindre cette valeur avec un système métal/polymère, la charge critique maximale d'un dépôt MOCVD de Cu sur CFRP est de $17,5 \text{ N}$, ce qui est insuffisant. Le problème de l'adhérence n'a donc pas été résolu dans les travaux précédents et constitue un axe majeur de la présente thèse.

Toujours dans le cadre de ces travaux préliminaires, le consortium avait tout de même souhaité continuer dans l'évaluation du process en tentant de transposer le savoir technique acquis sur les substrats plans à la géométrie d'un GO.

I.3.5.2. Dépôt dans des GO CFRP

Un dépôt DLI-MOCVD de Cu à partir du précurseur Gigacopper® est réalisé durant 1 h dans un GO CFRP de 300 mm de longueur. Le dépôt de cuivre présente un aspect métallique et recouvre les tranches et les parties internes du GO visibles. La découpe du GO a permis de réaliser un profil en épaisseur du dépôt en fonction de la T_d présenté sur la Figure I-15.

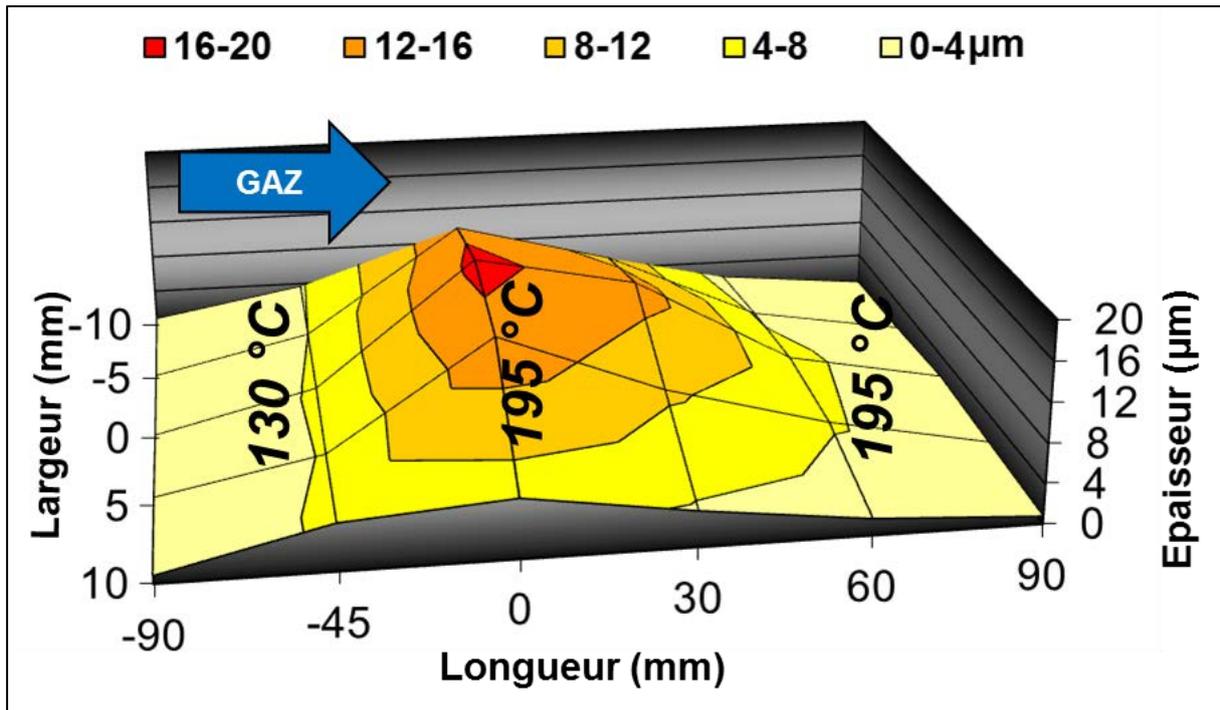


Figure I-15. Profil en épaisseur du dépôt de Cu dans un GO CFRP de 180 mm de long en fonction de T_d .

La Figure I-15 montre que le film de Cu est étendu sur une zone de 180 mm. Les mesures d'épaisseur montrent que le film n'est pas homogène sur toute la longueur du GO avec des valeurs comprises entre $0,69 \mu\text{m}$ et une valeur maximale de $15,25 \mu\text{m}$ au centre. La T_d est de $130 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le premier quartier situé en entrée de réacteur puis augmente à une température homogène de $195 \text{ }^\circ\text{C}$. Le flux gazeux est injecté dans le réacteur à une température de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ qui refroidit la surface en entrée du GO. Ensuite, le gaz est chauffé progressivement pour atteindre la T_d ciblée, soit $195 \text{ }^\circ\text{C}$. L'origine de cette variation d'épaisseur est attribuée à une thermique mal maîtrisée. En effet, la régulation du système de chauffage IR appliqué est complexe. La surface est initialement thermostatée à $195 \text{ }^\circ\text{C}$ c-à-d que si une surchauffe intervient, même légère, conduirait à une cinétique de dépôt contrôlé par l'apport de matière. La résistivité électrique obtenue à partir de mesures de résistance sur les surfaces internes du GO, est directement influencée par l'épaisseur du film. Par conséquent, les valeurs varient de $3,9 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ à $9,4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ selon la zone sondée. Ces valeurs sont certes supérieures au Cu massif mais restent acceptables pour les partenaires industriels. Bien que le revêtement de cuivre ne présente pas une uniformité élevée, les surfaces internes d'un GO d'une longueur de 60 mm ont été métallisées avec un film de Cu totalement couvrant. Les propriétés électriques des dépôts de Cu ayant été jugés satisfaisantes, un démonstrateur a été conçu afin de prouver la faisabilité du procédé de dépôt DLI-MOCVD à partir du Gigacopper®. Le démonstrateur est composé de 3 GO CFRP de 60 mm de long collés. Il a été exposé au Salon Aéronautique du Bourget, en 2013. Une photographie présentée sur la Figure I-16 montre le démonstrateur après avoir été revêtu.



Figure I-16. Guide d'ondes en composite polymère, dont la surface interne a été métallisée avec un film de Cu par MOCVD.

Le dépôt de Cu présente un aspect métallique et semble recouvrir totalement l'intérieur et les tranches du GO. Après une validation visuelle, le dépôt est soumis aux tests de qualifications RF et d'adhérence. Les tests de transmission RF ont été réalisés par la société partenaire COBHAM. Les résultats indiquent un taux de transmission des ondes à inférieur 30 dB à 12 GHz et des pertes inférieurs à -0.017 dB, ce qui est tout à fait acceptable d'un point de vue applicatif. Le procédé DLI-MOCVD à partir du précurseur Gigacopper® peut donc assurer la métallisation des faces internes d'un GO CFRP fonctionnel pour le guidage d'ondes électromagnétiques. Cependant, le procédé de dépôt d'une pièce longue est un stade de maturité insuffisant et l'adhérence Cu/CFRP ne répond pas aux exigences des applications aérospatiales. C'est dans ce cadre que ce sujet de thèse a été initié avec comme objectif principale la résolution du problème d'adhérence entre le Cu et une surface poly-époxy. Le problème d'homogénéité en épaisseur étant attribué à la thermique, relève d'un travail d'ingénierie qui sera traitée de manière moins exhaustive.

Le matériau polymère qui constitue l'intégralité de la surface à revêtir est connu pour sa grande inertie chimique, rendant difficiles les étapes de germination et de croissance d'un film métallique à sa surface. La modification de ses propriétés est donc indispensable pour améliorer l'adhérence métal/polymère. Une revue des méthodes mises en œuvre pour cela est présentée ci-dessous, afin de clore ce chapitre.

I.4. Adhésion d'un métal sur polymère

I.4.1. Problème d'adhérence induit par la surface polymère

Tout d'abord, on considère que le substrat CFRP utilisé au cours de cette étude présente une surface de polymère homogène chimiquement. C'est-à-dire que les fibres sont enterrées sous la surface et n'émergent pas. Ce type de matériaux dont la surface est essentiellement constituée de chaînes organiques saturées possède une faible énergie de surface (E_s), de l'ordre de 20-50 mJ.m⁻² [49]. E_s est la somme de deux composantes, une polaire (E_p) et une dispersive (E_d). L'énergie polaire est un indicateur de la force des liaisons intermoléculaires, notamment des interactions avec l'hydrogène. E_d est aussi représentative de liaisons intermoléculaires mais faibles, notamment de type Van der Waals. Par comparaison, les énergies de surface de l'eau et des métaux sont de l'ordre de 70 et de 1000 mJ/m², respectivement. Par conséquent, l'adsorption stable d'un atome ou d'une molécule sur cette surface sera défavorisée. Il en est de même pour la germination qui en résultera. Finalement, la croissance du métal ne pourra se faire qu'à partir des germes qui se trouvent en faible densité sur cette surface et résultera ainsi à la formation de films peu continus et de faible cohésion. Par conséquent, il s'avère nécessaire d'effectuer sur la surface d'un polymère avant le dépôt du métal, un prétraitement susceptible d'augmenter sa surface spécifique (rugosité) et/ou sa réactivité.

Divers prétraitements de la surface polymère [50-73] sont proposés dans la littérature afin d'assurer un contact intime et durable entre la couche métallique et le matériau polymère dont les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques sont très différentes. Nous insistons cependant sur une certitude : le prétraitement de la surface du polymère composite est une condition nécessaire indépendamment de la technique de dépôt utilisée. Et c'est ce prétraitement qui conditionnera les caractéristiques finales du revêtement (uniformité en épaisseur, conductivité électrique et adhérence, notamment). Il convient donc d'étudier les différents mécanismes et interactions d'adhésion à l'interface polymère/métal afin d'optimiser le traitement de surface du polymère et sa métallisation.

Afin de comprendre le comportement d'une interface, il est nécessaire de faire le point sur les différents mécanismes physique et chimique qui mènent à l'adhésion entre deux matériaux. Les théories de l'adhésion sont les suivantes [74]:

- Théorie chimique: La nature de la liaison (van de Waals, ionique, covalente...) conditionne l'adhérence entre le substrat polymère et la couche métallique.
- Théorie thermodynamique: elle est liée à l'énergie de surface qui est le travail nécessaire pour rompre les liaisons entre les atomes ou molécules des solides. Si l'énergie de surface est élevée, la surface a tendance à créer de nouvelles liaisons afin de l'abaisser. Elle est donc réactive et assure un bon mouillage du dépôt.
- Théorie de la diffusion: la diffusion d'espèces des deux matériaux à l'interface conduit à la formation d'une zone d'interdiffusion (ou interphase).
- Théorie de l'ancrage mécanique : l'adhésion est due à un ancrage physique du revêtement dans les aspérités présentes à la surface du substrat.

Cependant, il n'existe pas un modèle unique pour expliquer l'adhésion, car celle-ci résulte de la superposition de mécanismes élémentaires. Dans le cadre de notre travail, nous allons nous focaliser sur les trois principaux types de mécanismes distingués dans la littérature [74] pour étudier les interactions interfaciales dépôt/substrat : l'ancrage mécanique, la formation de liaisons intermoléculaires et la thermodynamique de l'adhésion.

i) Théorie des liaisons chimiques

Cette théorie a été proposée par Buchan et Rae [75] et considère l'établissement de liaisons de type ioniques ou covalentes entre deux matériaux. La faible distance d'interaction entre les atomes comprise entre 1,5 Å et 2,4 Å impose ainsi une énergie de liaisons très élevée (63-1050 kJ.mol⁻¹) en comparaison des interactions intermoléculaire dites faibles (2-42 kJ.mol⁻¹) [76]. Néanmoins, il a été rapporté qu'une densité excessive de liaisons chimiques dans une zone de contact affaiblit la force de liaisons [77]. La présence d'impuretés à l'interface est néfaste pour la formation de liaisons fortes. Afin de rendre la surface du substrat exempte de toute trace de pollution, un nettoyage préliminaire est nécessaire.

ii) Théorie de la thermodynamique

Selon cette théorie, aussi appelée théorie du mouillage, l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires (faible) existant à l'interface [78]. Ces liaisons ont un champ d'action de l'ordre des distances intermoléculaires (2,6-5 Å) [79] et permettent de créer un contact intime entre les deux surfaces. Cette théorie permet alors de décrire la tension qui existe à l'interface de deux milieux et donc de prédire, par extrapolation, le recouvrement total ou non d'un revêtement sur un substrat : une caractéristique importante pour l'adhérence finale. L'adhésion se produit donc lorsqu'un matériau mouille suffisamment (aspect thermodynamique) et rapidement (aspect cinétique) la surface du substrat.

iii) Théorie de l'ancrage mécanique

La théorie de l'ancrage mécanique est l'approche la plus ancienne qui permet d'expliquer les phénomènes d'adhésion [80]. Elle peut être décrite de deux manières sans pour autant être contradictoire [80]. La première suggère que seule la géométrie des deux corps en contact assure la cohésion de l'ensemble par emboîtement. La seconde théorie considère qu'une rugosité contrôlée favorise une bonne adhérence puisqu'elle permet d'augmenter l'aire de contact [80]. Cependant dans les deux cas, un mauvais mouillage induit par une rugosité trop importante peut engendrer la présence de défauts et fragiliser l'assemblage. Il existe donc une rugosité optimale comme illustré sur la Figure I-17.

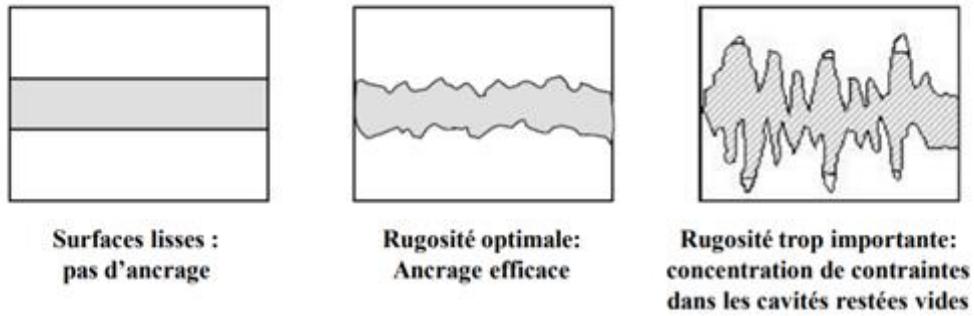


Figure I-17. Effet de la rugosité et du mouillage sur l'ancrage mécanique [81].

Cette théorie met donc en avant l'importance de la rugosité conjointement à la composition chimique des interfaces.

En résumé, l'adhérence de la couche dépend des mécanismes d'adhésion induits par la rugosité du substrat ainsi que des interactions entre les molécules qui composent le polymère et les atomes du métal déposé. Dans le but d'optimiser l'adhérence de l'interface Cu/CFRP, il est donc nécessaire de maîtriser la rugosité et la composition chimique de la surface du substrat préalablement aux dépôts métalliques.

I.5. Prétraitements

La morphologie et la composition chimique de la surface d'un matériau peuvent être modifiées par voie chimique et/ou par voie physique. Dans tous les cas, un prétraitement est efficace si son action sur la surface est parfaitement maîtrisée. Par exemple, une érosion de la surface trop importante pourrait dégrader le substrat alors qu'une création de rugosité trop faible n'aurait aucun impact significatif sur l'adhérence.

I.5.1. Etat de surface optimal

Les travaux [55, 70, 82] concernent le prétraitement de surface de polymère époxy par voie sèche et par voie humide : un traitement plasma sous oxygène et une oxydation dans des bains chimiques. Ils ont permis de déterminer la topographie de surface du polymère idéale pour assurer un ancrage mécanique optimal, tel que schématisé sur la Figure I-18. Elle possède une rugosité de l'ordre de 100 à 500 nm RMS (*Roughness Mean Square*), avec des défauts de surfaces (pores, crevasses) de largeur et de profondeur de l'ordre du micromètre.

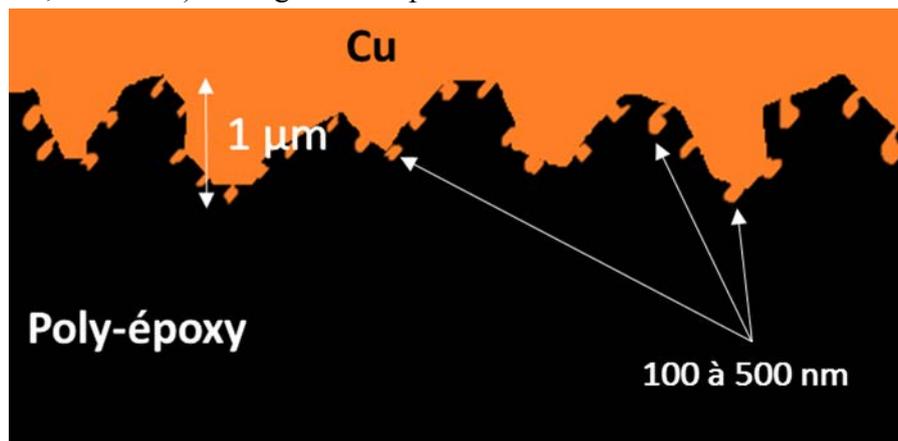


Figure I-18. Schéma de la morphologie optimale de l'interface Cu/polymère favorisant l'ancrage mécanique.

La détermination de la composition chimique adéquate de la surface est plus complexe que celle de la rugosité optimale. Elle est déterminée à la fois par la nature du substrat époxy mais aussi par la nature du métal à déposer. L'objectif est d'agir sur la réactivité de surface, soit en modifiant la composition chimique de la surface soit en la recouvrant d'éléments plus réactifs. On retrouve principalement des groupements amines et hydroxyles. Plus la concentration d'éléments chimiques susceptibles de former des liaisons fortes à la surface du substrat est importante plus forte sera l'adhérence. Il existe une multitude de prétraitements appliqués aux CFRP pour améliorer l'adhérence d'un film métallique ; ils sont classés en trois grandes familles : mécanique, voie humide, voie sèche. Seuls les principaux prétraitements seront abordés.

I.5.2. Prétraitements mécaniques

Les prétraitements mécaniques comme le sablage et le polissage sont considérés comme les plus efficaces pour contrôler la rugosité de surface. Ces méthodes sont largement utilisées dans le cas de la préparation de surface des polymères avant métallisation. Le sablage consiste à projeter de l'eau contenant une poudre fine de pierre ponce sur la surface du substrat [83] ou une poudre d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 sous pression [61]. Le polissage quant à lui peut être réalisé avec du papier abrasif ou du papier de verre de tailles de grains différentes en fonction de la rugosité recherchée. Après cette étape de traitement mécanique, les échantillons sont rincés avec des solvants spécifiques en fonction du prétraitement afin de nettoyer la surface qui présente maintenant des porosités. D'une part, l'ancrage mécanique est alors favorisé par la topographie de surface du substrat induite par les prétraitements. D'autre part, la présence de rugosité engendre une augmentation de la surface spécifique de contact à l'interface, multipliant ainsi les sites d'interaction entre les deux matériaux. L'adhérence de deux matériaux provient donc à la fois d'une composante mécanique reflétant l'influence de la topographie et d'une composante chimique et énergétique accrue, reflétant l'influence des interactions à la surface. E. Njuhovic *et al.* [81] ont étudié l'influence de l'augmentation de la rugosité d'une surface CFRP prétraitée par sablage avec Al_2O_3 sur l'adhérence Cu/CFRP. Ce prétraitement conduit à une augmentation de la rugosité arithmétique (Ra) et de l'angle de contact à la surface du substrat ; respectivement de $0,30 \mu m$ à $5,33 \mu m$, et de 106° à 135° . La force de pelage initialement quasi-nulle atteint alors une valeur proche de $0,5 N.mm^{-1}$. L'adhérence est dans ce cas, attribuée à l'ancrage mécanique en dépit de la mouillabilité.

Bien que ces procédés soient bien implantés industriellement, cette solution n'est pas retenue dans le cadre de nos travaux. En effet, il n'existe pas à notre connaissance de système permettant de traiter mécaniquement les surfaces internes de tube de section $20 \times 10 \text{ mm}^2$.

I.5.3. Prétraitement par voie humide

Les prétraitements de surface par voie humide sont nombreux et répandus dans l'industrie pour métalliser des polymères. Ils permettent d'éliminer la contamination de surface, de créer de la rugosité, et aussi de créer des groupements fonctionnels en surface du substrat.

De nombreuses études [56, 57, 59, 60, 63-72, 84, 85] ont été menées sur l'influence de traitements chimiques sur la rugosité d'un polymère époxy. Siau *et al.* [71] se sont particulièrement intéressés au traitement commercial, nommé CircupositTM. Ce dernier se décompose en trois étapes : "gonflage" (*swelling*), oxydation et neutralisation. Une solution alcaline à base de $KMnO_4$ ou une solution acide oxydante de $K_2Cr_2O_7$ sont utilisées, pour oxyder fortement la surface et créer des radicaux polaires (hydrophiles) comme les groupes hydroxyles. L'attaque chimique rend la surface rugueuse, ce qui conduit à une augmentation considérable de l'aire de surface. Des sites d'ancrage mécanique sont ainsi créés et l'adhésion métal-polymère est améliorée. Les auteurs ont montré que la rugosité de surface du polymère dépend de la température, de la composition et de la durée du traitement. Des tests de pelage

ont été effectués sur des dépôts de cuivre électrolytique à la suite de ce traitement. Les résultats montrent que la force d'adhérence croît avec l'augmentation de la rugosité avant de s'effondrer brusquement. Une exposition trop longue à l'oxydation est donc nuisible pour l'adhérence du film de cuivre. L'utilisation d'une telle solution permet aussi une augmentation de la concentration en groupes polaires à la surface de l'époxy, ayant un effet bénéfique sur l'adhérence de la couche de cuivre déposée.

Une équipe de l'université de Gent (Belgique) [56, 63-67] travaille depuis plusieurs années sur des techniques de métallisation électrochimique et electroless. Le protocole expérimental mis en place consiste à étudier l'influence de trois sous-couches différentes d'amine greffées à la surface du substrat : la polyéthylèneimine linéaire ((C₂H₅N)_n), la polyéthylèneimine branchée ((C₂H₅N)_n) et la polydopamine ((C₈H₅NO₂)_n). Leur technique s'inspire des propriétés adhésives de protéines sécrétées par les moules qui leur confèrent une excellente adhérence sur des surfaces tant organiques qu'inorganiques [57]. Ces trois protéines, composées de fonctions amine, catéchol et hydroquinone [86], adhèrent sur divers matériaux (polymères, métaux, céramiques, etc.) [58]. Les films de Cu déposés par voie electroless ont montré une amélioration de la force de pelage, attribuée à une adhésion chimique accrue. Cependant, l'ensemble de ces prétraitements et des essais mécaniques sont effectués à une température n'excédant pas 50 °C. Il n'existe pas à notre connaissance, malgré leurs nombreuses publications sur le sujet, de mise en œuvre de ce prétraitement dans un procédé qui opère à plus haute température.

I.5.4. Prétraitement par voie sèche

Il existe des moyens alternatifs par voie sèche permettant la fonctionnalisation de surface, souvent basés sur la photooxydation de la surface du composite. Ils permettent d'améliorer l'adhérence du dépôt métallique sur une surface polymère en préservant la rugosité initiale de la surface du polymère s'ils sont bien maîtrisés [56]. Cependant, ils ne garantissent pas systématiquement un niveau d'adhérence satisfaisant pour l'application visée.

L'utilisation d'un plasma occupe une place importante dans cette famille de prétraitements. En fonction des conditions de décharge et des gaz employés lors du traitement, plusieurs actions sur la surface, physiques ou chimiques sont possibles. Le premier intérêt de ce prétraitement est de nettoyer la surface des traces de produits provenant des étapes de préparation ou des manipulations préalables.

Le plasma d'oxygène permet d'oxyder la surface du polymère. Les atomes d'hydrogène qui composent la surface poly-époxy sont en partie substitués par des sites radicalaires, ce qui facilite l'adsorption de groupements oxygénés plus réactifs vis-à-vis des métaux [87]. L'application d'un plasma d'azote résulte en la décomposition de l'azote diatomique en azote atomique qui réagit avec la surface du polymère et crée des fonctions amines [88, 89]. Charbonnier et *al.* [50] ont étudié l'influence de plasma induits par l'irradiation UVU et UV de flux gazeux oxygénés (air, O₂) et azotés (N₂, NH₃) sur des surfaces (polypropylène, polycarbonate). Après exposition au plasma oxygéné, les analyses XPS révèlent une augmentation de la concentration en atomes d'oxygène, alors que la concentration en atomes

Chapitre I : *Contexte et Synthèse bibliographique*

de carbone est atténuée. Dans le cas du plasma azoté, les observations sont identiques pour l'oxygène, avec l'augmentation conjointe de la concentration en azote. Ce dernier apparaît donc plus efficace pour la réalisation d'un dépôt de couche d'initiation à partir de SnCl_2 ou PdCl_2 . En effet, la chimisorption de Sn sur les fonctions oxygénées et de Pd sur les bases azotées sera facilitée. Ces germes qui vont ensuite activer catalytiquement la réduction du Cu lors du dépôt électroless seront plus nombreux et l'adhérence finale sera améliorée. Ceci est d'ailleurs confirmé par des tests d'arrachement au Scotch®.

Les plasmas d'argon (Ar) sont également utilisés pour améliorer la réactivité des surfaces polymères. Weiss *et al.* [90] ont montré qu'une exposition d'une surface PEEK à un plasma Ar pendant 2 minutes, abaisse la mesure d'angle de goutte de $84,4^\circ$ à $47,5^\circ$ sans modifier la rugosité. A la différence des plasmas oxygénés et azotés, le plasma Ar génère uniquement des radicaux libres à la surface du substrat. Alors que la force de pelage déterminée sur des dépôts PVD de Cu était nulle sur une surface non traitée, elle atteint $1,4 \text{ N.mm}^{-1}$ après la fonctionnalisation. Le Cu réagit avec les radicaux libres pour créer des liaisons chimiques fortes avec le PEEK. L'avantage principal, souligné par les auteurs, de ces prétraitements est l'amélioration de l'adhérence polymère/métal sans altérer la morphologie de surface du substrat. Les mécanismes d'adhérences mis en jeu ne font donc pas intervenir le phénomène d'ancrage mécanique.

Certains auteurs [56, 62, 90] ont comparé l'efficacité de prétraitements par voie humide à ceux par voie sèche, en se basant sur les résultats de l'adhérence des dépôts de cuivre. Prysiaznyi *et al.* [62] se sont intéressés à un prétraitement par attaque chimique de la surface par une solution d'acide sulfurique, et d'une activation plasma de type DBD (pour décharge à barrière diélectrique) sous air. Un test d'arrachement au scotch selon la norme ISO 2409 est effectué sur des dépôts de Cu de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur substrats CFRP prétraités ainsi. Les résultats sont identiques et correspondent à la classe GT-0 qui est la plus performante de ce test. Enfin, Ge *et al.* [91] ont menés des travaux sur l'élaboration de protocoles hybride faisant intervenir l'action d'un plasma oxygène et d'un prétraitement oxydant par voie humide. Des films de Cu déposés par PVD sont ensuite testés par des essais d'arrachement par pion collé selon la norme IPC-MF-150. Une valeur maximale de $5,6 \text{ MPa}$ est trouvée pour l'oxydation seule, alors qu'elle est nulle pour le plasma. La combinaison de ces deux prétraitements donne une valeur supérieure, égale à $6,6 \text{ MPa}$. Ils mettent ici en avant le fait de combiner la mouillabilité majoritairement induite par le plasma, et l'ancrage mécanique associé à l'attaque par la solution oxydante.

Actuellement il n'existe pas de solution universelle pour améliorer l'adhérence métal/polymère. Chaque prétraitement est développé en fonction de la nature du polymère et de la force d'adhésion requise pour l'application visée. D'après les données bibliographiques énoncées, la voie chimique est surtout privilégiée pour accentuer la rugosité de surface des polymères par érosion. La voie physique est principalement destinée à créer des sites réactifs vis-à-vis du métal à déposer comme les groupements azotés, oxygénés et les radicaux libres. Aucune de ces voies ne prévaut sur l'autre en termes d'adhérence finale et il est même parfois recommandé de les associer pour bénéficier des différents mécanismes d'adhésions qu'ils provoquent. Néanmoins, les modifications de surface doivent être maîtrisées car une rugosité trop importante ou une

composition chimique inappropriée est néfaste pour les propriétés d'adhérence. En résumé, pour garantir une adhérence maximale métal/polymère, la surface polymère doit être :

- suffisamment rugueuse pour permettre au dépôt métallique d'être ancré mécaniquement,
- posséder une énergie de surface élevée pour que le dépôt métallique mouille la totalité du substrat et crée des liaisons chimiques.

I.6. Conclusion

L'utilisation des matériaux composites CFRP permet d'alléger les structures en se substituant à des pièces métalliques utilisées actuellement dans le secteur aérospatial. Les fibres de carbone présentent une forte résistance en traction/compression. Elles sont maintenues dans une forme compacte par un poly-époxy haute performance dont l'intégrité est assurée jusqu'à des températures de l'ordre de 200 °C. Le procédé RTM permet d'élaborer des pièces CFRP à géométrie complexe, tel que les GO dont les propriétés mécanique et dimensionnelle surpassent les GO Al actuel. La surface poly-époxy isolante de ces matériaux composites requiert une métallisation pour que les propriétés fonctionnelles du GO soit assurées. Parmi les divers procédés de métallisation répertoriés dans la littérature, la MOCVD est la plus adapté à la contrainte de température liée au polymère et la géométrie complexe des GO. Le dépôt MOCVD de film d'Ag qui est le principal métal utilisé et qualifié pour les applications aérospatiales s'est avéré infructueux à cause de l'instabilité du précurseur (hfac)Ag(VTES). Notre choix s'est alors tourné vers le Cu, largement utilisé en MOCVD, et dont les propriétés électriques sont voisines de l'Ag. Le précurseur commercial Gigacopper® a été retenu pour sa cinétique de dépôt élevée dans un domaine de température adapté au CFRP, et pour sa disponibilité. Les films de Cu obtenus à partir de ce précurseur sur des surfaces CFRP en utilisant la technique DLI sont métalliques et couvrants. La résistivité électrique de ces dépôts est légèrement supérieure à celle du cuivre massif, en raison de la faible épaisseur et d'une microstructure comportant une forte densité de joints de grains. A la suite de cette étude préliminaire, la DLI-MOCVD du Cu a démontré sa capacité à revêtir les faces internes d'un GO CFRP. L'épaisseur le long du GO n'est pas uniforme en raison des gradients de température et de fraction molaire de précurseur en phase gazeuse. Ces problèmes nécessitent d'adapter le mode de chauffage. Par ailleurs, l'adhérence nulle du film nous a amenés à réaliser une analyse approfondie de la littérature traitant de l'interface entre un métal et un polymère. Une modification de la surface du polymère par des prétraitements s'avère nécessaire. Les prétraitements par voie humide peuvent être utilisés pour la création d'une rugosité qui serait optimale entre 100 à 500 nm RMS pour le poly-époxy. Par voie sèche on peut aussi modifier la composition chimique de la surface du polymère en visant la création de fonctions oxygénées, azotées et de radicaux libres qui vont rendre la surface réactive est assurer la création de liaisons forte avec le Cu. Aucune des deux voies humide et sèche ne prévaut sur l'autre. L'adhérence métal/substrat atteint des valeurs maximales lorsqu'elles sont combinées ; ou bien lorsque le prétraitement crée de la rugosité et augmente la réactivité de surface, afin de promouvoir le mouillage de la surface par le revêtement qui s'ancre mécaniquement dans les défauts formés de façon contrôlée.

Les travaux présentés dans le chapitre suivant visent à mettre en place un procédé DLI-MOCVD de Cu pour métalliser des surfaces CFRP planes, en partant des travaux précédents de l'équipe. Notamment, on modifiera des détails techniques, on déterminera la cinétique de dépôt du précurseur Gigacopper® dilué, et on décrira les diverses techniques de caractérisation mobilisées pour la caractérisation de la couche métallique.

Chapitre II :
Dépôt de Cu
sur substrat plan 2D

Chapitre II : Dépôt de Cu sur substrat plan 2D	46
II.1. Protocole expérimental	51
II.1.1. Description du bâti DLI-MOCVD du Gigacopper®	51
II.1.2. Mise en solution du Gigacopper®	54
II.1.3. Nature des substrats et préparations	54
II.1.4. Détermination des paramètres expérimentaux	57
II.2. Résultats	64
II.2.1. Etude cinétique	64
II.2.2. Caractérisation des dépôts de Cu à 195 °C	66
II.2.2.1. Analyse morphologique	66
II.2.2.2. Analyse structurale	68
II.2.2.3. Analyse élémentaire	69
II.2.2.4. Propriétés électriques	71
II.2.2.5. Etude de l'adhérence : test du quadrillage	72
II.3. Conclusion	73

Chapitre II : *Dépôt de Cu sur substrat plan 2D*

Avant le démarrage de cette thèse, l'équipe SURF a développé une technologie CVD mettant en œuvre le complexe de cuivre (hfac)Cu(MHY), permettant de revêtir avec du Cu métallique les faces internes d'un tube rectangulaire en CFRP. Néanmoins, cette technologie se heurte à des difficultés à propos de l'utilisation du (hfac)Cu(MHY). Sa faible stabilité thermique complique le transport de la phase gazeuse qui se décompose avant même d'atteindre la surface des pièces à traiter. La technique DLI est préconisée dans la littérature afin de pallier ce problème. Les travaux du groupe antérieurs au travail de thèse ont montré la pertinence de cette technique pour l'élaboration de films de Cu métalliques à partir du Gigacopper®. Le précurseur n'est pas détérioré durant la phase de transport avant le dépôt et assure un revêtement uniforme à la surface de substrats CFRP plans à une $T_d < 200$ °C. A la suite de ces tests préliminaires concluants, des GO CFRP ont été métallisés. Bien que les propriétés électriques de ces pièces soient acceptables et validées par des tests RF, leur fonctionnalité reste limitée par deux inconvénients majeurs : l'épaisseur du dépôt est inhomogène le long du GO et le revêtement est non adhérent. Afin de pouvoir traiter ces problématiques de manière efficace, il est nécessaire de reconsidérer l'ensemble du protocole expérimental dans le but de renforcer notre compréhension des différentes étapes de dépôt. L'étude cinétique de dépôt du Cu à partir du Gigacopper® constitue une priorité pour maîtriser l'homogénéité des films. Conjointement, la modification du réacteur DLI-MOCVD déjà existant apportera une reproductibilité améliorée avec notamment un meilleur contrôle des conditions d'injection.

II.1. Protocole expérimental

II.1.1. Description du bâti DLI-MOCVD du Gigacopper®

Le système DLI permet principalement de préserver le précurseur d'une éventuelle dégradation thermique.

Contrairement au procédé de MOCVD conventionnel dans lesquels le gaz de précurseur est généré par bullage d'un gaz vecteur dans le précurseur liquide chauffé, le système DLI utilise des injecteurs pour nébuliser le liquide dans une chambre d'évaporation thermostatée, sous vide. Le précurseur liquide pur ou dissous dans un solvant approprié, est contenu dans un réservoir à température ambiante (ou peut même être refroidi) et pressurisé par un gaz neutre. La stabilité thermique du précurseur est alors préservée durant la durée du dépôt. La solution est introduite en régime pulsé sous forme de spray dans la chambre de mélange via un injecteur liquide issu de la technologie automobile. Le débit est commandé numériquement par le temps et la fréquence d'ouverture de l'injecteur. L'ajout d'un gaz vecteur de mélange permet de nébuliser le liquide à travers un injecteur de mélange dans la chambre d'évaporation. Les paramètres de l'injecteur de mélange déterminent le débit du gaz vecteur ainsi que la taille des microgouttelettes formées. La pression en amont de l'injecteur liquide est toujours supérieure à celle de l'injecteur de mélange et chacun envoie périodiquement des quantités prédéterminées de liquide et liquide+gaz respectivement. Les cycles de remplissage/vidange de la chambre de mélange sont donc parfaitement contrôlés et sont reproductibles. Le spray est évaporé quasi-instantanément (*flash evaporation*) en dehors des conditions de pression et de température données par leurs lois de vapeur saturante [92]. La présence d'un brouillard fin dans une enceinte sous faible pression rend le passage de l'état liquide à gazeux effectif à des températures inférieures à la température d'ébullition (et de décomposition a fortiori) du précurseur (et du solvant si présent). Le dépôt prématuré sur les parois de l'évaporateur est évité et le gaz réactif est acheminé sous l'effet d'un système de pompage vers la zone de dépôt. Il y a plusieurs avantages avec le système DLI : (i) le précurseur est stocké sous atmosphère inerte à température ambiante ou inférieure, (ii) les quantités de réactifs injectées sont contrôlées et reproductibles dans le temps, et (iii) la durée entre la génération de la phase gazeuse et sa consommation dans la zone de dépôt ne représente qu'une fraction de milliseconde. Ainsi, la phase de maintien en température, et la durée du transport du précurseur à l'état gazeux sont écourtées, limitant les pertes dues à des dégradations et/ou dépôts parasites avant la zone réactionnelle.

Malgré tout, cette technologie présente également des inconvénients. On peut citer un coût élevé par rapport au système d'évaporation conventionnel et le besoin de gestion stricte des injecteurs, au risque de bouchage, partiel ou complet. Si le risque de bouchage est minimisé par des protocoles opérationnels bien établis pour ce qui est des procédés pour lesquels la chimie et le comportement des précurseurs sont contrôlés, il n'en est pas de même pour des études exploratoires où la chimie de dépôt et le mode opératoire sont à mettre au point, voire à définir. Dans ce cas, la fréquence de maintenance est élevée tout comme le besoin de remplacer des injecteurs dont le prix déterminé par le fournisseur du système DLI est élevé. Par ailleurs, se pose le problème de la mise en solution du précurseur, dans le cas où celui-ci est solide, ou visqueux, ou quand son rendement est trop élevé pour être utilisé efficacement à l'état pur. Dans

Chapitre II : Dépôt de Cu sur substrat plan 2D

ce cas, les aspects physicochimiques du mélange d'un soluté avec un solvant doivent être considérés au cas par cas, et les mécanismes de vaporisation, de préférence congruente des deux corps doivent être identifiés et maîtrisés. A notre connaissance, cette question n'a pas été traitée dans la littérature de manière exhaustive et systématique. Elle impacte même la conception du précurseur, pour lequel le cahier de charges est enrichi par des exigences de solubilité dans des solvants convenables. Pour ce qui est des mécanismes de dépôt proprement dit, la présence des molécules du solvant sur la surface en croissance peut en impacter le mécanisme par la compétition de l'adsorption des différentes molécules qui composent la phase gazeuse. Enfin, pour des procédés CVD/ALD opérant à haute température, le risque est non négligeable de décomposition du solvant et par conséquent de l'incorporation d'impuretés dans le film. La gestion de ces difficultés, voire leur maîtrise pour en tirer profit, constitue une partie de la raison d'être de cette thèse.

Les dépôts de cuivre ont été réalisés dans un réacteur horizontal à mur froid présenté sur la Figure II-1. Il a été conçu et réalisé au début de la thèse et se décompose en trois parties : zone d'injection et d'évaporation, zone réactionnelle, et zone d'évacuation des effluents.

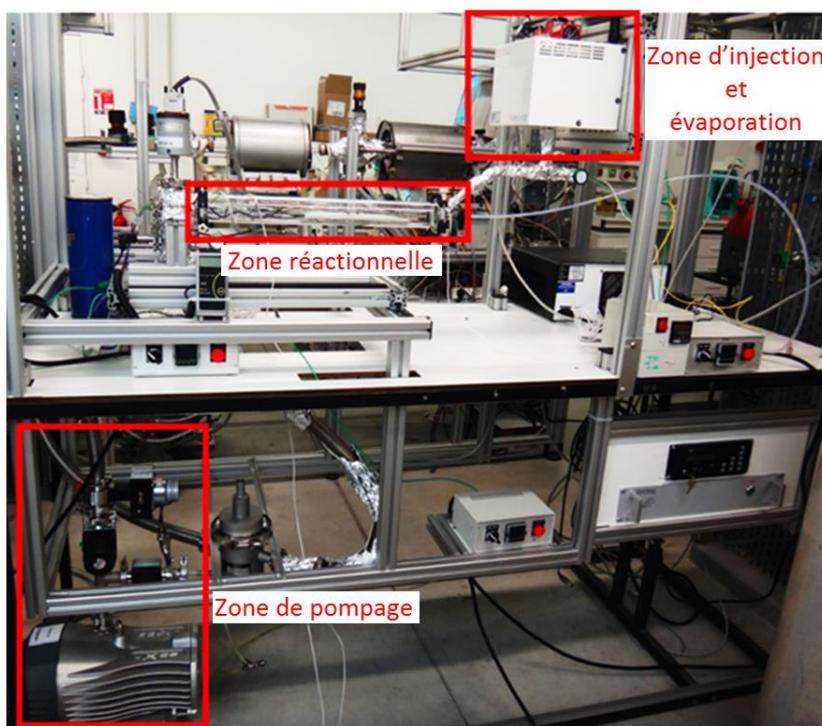


Figure II-1. Photographie du réacteur DLI-MOCVD.

La solution de précurseur est contenue dans un schlenk en pyrex, dans lequel le gaz d'azote est introduit sous pression. Le précurseur et le gaz vecteur d'azote sont nébulisés via un injecteur Kemstream dans la chambre d'évaporation où la température est fixée empiriquement pour permettre une évaporation flash. Un thermocouple est fixé sur les parois extérieures de l'évaporateur pour mesurer la température d'évaporation. La quantité de précurseur introduite par l'injecteur liquide est contrôlée avec un débitmètre coriolis liquide (LFM) numérique Bronkhost mini coriflow M13. La lecture du débit d'azote se fait via un débitmètre thermique (MFM) numérique Sevenstar CS200A avec un débit maximum de 2000 sccm. Les vapeurs

circulent ensuite dans des lignes en aluminium thermostaté afin que le précurseur ne se décompose pas par réaction homogène en phase gazeuse avant la chambre de dépôt.

La zone réactionnelle comprend un tube réacteur cylindrique en pyrex de diamètre 50 mm pour une longueur de 810 mm. Le gaz réactif est activé thermiquement par un porte substrat chauffant en aluminium présenté dans la Figure II-2. Il a été conçu et réalisé dans le cadre de la thèse.

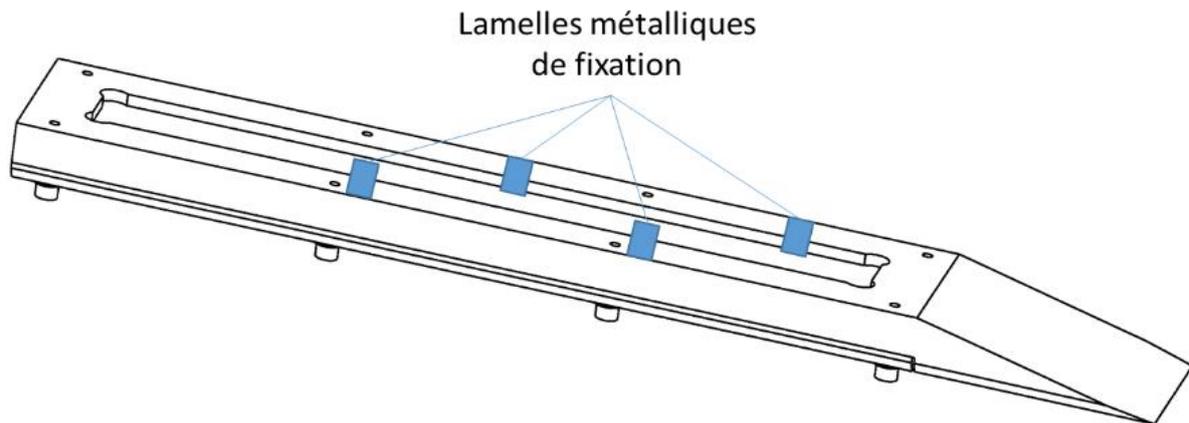


Figure II-2. Porte substrat chauffant en aluminium.

Un chauffage homogène est assuré par une résistance chauffante en mica positionnée dans le porte substrat. Le thermocouple de régulation est situé à 1 mm sous la surface du porte substrat permet le contrôle de la température qui, dans le cadre de cette étude, doit varier entre 25 °C et 250 °C. Une gravure de 2 mm de profondeur et de dimensions 2x15 cm² facilite la disposition des substrats à revêtir dont la surface affleure la surface supérieure du porte-substrats. Ils sont maintenus par de petites lamelles métalliques afin de favoriser, grâce à un contact intime, le transport de chaleur par conduction. Le design de cette pièce favorise un écoulement laminaire du flux gazeux à sa surface. Pour une température de surface des substrats visée, la température de consigne et donc la puissance de chauffage du porte-échantillons dépendent de la conductivité thermique du matériau à revêtir ; pour cette raison, une calibration entre les températures de consigne et de la surface des substrats est nécessaire.

Une pompe primaire sèche (Edwards 11,4M, 10 m³.h⁻¹) assure l'évacuation des gaz depuis le réacteur. Afin d'éviter d'endommager la pompe par des produits secondaires volatils et toxiques, ces produits sont piégés dans un piège refroidi par de l'azote liquide, installé en amont de la pompe. La pression de fonctionnement dans le réacteur est mesurée par une jauge de pression de type Baratron (MKS), placée entre le piège et la chambre de dépôt. La boucle de régulation de la pression est complétée par une vanne papillon placée entre la pompe et le piège et un boîtier électronique. Enfin, un second piquage en bas de l'évaporateur est directement relié au piège pour les phases d'injection de solvant pur et de purges servant successivement à nettoyer et sécher la chambre d'évaporation à la fin de chaque expérience. Comme il a été mentionné plus haut, ce système opérationnel est sensible à la dégradation des précurseurs dans les lignes ou dans les injecteurs qui restreint voire empêche l'apport de matière au cours du dépôt. Toutefois, l'utilisation d'un débitmètre liquide permet de détecter immédiatement de tels

Chapitre II : *Dépôt de Cu sur substrat plan 2D*

problèmes. Il est ainsi possible de stabiliser pendant l'expérience en cours le débit du liquide en modulant le temps d'ouverture des injecteurs. Egalement, l'enregistrement de l'évolution du temps d'ouverture des injecteurs, permet de connaître l'état de ceux-ci et de procéder à des maintenances préventives pour éviter l'obstruction complète du système.

II.1.2. Mise en solution du Gigacopper®

Le précurseur Gigacopper® est sensible à l'humidité. Il est synthétisé en boîte à gants sous argon par la société Nanomeps. Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux de couleur jaune or. Pour faciliter la circulation du liquide dans la tubulure entre le panneau liquide et la chambre d'injection, on le fluidifie par dissolution dans un solvant organique. Ce dernier doit posséder les propriétés suivantes :

- anhydre,
- pas d'interaction avec le précurseur,
- pression de vapeur saturante élevée,
- bonne stabilité thermique,
- non corrosif,
- non toxique.

L'octane anhydre (99,99 %) possède les propriétés requises et sera donc utilisé comme premier solvant dans cette étude. La solution de précurseur est diluée à 60 g/L soit 0,18 mol.L⁻¹ conformément à l'étude préliminaire décrite dans la section I.3.5. Elle est stockée dans un réservoir en verre qui est mis sous une pression de 2,5 bar par un gaz inerte. L'azote 5.2 du fournisseur Air Products a été choisi comme gaz vecteur pour sa neutralité, sa bonne conductivité thermique et son coût modéré.

Les précautions employées pour le conditionnement et le transport du précurseur Gigacopper® le préservent de toutes sources de pollution avant d'atteindre la surface à revêtir. La décomposition complète et efficace de ce précurseur nécessite des surfaces propres et exemptes de toutes traces de contaminants. La préparation de la surface du substrat est donc déterminante pour la qualité du dépôt.

II.1.3. Nature des substrats et préparations

Trois types de substrats différents sont utilisés pour obtenir des informations propres à chaque surface. Le composite constitue le matériau qui doit répondre au cahier des charges mais son hétérogénéité complexifie l'étude des phénomènes de surface durant le dépôt. On favorise alors l'utilisation du poly-époxy seul qui constitue la surface du composite. Ces deux matériaux sont présentés sur la Figure II-3 et seront détaillés dans la suite. Enfin le silicium (Si) présente une surface modèle maîtrisée et est utilisé pour la faisabilité de la décomposition du Gigacopper®.

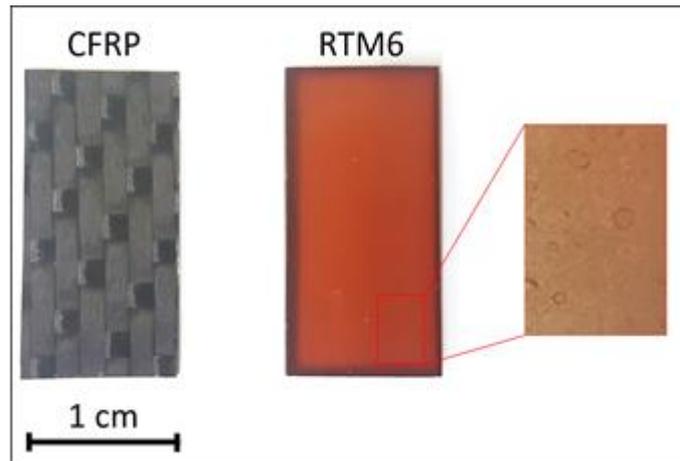


Figure II-3. Photographie de substrats 20x10 mm² CFRP, et RTM6 avec un zoom.

Des plaquettes d'épaisseur 1 mm en matériau composite époxy RTM6 renforcée avec un tissu de fibres de carbone sont mises en forme par MECANO ID, avec les mêmes matériaux et procédé que ceux utilisés pour la fabrication des guides d'ondes. Les dimensions des éprouvettes sont 20x10 mm² et 40x20 mm² en fonction des caractérisations visées. Les fibres de carbone enrobées dans la matrice polymère sont visibles en surface (Fig. II-3). Elles sont tissées selon deux directions perpendiculaires : la chaîne (la direction de la longueur du rouleau de tissu tissé) et la trame. Le motif de tissage détermine les propriétés mécaniques finales du matériau CFRP [93]. Les tests de tenue mécanique sont donc réalisés sur ce type de substrat car ses propriétés de volume sont celles du matériau final. Le tressage des fibres induit cependant une rugosité millimétrique de surface des éprouvettes CFRP. Cette rugosité ne devrait pas être problématique pour un procédé CVD. Néanmoins, l'hétérogénéité du matériau est susceptible d'altérer localement la température en surface avec apparition de points chauds car la conductivité thermique des fibres de carbone (200 W.m⁻¹.°C) est mille fois supérieure à celle de la matrice poly-époxy (0,2 W.m⁻¹.°C) [94].

Les mécanismes de décomposition des précurseurs sur une surface sont souvent très complexes. Leur étude est rendue plus simple lorsque l'on dispose d'une surface homogène chimiquement et topographiquement. Lors de la fabrication des substrats composites, les fibres ne sont pas découvertes. C'est pourquoi on considère que la résine poly-époxy est représentative des propriétés de surface du matériau composite. Pour cela on dispose de plaquettes de dimensions 10x10 mm² et 20x10 mm² en résine poly-époxy pure RTM6 de 2 mm d'épaisseur. Le poly-époxy RTM6 est de couleur jaune orangé translucide (Fig. II-3). La surface est relativement plane avec la présence de crevasses (< 0,2 μm) observables sur le zoom de la Figure II-3. Ces défauts sont issus du procédé de mise en forme RTM et doivent être considérés durant notre étude. Cette résine se compose du pré-polymère 4,4' tétraglycidyl-méthylènedianiline (TGMDA) (Fig. II-4a) et des deux durcisseurs 4,4' méthylènebis(2,6-diéthylaniline) (MDEA) (Fig. II-4b) et 4,4' méthylènebis(2-isopropyl-6-méthylaniline) (M-MIPA) (Fig. II-4c) [95]. Les trois réactifs sont tétra-fonctionnels (4 groupements époxydes dans le pré-polymère, et 4 protons dans les amines de chaque durcisseurs).

Chapitre II :
Dépôt de Cu sur substrat plan 2D

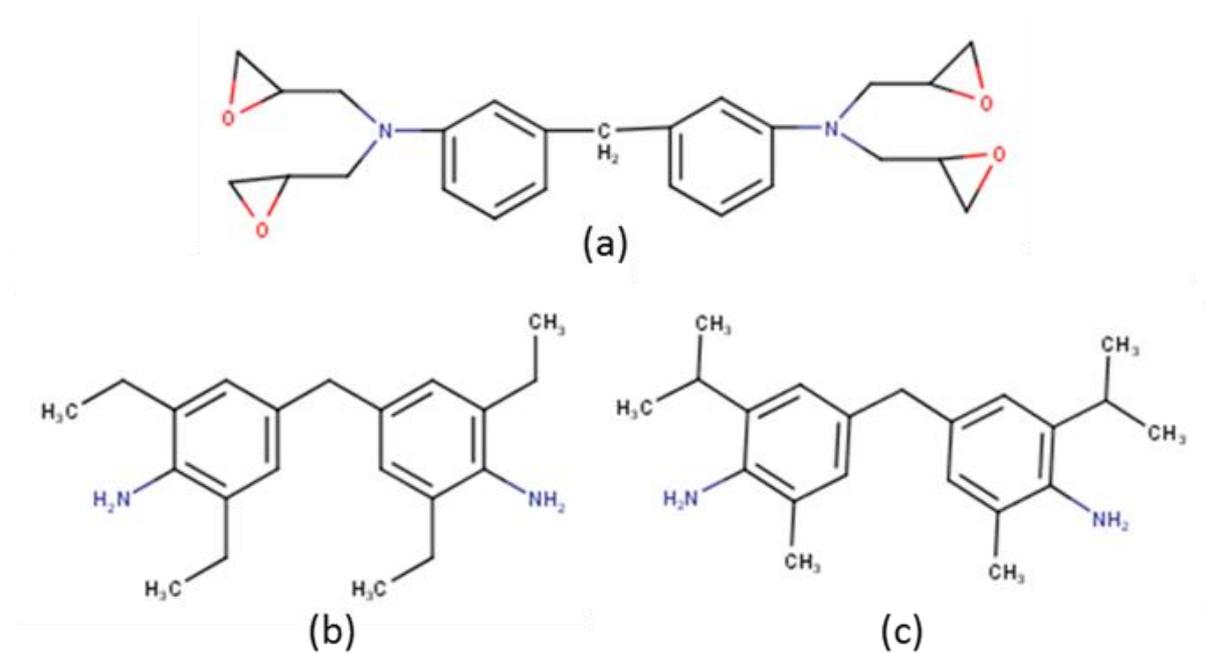


Figure II-4. Structure chimique d'une molécule (a) de TGMDA, et des durcisseurs (b) MDEA et (c) M-MIPA.

Les quatre groupements époxy de la molécule de TGMDA réagissent avec les quatre protons présents dans les fonctions amines des durcisseurs pour former un réseau tridimensionnel réticulé. Donc la composition stœchiométrique en groupements fonctionnels conduit à 1 mol de TGMDA pour 1 mol de (MDEA+M-MIPA). Le taux de réticulation d'une résine, en particulier lors d'une fabrication à l'échelle industrielle, est rarement total. La composition chimique de la surface n'est donc pas très bien contrôlée, ce qui complexifie la compréhension et la maîtrise des mécanismes de décomposition des précurseurs. Pour pallier ce problème, on utilisera aussi un substrat modèle de Si (100) qui présente une surface lisse dont la chimie est connue et homogène. Contrairement à la résine RTM6 et au CFRP, le silicium ne dégage pas sous vide ce qui présente un avantage pour le procédé de dépôt mais aussi pour certaines techniques de caractérisation.

Pour éliminer les traces organiques et les pollutions éventuelles, les substrats CFRP, RTM6 et Si sont préalablement nettoyés avec du détergent, rincés à l'acétone puis à l'éthanol. Ils sont séchés à l'argon avant d'être introduits dans le réacteur. Durant la diminution de la pression et la montée en température pour atteindre les conditions de dépôt, le matériau CFRP subit une perte de masse due à la désorption de différentes espèces, comme l'eau ou les molécules piégées dans les porosités de l'époxy, ou aux interfaces époxy/fibres de C. Cette perte de masse crée une pression partielle de contaminants au-dessus de la surface du composite et prévient les interactions précurseur/surface. Il est donc impératif de l'éliminer en contrôlant l'évolution du dégazage en fonction de T et de P. Au cours d'expériences simulées dans lesquelles on reproduit les conditions exactes de dépôt, notamment 10 Torr et 320 sccm N₂ sans l'introduction du précurseur, on mesure la perte de masse des échantillons composite. La mesure est effectuée sous air immédiatement avant et après l'expérience, avec une

microbalance de précision 10^{-5} g. La Figure II-5 montre cette perte de masse en fonction du temps pour des expériences simulées qui correspondent aux dépôts de Cu et pour un échantillon porté à 220 °C.

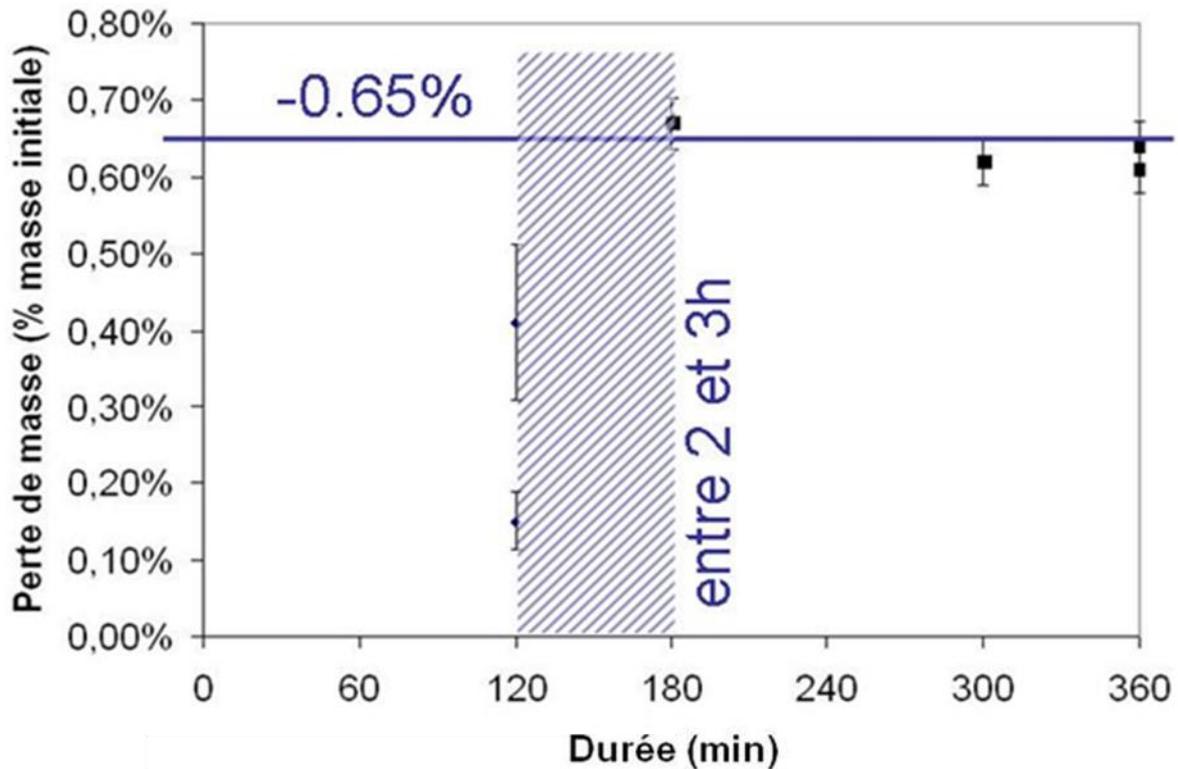


Figure II-5. Perte de masse des éprouvettes planes en composite époxy/Fibre de C ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) après simulation d'une expérience de dépôt CVD à 220 °C, 10 Torr et 320 sccm N_2 .

On observe que la perte de masse est achevée pour une durée comprise entre 2 et 3 h. Des études complémentaires ont montré que cette valeur maximale de perte de masse croit en fonction de la température. Dans la gamme de 190-200 °C identifiée comme optimale pour le dépôt de Cu, 45 minutes sont nécessaires pour atteindre un dégazage nul. Fondés sur ce résultat, après le nettoyage/séchage ex-situ des substrats CFRP et RTM6 une étape de dégazage in-situ est ajoutée à T_d et sous balayage d'azote pendant 45 minutes.

A ce stade, les protocoles expérimentaux concernant l'utilisation du précurseur Gigacopper[®] et la préparation des surfaces CFRP, poly-époxy et Si sont établis. Afin que les campagnes de dépôts soient effectives, reproductibles et comparables, les conditions expérimentales du procédés DLI-MOCVD doivent maintenant être définis et consolidés.

II.1.4. Détermination des paramètres expérimentaux

Des études préliminaires du procédé DLI-MOCVD de Cu à partir de Gigacopper[®] ont permis de définir un premier jeu de paramètres de dépôt rapportés dans le Tableau I-1.

Chapitre II :
Dépôt de Cu sur substrat plan 2D

Tableau I-1. Paramètre d'élaboration DLI-MOCVD des dépôts de Cu.

Paramètres	Valeur
Pression dans le réacteur (Torr)	5
Température d'évaporateur (°C)	80
Température des lignes (°C)	90
Température de surface du substrat (°C)	155 à 245
Temps du dégazage à la T_d (min)	45
Temps de dépôt (min)	30 à 90
Débit N_2 (sccm)	320
Fréquence d'injection N_2 (Hz)	3
Débit précurseur (g/min)	0,76
Fréquence d'injection du précurseur (Hz)	1

Cet ensemble paramétrique sera utilisé comme point de départ pour nos travaux. Nous nous limiterons à la variation de la durée du dépôt et de T_d pour d'étudier leur influence sur la structure, les propriétés et la cinétique de réaction des dépôts. L'étude de l'impact de la pression totale sur ces caractéristiques a été également entreprise, mais elle sera détaillée dans la section suivante. La température de surface est souvent déterminante sur la croissance des couches minces, puisqu'elle active plusieurs processus tels que la mobilité sur la surface ou la désorption ; elle est le moteur pour dépasser les énergies d'activation des réactions qui régissent le procédé de dépôt. Il convient alors de réaliser une étude paramétrique complète sur le système de chauffage.

II.1.4.1. Calibration thermique et influence de la fluidique

Des mesures de température à la surface de substrats poly-époxy et CFRP ont été réalisées dans les conditions de dépôt définis dans le Tableau I-1, avec du solvant pur, sans le précurseur.

i) Substrats époxy RTM6

Une première calibration thermique est réalisée à la surface d'un substrat poly-époxy pur de 20x10x2 mm³ disposé selon la Figure II-6. Les mesures sont réalisées avec des thermocouples de surface autocollants de la gamme Pro K du fournisseur RS components. Ils sont collés à la surface des substrats. Le thermocouple qui mesure la température de consigne est placé dans le porte substrat proche de la résistance chauffante. Les surfaces du porte substrat et du substrat sont d'une part chauffée par conduction et d'autre part refroidis par le flux gazeux. Les températures déterminées à la surface du substrat et du porte substrat en fonction de la température de consigne sont reportées sur la Figure II-7.

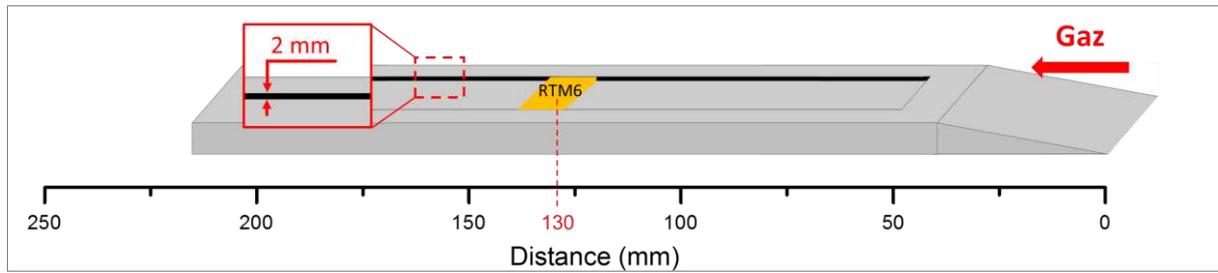


Figure II-6. Disposition du substrat poly-époxy sur le porte substrat.

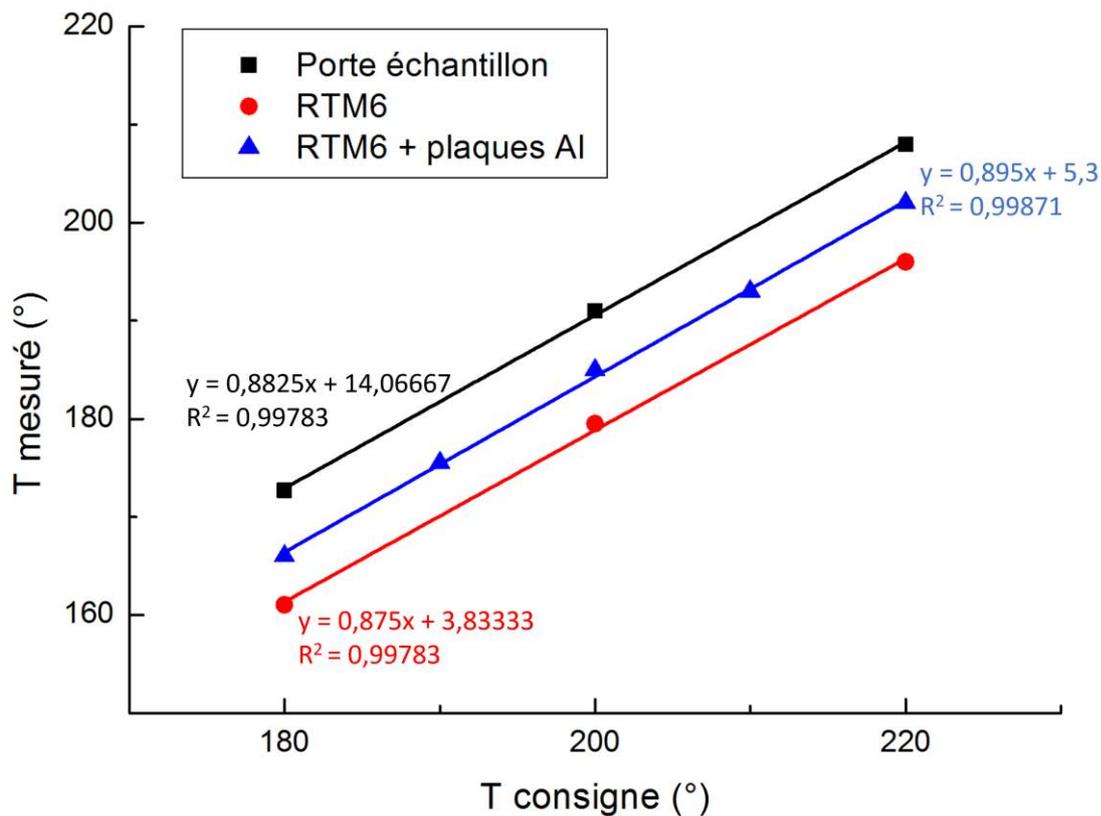


Figure II-7. Températures mesurées en fonction de la température de consigne, à la surface du porte substrat (noir), d'un substrat poly-époxy (rouge) et d'un substrat poly-époxy intercalé entre des plaques d'aluminium, placées sur le porte substrat (bleu).

Les températures mesurées sur le substrat et le porte substrat suivent chacune une fonction linéaire dont les coefficients directeurs proches, respectivement 0,875 et 0,8825. Pour une température de consigne donnée, la température à la surface du substrat RTM6 est inférieure à celle de la surface du porte substrat, elle-même inférieure à la température de consigne. Cela est dû au mode de chauffage conductif qui se traduit par une perte de chaleur lors de la diffusion dans les matériaux. La différence entre la température de surface poly-époxy et celle de la consigne est constante de l'ordre de 6 °C. Ainsi, pour une surface poly-époxy chauffée à 196 °C, la base de l'éprouvette est à une température critique de 208 °C. La température de surface du

Chapitre II : Dépôt de Cu sur substrat plan 2D

polymère doit être fixée en tenant compte de celle au point de contact entre le substrat et le support afin de ne pas dégrader le poly-époxy par une température locale supérieure à 200 °C. Dans la configuration de la Figure II-6, le flux de gaz est perturbé lorsqu'il entre en contact avec le substrat et peut induire des effets de bord lors des dépôts. Pour éviter la formation d'un régime turbulent le long du porte substrat, des plaques d'aluminium de 2 mm d'épaisseur sont insérées de part et d'autre de l'échantillon assurant une zone de dépôt plane. Cette configuration est schématisée dans la Figure II-8. De nouvelles mesures thermiques sont réalisées dans cette configuration ; elles sont également rapportées dans la Figure II-7.

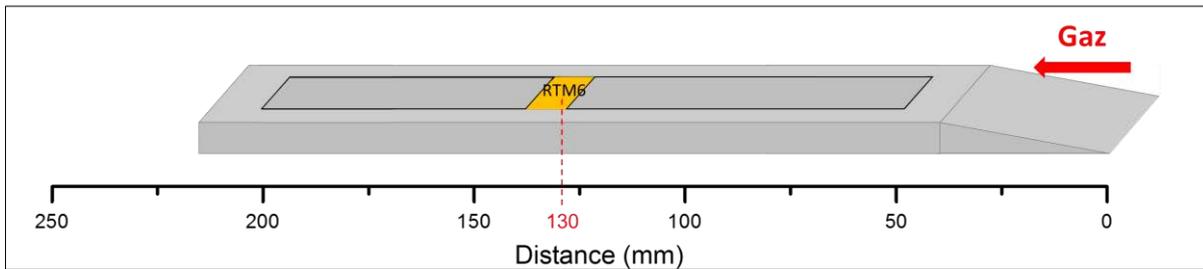


Figure II-8. Disposition du substrat époxi intercalé entre deux plaques d'aluminium.

Dans cette configuration, la différence entre la température de consigne et celle mesurée à la surface du substrat est atténuée pour atteindre désormais environ 15 °C. La linéarité entre ces deux températures est conservée. Les plaques en aluminium, matériau qui possède une excellente conductivité thermique, contribuent à la diffusion de la chaleur au substrat. Ainsi, en plus d'un écoulement laminaire du flux de gaz à la surface du porte substrat, il est possible d'obtenir des températures de surface plus élevées sans augmenter la température au niveau du contact entre le porte substrat et le substrat.

Le coefficient thermique dépendant du matériau, une étude de température similaire est menée à la surface de substrats composites.

ii) Substrats composites

Les substrats composites fournis par Mécano ID ont une épaisseur de 1 mm pour une surface de 20x10 m². Des plaques d'aluminium de la même épaisseur sont placées de part et d'autre pour homogénéiser le chauffage et sous les échantillons, pour que le niveau de la surface s'élève à 2 mm et coïncide avec celle du porte substrat. La Figure II-9 présente le profil de température à la surface des substrats composites de 1mm d'épaisseur, dans les conditions de dépôts reportées dans le Tableau I-1.

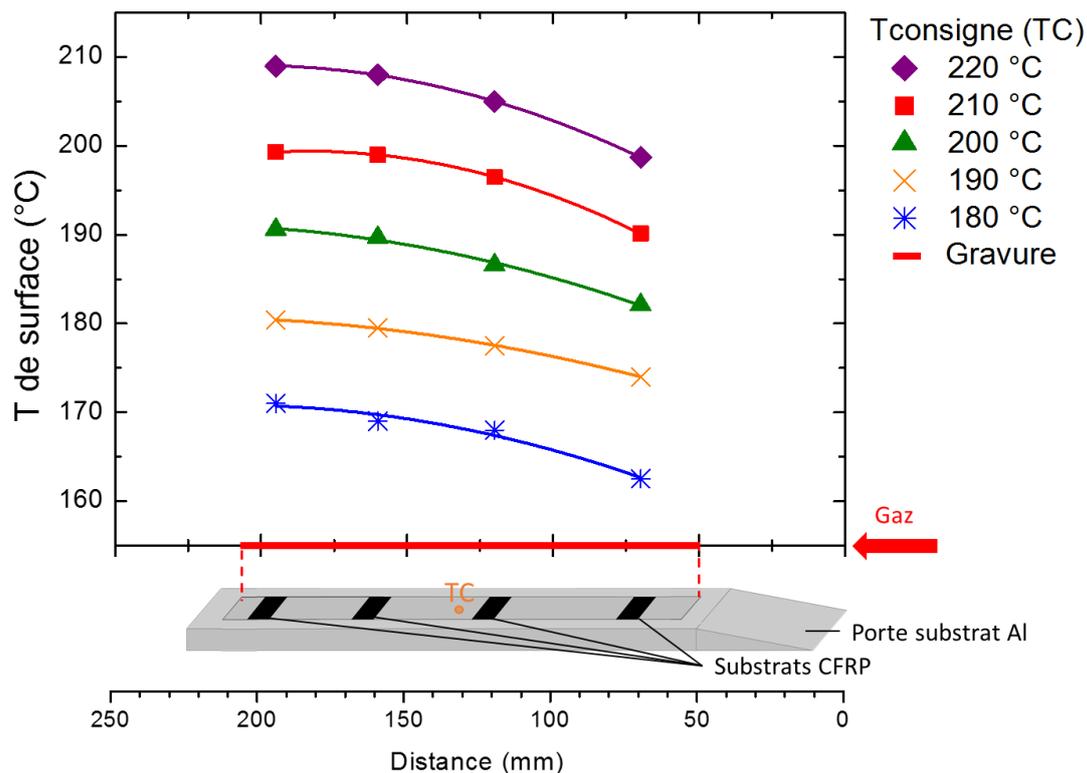


Figure II-9. Profil de température de surface de substrats composites sur le porte substrat.

La température de surface croit de manière linéaire le long du porte substrat, dû à l'arrivée des gaz (solvant + azote) à 80 °C. La température de surface des substrats composites en condition de dépôt est supérieure à celle des substrats époxy purs car les fibres de carbone possèdent une meilleure conductivité thermique.

Maintenant que les conditions thermiques sont maîtrisées et fixées, il reste à déterminer la zone optimale de dépôt dans le réacteur, à savoir la position la plus appropriée du porte substrat (longueur 21,5 cm) par rapport au point d'entrée du gaz. La latitude disponible est entre 0 cm (porte substrat au contact avec le point d'entrée et 28,5 cm (porte substrat au contact avec la sortie des gaz).

La mise au point d'un procédé CVD consiste entre autres à assurer la décomposition thermique appropriée du précurseur gazeux sur la surface du substrat, suffisamment chaude. Rappelons que les mécanismes de décomposition sont complexes et se divisent en réactions homogènes en phase gaz, et réactions hétérogènes, susceptibles de conduire au dépôt à la surface du substrat.

Il a été montré dans plusieurs procédés CVD [96-98] que la décomposition du précurseur gazeux sur une surface est conditionnée en amont par les étapes de réaction homogène. Norinaga *et al.* [96] ont étudié la cinétique des réactions en phase gaz durant un dépôt CVD de C à partir de l'éthylène, l'acétylène et le propylène. Ils ont dénombré 227 espèces chimiques et 827 réactions. Ces mécanismes incluent la notion de maturation de la phase gazeuse : le gaz-source doit subir un certain temps de passage avant de se transformer en une espèce réactive menant au dépôt. Toutefois, le temps n'est pas le seul paramètre déterminant et la température à un rôle. Siefering *et al.* [97] ont démontré que la vitesse de dépôt CVD de TiO₂

Chapitre II : Dépôt de Cu sur substrat plan 2D

augmentait en fonction de la température de la phase gazeuse, pour une T_d constante. Les différentes réactions successives qui ont lieu en phase gazeuse sont donc activées thermiquement.

Les étapes de germination/croissance sont alors susceptibles d'être retardées ou au contraire accélérées en fonction des conditions de dépôts. En introduisant la notion de maturation de la phase gazeuse, et donc en raisonnant en termes de temps de séjour du gaz en zone chaude, nous avons engagé une réflexion sur l'optimisation du procédé DLI-MOCVD et notamment sur l'uniformité de l'épaisseur du film de Cu le long du porte substrat. Une série de quatre expériences est présentée dans Figure II-10 dans différentes configurations du réacteur et conditions de dépôt.

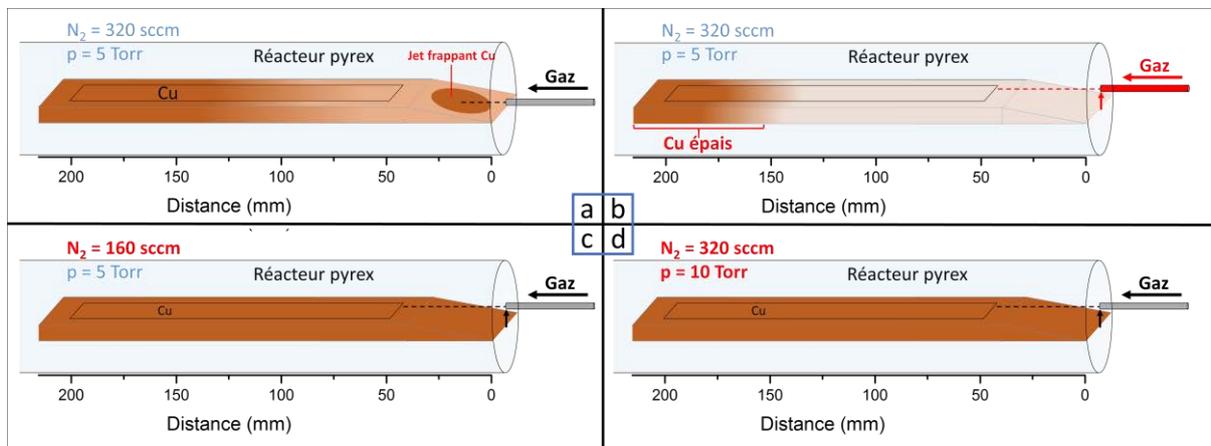


Figure II-10. Conditions expérimentales utilisées pour homogénéiser le dépôt de Cu sur le porte substrat.

Le premier dépôt (Fig. II-10a) test est donc effectué pour observer la formation du dépôt sur le porte substrat dans la géométrie du réacteur choisie et les conditions décrites dans le Tableau I-1, pour une température de surface composite de 195 °C. Le dépôt de cuivre évolue progressivement d'un aspect métallique vers une teinte mâte le long du porte échantillon. De plus, on observe une surépaisseur sur le porte substrat en regard du tube qui apporte le gaz réactif dans l'enceinte, témoin d'un écoulement en jet frappant. L'écoulement du gaz est donc perturbé et le réacteur nécessite une modification de géométrie. On surélève l'arrivée de précurseur de 7 mm (Fig. II-10b) afin que le réactif gazeux vienne "lécher" la surface du porte substrat. Le jet frappant a disparu mais la zone de dépôt optimale est réduite à une faible surface du porte substrat en sortie de réacteur. Une élévation de la température de surface de 10 °C (205 °C), n'apporte aucune amélioration significative. Le problème n'est pas lié à la thermique. La maturation de la phase gazeuse définie précédemment, fait intervenir le temps de séjour du gaz dans la zone chaude. Nous tentons donc de diminuer la vitesse du gaz en appliquant un débit plus faible. Un nouveau dépôt (Fig. II-10c) est donc réalisé en passant d'un débit de N_2 de 320 sccm à 160 sccm. La diminution du débit apporte une modification de la zone de dépôt optimale (à 195 °C) qui recouvre maintenant la totalité du porte substrat. Le front de dépôt s'est donc étendu en amont du réacteur.

Contrairement à un débit de 320 sccm, la régulation de 160 sccm de N₂ à 5 Torr est difficile car cette valeur se situe dans la limite basse de fonctionnement du MFM gaz. Pour pallier à cette difficulté, la pression est modifiée afin de diminuer la vitesse du flux gazeux. La détermination de la valeur adéquate de la pression est corrélée à la vitesse du flux gazeux. Pour un débit de 160 sccm de N₂ à 10 Torr elle est 63,5 cm/s. Pour un débit de 320 sccm de N₂, il faut une pression de 7,54 Torr pour avoir la même vitesse de flux gazeux.

Nous fixons à 10 Torr la pression totale afin d'apporter une modification significative. Dans ces conditions la vitesse de flux gazeux est de 47,5 cm/s. Un dépôt réalisé dans ces conditions (Fig. II-10d) permet de valider cette valeur de pression. Un film de Cu métallique dense et homogène recouvre la surface du porte substrat. Le dépôt homogène s'étend sur une longueur d'une dizaine de centimètre centré sur la gravure. Ces résultats montrent qu'une augmentation de pression est favorable à la maturation du précurseur (hfac)Cu(MHY). On ne discute pas ici des éventuelles modifications de microstructure induites par l'augmentation de pression.

Le système DLI-MOCVD dont nous disposons est dès lors opérationnel. Les paramètres nécessaires pour l'élaboration d'un film métallique de cuivre à partir du précurseur Gigacopper[®], notamment la température et la pression, le débit de la phase gazeuse et la position des échantillons dans le réacteur, sont fixés. La T_d de 195 °C est définie en fonction du substrat thermosensible et des données sur le Gigacopper[®] issues de la littérature et des travaux antérieurs du groupe. Il est maintenant possible de réaliser l'étude cinétique du procédé, propre au système expérimental utilisé.

II.2. Résultats

II.2.1. Etude cinétique

L'étude cinétique d'une réaction est une étape clef pour la compréhension et la prévision de la vitesse des réactions chimiques. La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres (la concentration des réactifs, la température, la pression, le solvant...); elle est régie par une loi de type Arrhenius (I.3.1). La vitesse de croissance, les régimes de dépôt, et l'énergie d'activation pour le dépôt de cuivre à partir du précurseur (hfac)Cu(MHY) dilué à 60 g/L dans de l'octane anhydre sont déterminés pour les conditions expérimentales décrites dans le Tableau I-1 excepté pour la pression désormais fixée à 10 Torr.

Les durées de dépôt pourraient être a priori déterminées à partir des résultats de [29] pour l'obtention d'un film de Cu de 1 μm en fonction de la température de dépôt. Cependant, le début du procédé est caractérisé par une durée d'incubation déterminée visuellement pendant laquelle il n'y a pas de dépôt. Nous définissons comme temps d'incubation la durée nécessaire pour observer visuellement une modification de couleur de la surface CFRP initialement noire à un aspect cuivré. Cela correspond à la formation d'une couche ou de la fraction d'une couche dont les propriétés optiques se rapprochent de celles de Cu. Cette définition surestime le temps d'incubation réel, par la durée pendant laquelle les processus de germination et croissance ont effectivement lieu sans être observables visuellement. La Figure II-11 présente la durée d'incubation d'un dépôt de cuivre sur substrat Si et RTM6 en fonction de T_d .

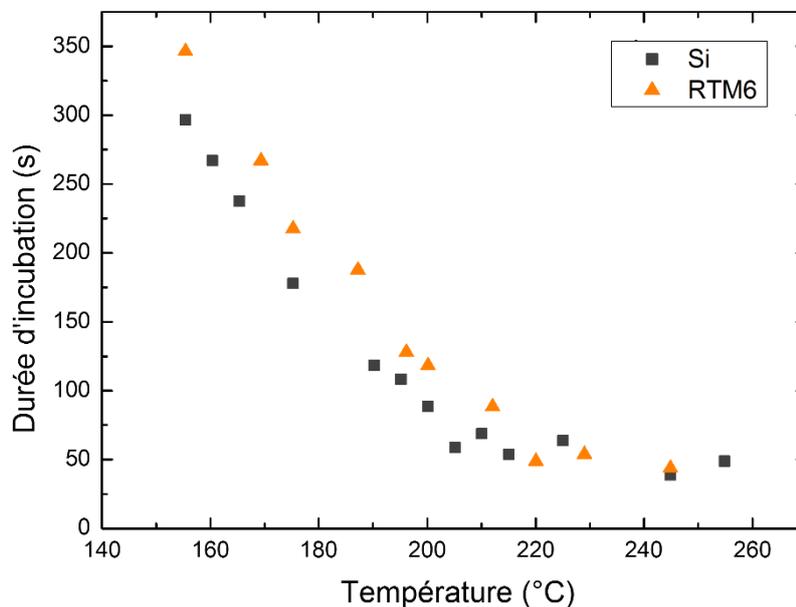


Figure II-11. Temps d'incubation d'un dépôt de Cu en fonction de la température de surface d'un substrat Si.

Indépendamment de la nature du substrat étudiée, la durée d'incubation nécessaire à la décomposition du Gigacopper[®] décroît linéairement en fonction de la T_d avant d'atteindre une valeur limite. La température de transition entre ces deux régimes est de 205 °C pour la surface

Si et 220 °C pour la surface poly-époxy. Dans le régime décroissant, la durée d'incubation est plus faible sur Si (de 300 s à 155 °C à 80 s à 200 °C) que sur poly-époxy (de 350 s à 120 s). Les valeurs vont ensuite atteindre un plateau identique pour les deux surfaces, situé approximativement à 50 s. Ces résultats démontrent que la surface de Si présente une meilleure réactivité avec le Gigacopper[®] que celle du poly-époxy. Une analyse concernant le dépôt de Cu à partir du précurseur [Cu(amd)]₂ sur un acier 304L est reportée par [99]. La durée d'incubation passe de 27 min à 3 min, respectivement pour des T_d de 200 °C et 350 °C. Naik *et al.* [100] se sont intéressés au comportement du précurseur [Cu(hfac)]₂ en présence de dihydrogène. La durée d'incubation évaluée à 120 min pour une T_d de 175 °C, devient nulle à 350 °C.

Donc, la durée de dépôts effective, qui débute lorsque la réaction globale de dépôt est en régime stationnaire, nécessaire à la détermination de la vitesse de croissance équivaut à la durée totale d'un dépôt moins la durée d'incubation. Les vitesses de dépôts sur Si sont déterminées à partir des mesures d'épaisseur obtenues par différence de masse au moyen d'une ultra-micro balance électronique Sartorius Genius précise à 10⁻⁵ g. Cette méthode a l'avantage d'être rapide et simple à mettre en place. La nature chimique de la résine RTM6 ne permet pas l'utilisation de cette méthode les résultats sont entachés par la perte de masse due au chauffage sous vide dans le réacteur. Un dégazage préalable n'est pas concevable car la pesée nécessite une remise à l'air de l'échantillon qui adsorbera aussitôt des éléments présents dans l'atmosphère, en particulier l'eau et les polluants organiques. Les épaisseurs sont alors déterminées par fluorescence X (Oxford Instruments X-strata 920) avec une précision de ± 5 %. La Figure II-12 montre un tracé de type Arrhenius des mesures expérimentales de la vitesse de croissance sur substrats Si et poly-époxy.

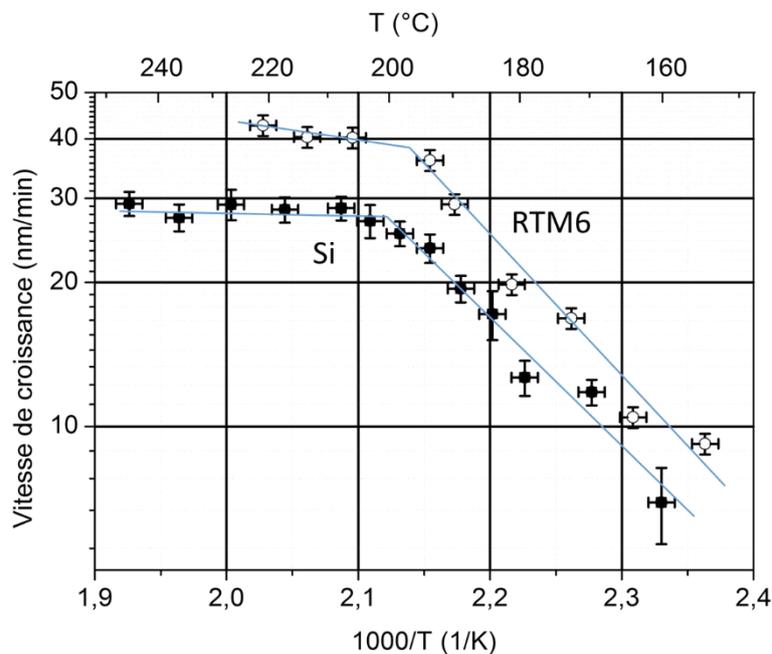


Figure II-12. Tracé de type Arrhenius de la vitesse de croissance du Cu à partir d'une solution de Gigacopper[®] dans l'octane de concentration 60 g.L⁻¹ pour un débit de 0,76 g.min⁻¹ [101]. Deux régions peuvent être distinguées sur la Figure II-12: le régime diffusionnel (plateau) et aux températures plus faibles le régime cinétique où la vitesse de croissance dépend

Chapitre II : *Dépôt de Cu sur substrat plan 2D*

linéairement de la température. La température de transition entre ces deux régimes est de 200 °C pour le Si et 195 °C pour les substrats poly-époxy. A ces températures, les vitesses de croissance sont de 28 ± 2 nm/min et 39 ± 2 nm/min, respectivement. Les incertitudes estimées pour les vitesses de croissance sont attribuées à précision de la pesée et de la mesure XFR, respectivement pour les substrats Si et RTM6. Concernant les valeurs des T_d , le lecteur de température garantit une précision à ± 1 °C.

L'énergie d'activation de la réaction de surface peut être déterminée à partir de la pente de la partie linéaire définie par le régime cinétique. Elle équivaut à 53 ± 2 kJ/mol sur Si et 55 ± 3 kJ/mol sur poly-époxy. Bien qu'un léger écart soit observable, les incertitudes indiquent que les deux valeurs d' E_a partagent un intervalle de valeurs commun. La détermination de l' E_a est effectuée en régime stationnaire en ayant déduit les temps d'incubation. Le dépôt de Cu sur Cu est donc considéré dans les deux cas et justifie les deux valeurs d' E_a équivalentes.

Par ailleurs, Chen et al. [29] ont montré que la vitesse de croissance dépend linéairement du débit de précurseurs. En doublant le débit de précurseur pur de 0,23 g/min à 0,46 g/min, on double la vitesse de croissance sans affecter de manière drastique la pente du régime cinétique (27 ± 2 kJ/mol et 30 ± 3 kJ/mol respectivement). Comparativement, nos résultats confirment une telle relation de proportionnalité entre le débit de précurseur pur et la valeur de la vitesse de croissance maximale établie dans le régime diffusionnel. En effet, dans nos expériences, on injecte 0,06 g/min de précurseur pur pour une vitesse de croissance maximale de 30 à 45 nm/min contre environ 140 nm/min pour 0,23 g/min et 280 nm/min pour 0,46 g/min rapportés dans [29].

Il convient de noter que la dilution du précurseur entraîne une augmentation significative de l'énergie d'activation du procédé dans le régime cinétique d'une valeur voisine de 27 ± 2 kJ/mol à une valeur de 55 ± 3 kJ/mol. Nous supposons que l'octane influence de manière négative l'adsorption ou la décomposition des molécules de (hfac)Cu(MHY). Cet effet est atténué avec l'augmentation de T_d . L'épaisseur des films, la microstructure, la présence de contaminants et par conséquent la résistivité électrique dépendent de T_d [102-105].

La T_d optimale retenue pour satisfaire une vitesse de croissance maximale et une conformité correcte (régime cinétique) se trouve proche de l'intersection des deux régimes de dépôt (Fig. II-12), soit $T_d = 195$ °C. Une campagne de caractérisation est nécessaire pour déterminer si les dépôts obtenus à cette température possèdent les propriétés nécessaires pour l'application guides d'ondes.

II.2.2. Caractérisation des dépôts de Cu à 195 °C

Dans cette partie, on s'intéresse aux propriétés microstructurales et physico-chimiques des dépôts de cuivre sur substrat composite élaborés à $T_d = 195$ °C. Les caractérisations pratiquées portent sur la détermination de la morphologie, des caractéristiques cristallographiques, ou encore de la pureté des revêtements. Les propriétés fonctionnelles électriques et l'adhérence seront ensuite abordées.

II.2.2.1. Analyse morphologique

La rugosité de surface du film de cuivre est déterminée par interférométrie optique (S Neox Sensofar) capable de mesurer une rugosité de surface (R_a) de l'ordre de 0,1 nm et une hauteur de profil maximum jusqu'à plusieurs millimètres. Le procédé DLI-MOCVD conduit à un film homogène en épaisseur et conforme par rapport à la forme de la surface du substrat. La rugosité de surface du substrat se répercute donc sur la rugosité du film élaboré.

La rugosité arithmétique (S_a) déterminée sur une surface de 3 mm² est de 2,4 µm pour un substrat composite. La rugosité millimétrique d'un substrat composite est principalement due à la morphologie des fibres de carbone qui s'ajoutent à la rugosité beaucoup plus faible de la matrice poly-époxy. Par différence avec la rugosité initiale de la surface, on constate que la R_a des films de Cu augmente à 3,5 µm. L'interprétation de cette évolution est en concordance avec les observations faites lors des premières étapes de dépôt. La germination de cuivre se fait préférentiellement sur les régions de surface qui sont proches des fibres C sous-jacentes. La conductivité thermique des fibres est meilleure que celle du poly-époxy, donc il existe des points chauds qui pourraient augmenter la vitesse de croissance. Ce comportement nuisible à la rugosité totale est donc initié à la surface du CFRP. Il est alors pertinent d'analyser le dépôt en profondeur jusqu'à l'interface Cu/CFRP.

Selon notre hypothèse, le Cu élaboré sur une zone fibreuse et une zone poly-époxy pourrait présenter une différence de morphologie. La technique principalement utilisée pour répondre à cette interrogation est l'observation en microscopie électronique à balayage de coupes transverses. La matrice poly-époxy et le cuivre sont des matériaux mous. Au cours d'une préparation comme le polissage mécanique, l'échantillon subit diverses contraintes mécaniques, et entraîne une altération de la structure et des propriétés du dépôt et/ou du substrat. La principale alternative est la préparation de lames minces par PIPS (*Precision Ion Polishing System*) pour observation en microscopie électronique en transmission. Ce procédé n'est pas adapté aux matériaux composites à matrice polymère car, de par son énergie, le décapage ionique Ar⁺ dégrade la résine. Nous nous sommes orientés vers la préparation par FIB (Focused Ion Beam). Certes cette technique utilise un faisceau ionique Ga⁺ énergétiquement élevé mais la focalisation du spot induit une augmentation de température extrêmement localisée qui n'impacte pas l'intégrité du substrat polymère. Les résultats préliminaires sur un substrat composite et époxy pur, ont démontré que la préparation FIB est adaptée aux matériaux à base polymère. Dès lors, il convient de caractériser les dépôts de Cu obtenue par DLI-MOCVD.

La Figure II-13 montre une image MEB d'une coupe transverse préparé par FIB d'un film de Cu obtenu à 195 °C. L'observation est réalisée avec un appareil de type FEI HELIOS 600i-EDS en mode électrons secondaire à une tension d'accélération de 5 keV. Pour minimiser les effets de rideau liés à des effets de charges (présence de stries dans la coupe transverse), un film Pt est préalablement déposé sur la couche de Cu avant la découpe FIB.

Chapitre II : Dépôt de Cu sur substrat plan 2D

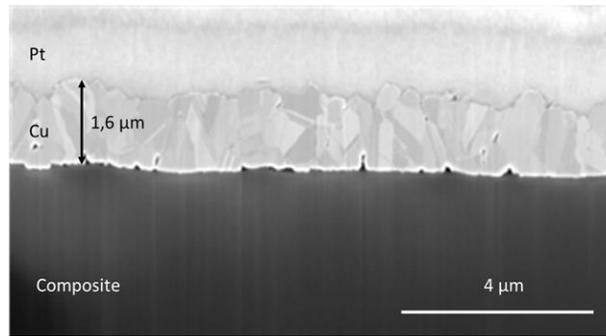


Figure II-13. Micrographie MEB en coupe en mode électrons secondaires d'une couche mince de Cu métallique sur substrat composite non traité.

Le film de Cu est dense et son épaisseur est uniforme (1,6 µm). On observe une porosité entre les grains qui est plus importante à l'interface. La présence de pores à l'interface démontre un mouillage partiel du dépôt sur la surface composite. Une réactivité hétérogène du précurseur vis-à-vis de la surface du substrat est à l'origine de ces défauts. La présence de sites de germination préférentiels, évoquée précédemment, est donc confirmée. Le décapage ionique est connu pour induire des circuits de transport préférentiels des ions (*channeling*) selon des plans cristallographiques denses. Ainsi, on bénéficie d'un contraste d'orientation cristalline qui donne des indications sur la taille des grains qui constituent le film. Les grains sont jointifs et facettés. Leur dimension moyenne varie de quelques dizaines de nanomètre à l'épaisseur totale du dépôt soit 1,6 µm.

II.2.2.2. Analyse structurale

La diffraction des rayons X (DRX), réalisée sur un instrument BRUKER D8-2 est utilisée pour examiner la structure cristalline des films obtenus. Le diagramme de diffraction obtenu en configuration θ - 2θ est présenté sur la Figure II-14.

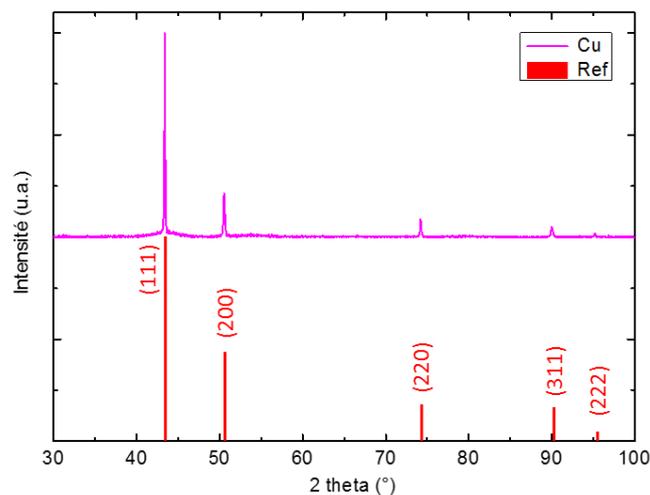


Figure II-14. Diffractionogramme RX d'un dépôt Cu à la surface du substrat CFRP, ainsi qu'une référence.

Les raies de diffractions confirment la présence de cuivre pur cristallisé dans le système cubique à faces centrées selon la fiche JCPDS 03-065-9743 du Cu. Les dépôts de cuivre réalisés dans ces conditions opératoires sont polycristallins monophasés. Une légère texturation (111) traduit la présence d'une orientation préférentielle de croissance au sein du dépôt. De plus, les largeurs intégrales des pics fournissent des indications sur la taille des cristallites définie par les domaines cohérents de diffraction à partir de la formule de Scherrer [106] :

$$H = k \cdot \lambda / \tau \cdot \cos(\theta)$$

Le terme k est un facteur correctif fixé à 0,89 et H est défini comme étant la largeur à mi-hauteur. H s'exprime alors en radians, τ (en m) est le diamètre du cristallite et λ (en m) la longueur d'onde du rayonnement utilisé. L'appareil BRUKER D8-2 est équipé d'une anticathode en cuivre, dont les longueurs d'onde des deux raies d'émission $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont respectivement 1,54060 Å et 1,54439 Å.

La taille moyenne des cristallites calculée est de 117 nm. Cependant, il est à rappeler que la relation de Scherrer est appliquée sur une analyse sur poudre et assume que les cristallites sont de forme sphérique. Elle permet cependant une estimation acceptable.

Si la cristallinité est une propriété nécessaire pour assurer de bonnes propriétés électriques, la présence d'impuretés dans la couche serait préjudiciable à la conductivité électrique. On procède donc maintenant à l'analyse de la composition chimique du revêtement.

II.2.2.3. Analyse élémentaire

La pureté des dépôts de cuivre élaborés à 195 °C est évaluée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Les analyses de surface sont réalisées sur un appareil Thermo Scientific équipé d'une source de rayons X Al-K α monochromatisée (1486,6 eV). Les diagrammes révèlent la présence de cuivre ainsi qu'une légère contamination en carbone et oxygène provenant du contact avec l'atmosphère. Après un léger décapage ionique, le carbone qui se présente sous forme aliphatique ou graphitique ($E_c \approx 284$ eV) et l'oxygène disparaissent. Les pics obtenus aux énergies de liaison BE ≈ 930 eV et BE ≈ 920 eV correspondent respectivement à Cu(2p $_{3/2}$) et Cu(Auger), caractéristiques du cuivre métallique. D'après les données issues de la littérature [107-109], et la forme du pic Cu(Auger), ce dernier pourrait être déconvolué en deux contributions dont l'une serait attribuée au cuivre métallique et la seconde à l'oxyde cuivreux Cu $_2$ O. L'absence de signal de l'oxygène est en contradiction avec cette théorie. Cependant, il est possible que la sensibilité de la technique XPS (0,1 % at.) ne permette pas de détecter la très faible quantité d'oxygène dissout dans la matrice.

La décomposition du diagramme XPS permet de connaître les environnements chimiques de chaque élément qui constitue le dépôt. Dans notre cas la détection d'hétéroéléments est limitée par la sensibilité de l'XPS (à 0,1 at.%).

Pour affiner la détection d'hétéroéléments, une analyse qualitative complémentaire par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) dynamique est réalisée. Typiquement cette méthode permet de suivre la composition élémentaire du film de Cu de la surface à l'interface dépôt/substrat, avec un seuil de détection inférieur à l'XPS (quelques dizaines de ppb).

Chapitre II : Dépôt de Cu sur substrat plan 2D

Les mesures sont effectuées sur un instrument de type CAMECA SC-Ultra par B. El Adib au laboratoire LIST au Luxembourg. Un mode profilage en profondeur sous bombardement Cs^+ a permis de déterminer l'évolution qualitative des éléments de la surface à l'interface. Le substrat composite étant isolant, un canon à électrons est utilisé conjointement au bombardement ionique pour éviter les effets de charges. Les éléments Cu, O, C et F sont analysés sur toute l'épaisseur du dépôt. L'évolution de l'intensité normalisée de ces éléments dans le revêtement est présentée sur la Figure II-15. Pour limiter les effets de matrice, ils sont détectés sous forme d'ions MCs^+ . Dans nos conditions opératoires, la vitesse d'érosion n'est pas connue.

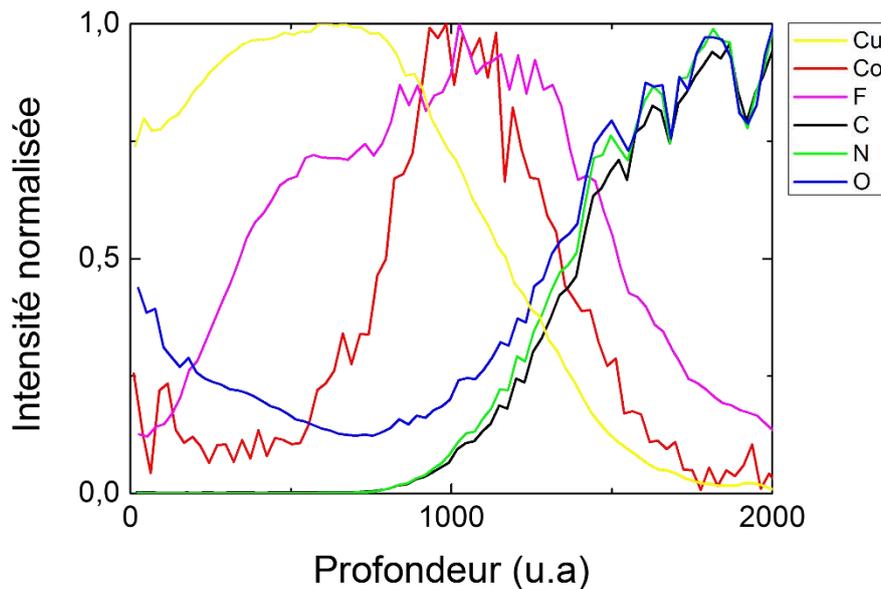


Figure II-15. Analyse SIMS en profondeur d'un dépôt DLI-MOCVD de cuivre élaboré à 195 °C.

Sur la Figure II-15 l'interface dépôt/substrat n'est pas identifiée de manière précise. La détermination de cette zone est définie lorsque le signal du cuivre décroît et que le signal du carbone qui est le principal constituant de la résine RTM6 s'intensifie. L'interface correspond donc à l'intervalle situé entre les points d'inflexion du signal du cuivre et du carbone et leur intersection. Concernant la composition du dépôt, la surface est essentiellement composée de cuivre. On remarque la présence de Co provenant de résidus présents dans les lignes du réacteur issue d'une campagne antérieure. En considérant le rapport d'intensité (non présenté ici), la concentration de cette élément n'excède pas 1 at.%. L'oxygène est aussi présent sous forme de trace, ce qui corrobore les résultats XPS et la présence d'oxygène dissout dans la matrice de cuivre, mais son intensité décroît ensuite rapidement jusqu'à l'interface. Au cours de l'analyse en profondeur, le signal du fluor croît pour atteindre une valeur maximale à l'interface avant de chuter brutalement. Le fluor est un élément majoritaire dans la formulation du précurseur de cuivre. Lors de l'élaboration du dépôt, si la réaction de décomposition du précurseur n'est pas totale, des traces de fluor sont susceptibles d'être emprisonnées dans la matrice de cuivre. Ce phénomène semble être prononcé à l'interface traduisant des difficultés de décomposition du

précurseur au cours des premiers instants du dépôt, puis s'atténue au cours de la croissance du dépôt de cuivre.

Maintenant que la composition élémentaire et la cristallographie des dépôts de cuivre obtenus par le procédé DLI-MOCVD à 195 °C sont connues, il est essentiel de savoir si la présence d'hétéroéléments et la polycristallinité influent sur la résistivité électrique du revêtement.

II.2.2.4. Propriétés électriques

La résistivité (ρ) à température ambiante des dépôts de cuivre est évaluée par la technique de sonde à quatre pointes (Signatone). Cette méthode de mesure rapide a initialement été proposée par Valdes [110]. Le dispositif est équipé de 4 pointes en tungstène alignées et distantes de 1 mm les unes des autres. Le principe consiste à mesurer la différence de potentiel en réponse à un courant imposé lorsque les pointes sont en contact avec la surface à analyser. Les mesures réalisées sur des films minces sont dépendantes de l'épaisseur de ces derniers. F. Smits [111] a ensuite évalué les facteurs de correction en considérant plusieurs géométries d'échantillons et de mesure. On obtient alors la formule suivante :

$$\rho = \frac{U}{I} \times C \times e$$

Avec : - ρ la résistivité électrique en $\mu\Omega.cm$,
- I l'intensité imposée en mA,
- U la tension électrique mesurée,
- C le facteur de correction,
- e l'épaisseur du revêtement en cm.

En utilisant cette méthode, une valeur moyenne égale à $4,1 \pm 0,7 \mu\Omega.cm$ est mesurée sur 18 échantillons élaborés dans les mêmes conditions. Cette valeur est supérieure à la résistivité du cuivre massif pur ($1,7 \mu\Omega.cm$). La résistivité dépend de plusieurs paramètres comme la composition chimique, le désordre chimique, la densité (la porosité), et la densité de joints de grains. L'élévation de résistivité électrique des films minces pourrait être reliée à la présence d'impuretés, mais une quantité infime, inférieure à 0,1 % atomique, ne justifie pas une telle évolution. On incriminera donc plutôt une diminution du libre parcours moyen des porteurs de charges dans le matériau induit par la microstructure. En effet la taille moyenne des grains est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, ce qui implique une densité de joints de grains importante. Les joints de grains mais aussi la présence de porosité, constituent des interfaces que les électrons peuvent rencontrer lors de leur parcours dans le film limitant le passage d'un courant sous l'effet d'une tension.

Pour l'application GO, le revêtement métallique doit être suffisamment conducteur électriquement afin de garantir le transport des ondes électromagnétiques. A notre connaissance, il n'existe aucune valeur de résistivité limite imposée dans ce domaine. Un retour

Chapitre II : Dépôt de Cu sur substrat plan 2D

d'expériences de la société MECANO ID associé à un savoir-faire du CNES nous révèle que les valeurs de résistivité mesurées à la surface de nos films de cuivre sont acceptables.

Un dernier paramètre essentiel est à vérifier avant que le procédé de métallisation soit validé : l'adhérence, puisqu'elle déterminera la qualité à court et à long terme du produit final.

II.2.2.5. Etude de l'adhérence : test du quadrillage

De nombreux tests mécaniques permettent d'étudier l'adhérence d'un assemblage. Un mode de sollicitation adapté au système (cisaillement, clivage, pelage, traction) est appliqué jusqu'à ce qu'une fracture apparaisse. Le résultat ne sera représentatif que si la rupture est adhésive. Le test du quadrillage, bien que purement qualitatif est simple à mettre en place, rapide, peu coûteux et adapté à un suivi de contrôle qualité en environnement industriel.

Un quadrillage est réalisé par des incisions parallèles et perpendiculaires (6x6) dans le revêtement cuivre. Les incisions doivent pénétrer jusqu'au substrat CFRP. Ensuite, un ruban adhésif de type Scotch 180 (3M), dont la force d'adhésion est normalisée à 3 N.cm, est appliqué sur la surface entaillée. Au bout d'une minute, l'adhésif est arraché manuellement à vitesse constante sous un angle d'environ 30° par rapport au plan de la surface du substrat. Toutes ces opérations étant effectuées manuellement et les conclusions sont donc à considérer avec prudence. Le rapport entre les surfaces détachées et la surface initiale est représentatif de l'adhérence du revêtement. Le résultat est montré sur la Figure II-16.

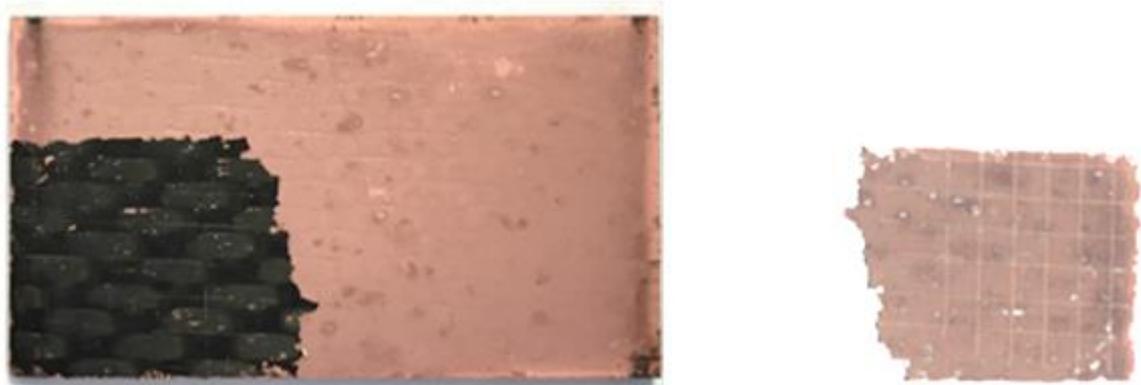


Figure II-16. Résultat au scotch test : à gauche la surface de l'éprouvette testée,
à droite le scotch.

Le dépôt est retiré en totalité par le ruban adhésif (Fig. II-16). Ce résultat est comparé avec des figures de référence selon la norme NF EN ISO 2409 auxquelles se réfère à une classification allant de la classe 0 à 5, de l'adhérence la plus forte à la plus faible, respectivement. Le revêtement de Cu sur un substrat CFRP correspond à la classe 5, qui est corrélée à une adhérence médiocre.

II.3. Conclusion

L'optimisation du protocole expérimental de la DLI-MOCVD du Cu à partir du précurseur (hfac)Cu(MHY) (Gigacopper®) a permis de montrer qu'il était possible de métalliser la surface d'un matériau composite CFRP tout en respectant les domaines de stabilité en température du substrat. L'élaboration du diagramme Arrhenius a permis de définir distinctement la délimitation entre les régimes cinétique et diffusionnel à la température de 195 °C. À cette température, la vitesse de croissance est de 38 nm/min pour un débit de 0,76 g/min d'une solution diluée à 60 g/L. La vitesse de croissance est proportionnelle au débit de précurseur pur. L'énergie d'activation déterminée à partir du régime cinétique est de 53 kJ/mol, soit approximativement le double de la valeur obtenue lorsque le précurseur est injecté pur. Cette différence pourrait être induite par le solvant octane qui limite l'adsorption ou la décomposition des molécules (hfac)Cu(MHY). Des films de cuivre polycristallin sont obtenus avec une épaisseur uniforme le long des surfaces de substrat 40x20 mm². Ils sont denses et présentent une surface rugueuse, mais ils présentent certains pores à l'interface et entre quelques gros grains. Leur résistivité électrique moyenne est de 4,1 μΩ.cm et dépend de la microstructure et de la pureté. L'adhérence des films de Cu sur les substrats CFRP est médiocre, correspondant à la classe 5 du test normé NF EN ISO 2409.

Les surfaces composites sont exclusivement terminées par du poly-époxy. Étant donné que l'énergie de surface du poly-époxy est faible (20-50 mJ/m²) et non polaire [49], l'adhérence avec les métaux est intrinsèquement faible. Par conséquent, les modifications de la morphologie et de la réactivité de la surface sont essentielles pour l'adhérence du cuivre sur le polymère. Ils peuvent être modifiés chimiquement et / ou physiquement.

En perspective, différents protocoles de prétraitement énoncés dans la littérature par voie sèche et par voie humide vont être expérimentés. Les prétraitements entraînent une fonctionnalisation de la surface CFRP et des changements topographiques qui augmentent considérablement l'énergie de surface et de surcroît l'adhérence des dépôts de cuivre.

L'influence de ces prétraitements sur les propriétés de surface du matériau composite et époxy pur, et leur impact sur le dépôt de cuivre seront aussi étudiés. Dans certains cas, la modification induite de la microstructure des films de Cu se révèle bénéfique pour la résistivité électrique. Par conséquent, la prochaine partie illustre les efforts dans cette tâche et une discussion sera organisée autour des avantages et des inconvénients d'une sélection de prétraitements.

Chapitre III :
Influence des prétraitements
de surface du CFRP sur les
dépôts DLI-MOCVD de Cu

Chapitre III : Influence des prétraitements de surface du CFRP sur les dépôts DLI-MOCVD de Cu	75
III.1. Prétraitements: généralités et conditions expérimentales	79
III.1.1. Plasma froid	79
III.1.1.1. Plasma Acide Acrylique	79
III.1.1.2. Traitement plasma corona	81
III.1.1.3. Plasma post-décharge N ₂ /O ₂	82
III.1.1.4. Ozonolyse	83
III.1.1.5. Circuposit TM	84
III.1.1.6. Microparticules de cuivre (μCu)	85
III.2. Résultats	88
III.2.1. Composition de la surface CFRP après prétraitements	88
III.2.2. Rugosité de surface après les prétraitements	93
III.2.3. Influence des prétraitements sur la mouillabilité de la surface de CFRP	95
III.2.4. Dépôts de Cu sur surfaces prétraitées	99
III.2.5. Influence des prétraitements sur l'adhérence du Cu	105
III.2.6. Propriétés des films de Cu: rugosité et résistivité électrique	115
III.2.7. Energie de surface CFRP après prétraitement Circuposit TM et O ₃	116
III.3. Conclusions	120

Chapitre III : Influence des prétraitements de surface du CFRP sur les dépôts DLI-MOCVD de Cu

L'ensemble des rapports bibliographiques [112, 113] confirment l'intérêt qu'il y a à effectuer, quelles que soient les méthodes de métallisation employées, un traitement préalable de la surface polymère. Celui-ci a pour objectif de contrôler les propriétés de surface des substrats et de les infléchir afin de répondre aux objectifs recherchés, sans pour autant altérer les propriétés en volume du matériau. Dans notre cas, le prétraitement vise à faciliter la formation d'un film de Cu métallique adhérent et homogène sur la surface du CFRP. Les paramètres essentiels pour répondre à l'objectif sont d'une part, une surface CFRP hydrophile permettant l'étalement d'un film liquide polaire et par conséquent, une initiation homogène du dépôt, et d'autre part, une surface favorisant l'adhérence. Plus le film métallique sera épais, plus les contraintes de croissance seront élevées et plus la surface du composite aura besoin d'un traitement pour augmenter les forces d'adhésion entre le polymère et le film métallique. Il existe différents types de prétraitement de surface de polymères employés plus ou moins couramment dans l'industrie [114].

Dans ce chapitre, une première partie présentera les différents prétraitements sélectionnés en fonction de la forme de la pièce à traiter, de sa composition et de son intégration sur les lignes de production industrielle. Le procédé de fabrication RTM des matériaux CFRP qui font l'objet de cette étude garantit une surface exempte de fibres de carbone. C'est pourquoi notre choix se tourne essentiellement vers des données de la littérature concernant le traitement de surfaces polymères. Nous verrons par la suite que, si cette démarche est sensée, elle n'est pas suffisante et nécessite la prise en compte de la nature inhomogène du CFRP. Une sélection de six prétraitements est retenue allant du traitement par plasma froid (plasma Acide Acrylique, plasma corona, plasma N_2/O_2) de la photooxydation par ozonolyse, ou de l'attaque chimique en solution (CircupositTM), en passant par l'insertion de microparticules de Cu à la surface de la matrice époxy. Tous les prétraitements sont réalisés après l'étape de nettoyage des substrats CFRP. L'objectif est de modifier la topologie et/ou la composition chimique de la surface CFRP afin d'en améliorer l'adhérence avec un film de Cu.

Dans une seconde partie, les propriétés des surfaces CFRP modifiées par les prétraitements sont caractérisées par l'analyse des propriétés morphologiques, chimiques et physico-chimiques de surface. Ensuite, l'effet de la fonctionnalisation de surface sur l'adhérence d'une interface métal/substrat est développé.

Dans une troisième partie, la relation entre la modification de surface induite par les différents prétraitements et l'impact sur les propriétés du dépôt de Cu est discutée afin de définir la solution retenue.

Enfin, l'énergie de surface CFRP initiale est déterminée et comparée à l'énergie de surface après les prétraitements les plus prometteurs. Cela permettra de relier ou non cette grandeur à la force d'adhésion.

III.1. Prétraitements: généralités et conditions expérimentales

III.1.1. Plasma froid

Les plasmas froids, aussi appelés plasma hors équilibre thermodynamique se caractérisent par une température des ions et des espèces neutres proche de la température ambiante qui est compatible avec le substrat composite. Les plasmas froids sont peu ionisés et se décomposent en deux grandes familles de traitements : la modification de surface et le dépôt ; ils seront tous deux abordés ici de manière non exhaustive.

III.1.1.1. Plasma Acide Acrylique

Ce prétraitement est réalisé au laboratoire CNR-NANOTEC de l'Université de Bari (Italie) dont la physique des plasmas constitue le cœur de métier. Le procédé plasma mis en place est adapté pour des surfaces planes mais la zone traitée n'excède pas une surface circulaire de 1 cm². L'industrialisation pour les guides d'ondes n'est donc pas un objectif à court terme. Notre collaboration consiste à associer nos compétences afin d'obtenir un revêtement de Cu adhérent sur une surface modèle poly-époxy 2D et d'en comprendre les mécanismes.

Des substrats poly-époxy 10x10 mm² sont traités par un plasma contenant de l'acide acrylique (CH₂=CHCOOH, AA) réactif [115-117]. Il en résulte l'élaboration d'une couche polymérisée par plasma avec une forte densité de groupements polaires en surface, tels que les acides carboxyliques (-COOH) et les alcools (-OH). Le plasma est généré à partir d'un mélange gazeux composé d'hélium, He (débit de 7 slm), d'AA et d'éthylène, C₂H₄. Les dépôts sont effectués à l'aide d'un jet plasma à pression atmosphérique obtenu en régulant respectivement la fréquence d'excitation (signal sinusoïdal) et la tension appliquée à 20 kHz et 1,4 kV RMS. Le jet plasma et la procédure de dépôt sont décrits en détail dans la référence [117]. L'influence de la durée et de la fraction de gaz AA sont étudiées à travers quatre conditions de traitement différentes. Les paramètres expérimentaux sont présentés dans le Tableau III-1. L'épaisseur des couches polymérisées y est également rapportée ; elle est estimée à partir de la durée de dépôt et la vitesse de dépôt, mesurée sur substrat Si, à savoir 38 ± 4 et 43 ± 5 nm/min pour les concentrations de AA de 25 et 30 ppm, respectivement.

Tableau III-1. Conditions opératoires utilisées lors du prétraitement plasma.

Echantillon	AA (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	Durée (min)	Épaisseur estimée (nm)
AA1	25	200	2	76 ± 8
AA2	25	200	5	190 ± 20
AA3	30	200	2	86 ± 10
AA4	30	200	5	215 ± 25

Le Tableau III-1 indique que la durée de dépôt contribue à un accroissement significatif des épaisseurs des dépôts plasma. Pour une concentration de AA égale à 25 ppm, l'épaisseur

Chapitre III : Influence des prétraitements de surface du CFRP sur les dépôts DLI-MOCVD de Cu

estimée évolue de 76 ± 8 nm à 190 ± 20 nm, proportionnellement aux durées de dépôt respectives de 2 et 5 min. La même dépendance linéaire est obtenue pour une concentration de AA de 30 ppm. Les valeurs d'épaisseur estimées sont indépendantes de la concentration de AA aux erreurs de mesures près. La vitesse de dépôt est donc constante indépendamment de la quantité de AA injectée.

Maintenant que les conditions du prétraitement plasma AA sont maîtrisées, le dépôt plasma est répété sur des surfaces de poly-époxy RTM6. Le vieillissement en température de la couche de plasma AA/éthylène est testé à 200 °C pendant 45 min, afin de s'assurer qu'il ne se dégradera pas pendant le dépôt de Cu. La Figure III-1 présente la déconvolution du pic XPS C1s obtenu sur la surface d'un échantillon RTM6 non traité (Fig. III-1a) ainsi que les surfaces revêtues plasma AA avant (Fig. III-1b) et après (Fig. III-1c) vieillissement thermique. L'efficacité de la fonctionnalisation est caractérisée par la création des fonctions COOR/COOH induites par le dépôt de molécules d'AA.

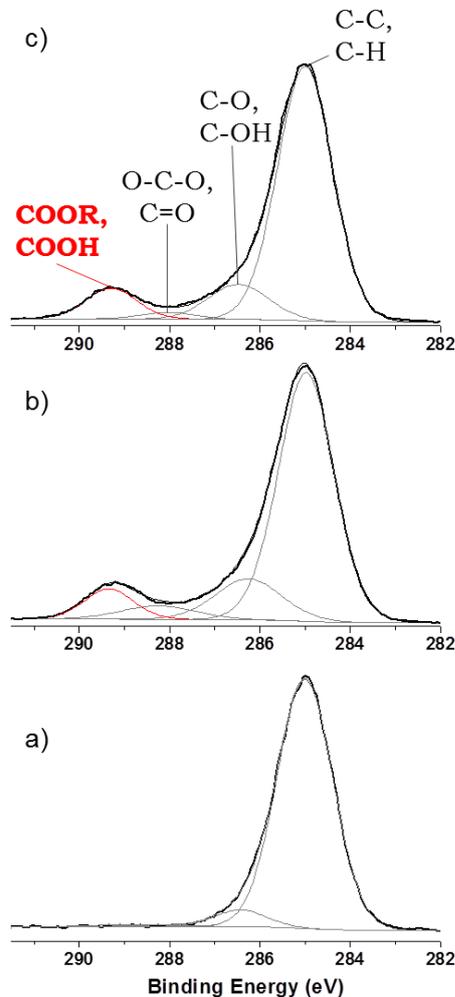


Figure III-1. Diagramme XPS C1s d'un substrat poly-époxy (a) non traité, (b) prétraité plasma, (c) prétraité plasma + vieillissement à 200 °C pendant 45 min.

L'analyse de la surface RTM6 pure (Fig. III-1a) montrent une composition élémentaire de 62 at.% C, 22 at.% O et 16 at.% Si. Le pourcentage élevé de silicium et la position en énergie

(BE) du signal Si2p (102,5 eV) indiquent une contamination importante en silicone du substrat nu. Le pic C1s est majoritairement constitué de liaisons C-C/C-H avec la présence d'une faible composante C-O/C-OH. Le prétraitement plasma engendre un élargissement du pic C1s vers les hautes énergies de liaison (Fig. III-1b). Ces données correspondent à la couche d'AA/éthylène déposée car elle est suffisamment épaisse (≈ 380 nm) et supérieure à la profondeur d'analyse XPS. On observe une augmentation de la contribution des liaisons C-O/C-OH et l'apparition des fonctions oxygénés O-C-O/C=O et COOR/COOH. La proportion de C augmente à 76,5 at.% au dépend du Si présent dans le substrat poly-époxy qui chute à 0,5 at.%. L'O reste constant mais se distingue de la référence avec la présence de la composante COOR/COOH égale à 9,5 at.%. La surface prétraitée après recuit (Fig. III-1c) présente une forme du pic C1s et une composition élémentaire similaire.

Le prétraitement plasma AA conduit à l'élaboration d'une couche polymérisée à la surface du substrat RTM6 identifiable par la présence de fonctions carboxyliques. Les données présentées dans la référence [117] indiquent que la concentration de surface COOR/COOH augmente de manière monotone de 2 at.% 9,5 at.%, respectivement de 10 à 25 ppm d'AA, (l'apport en éthylène reste constant à 200 ppm). Cette tendance a par la suite de nouveau été confirmée à 30 ppm d'AA, où la proportion COOR/COOH augmente jusqu'à 13 at.%. L'augmentation de la concentration surfacique de ces fonctions est donc contrôlée par la concentration d'AA. Enfin, l'analyse XPS indique que la fonctionnalisation de surface à haute température reste quasiment inchangée. Ce prétraitement potentiel est donc validé pour sa compatibilité thermique avec le procédé DLI-MOCVD.

Comme ce traitement est efficace sur une surface de 1 cm² seulement, le choix des techniques d'essai d'adhérence après dépôt MOCVD de Cu est restreint. Par conséquent, seuls des essais de rayage seront réalisés.

Les prétraitements suivants sont sélectionnés pour être appliqués sur des surfaces plus importantes voire même des géométries complexes comme les GO.

III.1.1.2. Traitement plasma corona

Le traitement par plasma corona fait partie de la famille des plasmas froids couramment utilisés dans l'industrie. Le plasma corona est obtenu par l'application d'une haute tension (10 à 20 kV) à haute fréquence (10 à 20 kHz) entre deux électrodes. La décharge contrôlée dans l'air (azote + oxygène) à pression atmosphérique produit de l'O₃, des électrons libres et des radicaux qui réagissent à la surface du substrat pour y créer des sites polaires. Le traitement corona sous air se traduit par une oxydation de la surface qui résulte en l'augmentation de l'énergie de surface du matériau et par conséquent favorise la mouillabilité des substrats traités [118]. L'action de ce procédé est définie par une augmentation de la connexion chimique (dyne/cm) entre les molécules du substrat et du liquide appliqué. Ce procédé permet de traiter des pièces de forme plus ou moins complexe directement sur la ligne de production [119]. Toutefois, le traitement de géométries complexes nécessite de connaître et de maîtriser la durée de vie des espèces en post-décharge.

Les campagnes de prétraitement sont réalisées chez un sous-traitant de la société Mécano ID. Le détail des conditions expérimentales est gardé confidentiel. Cependant, le sous-traitant a tout

de même fourni en supplément une étude du vieillissement du prétraitement réalisé par leur soin. Les résultats sont présentés sur la Figure III-2.

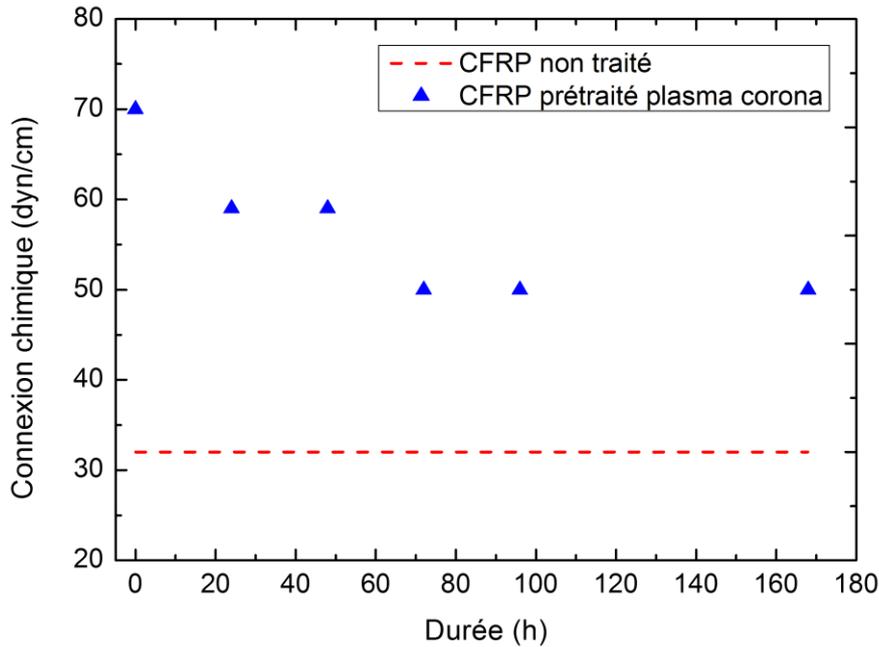


Figure III-2. Etude du vieillissement du prétraitement plasma corona.

La connexion chimique de la surface CFRP augmente de $32 \text{ dyn.cm}^{-1}\text{cm}$ à 70 dyn.cm^{-1} après le prétraitement. Elle diminue avec la durée d'exposition à l'air, pour atteindre ca. 60 dyn.cm^{-1} après 25 h et elle se stabilise à ca. 50 dyn.cm^{-1} après 75 h et jusqu'à 125 h ; c'est-à-dire la durée maximale de l'analyse effectuée. Ainsi, cette valeur reste supérieure à celle d'un substrat non traité pendant plusieurs jours. Cependant, afin d'assurer le maintien de la fonctionnalisation de surface, les éprouvettes sont livrées et métallisées moins de 24 h après le traitement plasma. Suite à des discussions avec le sous-traitant, il a été convenu d'étudier l'influence de trois durées de prétraitements différentes. Les seules indications fournies concernant les durées sont : court, optimal et long. Pour chaque durée de prétraitement, une éprouvette sera dédiée à l'étude de vieillissement par mouillage en fonction du temps pour confirmer les données du sous-traitant tandis qu'une seconde sera métallisée pour subir un test de pelage. Cette campagne sera répétée trois fois pour des questions de répétabilité.

III.1.1.3. Plasma post-décharge N_2/O_2

Ce type de plasma appartient à la catégorie des plasmas hautes fréquences (433 MHz à 2,56 GHz). Un plasma microonde est initié dans un petit volume. Il est entretenu par un champ électrique alternatif rapide, permettant alors de traiter des objets de grande dimension en post-décharge en aval du flux gazeux. Un générateur micro-ondes (2,45 GHz, 90W) (Sairem) connecté à un réacteur à plasma Surfatron (cavité résonante) est utilisé pour générer une décharge dans le réacteur MOCVD, maintenu à 10 Torr et balayé par du N_2 et du O_2 à 400 sccm et 6 sccm respectivement. Les substrats sont disposés à 12 cm en aval de la pointe de la décharge

luminescente. A cette distance la durée de parcours du flux gazeux est de l'ordre de 8 ms, ce qui est suffisant pour que des espèces réactives d'azote et d'oxygène atomiques à longue durée de vie puissent réagir avec la surface des échantillons. Guerra *et. al* [120] ont décrit les différents mécanismes d'ionisation que subit l'azote et indiquent que certaines espèces métastables comme le N^* ont une durée de vie pouvant atteindre la seconde. Il est attendu que ce prétraitement augmente la densité de groupements polaires à la surface CFRP, ce qui rend la surface hydrophile [121]. La Figure III-3 présente l'étalement de deux gouttes d'eau de même volume, déposées manuellement avec une pipette à la surface d'un substrat CFRP, avant (Fig. III-3a) et après (Fig. III-3b) une exposition au plasma post décharge pendant 30 min.

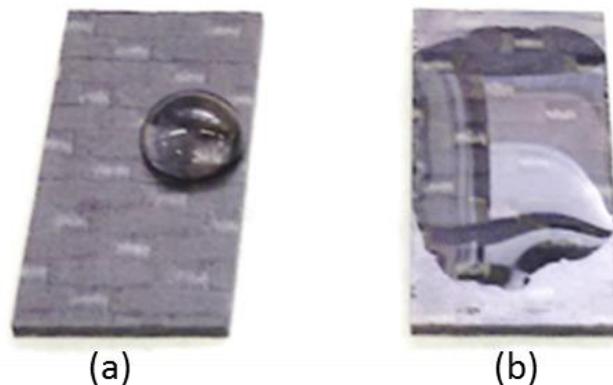


Figure III-3. Photographie de gouttes d'eau déposées à la surface d'un substrat CFRP (a) non traitée, (b) après prétraitement plasma post décharge N_2/O_2 .

Contrairement à la surface de référence (Fig. III-3a), la goutte d'eau s'étale sur le substrat CFRP prétraité, ce qui est caractéristique d'une surface hydrophile et en adéquation avec l'hypothèse de travail. Cette technique grossière mais rapide permet de visualiser qualitativement les modifications de surface engendrées par le prétraitement.

III.1.1.4. Ozonolyse

Le traitement de polymères par ozonolyse permet d'oxyder la surface en utilisant uniquement l' O_3 comme réactif chimique [122-124]. Les mécanismes d'oxydation directe de la matière organique par l' O_3 moléculaire sont complexes car ils dépendent de nombreux paramètres. Globalement, une réaction très sélective limitée à certaines fonctions spécifiques (liaisons multiples, cycles aromatiques, liaisons $-C=N-$) donne comme produits finaux des acides, des aldéhydes et des cétones [125].

La production d' O_3 est assurée par un ozonateur de laboratoire de type Triogen LAB2B. De l' O_2 pur (99,99 %) comprimé, est soumis à une décharge électrique de courant alternatif à haute tension dans des générateurs tubulaires. Selon le constructeur jusqu'à 10 % volumique de l' O_2 est ainsi transformé en O_3 . La concentration en O_3 dans le gaz vecteur en sortie de l'ozonateur dépend de la puissance électrique appliquée dans la cellule génératrice, du débit d'air ozoné et

de la pression. Cet équipement produit de l'O₃ à partir d'un débit de 5000 sccm d'O₂ pendant 1 h directement à travers le réacteur pyrex MOCVD régulé à une pression de 30 Torr.

Ko *et al.* [126] ont étudié l'évolution de la composition des surfaces polymère PU, silicone, PMMA et PE en fonction de la durée d'exposition à l'O₃. Le traitement engendre une augmentation de la concentration surfacique en groupements peroxydes, qui atteint une valeur limite après environ 1h30 de traitement, excepté pour le PMMA dont la croissance est continue sur les 4h d'acquisition. Le PMMA étant un polymère amorphe, la faible compacité permet la diffusion de l'O₃ et ainsi une oxydation volumique. Au contraire, un polymère à haut degré de cristallinité présente une plus grande imperméabilité à l'O₃ et offre donc moins de sites oxydés. La présence de fonctions polaires améliore la mouillabilité sans pour autant pouvoir établir une relation directe entre ces deux paramètres. En effet, la goutte d'eau déposée interagit essentiellement avec les groupements peroxydes à la surface et non dans le volume. Kobayashi *et al.* [127] ont de plus démontré que la température a un effet catalytique sur l'oxydation de la surface polaire. Cependant, l'O₃ se décompose sous l'effet de la température et perd son pouvoir oxydant. Enfin, l'augmentation significative de la concentration de fonctions polaire s'accompagne d'une création de rugosité.

En considérant ces données de la littérature, des essais de prétraitement O₃ sont réalisés sur la surface CFRP pour des durées de 30 minutes à 4 heures, dans la gamme de température allant de l'ambiante à la T_g du poly-époxy (216 °C). L'efficacité du procédé est dans un premier temps identifiée en utilisant la même technique que précédemment qui consiste à observer l'étalement d'une goutte d'eau à la surface du substrat CFRP avant et après prétraitement. Un chauffage de la surface à 180 °C sous un flux d'O₃ durant 1 heure donne le meilleur résultat pour l'étalement de la goutte d'eau. On fixe donc les prétraitements O₃ du composite de notre étude à 1 heure pour une température de 180 °C.

Le principal avantage de ce prétraitement *in-situ* est qu'il est simple à mettre en place et que le substrat n'est pas remis à l'air avant la métallisation. Cependant, l'O₃ étant un réactif toxique et instable, cela exige des précautions lors de son utilisation.

III.1.1.5. Circuposit™

Le prétraitement Circuposit™ est commercialisé pour augmenter la rugosité et fonctionnaliser la surface de polymères. Le protocole consiste à immerger les substrats dans trois bains aqueux successifs (Rohm et Haas): une solution de "gonflage" (swelling en anglais) contenant 60-80% en volume de 2- (2-butoxyéthoxy) éthanol (Circuposit Hole Prep 3304), une solution alcaline oxydante contenant 45-65 g.L⁻¹ de KMnO₄ (Circuposit Promoteur 3310/4140) et une solution de neutralisation contenant 25 à 40% en volume d'acide méthanesulfonique (Circuposit Neutralizer 3319/4190). Tous les bains sont agités mécaniquement. Les paramètres expérimentaux du prétraitement sont issus de la littérature [68-72]. Des substrats CFRP nettoyés sont placés dans le premier bain contenant la solution de "gonflage" pendant 450 s à 80 °C. Ensuite, les échantillons sont rincés à deux reprises à l'eau distillée avant d'être placés dans le deuxième bain contenant la solution oxydante pour une durée de 600 s à 80 °C. Après deux

autres rinçages, les échantillons sont immergés dans le dernier bain de neutralisation pendant 300 s à 50 °C et rincés. Enfin, ils sont de nouveau rincés puis séchés avec de l'Ar avant d'être immédiatement introduits dans le réacteur MOCVD pour le dépôt de Cu. Il convient de noter que le prétraitement Circuposit™ est utilisé dans les procédés de métallisation par voie humide. Son utilisation pour un procédé de métallisation sous vide, telle que celui développé dans cette étude, est nouvelle et est soumise à des problèmes de compatibilité qui seront abordés dans la suite.

III.1.1.6. Microparticules de cuivre (μCu)

L'objectif est de disperser des μCu dans la partie superficielle de la matrice polymère des substrats CFRP tout en assurant leur exposition à la surface. Une particule (μCu) ancrée mécaniquement à la surface du substrat CFRP est censée offrir un site de germination préférentiel lors du dépôt MOCVD. La forte cohésion entre les microparticules et le substrat constitue une interphase rigide qui est susceptible d'améliorer l'adhérence dépôt/substrat. Du fait du faible prix au kilogramme des μCu et d'un procédé de fabrication peu modifié, le coût global de revient d'un composite hybride diffère très légèrement de celui d'un composite traditionnel. A notre connaissance, aucun travail sur ce sujet n'est publié dans la littérature. L'élaboration de ces composites hybrides a été réalisée au sein de Mécano ID. Des particules de Cu sphériques pures à 99,8 % et dont le diamètre est centré autour de 5 μm (Goodfellow) sont dispersées dans le démoulant. La suspension est ensuite appliquée sur les faces internes du moule de l'appareil RTM avant l'application du tissu de fibres de C et l'injection de l'époxy. Lors de l'injection du polymère, les μCu bénéficient des propriétés de surfactant du démoulant et restent en surface. Lors de la polymérisation, elles sont emprisonnées dans la partie de la matrice au contact avec les parois du moule. Lors de la fabrication, les plaques CFRP sont orientées vers le bas pour éviter une pénétration profonde des μCu dans la résine non polymérisée, sous l'effet de la gravité. Une fois les substrats mis en forme, des observations en microscopie optique telles que celle illustrée dans la Figure III-4 ont permis d'observer la présence de μCu . 4 concentrations différentes de dispersion de μCu dans le démoulant (Tableau III-2) sont utilisées afin d'étudier leur influence sur l'adhérence du revêtement de Cu ultérieur.

Tableau III-2. Concentration des différentes dispersions de μCu dans le démoulant.

Masse μCu (g)	Volume démoulant (mL)	Concentration (g.L^{-1})
1	60	16,7
2	65	30,8
5	60	83,3
7	35	200

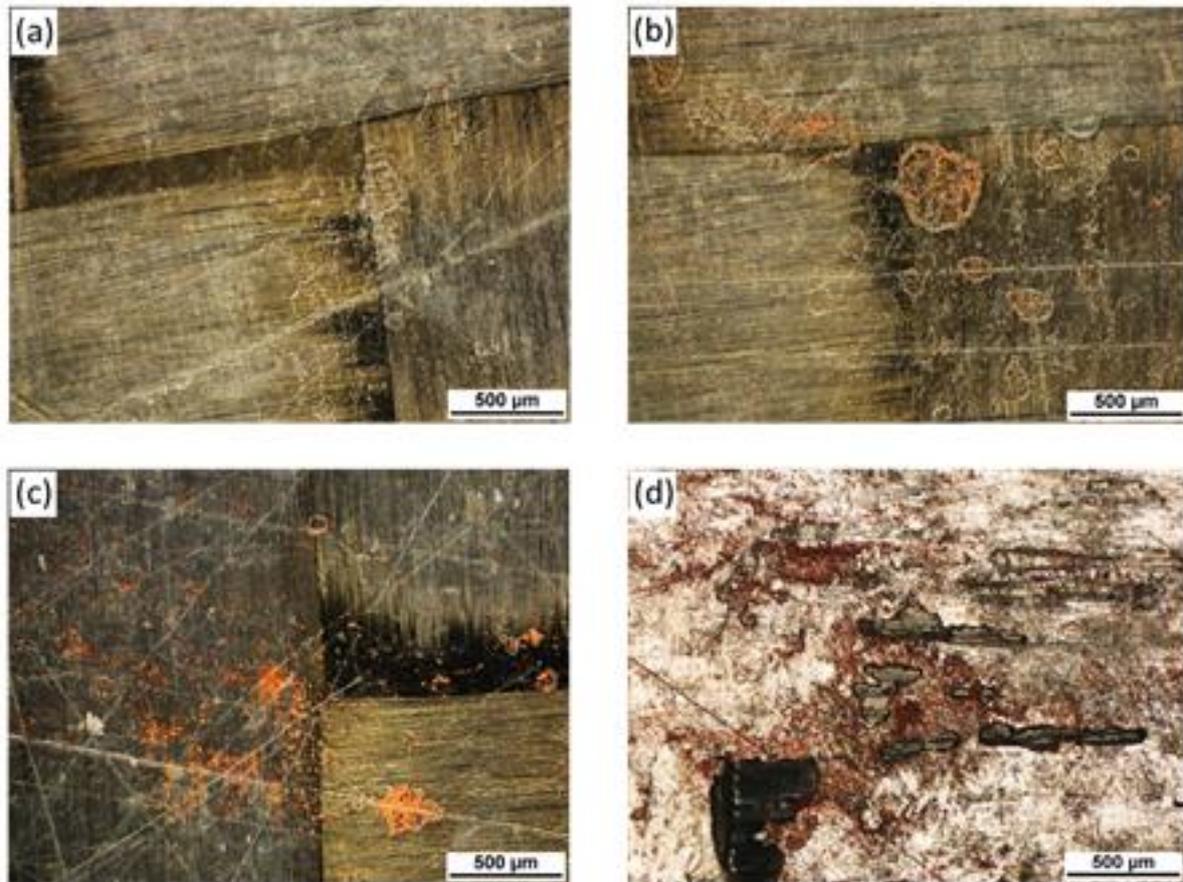


Figure III-4. Observation optique de la surface CFRP élaboré avec un démoulant contenant (a) $16,7 \text{ g L}^{-1}$, (b) $30,8 \text{ g L}^{-1}$, (c) $83,3 \text{ g L}^{-1}$ et (d) 200 g L^{-1} de μCu .

Le procédé de mise en forme RTM engendre des rayures mais aussi des cratères avec des lacunes de polymère, visibles à la surface du composite. Un grand nombre de μCu présentes en surface sont réparties principalement en amas dans ces défauts topographiques. Quelques μCu sont isolées. La densité de surface en μCu croît en fonction de la concentration du démoulant (non montrée). La surface CFRP mise en forme avec du démoulant contenant 200 g.L^{-1} de μCu (Fig. III-4d) présente un déficit de poly-époxy localisé au niveau des recoins des torons de fibre. Une concentration trop élevée de μCu altère donc le procédé RTM en favorisant la création de porosité ouverte. La résine RTM6 étant transparente, il est difficile d'affirmer que les μCu sont bien à la surface ou si elles sont recouvertes d'une fine couche de polymère. Pour le vérifier, le cliché MEB de la Figure III-5 montre à la fois une coupe transverse et une vue de la surface d'un échantillon CFRP élaboré à partir d'un démoulant contenant $83,3 \text{ g.L}^{-1}$ de μCu . La préparation FIB combinée à la profondeur de champ qu'offre le MEB FEG rend possible cette observation mixte.

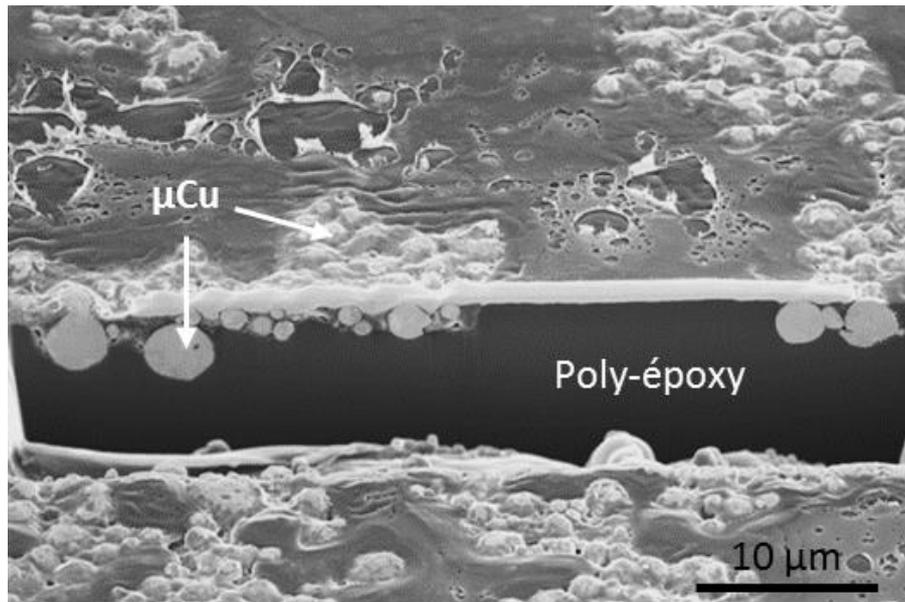


Figure III-5. Micrographie MEB de la surface et de la tranche d'un substrat prétraité μCu 200 g L^{-1} .

La Figure III-5 met en évidence la présence des μCu à l'extrême surface du substrat et dans le volume. Elles sont visibles en surface et sont ancrées mécaniquement dans la matrice polymère. Au sein de ces amas, il y a également des μCu complètement immergées dans la matrice époxy. Des résidus de démoulant sont systématiquement détectés autour des μCu et sur la surface du substrat. Une rugosité est créée sur les surfaces qui comportent des μCu . Au-delà de ces modifications locales, la morphologie à l'échelle macroscopique de surface a évolué, car des zones de lacune en poly-époxy sont observables.

Le protocole expérimental suivi pour l'introduction de μCu en surface entraîne une contamination du substrat en démoulant qui est antagoniste avec les efforts d'amélioration de l'adhérence.

Maintenant que l'ensemble des prétraitements utilisés dans ce travail est défini, nous illustrerons dans les parties suivantes, les effets de ces prétraitements sur les caractéristiques topographiques, chimiques et énergétiques de la surface du substrat mais aussi sur les caractéristiques et les propriétés des couches de Cu déposées par la suite. Nos efforts dans l'amélioration de l'adhérence Cu/CFRP seront illustrés et accompagnés de discussions concernant les avantages et inconvénients de chaque prétraitement.

III.2. Résultats

Les surfaces CFRP ainsi fonctionnalisées sont caractérisées par différentes techniques afin de définir les propriétés physico-chimiques et leur homogénéité à une échelle millimétrique avant et après métallisation. Les substrats témoins pris comme référence sont seulement nettoyés selon la procédure détaillée dans le Chapitre II.

III.2.1. Composition de la surface CFRP après prétraitements

La piste du prétraitement plasma corona est intervenue dès le début de ces travaux de thèse. Le protocole mis en place avec le sous-traitant qui réalise ce prétraitement par un procédé déjà industrialisé, consistait à le valider ou non pour l'amélioration de l'adhérence d'un film métallique de Cu élaboré par DLI-MOCVD sur substrat CFRP. La caractérisation des surfaces modifiées par le plasma corona ne présentaient donc pas une priorité étant donné qu'une étude préliminaire du vieillissement de l'énergie de surface nous avait été fournie. C'est pourquoi seul des tests d'adhérence Cu/CFRP sont réalisés. Nous justifierons par la suite la décision de ne pas caractériser davantage les surfaces ainsi prétraitées.

La surface des substrats CFRP non traités se compose de carbone, d'azote et d'oxygène. Les prétraitements étudiés ne découvrent pas les fibres de C hormis le prétraitement CircupositTM. Par conséquent, comme l'XPS ne mesure que quelques nm en profondeur, la contribution majeure du signal provient seulement du poly-époxy, excepté après CircupositTM dont une étude dédiée sera présentée dans la suite. Pour rappel, le poly-époxy RTM6 est constitué d'une molécule de TGMDA pour un couple de molécules (MDEA+M-MIPA) (Fig. II-4). En supposant que la surface et le volume du poly-époxy ont la même composition, il est possible d'estimer approximativement que la composition de surface correspond à un rapport de 47 atomes de C, 4 atomes de N et 4 atomes d'O, ce qui correspond à 85,4 at.% C, 7,3 at.% N, 7,3 at.% O, et à des ratios O/C et N/C de 0,085. Cette teneur atomique théorique est à comparer avec la composition de surface d'un substrat non traité obtenue par analyse XPS à savoir 76,2 at.% de C, 13,9 at.% de O, 6,5 at.% de N et 3,4% de Si. En tenant compte de l'oxydation légère et de la contamination par le carbone des échantillons lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant, ce résultat expérimental est proche de celui attendu. Le Tableau III-3 présente les résultats de la décomposition du pic C1s pour les surfaces CFRP telle que reçues et prétraitées. Les différents groupements fonctionnels sont identifiés en fonction des décalages chimiques induits par les liaisons chimiques des atomes de C. Les rapports O/C et N/C reportés résultent de cette décomposition en divisant la proportion des groupements oxygéné et azoté par la fraction C-C, C-H. La composition atomique n'est pas utilisée pour les calculs des rapports O/C et N/C car nous avons observé une quantité significative de contamination par SiOx lors du processus de polymérisation en présence du démoulant ; ce qui augmente virtuellement la quantité d'O en surface. A noter que le prétraitement consistant à insérer des microparticules de Cu à la surface CFRP ne modifie pas la composition de la surface polymère.

L'analyse XPS de cette surface poly-époxy est donc considéré comme équivalente à un substrat CFRP non traité.

La Figure III-6 montre les diagrammes XPS du pic C1s obtenus à la surface d'un échantillon non traité (Fig. III-6) ainsi que les surfaces correspondantes aux échantillons traités avec un procédé AA1 Fig. III-6b), un plasma post-décharge N₂/O₂ (Fig. III-6c) et O₃ (Fig. III-6d). Les analyses XPS des échantillons obtenus avec les quatre conditions du prétraitement AA sont similaires. Seul le pic C1s du prétraitement AA1 sera présenté ici afin de simplifier l'analyse comparative avec les autres prétraitements et de ne pas encombrer le manuscrit avec des résultats similaires. Gavrielides *et al.* [128] ont utilisé un modèle théorique issu de calculs Hatree-Fock afin de consolider l'interprétation des résultats expérimentaux XPS obtenus sur une surface poly-époxy (DGEBA + EDA). Les données XPS mesurées sur une surface poly-époxy modèle, c.à.d pure, entièrement polymérisée, plane et sans défaut peuvent être décrites à partir des orbitales atomiques calculées. Ceci permet de prédire l'énergie de liaisons de 9 environnements différents sous le pic C1s d'une surface poly-époxy. On utilise certains des décalages chimiques (ΔBE) calculés entre chaque composante afin de décomposer le pic XPS de la RTM6.

L'échantillon non traité est pris comme référence pour la détermination de l'énergie de liaison des pics C-C, C-H et pour les décalages chimiques des autres éléments (C-N à +1,0 eV, C-O à +1,6 eV, C = O et/ O-C=O à +3 eV). La contribution O-C=O et le pic satellite sont fixés en fonction des résultats expérimentaux. Le petit pic satellite est typique de la perte d'énergie d'électrons provenant d'atomes de carbone sp² des cycles phényles.

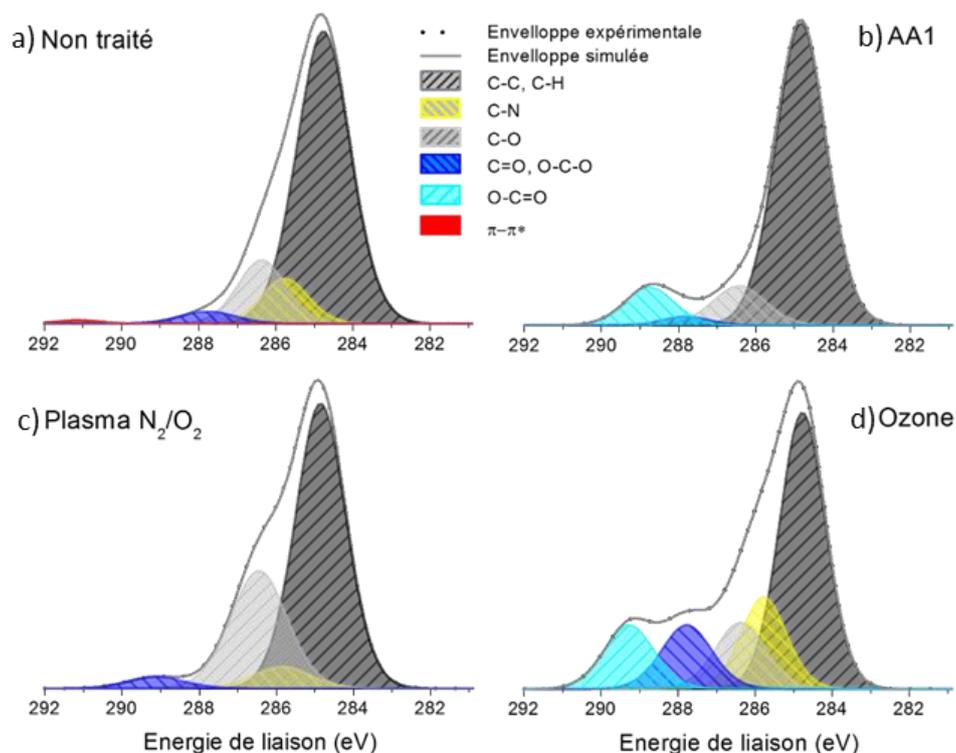


Figure III-6. Décomposition du pic C1s selon [128] de substrats poly-époxy (a) non traité, (b) plasma AA1, (c) plasma post décharge N₂/O₂, (d) O₃.

**Chapitre III : Influence des prétraitements de surface du CFRP
sur les dépôts DLI-MOCVD de Cu**

Le diagramme XPS C1s correspondant au prétraitement AA1 (Fig. III-6b) indique clairement la présence de différents groupes fonctionnels oxygénés. L'énergie de liaison du groupement carboxylique ($289,1 \pm 0,3$ eV) est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour les films déposés à partir de plasmas contenant de l'acide acrylique [117]. Étant donné que l'épaisseur du film est supérieure à la profondeur d'analyse XPS, la composante C-C/C-H de la Figure III-6b est attribuable aux groupements fonctionnels présents dans la couche déposée AA1 et non à la surface du substrat. Le rapport O/C est proche de celui de la surface initiale non traitée, mais la composition en groupements fonctionnels diffère, essentiellement avec la présence d'environ 10% de groupements carboxyliques (COOH ou COOR).

Les surfaces prétraitées plasma N_2/O_2 et O_3 présentent des formes de pics C1s similaires, avec la présence de groupes C-C/C-H, C-N, C-O, C=O et O-C=O. Les rapports O/C et N/C sont plus élevés dans le cas O_3 . On s'attendait à ce que la proportion en espèces N soit plus élevée pour le prétraitement plasma post décharge N_2/O_2 .

Tableau III-3. Détermination de la composition en groupements fonctionnels et des ratios O/C, N/C à partir du pic C1s.

	C-C C-H	C-N	C-O	C=O O-C-O	O-C=O	O/C	N/C
Non traité	72,6	10,0	14,2	3,2	0	0,24	0,14
AA1	77,3	0	10,7	2,1	9,9	0,29	0
Plasma post décharge N_2/O_2	59,3	10,2	16,4	8,0	6,0	0,51	0,17
O_3	47,4	15,8	12,6	12,1	12,1	0,78	0,33

Focus sur les échantillons prétraités Circuposit™

Enfin, l'analyse XPS de surface des substrats prétraitée Circuposit™ révèle la présence de contaminants à la surface. Les compositions de surface sont déterminées sur des zones poly-époxy car les zones fibreuses sont uniquement composées de liaisons de type C-C. Les résultats de l'analyse sont résumés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4. Composition des surfaces CFRP non traitée et prétraitée Circuposit™ déterminées à partir des diagrammes XPS.

Orbital	Bond	BE (eV)	FWHM (eV)	Ref. (at.%)		Pretreated (at.%)	
C1s	C-C, C-H	284,5	1,7	53,5	76,2	41,8	64,9
	C-N	285,5	1,6	8,7		5,5	
	C-O	286,1	1,8	11,3		15,7	
	C=O, O-C=O	287,5/288,8	1,9	1,8		2	
	π - π^*	290,5	2,3	0,9		0	
N1s	C-NH, C-N-C	399,3	1,8	6,5	N/A	2,9	4,5
	N-C-O, N-C=O	400,5	1,7			0,7	
	C-NO	402,5	1,5			0,5	
	NO ₂ , NO ₃	405,9	2			0,5	
O1s	O-C, O-Si-O	532,1	1,9	12,3	13,9	19,7	21,8
	O=C, -OH, -NO	533,4	1,8	1,6		2,1	
Si2p	Siloxane	102,1	2	3,4		7,8	
Cl2p	N/A	200,0	0,6	N/A		0,2	
S2p		168,2	2,5			0,6	
F1s		688,4	2,1			<i>trace</i>	
Mn2p3/2		Oxide	642,3		3,4	N/A	
Mn2p1/2	653,5		3,1				

De plus, une analyse comparative des pics C1s, N1s et O1s est montrée sur la Fig. III-7 entre un substrat non traité (colonne gauche) et prétraité (colonne droite).

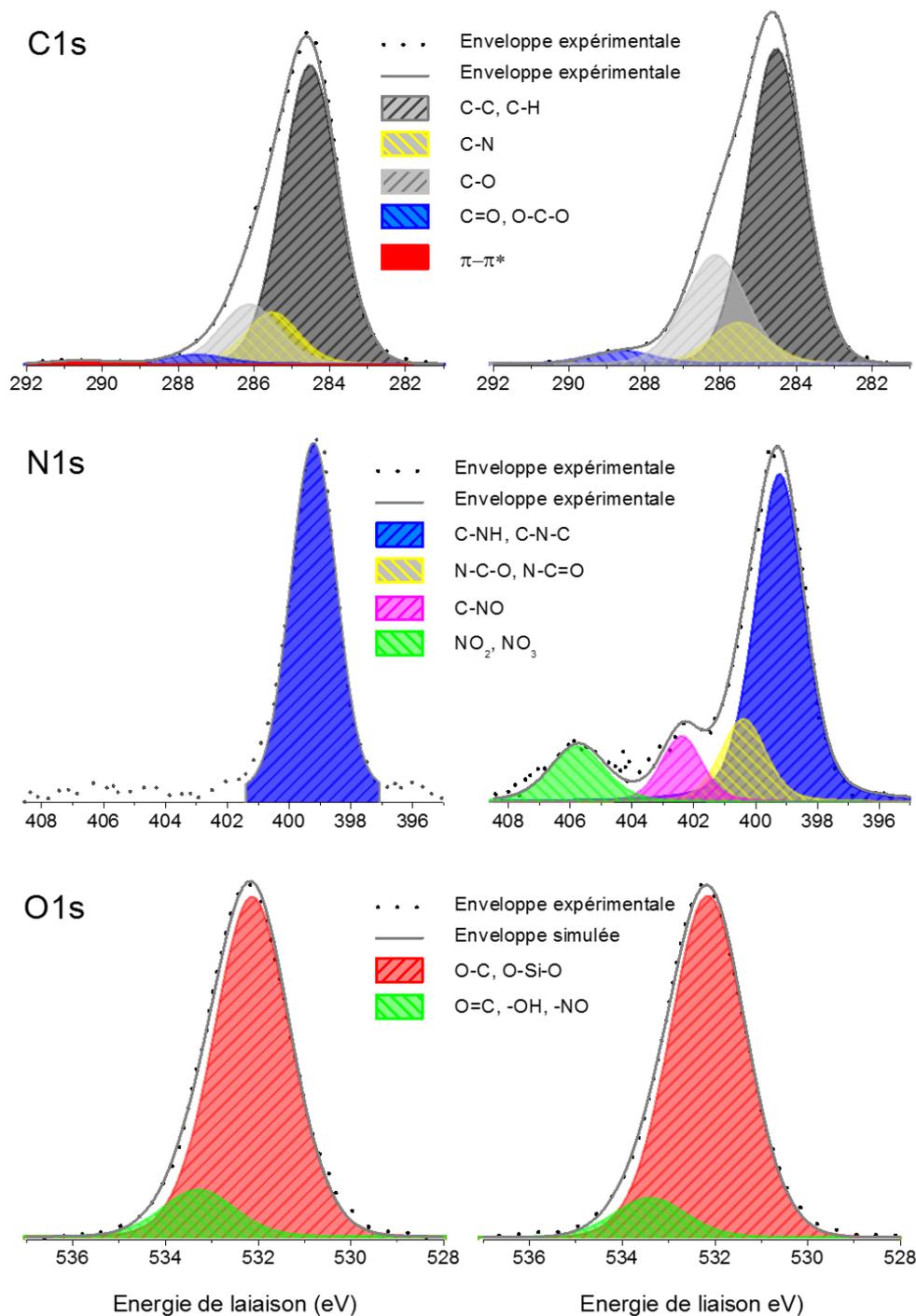


Figure III-7. Diagramme XPS des pics C1s, N1s et O1s d'une surface CFRP (a) non traitée et (b) prétraitée CircupositTM.

Les analyses des échantillons prétraités CircupositTM montrent une composition élémentaire de 64,9 at.% C, 21,8 at.% O, 4,5 at.% N, 7,8 at.% Si, et un total de 1 at.% de Cl, S, F et d'oxyde de Mn. L'augmentation prononcée de la quantité d'O, de 13,9 pour la surface non-prétraitée à 21,8 at.% se traduit par une hausse du ratio O/C de 0,18 à 0,34 par apport à la surface de référence. En considérant les espèces d'oxydes de Mn et de siloxanes, les ratios O/C et O/N

corrigés sont respectivement de 0,27 et 0,38. Ceci est principalement dû à la création de groupements C-O, C=O, N-O et N=O, comme le montrent les décompositions des diagrammes C1s et N1s obtenus sur des surfaces après prétraitement (Fig. III-7). Nous notons également la disparition du pic satellite qui est une conséquence de l'oxydation des atomes de C des cycles phényles dont l'hybridation est désormais de type sp³.

La caractérisation XPS démontre que le prétraitement CircupositTM est efficace pour oxyder la surface époxy. La concentration de surface en groupements polaires augmente de manière significative; sous la forme de groupements C-O, C-O-O et N-O pour le matériau poly-époxy étudié. Néanmoins, la forte pollution de la surface par des contaminants Cl, S, F, Mn qui totalisent 1 at.% est à rappeler. Ces espèces proviennent des différents bains commerciaux impliqués dans le traitement CircupositTM et n'ont pas été éliminés par le rinçage, nettoyage ou encore au pompage précédant les mesures XPS. Par conséquent, ils ont une forte interaction avec l'époxy. Cette pollution affecte la répétabilité ou la densité de groupements réactifs dans la composition de surface avant chaque dépôt de MOCVD. Enfin, on trouve du silicium dans un environnement siloxane, ce qui est assez courant pour la surface des pièces époxydes démoulées. Le fait que la concentration de Si augmente après le prétraitement de CircupositTM est dû à l'érosion de la surface qui expose des résidus de siloxane piégés en sub-surface pendant la polymérisation [129, 130].

Conclusion intermédiaire à propos de la composition de surface

En résumé, les six prétraitements sélectionnés entraînent une modification de la surface plus ou moins prononcée qui se distingue par la formation de groupements polaires. Le prétraitement O₃ est le plus concluant avec l'augmentation la plus forte en groupements azotés et oxygénés à la surface RTM6. Parmi l'ensemble des prétraitements, le CircupositTM conduit en plus à l'insertion de contaminants susceptible d'interagir durant le procédé DLI-MOCVD.

L'insertion de sites N et O réactifs vis-à-vis des métaux constitue une condition nécessaire pour la création des liaisons chimiques fortes avec le revêtement de Cu. Toutefois, il n'est pas envisageable actuellement d'effectuer des essais d'adhérence sans avoir au préalable étudié l'évolution de la morphologie de la surface RTM6 suite aux prétraitements. Pour rappel, la rugosité du substrat est déterminante pour la création de l'ancrage mécanique avec un dépôt. L'adhérence finale des dépôts CFRP/Cu pourra ainsi être décomposée de manière plus complète en deux mécanismes, un chimique et un physique.

III.2.2. Rugosité de surface après les prétraitements

Les prétraitements affectent la topographie des substrats, en accord avec les données de la littérature pour ce qui concerne les ordres de grandeurs mesurés [55, 70, 82]. La Figure III-8 montre une sélection d'images MEB de section transverses où le traitement O₃ est comparé à la référence non traitée. Alors qu'une faible rugosité est observée sur les échantillons non traités, elle est considérablement augmentée par le traitement O₃ oxydant, indiquant une érosion de la surface poly-époxy.

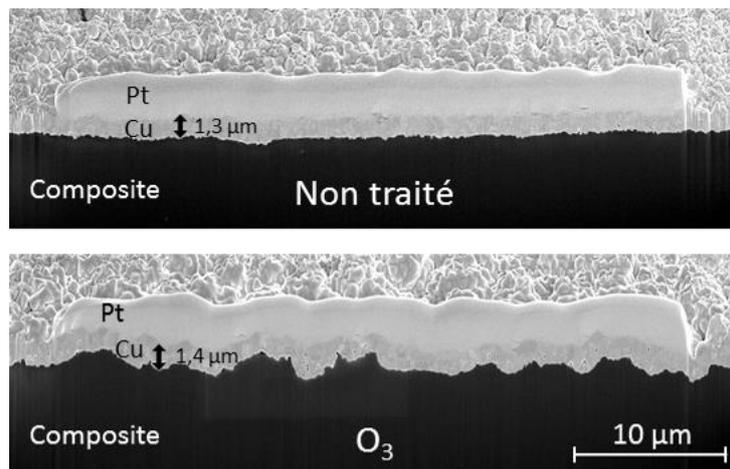


Figure III-8. Micrographies MEB de coupes transverses d'un revêtement MOCVD de Cu sur substrat CFRP. (a) Surface du CFRP non traitée, et prétraitée O₃.

Une rugosité de surface élevée est susceptible d'augmenter la force d'adhésion des films, mais elle doit rester limitée pour ne pas impacter la rugosité finale du film déposé. Ainsi, il est essentiel de caractériser la rugosité induite par les différents prétraitements. La rugosité arithmétique (Sa) déterminée à partir de mesures d'interférométrie sur une surface de 3 mm² est présentée dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Rugosité arithmétique Sa en fonction du prétraitement.

Echantillon	Sa (μm)
Non traité	1.3
Plasma AA1	0.2
Plasma post décharge N ₂ /O ₂	1.6
O ₃	2.6
Circuposit™	3.3
μCu	6,7

Comme la rugosité dépend de l'aire sur laquelle elle est déterminée, il est difficile de donner un seuil auquel une spécification donnée est remplie. Néanmoins, il est intéressant de noter des différences relatives en fonction de l'étendue des zones sondées. Sur 3 mm², la rugosité de la surface composite est principalement due aux fibres de carbone qui viennent s'ajouter à la rugosité beaucoup plus faible du poly-époxy. Cela est illustré par la rugosité beaucoup plus faible d'un substrat poly-époxy pur avec la couche déposée polymérisée AA1. L'accroissement de la rugosité du substrat est plus prononcé pour les prétraitements O₃ et Circuposit™ qui dégradent clairement la surface du polymère. Cet effet est bénéfique pour l'ancrage mécanique dans une certaine mesure. Par exemple, dans la plupart des cas, le traitement Circuposit™ entraîne une détérioration du composite et expose les fibres à l'air. Par ailleurs, la rugosité mesurée à la surface des substrats qui comportent des μCu est maximale

mais ne découle pas d'une érosion par le prétraitement. Les zones qui ne comportent pas de μCu ont une Sa de $1,4 \mu\text{m}$ assimilées à une surface non traitée. En présence de μCu , la Sa augmente jusqu'à environ $4 \mu\text{m}$ alors que la valeur est maximum où le poly-époxy est manquant. Comme détaillé précédemment, une lacune de polymère localisée aux frontières entre les fibres engendre une attaque préférentielle et la formation de creux. L'échelle de cette rugosité est plus importante que dans les autres cas. Initialement, seule une modification chimique de la surface était envisagée pour ce prétraitement, mais dorénavant l'impact de la topographie sur les propriétés surfaciques devra être pris en compte.

III.2.3. Influence des prétraitements sur la mouillabilité de la surface de CFRP

La détermination des caractéristiques énergétiques des surfaces est un élément essentiel qui permet une meilleure compréhension des réactions qui ont lieu aux interfaces des matériaux avec un milieu ou une autre phase. Dès 1805, Young [131] a introduit les notions de mouillabilité, de tension de surface et d'adhérence entre deux surfaces et a développé des travaux permettant la détermination de l'énergie libre d'adhésion entre liquides et solides. Ces analyses sont maintenant possibles en routine dans les laboratoires, et se basent généralement sur des expériences de goutte posée.

Les modifications de surface induites par les prétraitements sont comparées par des mesures d'angle de contact avec l'eau. L'eau, en tant que liquide polaire, interagit fortement avec les groupes polaires présents en surface. Il est à rappeler que la rugosité accentue l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité intrinsèques de la surface sondée.

L'équipement utilisé pour la mesure d'angle de contact est le Digidrop modèle R&D de GBX de résolution de $0,1^\circ$. Cet appareil comporte une caméra à optique NIKON permettant d'acquérir jusqu'à 50 images par seconde, une source de lumière blanche, un porte-substrat déplaçable horizontalement et verticalement et un porte-seringue déplaçable horizontalement. Plusieurs paramètres doivent être contrôlés avant l'utilisation : l'éclairage, la netteté de l'image et le volume de la goutte. Les mesures d'angles sont effectuées manuellement en post-traitement informatique des photographies. Une goutte de liquide est déposée sur le substrat à l'aide d'une seringue ($\varnothing = 0.82 \text{ mm}$) montée sur une vis micrométrique. Une image est capturée par une caméra vidéo. Le volume de liquide ne doit pas être important pour que la goutte ne soit pas arrachée sous l'effet de son poids avant la dépose. Les deux angles de contact observables (à droite et à gauche) sont alors mesurés et la moyenne des deux mesures est calculée. L'angle d'une goutte à la surface d'un solide est régi par trois paramètres :

- L'énergie interfaciale solide-liquide (γ_{SL})
- L'énergie de surface du solide (γ_{SV} ou γ_S)
- La tension superficielle du liquide (γ_{LV} ou γ_L)

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$\gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos\theta = \gamma_S \quad (1)$$

Cette équation permet de mesurer rapidement l'angle de contact et d'en déduire l'énergie de surface du matériau à partir de mesures réalisées avec différents liquides.

Cependant, cette méthode peut poser quelques problèmes dus à l'évaporation du liquide pendant la mesure, la pesanteur de la goutte, l'absorption. De plus, pour que le point triple soit identifiable et que les résultats soient exploitables, la surface du substrat doit être plane. La rugosité de surface des substrats CFRP n'est donc pas optimale pour la détermination de l'angle de goutte par cette méthode. La Figure III-9 présente une observation optique rasante de la surface CFRP.

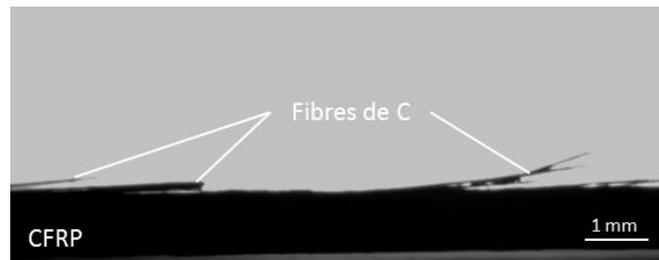


Figure III-9. Observation optique rasante de la surface du substrat composite.

La Figure III-9 met en évidence la présence de fibres de C qui sont visibles hors plan. Elles sont mises à nue au cours de l'usinage des éprouvettes qui retire une partie de la matière poly-époxy assurant la cohésion de ces dernières. Cette configuration est préjudiciable à la fiabilité de la mesure de l'angle de goutte en masquant la zone à observer comme illustré schématiquement dans la Figure III-10.

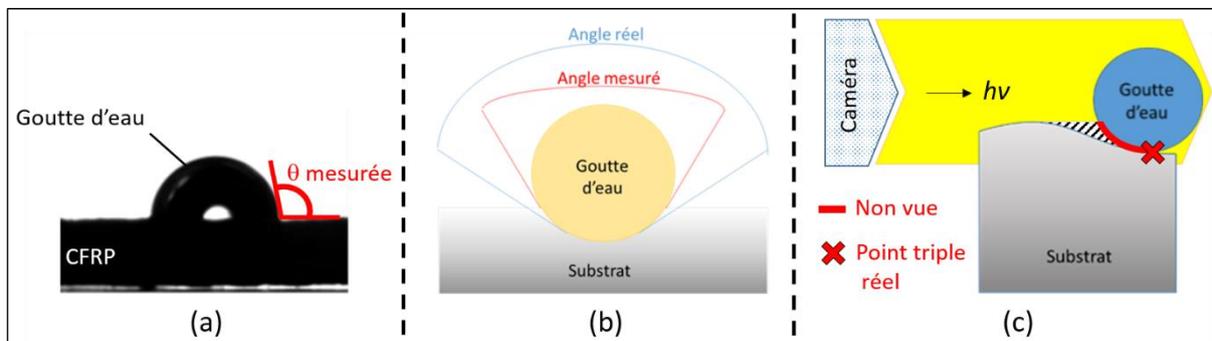


Figure III-10. Principe de la mesure d'angle d'une goutte d'eau déposée à la surface CFRP partir (a) d'une photographie optique, (b) d'un schéma, et (c) explication des différences entre ces deux méthodes.

La Figure III-10a représente une photographie d'une goutte d'eau déposée sur une surface CFRP à partir de laquelle l'appareil Digidrop effectue la mesure de l'angle θ . La schématisation sur la Figure III-10b indique clairement que la valeur de l'angle mesuré est différente de l'angle réel. Ce phénomène est expliqué avec la Figure III-10c. La rugosité du substrat masque la partie inférieure de la goutte d'eau, et le point triple détecté par la caméra est erroné. L'angle mesuré ne correspond donc pas à l'angle de contact réel mais à l'angle que forme une surépaisseur du substrat, situé au premier plan, avec la goutte.

Une découpe plus précautionneuse des échantillons CFRP, associée à un éclairage légèrement surélevé permet d'avoir une surface en surbrillance. Ainsi, on observe la symétrie de la goutte

et de son reflet dans le plan. On définit ainsi avec précision la position de la ligne de base et les angles de contact formés entre la goutte d'eau et la surface sont alors observables.

Chaque valeur d'angle de contact est définie comme étant la moyenne de 8 mesures qui correspondent à 8 gouttes de liquide déposées à des endroits différents de la surface. L'évolution du comportement de la goutte est observée pendant 180 s. Des mesures paramétriques préliminaires sont réalisées pour déterminer le volume optimal de la goutte et le temps nécessaire pour obtenir un équilibre entre celle-ci et la surface avant l'acquisition de la mesure.

Sous l'effet de la gravité, la goutte d'eau va s'étaler sur la surface CFRP après avoir été déposée jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique. Des tests sont réalisés pour observer la cinétique de la goutte et montrer par la même occasion l'importance de prendre à chaque mesure le même temps de référence. Trois volumes de gouttes correspondant au volume minimum, intermédiaire et maximum que peut déposer la seringue sont étudiés. En faisant varier le volume, on modifie la masse de la goutte et donc sa vitesse d'étalement. La durée d'acquisition doit être suffisamment faible pour éviter les phénomènes d'évaporation du liquide qui faussera les paramètres initiaux. Huit mesures par volume de liquide sont réalisées de manière à estimer la répétabilité des mesures. L'évolution de l'angle θ se caractérise par le passage dans un régime stationnaire (plateau) où la valeur ne varie pas ou peu. Le volume de la goutte qui révèle la dispersion en angle la plus faible au niveau du plateau (temps donné) est alors retenue.

Un exemple de la méthodologie utilisée pour la détermination du volume de goutte d'eau optimal et de la durée à laquelle la mesure doit être réalisée pour une surface CFRP non traité est présenté dans la Figure III-11.

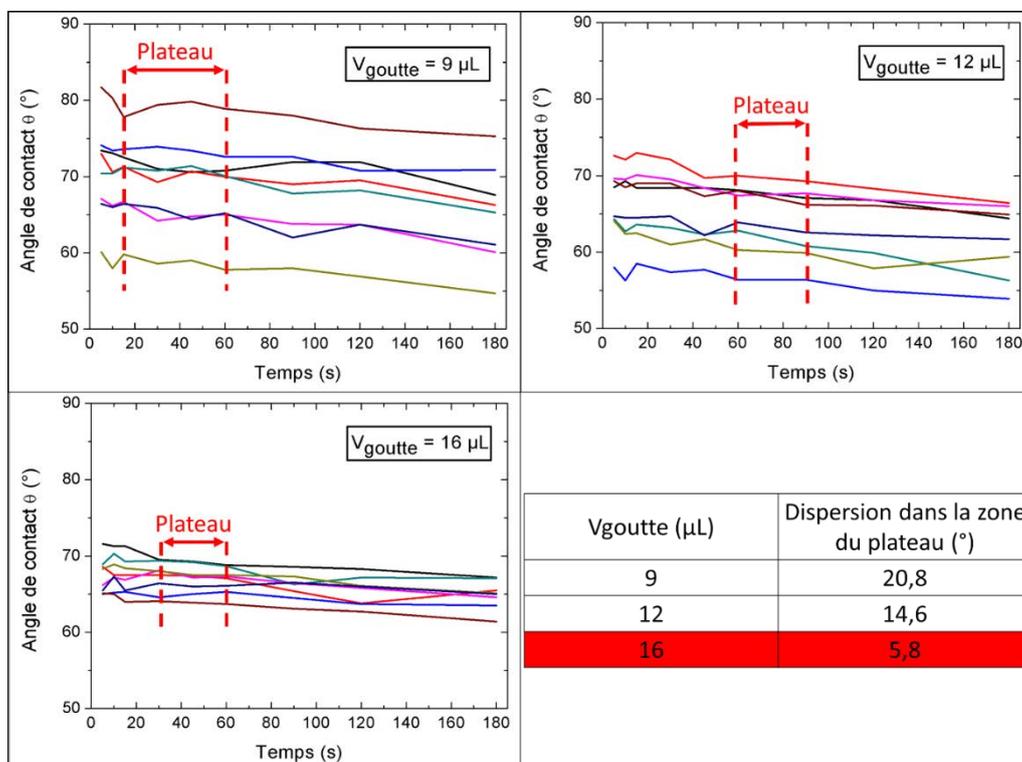


Figure III-11. Angle de contact de goutte d'eau pour un volume de 9 μL , 12 μL , 16 μL en fonction du temps, et dispersion dans la zone du plateau associée.

**Chapitre III : Influence des prétraitements de surface du CFRP
sur les dépôts DLI-MOCVD de Cu**

On remarque sur la Figure III-11 que θ décroît avec le temps. La dispersion de θ s'amenuise en augmentant le volume de la goutte. L'identification des plateaux est rendu difficile par une évolution quasiment linéaire de θ . Ils sont respectivement définis dans les intervalles 15-60 sec, 60-90 secondes et 30-60 secondes, respectivement pour les volumes de goutte de 9 μL , 12 μL et 16 μL . C'est pour ce dernier que la dispersion de θ est la plus faible ($5,8^\circ$ vs. $20,8^\circ$ pour 9 μL).

Le volume de goutte d'eau déposé à la surface d'un substrat CFRP non traité choisi est donc de 16 μL car la dispersion de la valeur de l'angle de contact est la plus faible pour ce volume. La mesure est effectuée dans un intervalle de temps appelé "plateau", où la valeur de l'angle de contact ne varie pas de manière significative : dans ce cas, la mesure sera réalisée 45 sec après la dépose de la goutte.

Les paramètres de mesure sont maintenant fixés le Tableau III-6 résume les valeurs d'angle de contact avec l'eau, la rugosité arithmétique (S_a) des surfaces correspondantes, déterminée par interférométrie, et le rapport O/C déterminé par XPS pour des échantillons non traités et traités. S_a est rapporté ici mais pas discutée en relation avec la mouillabilité parce que nous ne pouvons pas nous assurer que la surface sur laquelle elle a été déterminée est proche et donc représentative de la surface du point triple.

Tableau III-6. Angle de contact et rugosité de surface arithmétique (S_a) en fonction du prétraitement.

Echantillon	Angle de contact ($^\circ$)	S_a (μm)	O/C
Non traité	88 ± 6	1,3	0,24
Plasma AA	67 ± 4	0,2	0,29
Plasma post décharge N_2/O_2	53 ± 5	1,6	0,51
O_3	57 ± 2	2,6	0,78
Circuposit TM	55 ± 4	3,3	0,51
μCu	92 ± 7	6,7	0,24

L'angle de contact de l'eau sur les échantillons non traités est environ 88° . Des valeurs similaires sont mesurées à la surface des substrats CFRP prétraités μCu . La valeur est caractéristique d'une surface légèrement hydrophobe et peut être diminuée si les groupes polaires y sont présents en concentration suffisante. Tous les autres prétraitements entraînent une forte diminution de l'angle de contact, en accord avec la création de liaisons polaires observée par XPS. La couche de plasma AA1 montre une mouillabilité intermédiaire et un rapport O/C intermédiaire. D'autre part, la mouillabilité des prétraitements plasma post décharge N_2/O_2 , CircupositTM et O_3 est équivalente alors qu'on pourrait s'attendre à un angle de contact plus faible pour ce dernier présentant le rapport O/C le plus élevé (0,78 à comparer avec 0,51). L'interaction complexe entre le rapport O/C et la rugosité de surface ne permet pas une discussion complète des phénomènes observés en fonction de l'ensemble de données

disponibles. Dans la mesure où les prétraitements conduisent à une amélioration de l'adhérence, ce travail sera complété dans la section III.2.7. Des mesures de mouillabilité avec d'autres liquides vont permettre la détermination de l'énergie de surface.

Cette étude a permis de mettre en évidence les modifications chimique et/ou physique de la surface des substrats induites par les différents prétraitements. Une augmentation du nombre de groupements polaires, accompagnée dans la majeure partie des cas d'une augmentation de la rugosité accentue la nature hydrophile de la surface. Ces caractéristiques sont importantes car elles permettent en principe d'améliorer l'adhérence métal/polymère. Dès lors que le conditionnement de la surface CFRP est réalisé dans des conditions optimales, l'étape de métallisation décrit précédemment est opérée. L'influence de chaque prétraitement sur les étapes de germination/croissance ainsi que les propriétés intrinsèques du revêtement est alors étudiée.

III.2.4. Dépôts de Cu sur surfaces prétraitées

III.2.4.1. Plasma AA

Le prétraitement AA est effectué sur des substrat RTM6 et se limite à une surface de 1 cm^2 et n'a pas comme finalité une éventuelle industrialisation. Ce travail a pour objectif la mise en commun des compétences du laboratoire NANOTEC avec les nôtre, afin de comprendre et définir les mécanismes d'adhérence métal/plasma AA/CFRP.

Contrairement aux prétraitements plasma post décharge N_2/O_2 , O_3 et CircupositTM, les plasmas AA sont réalisés en dehors du CIRIMAT. Trois campagnes de dépôts à un intervalle de 7 mois ont été réalisées. La dimension des substrats poly-époxy étudiés varie entre $10 \times 10 \text{ mm}^2$ et $20 \times 10 \text{ mm}^2$ en fonction de la disponibilité et n'influent aucunement sur les différents traitements.

Des substrats poly-époxy sont nettoyés au CIRIMAT puis expédiés au laboratoire NANOTEC. Ils sont ensuite prétraités plasma AA selon les conditions présentées dans le Tableau III-1. Le délai de retour a été de 1 mois lors de la 1^{ère} campagne (lot 1) suite un problème technique intervenu sur le système de dépôt plasma AA. Dès leur réception au CIRIMAT, les échantillons sont stockés dans une boîte à gants sous argon afin d'être revêtus ou bien caractérisés (XPS, mouillabilité, rugosité). Une défaillance du réacteur DLI-MOCVD a retardé la métallisation de 21 jours supplémentaires. En dehors de ces problèmes ponctuels, se pose de toute façon le problème du conditionnement, et plus particulièrement de l'évolution de la composition chimique de la surface au cours du transport entre le lieu de prétraitement et Toulouse. Deux campagnes (lots 2 et 3) successives sont alors définies. Cette fois ci, les durées entre le nettoyage et la fonctionnalisation, et entre la fonctionnalisation et le dépôt de Cu sont passées à une semaine. Le transfert d'un laboratoire à un autre dure en moyenne 72 heures, et les substrats sont placés en boîte à gant dès leur réception pour éviter la dégradation des surfaces.

Des substrats des lots 1 et 2 sont placées dans le réacteur DLI-MOCVD comme présenté sur la Figure III-12. L'évolution du dépôt à la surface des substrats prétraités AA1_{bis} et AA2_{bis}

du lot 2 est représentatif de l'ensemble des substrats de ce même lot ainsi que du lot 3, c'est pourquoi ce dernier ne nécessite pas d'être présenté ici.

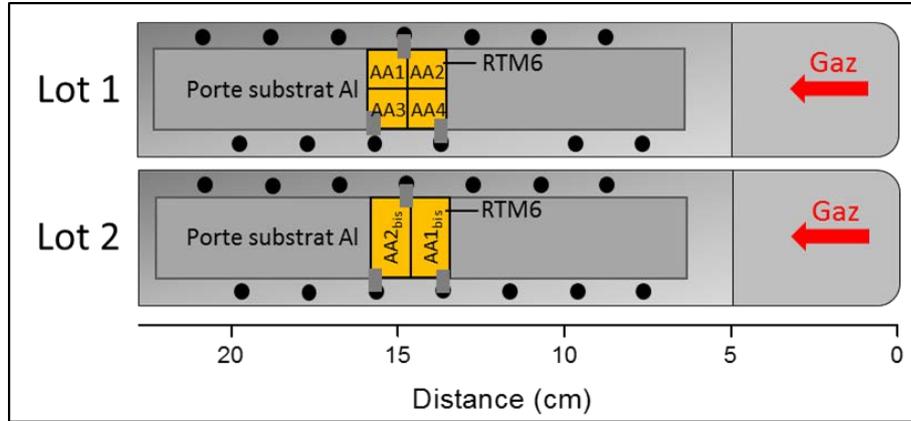


Figure III-12. Disposition des substrats poly-époxy des lots 1 et 2 dans le réacteur DLI-MOCVD.

Ils subissent un chauffage à 195 °C pendant 1h et sous une pression totale de 10 Torr pour permettre le dégazage. A cette température, la fonctionnalisation de surface n'est pas altérée conformément à l'étude XPS du vieillissement du film présentée plus haut. Cependant, pour le premier lot, la température des substrats est accidentellement portée à 220 °C durant les 5 premières minutes de métallisation. L'expérience a été répétée, sans surchauffe, pour le lot 2. Les photographies des substrats après le dépôt de Cu sont présentées sur la Figure III-13.

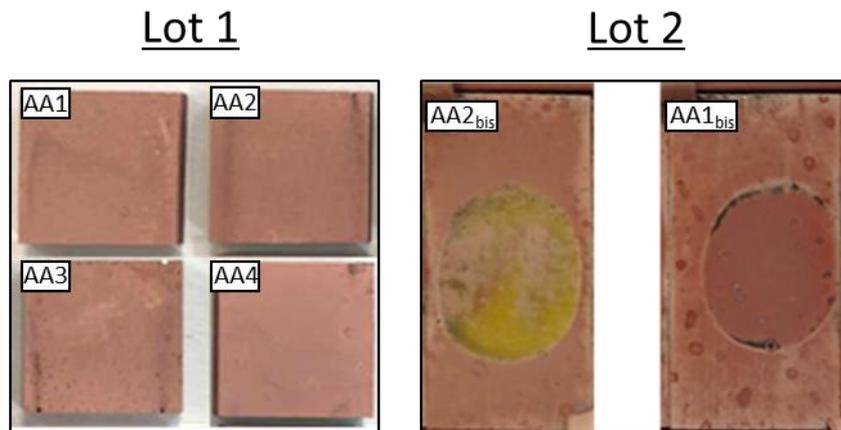


Figure III-13. Photographie des dépôts de Cu sur les substrats poly-époxy des lots 1 (10x10 mm²) et 2 (10x20 mm²) prétraités plasma AA.

Les résultats diffèrent totalement d'un lot à l'autre. Les dépôts obtenus pour le lot 1 sont épais et couvrent la totalité de la surface de chaque substrat. Visuellement, aucune distinction ne peut être faite entre les différentes conditions de prétraitement plasma du lot 1. On remarque à la surface des substrats du lot 2 une démarcation circulaire d'environ 1 cm de diamètre. La surface extérieure au cercle est revêtue alors que l'intérieur ne l'est pas (AA2_{bis}) ou que partiellement (AA1_{bis}). La surchauffe intervenue durant les premières minutes du dépôt du lot

1 a visiblement été bénéfique pour la métallisation. De plus, on remarque la présence de petits défauts circulaires partout sur la surface. Mais la surface poly-époxy brute obtenue par moulage présentait déjà ces défauts ; on les retrouve d'ailleurs aussi sur le lot 1, bien qu'atténué par l'épaisseur plus élevée de Cu (clairement visibles en microscopie optique).

La durée d'incubation du précurseur de Cu observée est d'environ 90 secondes, ce qui est voisin de celle mesurée sur une surface RTM6 non traitée. Au contraire, cette durée atteint jusqu'à 45 minutes sur les régions circulaires au centre des substrats du lot 2. Les dépôts ont ensuite été répétés sur les éprouvettes issues du lot 3 en suivant un protocole expérimental identique à celui utilisé pour le lot 2. Les observations visuelles sont similaires entre les lots 2 et 3. En prolongeant la durée du dépôt de Cu, il est possible de revêtir la totalité de la surface, avec cependant, toujours la présence de la délimitation de la zone traitée. Il s'avère que cette zone correspond au point de faisceau du prétraitement AA qui est donc bien une surface fonctionnalisée. Une analyse complète des prétraitements AA n'a permis de déceler aucune défaillance du procédé, c'est pourquoi les conditions expérimentales DLI-MOCVD sont remises en cause. En effet, le résultat positif du lot 1 est désormais expliqué par une hausse accidentelle de la température de dépôt à 220 °C durant les 5 premières minutes d'injection. Une hypothèse serait que la surchauffe ait engendré une dégradation du prétraitement plasma. Dans ce cas, le dépôt s'est effectué sur une surface poly-époxy pure. Le caractère couvrant est alors attribué à la température plutôt qu'à la fonctionnalisation. Contre toute attente, on en déduit alors que la surface poly-époxy prétraitée AA n'est pas propice à la métallisation DLI-MOCVD.

La compréhension et la définition exacte de l'origine de ces résultats constitue une étude à part entière. Avant de se lancer dans de telles analyses, notre priorité est de déterminer, indépendamment du caractère couvrant, si le prétraitement AA favorise la création de liaison forte à l'interface Cu/RTM6 en améliorant l'adhérence. Cette étude sera détaillée dans la section III.2.5.

III.2.4.2. Plasma corona

Les prétraitements par plasma corona sont effectués chez un collaborateur industriel de Mécano ID situé proche de Belfort. Cette étude est effectuée sur des substrats CFRP 40x20 mm², et est divisée en trois campagnes de traitements identiques. Après nettoyage, les substrats sont livrés sous 24h chez le sous-traitant qui nécessite en moyenne 1 semaine pour être prétraité. Il s'est écoulé 8 jours, 1 jour et 2 jours, respectivement, entre le prétraitement et la métallisation des lots 1, 2 et 3. Les différences de durée sont dues à des soucis techniques ponctuels du réacteur DLI-MOCVD.

Pour chaque campagne, 2 dépôts sur 2 substrats sont réalisés. De manière générale, la surface des substrats prétraités semble visuellement très hétérogène avec un aspect lisse ou rugueux selon la zone observée. Les substrats de chaque lot sont disposés dans le réacteur DLI-MOCVD comme présenté sur la Figure III-14.

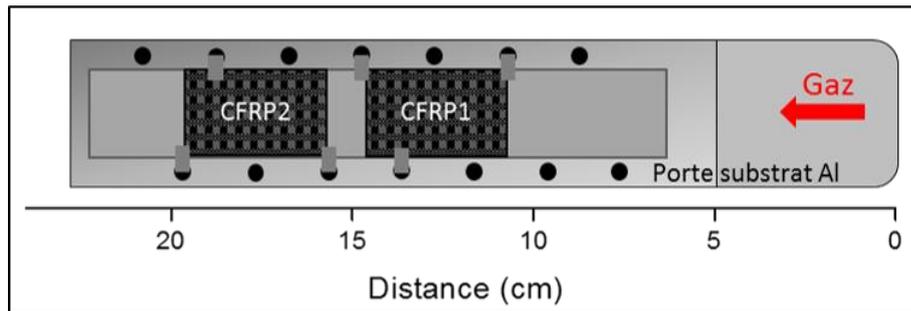


Figure III-14. Disposition des substrats CFRP prétraités plasma corona dans le réacteur DLI-MOCVD.

La description suivante est valable pour les 3 lots. Les premières étapes de croissance du film correspondent à une coloration bleue, verte, violette et rouge brique de la surface. Le temps d'incubation est abaissé à 45 s contre environ 90 s pour une surface CFRP non prétraitée. Ces différentes colorations sont attribuées à la réaction du Cu avec les fonctions oxygénées créées par le plasma sous air et correspondant à différents états d'oxydation du Cu. A cela s'ajoute des franges d'interférences liées à l'évolution de l'épaisseur du film.

Cependant en moyenne deux substrats par lot, soit 1 sur 2, se distinguent visuellement durant la métallisation, par la présence de défauts qui sont soulignés par le revêtement. La Figure III-15 présente une photographie de deux films élaborés sur une surface CFRP prétraités par plasma corona issu des lots 2 et 3, et présentant des défauts.

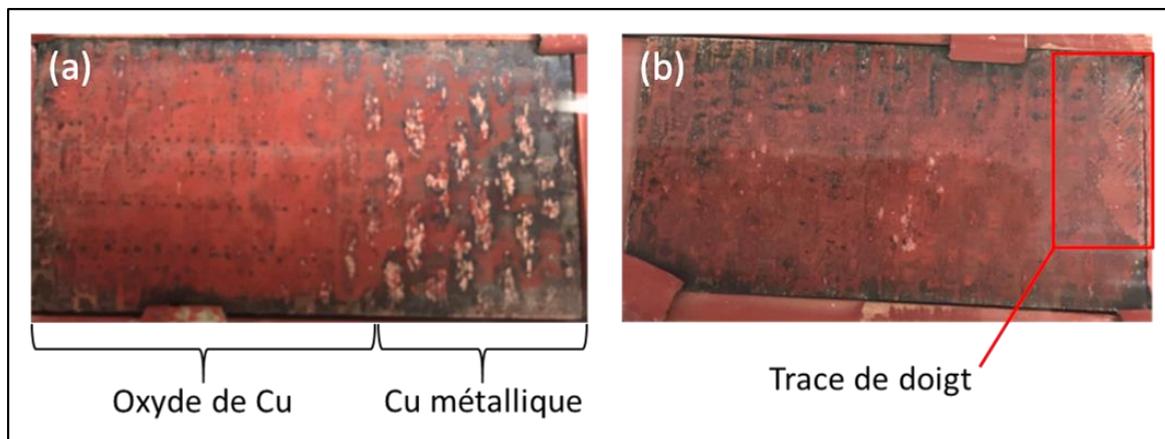


Figure III-15. Photographies des substrats CFRP1 prétraités plasma corona des lots (a) 2 et (b) 3.

On distingue sur Figure III-15a, une partie de la surface CFRP recouverte par de l'oxyde de Cu alors que le reste est couvert partiellement par du Cu métallique. L'oxyde est apparu sur la zone du CFRP visuellement identifiée comme rugueuse et le Cu métallique sur la zone lisse. De plus, on remarque que la surface a été polluée par des traces de solvant. La trace d'un doigt est clairement identifiée sur la Figure III-15b, de même que sur deux éprouvettes provenant des lots 1 et 2 (non présentées ici).

Afin de ne pas incriminer le procédé de dépôt mais bien le prétraitement, on observe une photographie (Figure III-16) du porte-échantillons après avoir effectué le 2nd dépôt du lot 3.

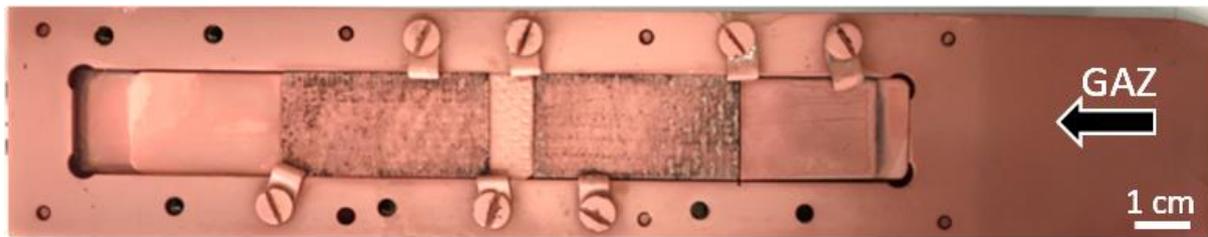


Figure III-16. Photographie du porte-échantillons et échantillons prétraités par plasma corona après 1h de dépôts de cuivre.

On observe que les éprouvettes sont bien situées dans une zone optimale de dépôts. A cet endroit, le porte-substrat est recouvert d'un film de Cu présentant un aspect métallique et homogène. Le dépôt à la surface des deux substrats est hétérogène et non couvrant, avec la présence de traces de solvant. Ces observations sont représentatives de l'ensemble des dépôts effectués pour les 3 lots. Les paramètres tels que la préparation de surface, le prétraitement corona, la manipulation, et le vieillissement sous air sont donc incriminés pour expliquer l'aspect hétérogène du Cu et la non-reproductibilité du procédé.

Afin d'illustrer l'importance de la préparation de surface, nous avons mené une étude en parallèle. Une corrélation a été faite entre les résultats obtenus ci-dessus et des dépôts réalisés précédemment dans les mêmes conditions mais sans prétraitement corona.

La Figure III-17 montre des substrats CFRP non traités, nettoyés puis stockés 12 heures à l'étuve (60 °C sous air) et des substrats nettoyés mais seulement étuvés pendant 45 minutes. Ensuite ces substrats ont été revêtus à 190-195 °C et 200-205 °C.

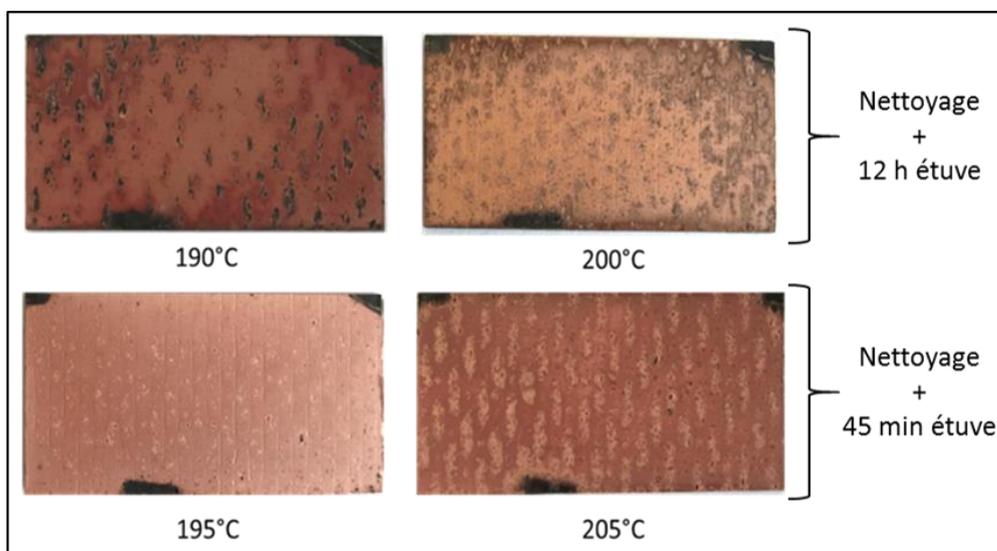


Figure III-17. Homogénéité du film de Cu en fonction de la durée nettoyage et de la T_d .

On notera sur la Figure III-17, la présence de zones ponctuelles noires (sans dépôt) qui correspondent à l'emplacement des pattes de fixation des substrats. Les dépôts de Cu élaborés à une T_d de 190 °C présente une teinte mate et des surfaces non revêtues localisées aux sommets des fibres de carbone. Cette hétérogénéité est moins prononcée pour une T_d de 200 °C. Les métallisations effectuées à 195 °C et 205 °C sont plus homogène et recouvrent la quasi-totalité

Chapitre III : Influence des prétraitements de surface du CFRP sur les dépôts DLI-MOCVD de Cu

de la surface CFRP. Le dépôt à 195 °C présente cependant une couleur Cu métallique plus prononcée.

Au-delà de la différence de T_d qui reste dans un intervalle restreint de 15 °C, l'aspect visuel du revêtement semble être affecté par la préparation de la surface. Le film de Cu est couvrant et homogène lorsque la durée de stockage des substrats est de 45 min. La surface du matériau composite se dégrade sous air, altérant ainsi la qualité du dépôt ultérieur.

On revient maintenant aux résultats des campagnes de dépôt sur substrats prétraités par plasma corona (Fig. III-15, III-16 et texte afférent). Pour les 3 lots d'échantillons, 1 semaine sépare en moyenne l'étape de nettoyage du prétraitement corona. Le vieillissement ainsi que des manipulations sans précaution (port de gants notamment) ont altéré la surface.

En résumé, la création de groupements oxygènes à la surface CFRP par plasma corona est validée par la germination d'oxyde de Cu dès les premières minutes d'injection. La durée s'écoulant entre le prétraitement et le dépôt a été écourtée à 24 h pour minimiser le vieillissement de la fonctionnalisation. Pourtant, les revêtements de Cu élaborés sont hétérogènes et non couvrants remettant en cause le conditionnement des substrats avant le prétraitement. L'effet d'un traitement d'extrême surface ne peut pas être caractérisé lorsque l'état de surface est dégradé et/ou pollué (trace de doigt par exemple). L'optimisation d'un procédé demande une grande rigueur lors des manipulations et une maîtrise de toutes les étapes afin d'éviter ce genre de désagréments. Pour que les résultats soient exploitables il faut que les dépôts soient reproductibles. Au même titre que le prétraitement AA, le temps qui nous est imparti nous oblige à vérifier, dans un premier temps, l'influence du plasma corona sur l'adhérence Cu/RTM6 avant de s'engager dans l'optimisation de cette piste.

Au même titre que le prétraitement AA, le temps qui nous est imparti ne permet pas de s'engager dans l'optimisation de cette piste sans avoir vérifié au préalable l'influence du plasma corona sur l'adhérence Cu/RTM6 avant de.

III.2.4.3. Circuposit™

Le prétraitement Circuposit™ diffère des autres car il est effectué par voie humide. Le transfert des substrats dans le réacteur DLI-MOCVD n'excède pas 5 minutes, ce qui limite la dégradation dans l'atmosphère de la fonctionnalisation conférée à la surface. Pendant la première campagne de dépôt de Cu sur des substrats prétraités Circuposit™, un dépôt de Cu est observé sur le porte substrat dès les premiers instants d'injection de précurseur. Cependant, aucun dépôt n'est observé sur la surface du substrat ou sur le porte substrat au voisinage immédiat des substrats. Le phénomène est attribué à un dégazage de composés volatils présents à la fois sur la surface, mais aussi dans le volume du CFRP. Ces composés volatils proviennent de l'absorption des solutions qui composent le prétraitement dans le CFRP poreux. Sous l'effet de la pression et de la température, ces composés désorbent et diffusent dans la phase gazeuse réactive, pendant qu'en même temps la diffusion vers, et la réaction des réactifs sur la surface sont censés avoir lieu pour produire la couche de Cu. Cette désorption massive est à proscrire dans un procédé CVD. Dans l'objectif de l'atténuer, voire de l'éliminer, un premier dégazage

sous vide de 2 heures, à la température de dépôt T_d est réalisé dans un autre réacteur avant le dépôt. Ainsi, la majorité des éléments provenant des solutions aqueuses du prétraitement Circuposit™ vont être désorbées. L'intérêt d'utiliser une enceinte à vide différente pour le dégazage est d'éviter que des polluants soient redéposés sur les parois internes du réacteur. Avec cette méthode, la germination du Cu est hétérogène, suivie de la croissance d'îlots d'oxyde de Cu qui coalescent au bout de 1 minute pour former un film d'oxyde de Cu de couleur bleu/vert. Pour une durée de dépôt standard de 1 heure, on observe un film visuellement hétérogène en épaisseur, couvrant à 80 % mais qui possède une couleur de cuivre métallique.

III.2.4.4. μ Cu

Les microparticules de cuivre constituent des sites de germination préférentielle sur lesquels le dépôt est initié. Les grains vont ensuite croître rapidement dans les 3 directions jusqu'à coalescer avec les autres germes apparus plusieurs minutes plus tard à la surface du substrat. Ce mécanisme de croissance résultera en une rugosité prononcée avec des crevasses observables à l'œil nu.

III.2.5. Influence des prétraitements sur l'adhérence du Cu

Une bonne adhérence entre le revêtement de cuivre métallique et le substrat CFRP est une nécessité si l'on veut assurer la fonctionnalité à court et long terme. Dans la mesure où les prétraitements doivent conduire à une amélioration de l'adhérence, nous allons tenter de définir dans cette partie si elle découle de modifications chimiques et/ou de modifications topographiques.

À l'échelle industrielle, il existe plusieurs méthodes pour évaluer l'adhérence de couches métalliques déposées. La première méthode est une mesure quantitative de la force de pelage du revêtement, sur la base de la méthode d'essai standard pour la résistance au pelage des adhésifs (test de pelage). Ceci nécessite donc que le revêtement puisse être retiré du substrat en raison d'une faible adhérence interfaciale. La deuxième méthode est le test de quadrillage suivant la norme NF EN ISO2409. Ce test conduit à des résultats qualitatifs qui sont comparés entre eux pour différents procédés et mesures expérimentales du laboratoire ou de la littérature. Dans les deux cas, ces tests d'adhérence nécessitent une surface d'au moins $20 \times 10 \text{ mm}^2$.

Compte tenu de la petite zone traitée par plasma AA (1 cm^2), il n'est pas possible d'appliquer le test de quadrillage sur ces échantillons. Le *scratch test* -qui est une analyse localisée- est alors retenu dans ce cas.

Evaluation de l'adhérence du Cu par rayage (prétraitement plasma AA)

Les mesures sont effectuées avec un instrument CSM Revetest (norme EN 1071) équipé d'un indenteur en diamant avec un angle de cône de 120° et un rayon de pointe de $200 \mu\text{m}$. Les mesures de rayage sont réalisées avec un taux de charge constant de $15 \text{ N}\cdot\text{min}^{-1}$. Un examen par microscopie optique permet d'observer les défaillances et de déterminer la charge critique

(Lc) [132]. La charge critique L_c est définie comme étant la charge nécessaire pour délaminer le film de cuivre sur toute la largeur de la rayure.

Les tests de scratch sur les éprouvettes poly-époxy prétraités plasma AA du lot 1 ayant subi une surchauffe au début du dépôt MOCVD sont détaillés dans les Figures III-18, III-19 et III-21. Une comparaison avec les lots 2 et 3 dont la notation est généralisée à AA* sera faite à la fin de cette partie. Les premières rayures sont réalisées avec une charge qui croît de 1 N à 10 N sur les substrats AA1, AA2, AA3 (Fig. III-19) et de 1 N à 15 N pour AA4 (Fig. III-20) (traité ultérieurement et à part, après une maintenance de l'appareil). La Figure III-18 montre une analyse typique réalisée sur un montage de plusieurs micrographies optiques, après avoir rayé le film de Cu sur l'échantillon AA1.

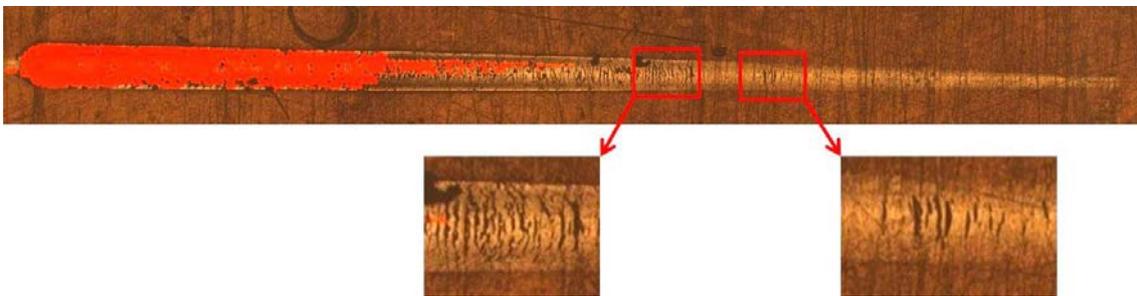


Figure III-18. Observation optique du mode de rupture par flambage.

Nous observons un mode de rupture par flambage (zooms dans les cadres rouges de la Fig. III-18), c'est-à-dire un détachement partiel du film à intervalles réguliers en amont de l'indenteur. Le flambage est qualifié de mode de rupture adhésif qui résulte du champ de contraintes généré par la progression de l'indenteur [133]. Nous observons ce mode de rupture dans tous les scratch tests sur matériaux poly-époxy revêtu par du Cu.

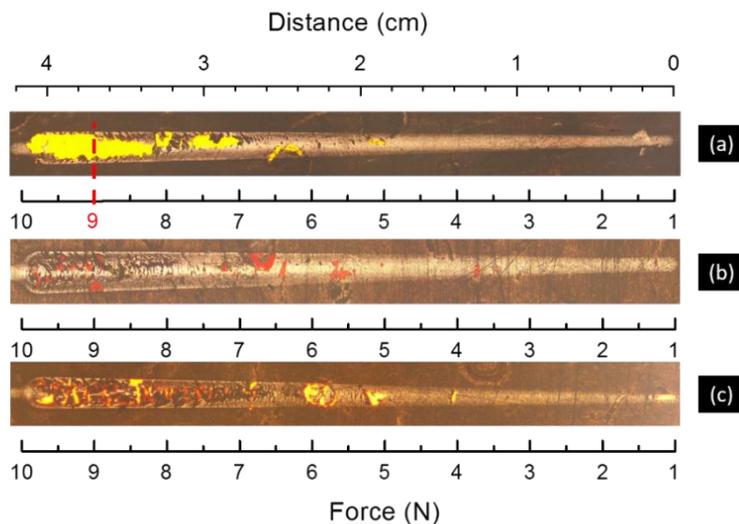


Figure III-19. Observation en microscopie optique des rayures sur un dépôt de cuivre pour différents prétraitements plasma: (a) AA1, (b) AA2, (c) AA3.

La Figure III-19 présente les rayures effectuées sur les dépôts de Cu recouvrant les substrats AA1 (Fig. III-19a), AA2 (Fig. III-19b), et AA3 (Fig. III-19c) issus du lot 1. Le passage de la pointe diamant sur les défauts de surface qui se présentent sous forme de bosses macroscopiques, entraîne une délamination parasite du film dont nous ferons abstraction pour déterminer L_c . La délamination complète sur toute la largeur de la trace est observable uniquement pour le (a) à 9 N. Malheureusement, une force de 10 N est insuffisante pour révéler les valeurs de L_c pour les substrats AA2 et AA3 (i.e. $L_c > 10$ N). Par conséquent, nous avons effectué une quatrième rayure avec une charge maximale de 20 N sur chacun des échantillons. La Figure III-20 montre les résultats, ainsi que la position relative de la 4^{ème} rayure pour AA1, AA2 et AA3 sur les échantillons 10x10 mm².

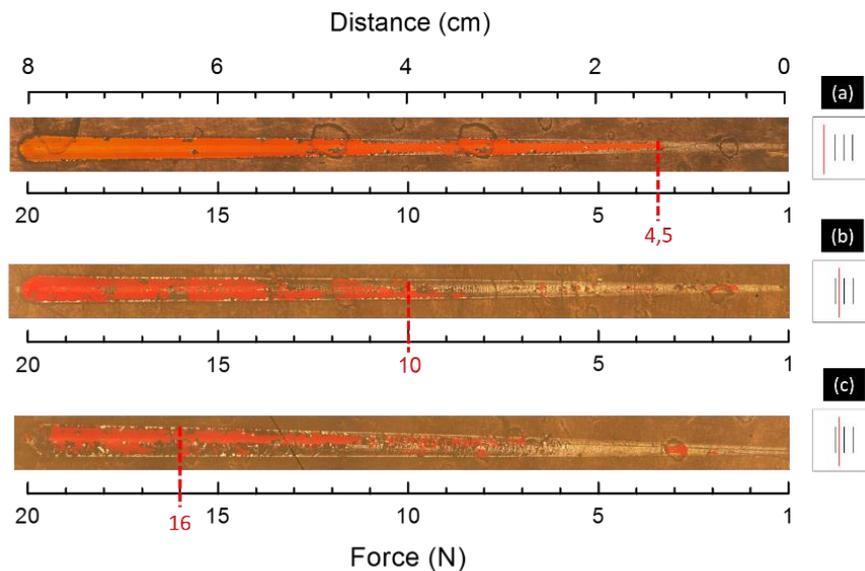


Figure III-20. Observation microscopique et position des rayures à la surface de substrat époxy revêtu de Cu en fonction des différents traitements plasma AA : (a) AA1, (b) AA2 et (c) AA3.

Sous contrainte, l'arrachement du film est initié par de faibles décollements suivi d'un délaminage complet. Les charges critiques déterminées sur les Figures III-20b et III-20c, sont de 10 N et 16 N, pour les traitements AA2 et AA3, respectivement. L'analyse de la Figure III-20a est différente en raison de l'emplacement de la rayure située au bord de l'échantillon. Le traitement par plasma étant directif, la zone centrale de l'échantillon est traitée de manière plus efficace. Sur la Figure III-20a, ce phénomène est illustré par une valeur de L_c de 4,5 N pour une rayure proche du bord de l'échantillon, inférieure aux valeurs obtenues par scratch sur la zone centrale de la Figure III-19a (L_c 9 N).

Des tests de scratch ont également été effectués sur l'échantillon correspondant au traitement A4 utilisant la même vitesse de charge que précédemment, et une charge maximale de 15 N. La moyenne des trois valeurs de L_c déterminées par microscopie optique (Fig. III-21) est de 10 N.

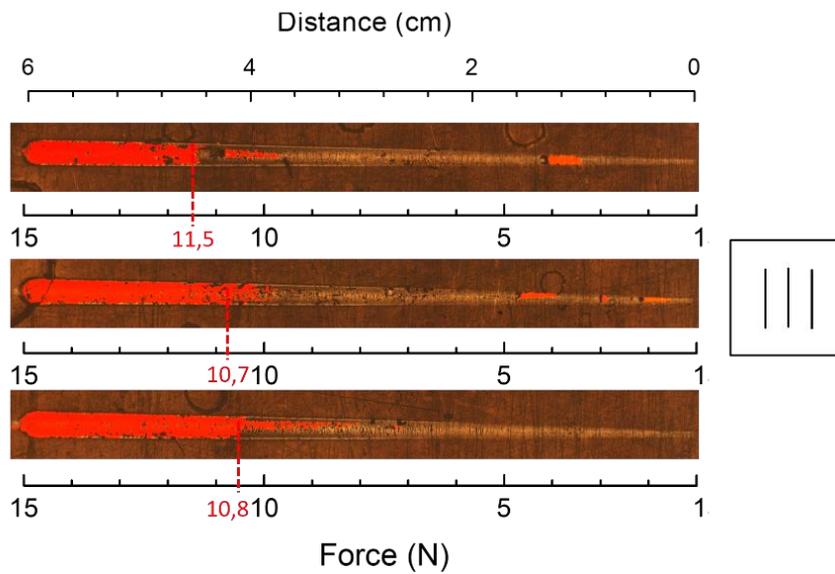


Figure III-21. Observation microscopique et position des rayures à la surface d'un substrat époxy prétraitée par plasma AA4 revêtu de Cu.

Un comportement similaire à la Figure III-21 est observé. La rupture se produit suite à des contraintes de compression générées par l'indenteur jusqu'à révéler une rupture de type adhésive. Ce constat est en accord avec la littérature sur le comportement de revêtements mous sur substrat mou, tel que présenté sur la Figure III-22 [134].

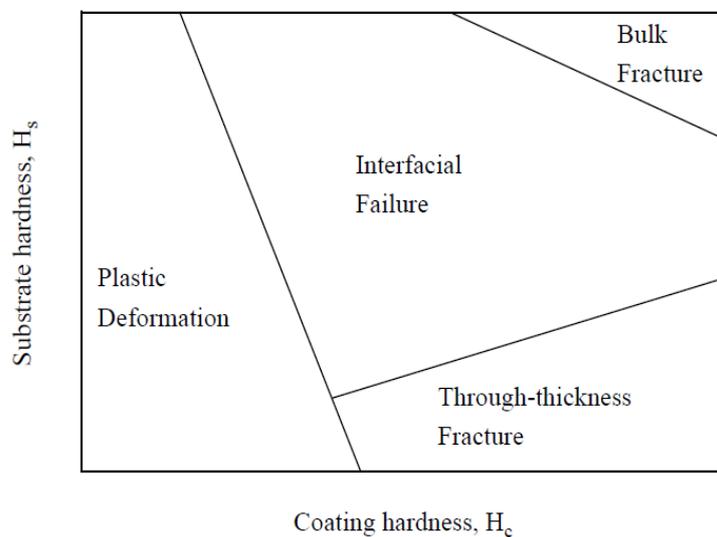


Figure III-22. Schéma des différents modes de rupture prédominant en fonction de la dureté du substrat et du dépôt. Reproduit de [135].

En raison de la contrainte de compression, le revêtement est arraché du substrat par craquage suivi par une séparation complète : c'est le mode de rupture par flambage comme il est décrit sur la Figure III-23 [133].



Figure III-23. Schéma du mode de fragmentation par flambage d'un dépôt mou sur substrat mou. Reproduit de [136].

Les observations optiques nous révèlent l'influence négative d'une morphologie de surface non plane pour les analyses par scratch test. En effet, la vitesse de pénétration et la force appliquée augmentent de façon constante lorsque la pointe raye une surface plane. Dès que la surface devient rugueuse, la réponse de la pointe n'est plus constante. C'est pourquoi, une rupture localisée due à un défaut localisé à la surface du substrat peut influencer le résultat final. Par conséquent, le contrôle de la planéité de la surface initiale est important. La planéité peut être obtenue par polissage, ce qui peut potentiellement améliorer l'adhérence du revêtement par ancrage mécanique. En conséquence, nous utilisons des références de films de Cu déposés sur un substrat non traité et sur un substrat poli (jusqu'à une finition à la pâte diamantée 1 μm). Ces dernières permettent de caractériser un revêtement déposé sur une surface dépourvue de défauts avec une rugosité contrôlée et inhibe le délaminage parasite induit par les défauts circulaires de la surface. Les résultats de scratch test sont présentés sur la Figure III-24.

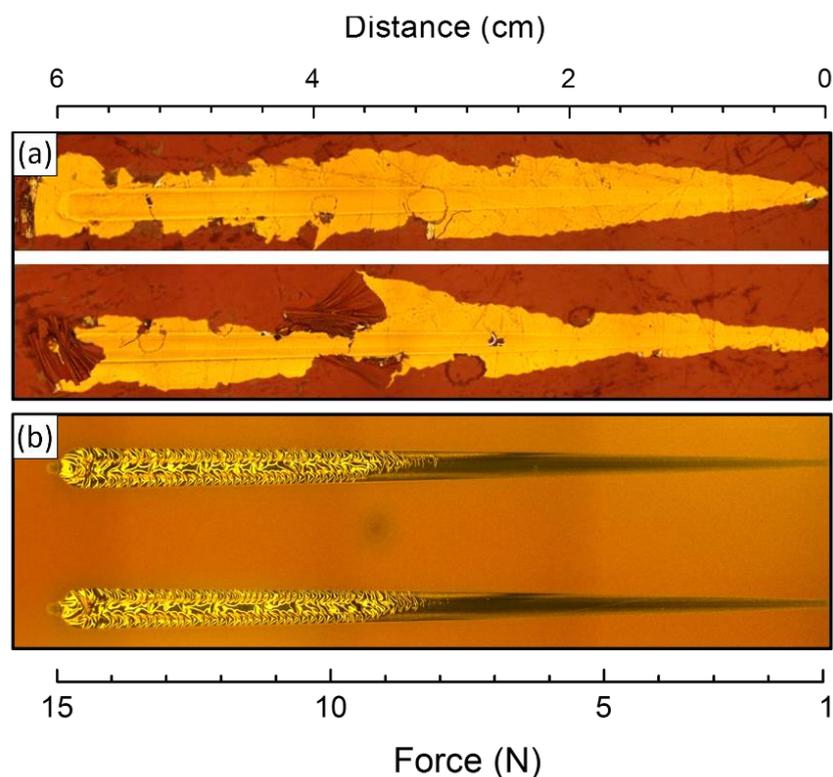


Figure III-24. Observation microscopique de rayures à la surface d'un film de cuivre sur (a) substrat époxy non traité et (b) poli.

Chapitre III : Influence des prétraitements de surface du CFRP sur les dépôts DLI-MOCVD de Cu

La Figure III-24a montrée un mode de rupture par "fragmentation grossière" dès que la pointe diamant entre en contact avec le revêtement, arrachant une grande partie du film. Cette rupture est caractéristique d'un revêtement avec une très faible force d'adhérence. D'autre part, la charge critique (lorsque le film de cuivre délamine sur toute la largeur de la rayure) n'est pas observée sur l'échantillon poli (Fig. III-24b). Le film mince est déformé plastiquement sur la surface du substrat mais n'est jamais arraché dans cette gamme de charge. Ce comportement peut être expliqué par la rugosité produite pendant le polissage, qui induit la création d'un ancrage mécanique favorisant l'adhérence interfaciale.

Un résumé des différentes valeurs de L_c déterminés au cours des différents tests de rayage, est proposé dans le Tableau III-7, en fonction des préparations de surface respectives.

Tableau III-7. Charge critique en fonction du prétraitement.

Echantillon	Lc moyen
AA1	9
AA2	12
AA3	16
AA4	10
AA*	1
Poli	>15
Non traité	1

Bien que les films de cuivre déposés après les traitements plasma AA1 à AA4 montrent des forces d'adhérence équivalentes, le traitement AA3 semble être plus efficace. Les résultats au scratch test des échantillons prétraités AA* dans les conditions expérimentales adéquates sont identiques à une surface non traitée. Ce résultat peut être corrélé avec le faible rapport O/C et la diminution limitée de l'angle de contact avec l'eau. Mais, nous avons une fois augmenté T_d à 220 °C pendant les 5 premières minutes, ce qui a entraîné une augmentation significative des valeurs de L_c : entre 9 et 16 N dans les différentes conditions AA1 à AA4. Sur les régions non prétraitées des mêmes échantillons, L_c est beaucoup plus faible (4 N). Il convient de noter que pour les échantillons polis et non traités, les valeurs de L_c sont indépendantes de la région de surface. Cela suggère qu'une interface forte a été formée là où la couche initiale de plasma AA est combinée à une hausse de température à 220 °C. Enfin, la charge critique n'est pas observée sur l'échantillon poli dans la gamme 1-15 N. Les films et le substrat se déforment plastiquement mais ne se séparent pas. Ce comportement s'explique par la rugosité générée lors du polissage, créant un ancrage mécanique à l'interface Cu/poly-époxy.

Sadough-Vanini *et al.* [137] ont réalisé des tests de microscratch sur cuivre déposé par évaporation sur substrats traités et non traités avec une sous-couche polymère de Cyclotène. Ils ont utilisé un indenteur de rayon hémisphérique 400 μm de type Rockwell C, et appliqué une charge linéaire de 0 à 30 N sur une distance de 1 cm, à une vitesse de 1 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Leur charge critique (L_c) a été définie comme étant la charge mesurée lorsque le cuivre est complètement

arraché. Elle correspond à notre définition de L_c . Ces auteurs ont démontré qu'un prétraitement plasma Ar^+ de la surface permet d'augmenter la valeur de L_c de 10 N à 15 N, et jusqu'à 19 N avec un prétraitement au plasma de N_2 .

Cependant, la comparaison directe des données serait risquée, car le test de scratch sur films minces dépend de nombreux paramètres. Steinmanan *et al.* [138] ont montré que les valeurs des charges critiques sont sensibles à certains facteurs instrumentaux, tels que le taux de chargement, la vitesse de balayage et l'épaisseur de film. Beake *et al.* [139] ont également souligné que l'utilisation de pointe diamant de différents rayons modifie également la déformation critique, conduisant à des modes de fracture différents. Par conséquent, seules les données recueillies dans les mêmes conditions d'essai sont comparables, et permettent d'évaluer l'effet du traitement plasma sur l'adhérence du dépôt.

Evaluation de l'adhérence du Cu par pelage (prétraitement plasma Corona)

La surface des éprouvettes prétraitées plasma Corona ($40 \times 20 \text{ mm}^2$) est suffisante pour des tests de pelage. Les mesures sont effectuées sur une machine de traction INSTRON 5864 équipée d'un dispositif de pelage. On utilise un ruban adhésif 3M dont la force de pelage est de $8 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les éprouvettes sont testées avec une vitesse de pelage fixée à $0,8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Lors de la première campagne de dépôt, 8 jours se sont écoulés entre le prétraitement et la métallisation. Conformément à l'étude du vieillissement du prétraitement corona décrit sur la Figure III-2 on affirme que ce délai a été néfaste pour la fonctionnalisation de surface ; l'adhérence est trop faible pour être mesurée par pelage. En revanche, une force est mesurée avec les échantillons des lots 2 et 3 pour lesquels le délai a été raccourci respectivement à 1 et 2 jours. Les résultats de ces deux campagnes sont respectivement montrés sur les Figures III-25 et III-26.

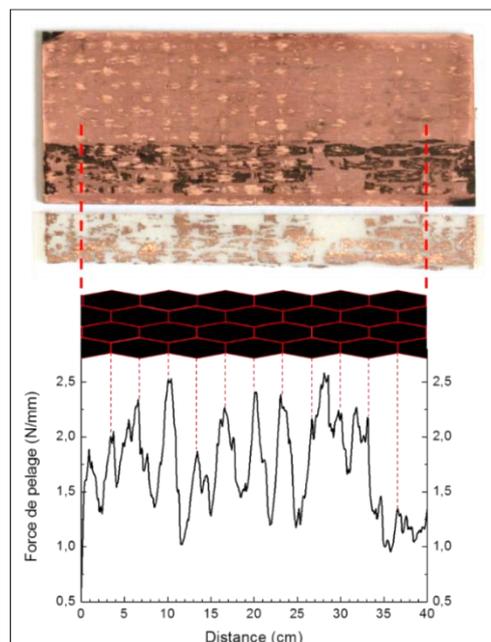


Figure III-25. Photographie et courbe de la force de pelage en fonction du déplacement et du tressage des fibres de C, issu du lot 2.

Chapitre III : Influence des prétraitements de surface du CFRP sur les dépôts DLI-MOCVD de Cu

La Figure III-25 montre une photographie d'un échantillon du lot 2 revêtu par un film de Cu de 1 μm d'épaisseur après avoir subi un test de pelage. Le scotch après le test de pelage (en haut) est aussi présenté, ainsi que la courbe de pelage correspondante (en bas). Sur la photo (et sur le scotch), on remarque que le Cu n'a été arraché que partiellement. La courbe donnant la force de pelage en fonction du déplacement présente un aspect en dent de scie. Ce phénomène appelé *stick-slip* ou rupture saccadée reflète la libération brutale d'énergie stockée par le système, entraînant une perte, tout aussi brutale, d'énergie d'adhésion [140].

La courbe suit le tressage des fibres de carbone. De plus, la force d'adhérence semble plus élevée au niveau de l'intersection entre les torons dans le sens "chaîne" (verticaux sur la figure) et les torons dans le sens "trame" (horizontaux) du tissu. Deux hypothèses peuvent être formulées :

- Les fibres de carbone sont mises à nu au cours du prétraitement, ce qui n'est pas acceptable pour notre application. Cependant, ces dernières possèdent une meilleure affinité avec le cuivre que la résine époxy. On fait intervenir ici la composition chimique de la surface du substrat.
- La morphologie favorise l'ancrage mécanique à ces endroits en créant ainsi une adhérence physique.

L'analyse XPS de la Figure III-6 confirme la création de groupements polaires sur la surface CFRP. L'intensité de la composante C-C est semblable à celle d'une surface CFRP non traitée. Cependant si les fibres de carbone sont mises à nu, on observerait une augmentation de la composition en carbone. La meilleure adhérence sur les fibres de C est donc attribuée à un ancrage mécanique du Cu entre les fibres de C.

La reproductibilité de l'adhérence induite par le prétraitement corona est vérifiée par une analyse similaire sur la surface d'un substrat du lot 3 présenté sur la Figure III-26.

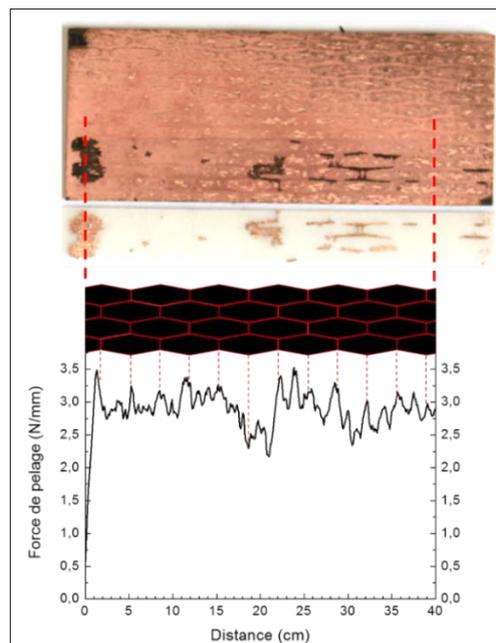


Figure III-26. Photographie et courbe de la force de pelage en fonction du déplacement. Dépôt issu du lot 3.

La Figure III-26 montre une photographie d'un échantillon du lot 3 et du scotch après le test de pelage (en haut), ainsi que la courbe de pelage correspondante (en bas). La courbe atteint un pseudo-plateau et la couche n'est quasiment pas arrachée pas le ruban adhésif. Le motif des fibres de C se confond en grande partie avec le profil de la force de pelage mesuré de manière analogue à la Figure III-25. L'épaisseur moyenne du dépôt de Cu du lot 3 (Fig. III-26) est d'environ 500 nm, et est bien inférieur au dépôt du lot 1 (1 μm) (Fig. III-25). Ce seul paramètre pourrait expliquer la différence d'adhérence. En effet, comparativement à un film épais, un film fin possède moins de contrainte au sein de sa matrice et à son interface, ce qui le rend plus adhérent. Le dépôt de Cu provenant du lot 3 (Fig. III-26) bénéficie à la fois de la fonctionnalisation de surface par plasma corona et d'une faible épaisseur qui garantit une amélioration significative de l'adhérence Cu/CFRP. Ce phénomène n'est toutefois pas uniforme sur la surface CFRP. En effet, des morceaux de Cu sont localement décollés par le ruban adhésif aussi bien au sommet des fibres de C où à leurs intersections.

Dans des conditions opératoires identiques, deux séries de dépôt donnent des résultats différents. La difficulté majeure rencontrée, concerne la durée écoulée entre le prétraitement et la métallisation des substrats CFRP. Dans les conditions optimales, cette durée est écourtée à 24 h. Malgré nos efforts, la dégradation de la fonctionnalisation est considérable durant le transport (Fig. III-2). A cela viennent s'ajouter le problème de conditionnement avec des surfaces polluées par une manipulation inadéquate des échantillons chez le sous-traitant. Au regard de la complexité à définir un protocole expérimentale robuste pour le prétraitement corona, les partenaires ont décidé de ne pas donner suite à ce protocole de prétraitement. Les mesures de rugosité S_a de la surface CFRP induite par le prétraitement plasma corona ainsi que la caractérisation des propriétés des dépôts de Cu sur ces surfaces sont tout de même présentées dans la suite de ce chapitre.

Evaluation de l'adhérence du Cu par test de quadrillage (prétraitements O_3 , CircupositTM, μCu)

Pour que la valeur d'une force soit mesurée par pelage, la force d'adhésion métal/substrat doit être inférieure à la force d'adhésion du ruban adhésif (ici = 8 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$). Dans le cas contraire, on mesurera cette valeur limite maximale sans décoller le revêtement (cas observé sur la Fig. III-26 par exemple). Les forces d'adhésion des revêtements de cuivre après les prétraitements UV, CircupositTM et μCu sont supérieures à 8 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nous avons testé plusieurs autres rubans adhésifs commerciaux allant jusqu'à une force d'adhésion de 12 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ mais aucun n'a permis de décoller ces revêtements qui doivent par conséquent être testés différemment.

On décide d'utiliser le test de quadrillage, conformément à la norme NF EN ISO 2409. Des incisions perpendiculaires (6x6) et espacées de 2 mm sont pratiquées sur la surface de l'échantillon. Elles forment une grille sur laquelle le ruban adhésif est appliqué. Après 1 min, la bande est décollée manuellement à une vitesse constante et sous un angle de 60 °.

Afin de pouvoir comparer les différents prétraitements effectués sur une surface composite, des substrats CFRP 40x20 mm^2 fonctionnalisés par chaque méthode sont métallisés par un film de Cu d'environ 1 μm d'épaisseur. Ces dépôts sont ensuite caractérisés par le test de quadrillage

Chapitre III : Influence des prétraitements de surface du CFRP sur les dépôts DLI-MOCVD de Cu

sur une surface de 20x10 mm² dont les résultats sont regroupés dans le Tableau III-8. Nous nous référons à la classification NF EN ISO 2409 pour évaluer l'adhérence des différents films de Cu. L'échelle correspondante va de la classe 0 à la classe 5, de l'adhérence la plus forte à la plus faible, respectivement.

Tableau III-8. Résultats des tests de quadrillage en fonction du prétraitement.

Echantillon	Classe
Non traité	5
Plasma corona	5
Plasma post décharge N ₂ /O ₂	5
O ₃	0
Circuposit TM	2
μCu	1-2

Lors des tests, on observe un écaillage du Cu sur plus de 65% de la surface pour les échantillons non traités et les échantillons prétraités par plasma post décharge N₂/O₂ et corona. Ils sont donc dits "de classe 5" avec une adhérence nulle ou presque. L'échantillon prétraité O₃ présente des incisions parfaitement lisses sans détachement (classe 0). Le résultat au test de quadrillage après le prétraitement CircupositTM présente une bonne adhérence (classe 2) caractérisée par le détachement de quelques fragments au sommet des fibres de carbone : 5% à 15 % de la surface est affectée. Quelle que soit la concentration, l'insertion de μCu donne un résultat intermédiaire entre les deux prétraitements précédents. Par conséquent, le prétraitement O₃ offre les meilleures performances d'adhérence de la série. Même si le traitement plasma post décharge N₂/O₂ crée des groupements d'oxygène sur les surfaces CFRP, comme les prétraitements O₃ et CircupositTM, le test d'adhérence donne des résultats insatisfaisants. La différence avec les traitements O₃ et CircupositTM est la création de rugosité à la surface du substrat qui est un paramètre crucial pour améliorer l'adhérence, comme cela a été démontré précédemment avec le *scratch test* sur l'échantillon poly-époxy poli. Dans nos conditions, la topographie du substrat semble être un critère prépondérant pour l'adhérence. Mais cette rugosité peut être néfaste comme pour le prétraitement μCu qui donne certes de bons résultats d'adhérence, mais dont la rugosité finale du film est trop importante d'un point de vue applicatif. Malheureusement, nous ne pouvons pas tester le lot prétraité AA, en raison de la petite taille des échantillons.

Les différents prétraitements conduisent à la fonctionnalisation de la surface CFRP avec la création plus ou moins prononcée de fonctions polaires et de rugosité à la surface. D'après le cahier des charges imposé, seuls les prétraitements O₃ et CircupositTM sont retenus. Dans la partie suivante, la morphologie de surface et la résistivité électrique du revêtement de Cu seront caractérisés car ce sont les paramètres déterminants pour assurer la transmission d'ondes radiofréquences.

III.2.6. Propriétés des films de Cu: rugosité et résistivité électrique

Les modifications de surface et les modes de croissance induits par les prétraitements affectent la morphologie et la rugosité finales du film de Cu. Pour une composition donnée, la résistivité électrique dépend directement de la microstructure - et par extension de la rugosité - en raison de la limitation de la diffusion des électrons engendrée par les défauts (joints de grains, pores). La rugosité arithmétique (S_a) et la résistivité électrique (ρ) des films de Cu avec et sans prétraitement sont présentées dans le Tableau III-9.

Tableau III-9. Propriétés des films de Cu en fonction des prétraitements.

Echantillon	S_a (μm)	ΔS_a	ρ ($\mu\Omega.\text{cm}$)
CFRP non traité	2,4	1,1	3,2
Poly-époxy non traité	0,5	0,3	3,1
AA	0,7	0,5	3,6
Plasma post décharge N_2/O_2	2,6	1,0	3,3
O_3	2,8	0,2	4,3
Circuposit TM	4,0	0,7	28,5
μCu	6,7	1,2	34,1

Par différence avec la rugosité des surfaces initiales (Tab. III-6), on observe que les films de Cu ont une rugosité accrue de 1,1 μm . La différence est moins prononcée sur les échantillons poly-époxy non traités avec des valeurs comprises entre 0,3 μm et 0,5 μm . On mesure une différence positive de 1,0 μm sur l'échantillon prétraité plasma post décharge N_2/O_2 , 0,2 μm sur les échantillons O_3 , et respectivement 0,7 μm et 1,3 μm sur les échantillons CircupositTM et μCu . Il est intéressant de noter que la différence est largement réduite sur les échantillons O_3 et CircupositTM qui sont les deux prétraitements avec les meilleurs résultats en termes de réactivité (mouillabilité) et d'adhérence. Par conséquent, nous supposons que l'augmentation modérée de la rugosité de surface est due à une germination homogène et/ou dense de Cu sur ces surfaces, ce qui limite le développement de microstructures rugueuses durant la croissance.

Qu'importe la nature de la préparation de surface, il existe une caractéristique commune pour tous les films de Cu: la vitesse de croissance est toujours plus élevée sur les régions de la surface proches des fibres de C sous-jacentes. Il semble que l'hétérogénéité du composite induise un gradient de température sur la surface. La conductivité thermique des fibres étant meilleure que le poly-époxy, il existe des points chauds qui pourraient augmenter la vitesse de croissance pendant le processus DLI-MOCVD. Ce comportement est alors nuisible à la rugosité totale.

La résistivité mesurée sur les films de Cu est supérieure à celle du Cu massif (1,7 $\mu\Omega.\text{cm}$), mais elle reste acceptable (sauf CircupositTM et μCu) bien que la densité des défauts de ces films minces soit élevée. Au contraire, la résistivité de l'échantillon CircupositTM et μCu sont si élevées qu'elles ne peuvent être discutées qu'en termes de microstructure seulement. Une

vérification de la composition chimique des films de cuivre après ces deux prétraitements par analyse XPS confirme la présence de contaminants (Cl, S, F, Mn). Concernant le Circuposit™, les éléments identifiés à la surface CFRP ont diffusé dans le volume du film de cuivre. Il semble donc que ce prétraitement ne soit pas compatible avec les techniques de dépôts sous vide. Les échantillons μCu sont pollués par des traces de démoulant.

En conclusion, l'échantillon traité O_3 présente une bonne valeur de résistivité associée au compromis le plus raisonnable entre une légère augmentation de la rugosité et une forte adhérence interfaciale. Comparativement aux autres prétraitements, le Circuposit™ et l' O_3 améliore l'adhérence de manière radicale. La compréhension de la nature de la fonctionnalisation de surface est essentielle pour pouvoir interpréter ce phénomène physico-chimique. Pour compléter les résultats déjà à notre disposition, l'étude de l'énergie de la surface CFRP après ces deux prétraitements est réalisée.

III.2.7. Energie de surface CFRP après prétraitement Circuposit™ et O_3

La méthode utilisée est la technique de la goutte posée décrite dans la section III.2.3. Cependant, on décide d'aller plus loin avec les 2 prétraitements les meilleurs. Pour cela, on utilise plusieurs liquides dont les propriétés physico-chimiques diffèrent, ce qui permet d'accéder à l'énergie de surface et à ses composantes dispersive et polaire.

Il existe plusieurs modèles pour calculer l'énergie de surface d'un solide. Deux de ces modèles (Owens & Wendt et Fowkes) sont le plus souvent utilisés pour leur simplicité et parce qu'ils permettent de calculer les composantes principales de l'énergie de surface, à savoir la composante dispersive (γ_S^D) et la composante polaire (γ_S^P), avec $\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$. Pour pouvoir appliquer ces modèles de calcul, certaines données concernant les liquides doivent être connues. Le Tableau III-10 liste les tensions de surface, leurs composantes dispersive et polaire, et les densités des liquides que l'on a utilisés pour la détermination de γ_S [141]. Ce qui importe pour obtenir un résultat fiable est de couvrir une gamme étendue de polarités et de densités.

Tableau III-10. Propriétés des liquides utilisés pour la détermination de γ_S .

Liquide	Formules brutes	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^d (mJ/m ²)	γ_L^p (mJ/m ²)	Densité (g/cm ³)
Eau	H ₂ O	72,8	21,8	51	1,0±0,1
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	64,0	34,0	30,0	1,3±0,1
Ethylène Glycol	C ₂ H ₄ O ₂	48,0	29	18	1,1±0,1
Diiodométhane	CH ₂ I ₂	50,8	50,8	0	3,2±0,1
α -Bromonaphtalène	C ₁₀ H ₇ Br	44,4	44,4	0	1,5±0,1

Le modèle que nous choisissons est le modèle d'Owens & Wendt [142]. Il permet de calculer rapidement l'énergie de surface du solide à partir d'une régression linéaire décrite ci-dessous.

Les deux composantes de cette énergie participent au travail d'adhésion (W_{SL}) qui selon ce modèle peut s'écrire :

$$W_{SL} = 2\sqrt{(\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D)} + 2 \cdot \sqrt{(\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P)} \quad (2)$$

Avec $W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^P$, l'énergie de surface totale du solide étant $\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$ et la tension superficielle du liquide étant $\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P$.

L'énergie d'adhésion est l'énergie nécessaire pour séparer le liquide du solide. Elle est donc égale à l'énergie de surface du solide plus celle du liquide moins l'énergie interfaciale liquide/solide, soit : $W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$.

Or $\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cdot \cos \theta$.

Le travail d'adhésion peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$W_{SL} = \gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

On obtient donc à partir des équations (2) et (3) la formule suivante :

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{(\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D)} + 2 \cdot \sqrt{(\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P)} \quad (4)$$

En divisant le tout par γ_L on obtient la formule suivante, de forme linéaire $y = ax + b$, avec

$$x = \sqrt{\left(\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}\right)} :$$

$$\frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta)}{2 \cdot \sqrt{(\gamma_L^D)}} = \sqrt{(\gamma_S^D)} + \sqrt{\left(\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}\right)} \cdot \sqrt{(\gamma_S^P)} \quad (5)$$

Connaissant les composantes γ_L , γ_L^D et γ_L^P pour différents liquides et en mesurant θ , on trace $\frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta)}{2 \cdot \sqrt{(\gamma_L^D)}}$ en fonction de $\sqrt{\left(\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}\right)}$. On obtient alors une droite d'équation $y = ax + b$ où $a^2 = \gamma_S^P$ et $b^2 = \gamma_S^D$. On en déduit ainsi l'énergie de surface du solide $\gamma_S = a^2 + b^2$.

La Figure III-27 (en haut) présente les angles de contact obtenus avec les cinq liquides sur les surfaces CFRP non traitées (carrés vides) et prétraitées CircupositTM (points gris) et O₃ (+), ainsi que le tracé de type Owens-Wendt correspondant [142] pour les trois surfaces (en bas). Une diminution systématique de l'angle de contact est observée sur les surfaces prétraitées. En particulier, l'angle de contact de l'eau diminue d'une valeur initiale de $88 \pm 6^\circ$ à $55 \pm 4^\circ$ et $56 \pm 2^\circ$ respectivement pour le CircupositTM et l'O₃. Une exception est observée pour le diiodométhane, pour lequel l'angle de contact augmente de $51 \pm 3^\circ$ à $66 \pm 6^\circ$ (CircupositTM) et $36 \pm 2^\circ$ (O₃). Ce dernier comportement n'est pour le moment pas compris, mais sa conséquence sur la détermination de l'énergie de surface est négligeable (les points d'origine sont confondus sur les deux régressions linéaires Owens-Wendt). Les coefficients de corrélation r^2 sont de 0,950, 0,915 et 0,852 pour les surfaces non traitées, prétraitées CircupositTM et O₃, respectivement, révélant une erreur estimée de 10%. Les énergies de surface et leurs composantes polaires et dispersives sont présentées dans le Tableau III-11.

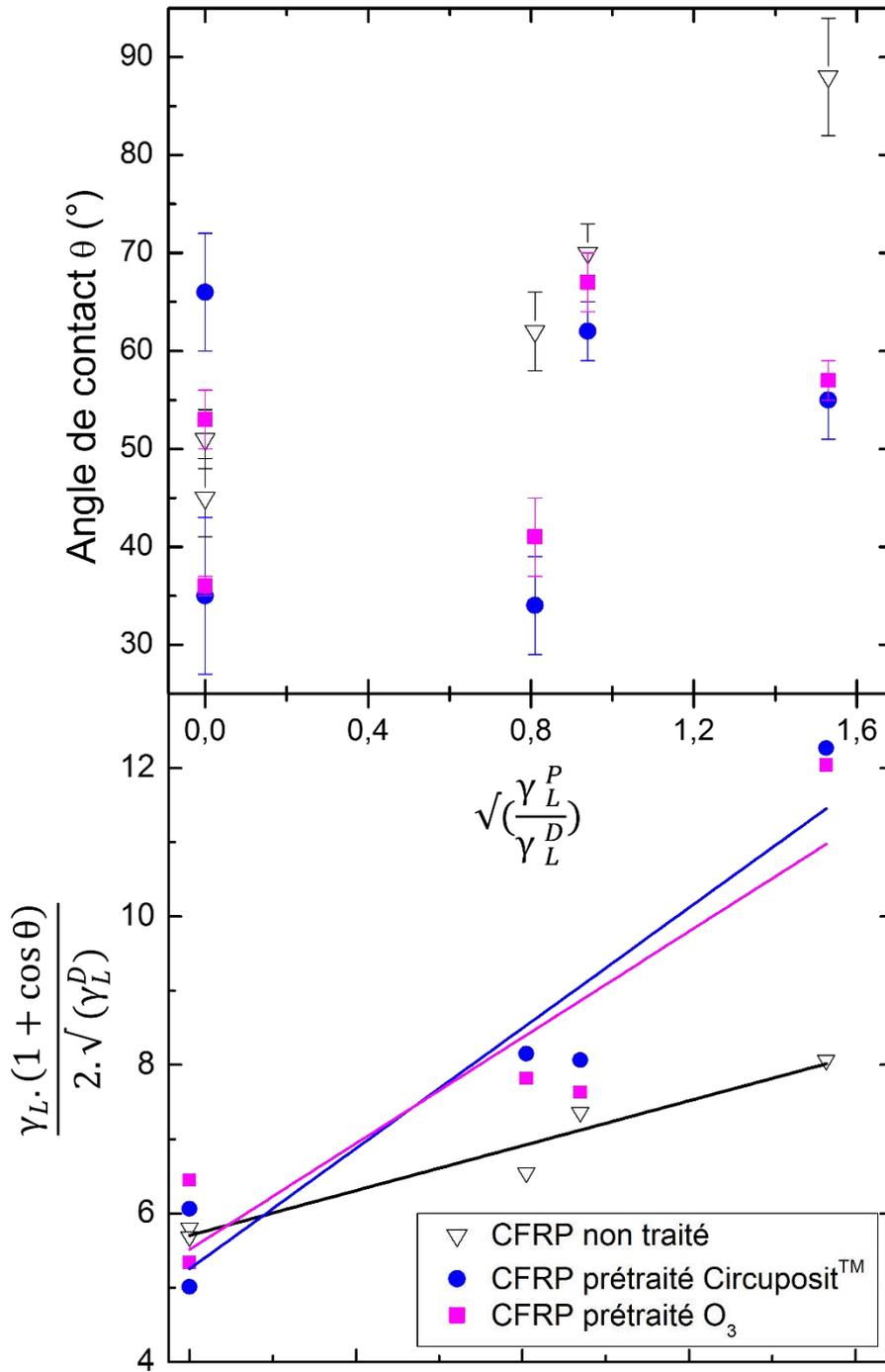


Figure III-27. Angle de contact des cinq liquides sur une surface CFRP (en haut) non traité (▽), prétraitée Circuposit™ (●), O₃ (■), et la régression linéaire Owens-Wendt de ces trois surfaces (en bas).

Le composite non traité est hydrophobe. Dans l'ensemble, les prétraitements augmentent de 26% l'énergie de surface du composite. Ils ont un effet plus important sur la composante polaire de l'énergie de surface car elle augmente de manière beaucoup plus prononcé, rendant les composites prétraités plus hydrophiles, en accord avec les résultats déterminés par mouillabilité avec l'eau seule.

Tableau III-11. Détermination de l'énergie de surface des surfaces non traitée, prétraitées CircupositTM et O₃ par la méthode Owens-Wendt.

Echantillon	γ_S (mJ/m ²)	γ_S^d (mJ/m ²)	γ_S^p (mJ/m ²)	r ²
Non traité	35	33	2	0.950
Circuposit TM	44	27	17	0.915
O ₃	43	30	13	0,852

Une énergie de surface élevée est capitale pour l'obtention d'une liaison robuste et durable, car elle permet un contact intime à l'interface. Il est cependant difficile de relier directement entre elles l'énergie libre de surface et la capacité d'adhérence d'une interface donnée ; cette difficulté résulte principalement du fait que la mouillabilité correspond à un équilibre entre la composition chimique et la rugosité de surface [143]. De ce fait, le calcul de l'énergie libre de surface à partir de la mesure d'angles de contact reste un sujet de controverse [144, 145]. Théoriquement la mesure de l'angle de contact doit être réalisée sur une surface solide idéale qui doit être lisse, homogène, chimiquement et physiquement inerte par rapport au liquide, et suffisamment hydrophobe afin que les angles de contact soient assez grands pour être mesurés avec précision [146]. En fait, aucune surface réelle ne satisfait entièrement à ces exigences. Malgré cela, dans nos conditions, nous observons une relation entre l'augmentation de l'énergie de surface et l'amélioration de l'adhérence.

III.3. Conclusions

Le dépôt DLI-MOCVD de films de Cu à partir du précurseur Gigacopper® dilué dans l'octane a été étudié pour la métallisation de surfaces CFRP et poly-époxy prétraités. Six prétraitements de surface différents sont testés afin d'améliorer l'adhérence, à savoir (i) un traitement plasma atmosphérique à partir d'un mélange gazeux d'acide acrylique, d'éthylène et d'He, (ii) un plasma Corona, (iii) un plasma post décharge N₂/O₂ *in situ*, (iv) un traitement oxydant par ozonolyse *in situ*, (v) une série commerciale de traitements à base d'oxydants alcalins, Circuposit™, et (vi) l'insertion de microparticules de Cu. Les mesures XPS montrent que tous les prétraitements, excepté pour celui μCu, entraînent une fonctionnalisation chimique de la surface poly-époxy avec des groupements oxygénés. En conséquence, la polarité de surface augmente, et tous ces prétraitements sont efficaces pour améliorer le caractère hydrophile du substrat. D'autre part, la rugosité de surface ne change pas significativement avec les prétraitements plasma AA et plasma post décharge N₂/O₂, alors qu'elle est fortement augmentée après les prétraitements μCu, O₃ et Circuposit™. Ces derniers prétraitements présentent les meilleures performances en matière d'essais d'adhérence, soulignant la prédominance de l'ancrage mécanique sur la création de liaisons chimiques pour l'adhérence totale. La rugosité engendrée par le prétraitement μCu est liée à une application manuelle non adaptée des particules qui n'assure pas une dispersion homogène sur la surface. De plus, des crevasses sont formées qui piègent du démoulant avec un effet indésirable pour l'adhérence et la résistivité. Au final, les résultats expérimentaux montrent qu'une bonne mouillabilité est une condition nécessaire mais pas suffisante pour une bonne adhérence. Dans le présent travail, le prétraitement O₃ est plus prometteur que le Circuposit™, car ce dernier n'est pas initialement conçu pour des techniques de dépôts sous vide où toute contamination est très préjudiciable à la qualité du film et de l'interface. Cependant comme les résultats d'adhérence qui constitue la problématique principale actuelle sont très encourageants, cette piste n'est pas abandonnée, et une solution sera étudiée afin de garantir la pureté du dépôt de Cu dans le chapitre suivant. Pour conclure, avec le prétraitement O₃, la rugosité de la surface millimétrique est faible (2,8 μm sur une surface de 3 mm²) et la résistivité est d'environ 4,3 μΩ.cm. Des données issues de la littérature associée à des recherches effectuées au sein de notre laboratoire vont permettre d'optimiser le procédé afin d'obtenir un revêtement de cuivre adhérent et de bonne qualité sur CFRP.

Chapitre IV :

**Etude paramétrique des
dépôts DLI-MOCVD du Cu
sur substrat CFRP, en vue de
l'amélioration de leurs
caractéristiques**

Chapitre IV: Etude paramétrique des dépôts DLI-MOCVD du Cu sur substrat CFRP, en vue de l'amélioration de leurs caractéristiques.....	121
IV.1. Initiation du dépôt de Cu avec co-injection de H ₂ O	126
IV.1.1. Les conditions expérimentales.....	126
IV.1.2. Etude de l'adhérence des dépôts Cu ⁰ /Cu ₂ O	127
IV.1.3. Caractéristiques des couches Cu/Cu ₂ O.....	128
IV.1.4. Conclusion intermédiaire	130
IV.2. Utilisation du Co	131
IV.2.1. Généralités sur la MOCVD du Co.....	131
IV.2.2. DLI-MOCVD du précurseur Co ₂ (CO) ₈	132
IV.2.3. Dépôt de Co sur CFRP prétraité Circuposit TM et Ozone	135
IV.2.4. Etude des films élaborés à partir des précurseurs (hfac)Cu(MHY) et Co ₂ (CO) ₈	136
IV.2.4.1. Dépôt Cu/Co/CFRP.....	136
IV.2.4.2. Co-dépôt Cu,Co	138
IV.2.4.3. Dépôt séquentiel Cu,Co	138
IV.2.4.4. Caractérisation morphologique	139
IV.2.4.5. Profil en profondeur SIMS.....	140
IV.2.4.6. Caractéristiques structurales	142
IV.2.4.7. Conclusion intermédiaire	142
IV.2.5. Dépôt DLI-MOCVD de Fe à partir de Fe(CO) ₅	143
IV.2.6. Etude cinétique du dépôt Cu,Co sur RTM6 prétraité ozone.....	145
IV.2.7. Conclusion intermédiaire	146
IV.3. Amélioration du rendement du dépôt DLI-MOCVD Cu,Co/CFRP	147
IV.3.1. Influence de H ₂ O et H ₂ sur la décomposition du Gigacopper®	147
IV.3.1.1. Dépôts de Cu en présence de H ₂ O	147
IV.3.1.2. Dépôts de Cu en présence de H ₂	148
IV.3.2. Etude de la solution Gigacopper®-Solvant X	148
IV.3.2.1. Caractérisation morphologique	149
IV.3.2.2. Etude cinétique du dépôt Cu(Solvant X),Co sur résine RTM6....	152
IV.3.2.3. Propriétés intrinsèque des dépôts Cu,Co en fonction de T _d	153
IV.3.2.4. Conclusion intermédiaire	154
IV.4. Validation des recettes par cyclage thermique	155
IV.5. Conclusion	156

Ce chapitre est consacré à la métallisation des coupons CFRP par des couches à base de Cu. Les prétraitements de surface Circuposit™ et Ozone sont retenus pour l'amélioration significative qu'ils apportent à l'adhérence Cu/CFRP. Les critères supplémentaires pour satisfaire le cahier des charges sont, rappelons-le, un revêtement de cuivre couvrant, homogène en épaisseur avec une faible résistivité. Nous agissons sur les nombreux paramètres opératoires du procédé DLI-MOCVD pour moduler les propriétés des films déposés. Plusieurs séries d'expériences faisant intervenir de nouvelles espèces chimiques lors du dépôt sont menées afin de déterminer les paramètres ayant un effet notable sur l'obtention de couches conformes et d'épaisseur uniforme. Les traitements de surface sont employés pour améliorer l'adhérence du film métallique sur son support CFRP. Lorsqu'ils s'avèrent inefficaces ou insuffisants, la solution envisagée est d'utiliser une couche intermédiaire compatible chimiquement et/ou mécaniquement avec les deux matériaux en contact. Nous allons successivement nous intéresser à l'influence de l'élaboration d'une sous-couche d'oxyde de Cu puis de Co métallique sur une surface CFRP prétraitee. Dans le cas où celle-ci est solidaire du substrat, les propriétés d'un dépôt de Cu ultérieur seront analysées. Enfin, un nouveau solvant moins onéreux dont la référence ne sera pas dévoilée pour des raisons de confidentialité vis-à-vis de notre partenaire industriel sera évalué dans le but de rendre le protocole retenu viable à l'échelle industrielle.

La première étude concerne la formation d'une couche d'oxyde de Cu, par l'addition de vapeur d'eau au cours des premières minutes du procédé DLI-MOCVD. La microstructure granulaire des films de Cu déposés sur une surface polymérique est nuisible pour les propriétés électriques. Cet aspect est atténué avec l'oxyde dont la densité de germination est plus élevée. Ainsi, l'oxyde de Cu offre une microstructure compacte et continue sur la surface CFRP, tandis que l'adhérence proprement dite est assurée par le prétraitement. Le film d'oxyde est ensuite revêtu de cuivre métallique pour atteindre une épaisseur de l'ordre du micromètre. Les propriétés macroscopiques des films seront d'abord présentées, suivies par une caractérisation fine pour progresser dans la compréhension des mécanismes qui régissent la corrélation entre les caractéristiques des films recherchées et les conditions d'élaboration.

Une approche alternative consiste à initier le dépôt par un métal réactif vis-à-vis du polymère, susceptible d'une part d'augmenter la densité de germes et donc de former un film continu et lisse, et d'autre part d'établir des liaisons plus fortes avec le poly-époxy et contribuer ainsi à l'amélioration de l'adhérence. L'énergie de surface du cobalt, Co est 2282 ± 300 mJ/m², à comparer avec celle de Cu 1650 ± 100 mJ/m² [147]. Il s'agit d'une valeur très élevée pour un métal, comparable à celle de Fe, Nb, Ni et bien supérieure à celle d'autres métaux réactifs comme le Ti (1700 mJ/m²). Pour ce faire, nous avons exploité des travaux antérieurs réalisés au sein de notre équipe. Cette étude a mis en évidence le caractère couvrant et adhérent de films métalliques de Co déposés à partir du précurseur dicobalt octacarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sur substrat CFRP (pas encore publié). Fondés sur ces résultats, nous mettrons en œuvre le dépôt d'un revêtement architecturé, composé de Co dans sa partie proche de l'interface avec le CFRP et de Cu dans sa partie majoritaire. Il sera en effet difficile pour le Co d'assurer la fonction électrique recherchée, sa résistivité de $6,24 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ étant 4 fois supérieure à celle du Cu. Ainsi, dans un premier temps nous étudierons la cinétique chimique de dépôt de Co et nous caractériserons ces films afin d'évaluer l'efficacité du procédé. Une fois maîtrisé, ce procédé sera intégré dans celui

de dépôt de Cu à partir de Gigacopper® afin de bénéficier à la fois du caractère couvrant du Co et de la faible résistivité électrique du Cu.

Enfin, nous adapterons les protocoles DLI-MOCVD les plus probants au transfert industriel dans le but d'augmenter les cadences de métallisation (augmenter les vitesses de croissance) tout en minimisant l'impact économique du procédé. Entre autres, nous substituerons l'octane anhydre utilisé pour la mise en solution du Gigacopper® par le Solvant X appelé ainsi pour des raisons de confidentialité afin de diviser par 2 la part du coût liée au solvant. Nous montrerons que cette modification du procédé présente des avantages autrement plus importants que l'économie dans le poste « chimie » du procédé, en améliorant les caractéristiques microstructurales et donc la conductivité électrique des couches de Cu. L'essentiel de la dernière partie concerne l'étude des modifications engendrées par ce solvant combinée avec les avantages des différentes pistes étudiées afin d'établir un protocole de métallisation complet, efficace et robuste pour les guides d'ondes.

IV.1. Initiation du dépôt de Cu avec co-injection de H₂O

Le procédé DLI-MOCVD forme des films de Cu polycristallins, denses d'épaisseur uniforme (Fig. IV-2a) avec, cependant, certains pores à l'interface avec le CFRP et entre les grains qui les constituent. Le problème principal réside dans l'adhérence nulle (classe 5) avec le CFRP. Des moyens de résoudre ce problème ont été présentés dans le Chapitre III et concernent la fonctionnalisation de la surface composite. Ainsi, les prétraitements Ozone et CircupositTM induisent des modifications physiques et chimiques de la surface du polymère composite (rugosité, composition chimique et énergie de surface), bénéfiques à l'adhérence Cu/CFRP. Ces prétraitements n'assurent pas une densité de germination suffisante pour obtenir un film couvrant et nécessitent donc des actions complémentaires en ce sens. Lee *et al.* [148] ont étudié l'évolution de la résistance à la fracture Cu/époxy après oxydation de l'interface par voie humide. Ils ont montré qu'au cours de l'oxydation le comportement de l'interface évolue et que cette résistance augmente radicalement jusqu'à atteindre une valeur maximale de 100 J.m⁻². Bien que les résultats soient satisfaisants, un tel protocole risque de dénaturer le caractère métallique conducteur du film déposé par l'incorporation d'éléments chimiques issus des solutions oxydantes au même titre que le prétraitement CircupositTM. Une solution alternative conduisant à la formation d'un oxyde de Cu, consiste à co-injecter pendant les premières minutes du dépôt, de la vapeur d'eau avec le précurseur de cuivre [149]. L'eau réagit avec le Cu et le Cu(hfac)₂ à la surface du substrat CFRP et conduit à la formation de Cu₂O [150]. De plus, l'oxydation du Cu est un procédé connu pour améliorer l'adhérence époxy/Cu [151, 152]. Pour assurer la conductivité électrique recherchée, une finition de Cu pur est nécessaire.

Dans ce qui suit, nous montrons que la forte densité de germination d'une sous-couche Cu₂O obtenue par ajout d'eau conduit à la formation d'un film plus dense et plus couvrant qu'un film de Cu obtenu sans eau. Cette modification favorise aussi l'adhérence du revêtement et permet la diminution de la résistivité de la couche de Cu déposé par la suite.

IV.1.1. Les conditions expérimentales

L'injection de la vapeur d'eau dans la zone de dépôt doit être contrôlée précisément. Une introduction non contrôlée peut conduire à la condensation sur toutes les surfaces environnantes (parois du réacteur, porte substrat, substrat, lignes). Ces traces résiduelles, difficiles à évacuer constituent une source de contamination ; elles interagiront avec le Gigacopper® qui est sensible à l'eau, et formeront l'oxyde Cu₂O pendant la totalité de la durée du dépôt. Afin d'éviter cet écueil, l'eau est introduite au moyen d'une seconde chambre d'évaporation équipée d'un système DLI, installée en parallèle de celle utilisée pour l'injection de cuivre.

Le dépôt de la sous-couche Cu₂O est obtenue par l'addition d'un débit d'eau de 125 sccm au mélange gazeux composé de la solution de Gigacopper® dans l'octane (60 g/mol injectée à 0,76 g/min) pendant 12 minutes sous un flux de 320 sccm de N₂. Ensuite, l'obtention d'un

revêtement métallique d'environ 1 μm d'épaisseur est assurée par l'arrêt de l'injection d'eau, suivi de 48 minutes de dépôt.

Une série d'expériences est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales, afin d'étudier l'influence de l'ajout d'eau lors des premières étapes de dépôt sur l'adhérence du multicouche $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$ de Cu, ainsi que sur les propriétés de l'ensemble.

IV.1.2. Etude de l'adhérence des dépôts $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$

Des dépôts de bicouches $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ sont effectués à la surface de substrats CFRP non traités, prétraités CircupositTM et prétraités Ozone. Le procédé de dépôt se déroule en deux étapes successives, avec puis sans injection d'eau. Un changement de couleur est observé visuellement. Lors de la première étape, une germination dense et homogène quasi-instantanée conduit après 30 à 45 s à un film de couleur bleu/vert, attribuée au Cu_2O , recouvrant la totalité de la surface du substrat CFRP. Après l'arrêt de l'injection d'eau, la teinte du film évolue progressivement vers un aspect caractéristique du Cu métallique. Au terme des dépôts réalisés sur les surfaces CFRP non traitées et prétraitées CircupositTM et Ozone, les revêtements sont couvrants, homogènes et présentent un aspect Cu métallique. L'intérêt de l'injection d'eau est ensuite évalué par le test de quadrillage sur les différents dépôts en fonction de la préparation de surface. La Figure IV-1 présente des photographies optiques des bandes adhésives après les tests d'adhérence.

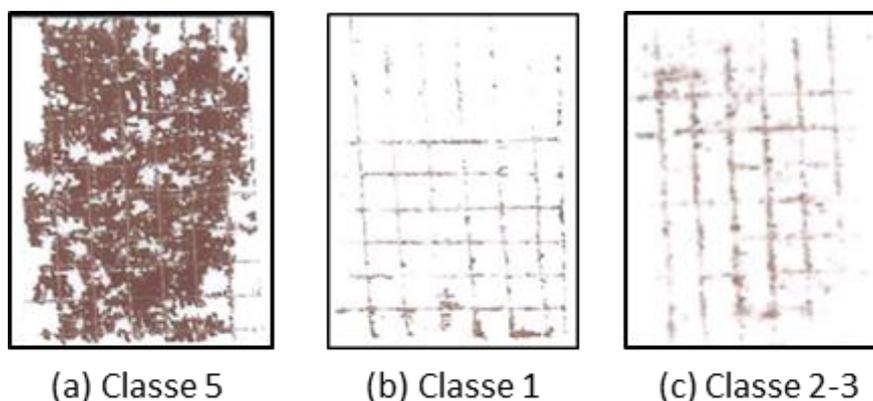


Figure IV-1. Rubans adhésifs utilisés pour les essais d'adhérence de Cu avec une sous-couche Cu_2O sur des échantillons CFRP sans prétraitement (a), prétraités avec CircupositTM (b) et (c) prétraités avec Ozone.

Le revêtement sans prétraitement (Fig. IV-1a) est entièrement retiré par l'adhésif. Ce comportement indique une adhérence interfaciale nulle et correspond à la classe 5 de la norme NF EN ISO2409. Dans les conditions de la présente étude, l'injection d'eau n'a pas d'effet sur l'adhérence, contrairement aux résultats de la littérature [42, 150]. On note cependant une amélioration de l'adhérence sur les surfaces prétraitées CircupositTM qui passe de classe 2 (section III.2.5) à 1 (Fig. IV-1b). A l'inverse, l'adhérence du revêtement avec prétraitement

Ozone est détériorée et passe de la classe 0 (section III.2.5) à 2-3 (Fig. IV-1c). Nous faisons le choix de focaliser la suite sur les échantillons prétraités Circuposit™ qui sont les seuls à permettre une amélioration, même modeste, de l'adhérence en plus du caractère couvrant que nous illustrerons par la suite.

IV.1.3. Caractéristiques des couches Cu/Cu₂O

La Figure IV-2 montre des micrographies MEB de surface et de coupe transverse de deux couches de Cu déposées sans (Fig. IV-2a) et avec (Fig. IV-2b) ajout d'eau lors des premiers instants de dépôt à la surface de substrats CFRP prétraités Circuposit™. La surface du film de Cu déposé sur le composite sans addition d'eau présente une porosité ouverte. Cette morphologie de surface est responsable de la valeur élevée de rugosité R_a mesurée précédemment, qui est égale à 3,3 μm . La section transverse montre que cette porosité se retrouve dans le volume de la couche, aussi bien à l'interface Cu/CFRP qu'aux joints de grains et même au sein des grains de Cu. Certains de ces grains sont larges et s'étendent de l'interface à la surface, présentant des facettes cristallographiques. Le fait que les pores soient présents à l'interface démontre le mouillage incomplet du Cu sur la surface composite même si celle-ci a été fonctionnalisée par le prétraitement Circuposit™ (cf. chapitre précédent). La conséquence en est l'ancrage mécanique et par conséquent l'adhérence limités.

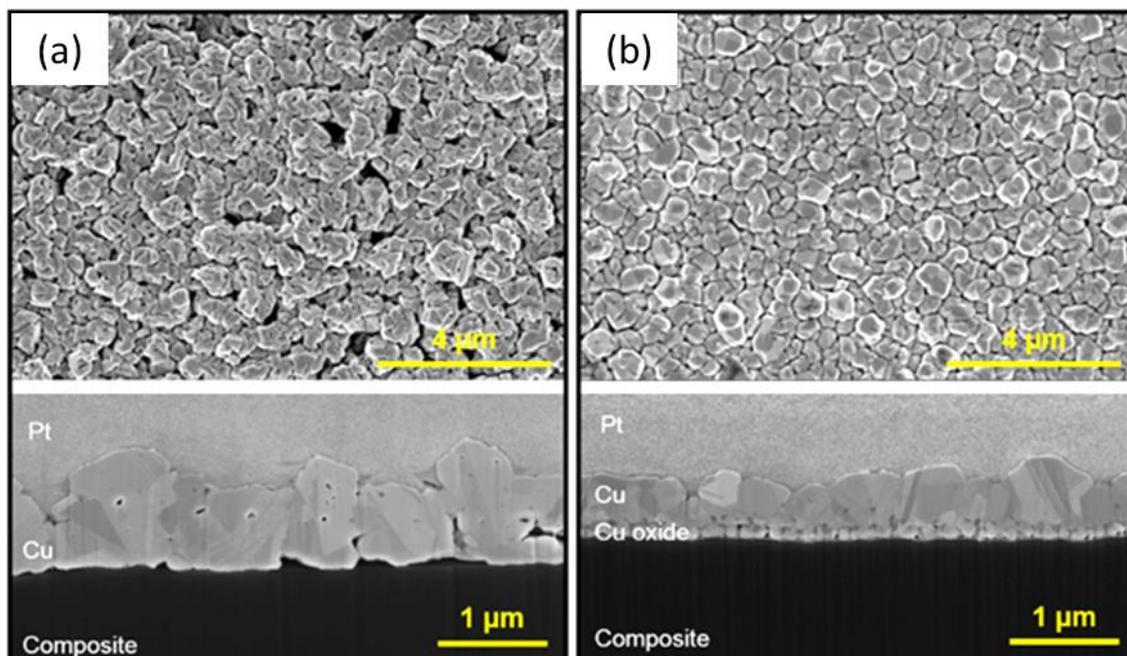


Figure IV-2. Micrographies MEB de la surface et coupe transversales de dépôts de Cu sur substrat CFRP prétraité (a) et prétraité suivi par l'injection d'eau lors des premières étapes de dépôt de Cu (b).

Alors que les films de Cu sur des échantillons prétraités Circuposit™ (Fig. IV-2a) ont une épaisseur moyenne de 1 μm , les films de Cu/Cu₂O élaborés avec injection d'eau sont

généralement plus minces (environ $0,7\ \mu\text{m}$), pour une durée de dépôt identique. L'épaisseur finale est plus faible en raison d'une densité plus élevée et/ou d'une vitesse de croissance amoindrie. Avec l'injection d'eau durant les 12 premières minutes du dépôt, une couche mixte nanocristalline de $0,2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur est formée entre la surface composite et le revêtement de Cu (Fig. IV-2b). Une micrographie MEB en mode électron secondaire (Fig. IV-3a) révèle un effet de charge de la sous-couche qui apparaît en contraste plus clair. Une cartographie EDX de l'élément O (Fig. IV-3b) permet de localiser plus précisément le film de Cu_2O .

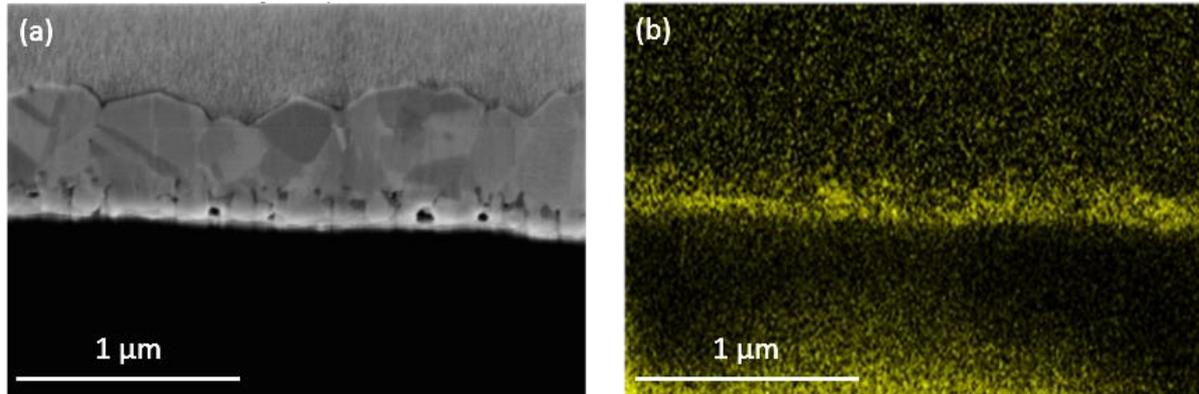


Figure IV-3. (a) Micrographie en mode électrons secondaires et (b) cartographie EDX de l'élément O.

Le film Cu_2O présente une forte densité de petits grains qui traduisent une densité de germination supérieure au Cu (Fig. IV-2b). Le revêtement de Cu sur la couche d'oxyde (Fig. IV-2b) est plus dense et les grains sont plus fins que dans le cas du dépôt de Cu seul (Fig. IV-2a). Par conséquent, la rugosité de surface R_a est moins élevée et atteint une valeur de $1,3\ \mu\text{m}$, équivalente à celle d'un dépôt de Cu seul sur substrat CFRP non traité (donc non rugueux). Sur la coupe transverse (Fig. IV-2b), nous observons un contact continu entre les grains de Cu, une microstructure affinée et une interface plus nette.

Les valeurs de résistivité électrique mesurées à la surface de dépôts Cu et Cu/ Cu_2O sur substrats CFRP avant et après prétraitement CircupositTM sont reportées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Résistivité des surface Cu et Cu/ Cu_2O sur substrats CFRP avec et sans prétraitement CircupositTM.

	Cu ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Cu/ Cu_2O ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Non traité	3,2	3,3
Circuposit TM	28,5	20,8

Le film multicouche Cu/ Cu_2O sur des surfaces CFRP non traitées présente une résistivité moyenne de $3,3\pm 0,4\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (évaluée sur 9 mesures), typique des échantillons MOCVD de Cu

dans les mêmes conditions de dépôt et sans injection d'eau. La présence d'une sous-couche de Cu_2O ne dégrade donc pas la résistivité électrique des dépôts. Le film de Cu déposé sur la surface prétraitée CircupositTM a une résistivité beaucoup plus élevée de $28,5 \mu\Omega.\text{cm}$, incriminant la présence de contaminants introduits dans le substrat CFRP lors du prétraitement. Avec la couche interfaciale de Cu_2O , la valeur de résistivité du dépôt sur substrat prétraité est légèrement abaissée à $20,8 \mu\Omega.\text{cm}$. L'origine de cette diminution peut être due à une microstructure plus dense avec moins de porosités. Nous supposons aussi que la couche d'oxyde peut jouer le rôle de barrière de diffusion des éléments contaminant issus du prétraitement CircupositTM sans toutefois les éliminer complètement. De plus, avec le dépôt de la couche Cu_2O , la rugosité de surface R_a est atténuée par rapport à la surface du CFRP prétraité CircupositTM. Par conséquent, la résistivité diminue mais pas suffisamment pour atteindre l'ordre de grandeur de l'échantillon non traité. Encore une fois, il existe une corrélation entre la résistivité d'une part, et la microstructure et la contamination chimique, d'autre part. Une étape supplémentaire devrait être mise en œuvre avant la métallisation afin de supprimer ces effets nuisibles à la résistivité électrique. Le protocole de métallisation est déjà suffisamment chronophage et complexe à mettre en place, faisant intervenir des techniques par voie humide (prétraitement) et sèche (dépôt). L'addition d'une étape supplémentaire conduirait à un protocole dont l'implémentation industrielle ne serait pas viable.

IV.1.4. Conclusion intermédiaire

L'ajout d'eau pendant les premiers instants du dépôt crée une sous-couche Cu_2O qui présente une densité de germination supérieure au Cu^0 sur CFRP. Les grains qui constituent cette sous-couche sont denses et recouvrent intégralement la surface du substrat. Ils favorisent également la croissance d'une couche de Cu dense au-dessus. Cependant la force d'adhésion du dépôt Cu/ Cu_2O (idem pour Cu) est nulle lorsque ce dernier est déposé sur un substrat CFRP non traité. Le revêtement est complètement décollé avec le ruban adhésif. Une fonctionnalisation de la surface CFRP est donc nécessaire. Le prétraitement CircupositTM est le plus adapté dans ces conditions car le test de quadrillage conduit à un résultat de classe 1, ce qui le rend acceptable au niveau industriel.

Enfin, la sous-couche d'oxyde n'a pas d'influence sur les propriétés électriques du film sur un substrat CFRP non traité ; elle atténue un peu la résistivité électrique du revêtement de Cu déposée sur une surface CFRP prétraitée CircupositTM. Actuellement, le protocole défini permet d'obtenir des films de Cu couvrant, adhérent, avec une rugosité de surface convenable mais la résistivité électrique reste problématique. Ainsi, on décide d'explorer une nouvelle piste en utilisant du Co.

IV.2. Utilisation du Co

De nombreux travaux dans la littérature mentionnent l'amélioration de la tenue mécanique de revêtements par l'introduction d'une ou plusieurs sous-couches métalliques ou céramiques [153]. Des méthodes d'activation de surface de polymère originales sont développées avec notamment l'utilisation de couche primaire d'adhérence. L'utilisation de ces sous-couches permet d'améliorer l'adhérence entre le substrat polymère et la couche métallique créant notamment un ancrage mécanique et/ou chimique plus important. Dans cette section, nous présentons une démarche qui consiste à utiliser du Co, soit en sous-couche, soit en co-dépôt avec le Cu pour l'amélioration tant de l'adhérence que de la microstructure du revêtement. Pour ceci, nous appliquerons un protocole expérimental entièrement *in-situ* allant du prétraitement au dépôt de Cu. Les avantages notables apportés par un tel procédé sont la simplification des manipulations, un conditionnement en atmosphère contrôlé et une vitesse d'exécution plus rapide. Pour ce faire nous modifions le réacteur MOCVD en utilisant deux systèmes DLI indépendants, un pour l'injection de Gigacopper®, l'autre pour l'injection de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

J. Lee *et al.* [154] ont prouvé l'excellente conformité des films de Co en recouvrant uniformément des tranchés de 0,2 μm de largeur et 2,6 μm de profondeur gravées sur des substrats SiO_2 . Ils ont montré que la résistivité électrique de film de Co élaborés à une T_d de 50 °C initialement à 10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ était abaissée à 6 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ après un simple recuit à 600 °C. Il est donc possible d'obtenir des valeurs de résistivité proches de la valeur du Co massif (5,7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$). En plus d'une faible énergie interfaciale Cu-Co, le Co constitue un matériau de choix pour les applications de type barrière pour le Cu [155]. Bien que l'interdiffusion entre ces deux matériaux soit quasiment nulle (Fig. IV-7), les études conduites par Li *et al.* [156] ont souligné l'utilisation de Co comme promoteur d'adhérence de la couche supérieure de Cu dans les assemblages multicouches interconnectés. L'adhérence du système Cu/WN/ SiO_2 initialement nulle devient supérieure à 31 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ avec l'insertion de Co dans le système multicouche final Cu/Co/WN/ SiO_2 . Les auteurs indiquent cependant qu'une légère oxydation du cobalt est néfaste pour l'adhérence. Il est également identifié comme un catalyseur pour la croissance de Cu en augmentant drastiquement la densité de germination de ce dernier. Un dépôt uniforme de faible rugosité est caractéristique d'un film de Cu élaboré sur une surface de Co. Nous avons ainsi choisi d'appliquer une couche intermédiaire de Co métallique car ses propriétés semblent bien adaptées au dépôt de Cu et au substrat CFRP. De plus son procédé d'élaboration à partir du précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est compatible avec les T_d du procédé MOCVD. Dans cette partie, nous évaluons la possibilité de bénéficier des propriétés catalytiques et de l'adhérence des films Co pour améliorer l'uniformité et l'adhérence des couches de métallisation Cu sur substrat CFRP.

IV.2.1. Généralités sur la MOCVD du Co

Les travaux concernant la CVD du Co sont abondants dans la littérature ; le $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ constitue le précurseur historique pour le dépôt de Co [157, 158]. Le centre métallique de ce

complexe étant à l'état d'oxydation 0, aucun agent réducteur n'est nécessaire pour le dépôt [159]. De plus, ce précurseur possède une volatilité élevée à température ambiante et peut donc être sublimé en l'absence d'un gaz porteur [160]. Enfin, des films de Co purs et conformes sont obtenus dans une très large gamme de température 50-300 °C [157, 160, 161]. La CVD thermique du Co à partir du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [154, 162, 163], engendre cependant des réactions secondaires indésirables et le précurseur a tendance à se dégrader avec le temps même lorsqu'il est stocké à basse température, isolé de la lumière et dans une atmosphère inerte.

Ainsi, d'autres composés MOCVD de Co ont été étudiés, tels que les acétylacétonates de cobalt. Maruyama *et. al* [164] ont étudié l'évolution des propriétés électriques des films de Co déposés à partir de l'acétylacétonate de cobalt (II) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ et l'acétylacétonate de cobalt (III) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, respectivement dans les gammes de température 160-190 °C et 200-210 °C. La résistivité des films métalliques élaborés atteint un seuil minimum compris entre 10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ et 30 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour une épaisseur allant de 150 nm à 700 nm. De part et d'autre les valeurs de résistivité augmentent drastiquement. Ce comportement est justifié par une germination de type Volmer-Weber qui nécessite une certaine épaisseur minimum (150 nm) pour obtenir un film continu et couvrant et donc conducteur. Pour des épaisseurs supérieures à 700 nm la structure en îlot est exacerbée, ce qui est néfaste pour les propriétés électriques. Ivanova *et. al* [165] ont proposé une analyse du tricarbonylnitrosyle de cobalt $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$. Les auteurs démontrent que les conditions de traitement dans la gamme de température 350-450 °C conduisent à la formation de Co pure avec une faible rugosité (10-20 nm déterminée par AFM) et une faible résistivité électrique (environ 9 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$). Ce domaine de température est bien supérieur à ce que la majorité des polymères peuvent supporter. Néanmoins, la technique d'injection directe de liquide (DLI) offre des avantages qui nous permettent de réévaluer les conclusions concernant l'utilisation de l'octacarbonyle de dicobalt. Dans la suite de ce travail, l'octacarbonyle de dicobalt est dissout dans un solvant afin d'être utilisé avec le système DLI-MOCVD. De cette façon, nous avons développé une procédure qui protège le précurseur de la dégradation, et qui est susceptible de former des dépôts dans une large gamme de température allant de 75 °C à 210 °C.

IV.2.2. DLI-MOCVD du précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

IV.2.2.1. Préparation du précurseur et des substrats, protocole de dépôt

L'octacarbonyle de dicobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ humidifié avec 1-10% d'hexane est fourni par Sigma Aldrich sous forme de poudre. La pesée du solide et le transfert dans un Schlenk se fait dans une boîte à gants sous Ar pur. Ensuite, le flacon est placé dans un sac à gant rempli d'Ar pur pour être dilué dans de l'heptane anhydre, à une concentration de 0,1 mol/L. Le Schlenk contenant 50 mL de solution de précurseur est immédiatement placé sur le panneau liquide mobile, qui sera rattaché au réacteur DLI-MOCVD. Afin d'étudier uniquement le comportement du précurseur de Co, les surfaces des substrats CFRP ne subissent aucun prétraitement. Le débit de précurseur liquide est de 1 mL/min (correspondant à 0,034 g/min de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$). Il est injecté dans la chambre d'évaporation chauffée à 40 °C avec 320 sccm de gaz N_2 . Le gaz parcourt alors une courte distance dans des canalisations en acier inoxydable

thermorégulées à 50 °C, avant d'entrer dans le réacteur. Dans de telles conditions, les réactions de dégradation indésirables et la formation de poudre sont limitées. Cependant, un filtre est placé à la sortie du panneau liquide, et un autre à l'entrée de la pompe primaire pour prévenir le passage d'éventuelles particules précipitées en phase liquide ou gazeuse. Les dépôts sont effectués à une pression régulée de 10 Torr pour une durée de 10 min et une étude cinétique est réalisée dans la gamme 75-210 °C afin de définir l'évolution des propriétés des films et la température optimale de dépôt.

IV.2.2.2. Résultats

Les revêtements sont élaborés à 7 températures différentes entre 75 et 210 °C, limitées par la sensibilité thermique des substrats époxy. Les films de Co ont un aspect métallique brillant, et recouvrent uniformément la totalité de la surface CFRP. La rugosité arithmétique de la surface (non montrée) des films de Co diminue linéairement avec la température : Ra passe de 385 nm à 75 °C, à 225 nm à 210 °C.

La Figure IV-4 présente le logarithme de la vitesse de dépôt des films en fonction de l'inverse de la température de dépôt.

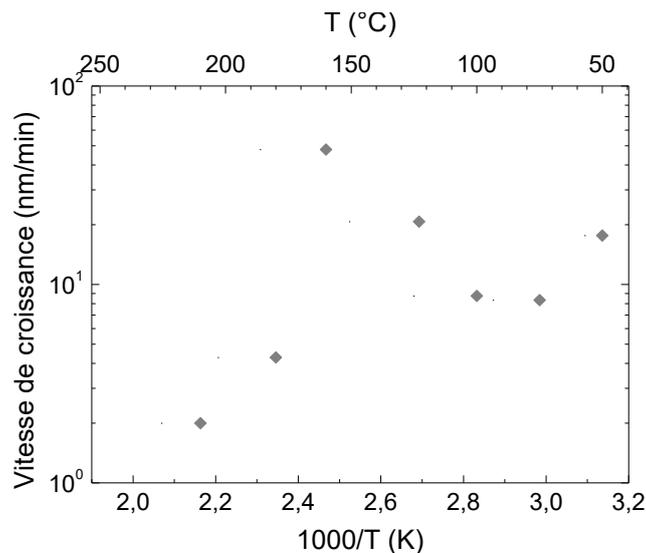


Figure IV-4. Logarithme de la vitesse de dépôt des films de Co à partir du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en fonction de l'inverse de la température de dépôt.

Nous observons deux maximums à 50 °C et 160 °C, avec une augmentation monotone entre 75 °C et 160 °C. Au-delà de 160 °C, la vitesse de croissance décroît brusquement jusqu'à des valeurs très faibles. D'après Zhao *et al* [166] la forte vitesse de croissance à 160 °C est corrélée à une valeur maximale du coefficient de collage qui va ensuite diminuer avec la température. Des comportements similaires avec le même précurseur sont décrits par Ye *et al*. [160] avec deux maxima situés à 120 °C et 220 °C pour des dépôts réalisés à 10 mTorr. Il ne s'agit pas d'un comportement de type Arrhenius, caractérisé par une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt à basse température due à la limitation du procédé par la réaction de surface et par un plateau à des températures plus élevées où la vitesse de dépôt est limitée par le transport de

matière à la surface du substrat. Ici, le comportement observé dans la Figure IV-4 est attribué à la présence de divers mécanismes réactionnels homogènes et hétérogènes dont l'étude ne rentre pas dans le cadre de ce travail.

On s'intéresse alors à la structure cristallographique des revêtements. Il est établi que le Co présente deux phases allotropiques, l'une hexagonale compacte (hcp) en deçà d'environ 350-430 °C, l'autre cubique à faces centrées (cfc) au-dessus de cette température [167]. Cependant, l'énergie d'activation pour cette transition est si faible que les deux phases sont souvent présentes pour des températures inférieures à 350 °C, en raison d'impuretés et/ou de contraintes favorisant la nucléation de la phase cfc [168]. La Figure IV-5 montre les diffractogrammes de rayons X des films de Co aux différentes températures de dépôt. Tous les pics observés peuvent être indexés à l'aide des deux fiches JCPDS de Co *hcp* et *cfc*. Nous observons qualitativement une amélioration des signaux avec l'augmentation de la température et de l'épaisseur du dépôt. La mauvaise résolution des données concernant les échantillons à basse température liée à une faible épaisseur, ne permet pas de discuter des résultats jusqu'à 123 °C ; Au-delà de cette température, une cristallisation nette des films est constatée avec l'apparition, entre autres, du pic à 47,5° caractéristique de la phase hcp. Ils ont des épaisseurs de l'ordre de 300 nm et présentent une orientation préférentielle [111]. En plus de la difficulté d'indexation des pics proches de 44° et 76° présents dans les deux phases, l'absence de signal significatif à 51,5° jusqu'à 160 °C confirme l'absence de la phase cfc. Aux températures plus élevées (180 °C et 210 °C) la distinction est plus nette avec une large augmentation du pic de cfc à 44,1° aux dépens des pics hcp à 41° et 48°. Conjointement à l'augmentation du pic à 44,1°, les épaulements centrés à environ 51,5° et 76° confirment la présence de la structure cfc comme phase majoritaire dans un film diphasique, au-delà de 180 °C.

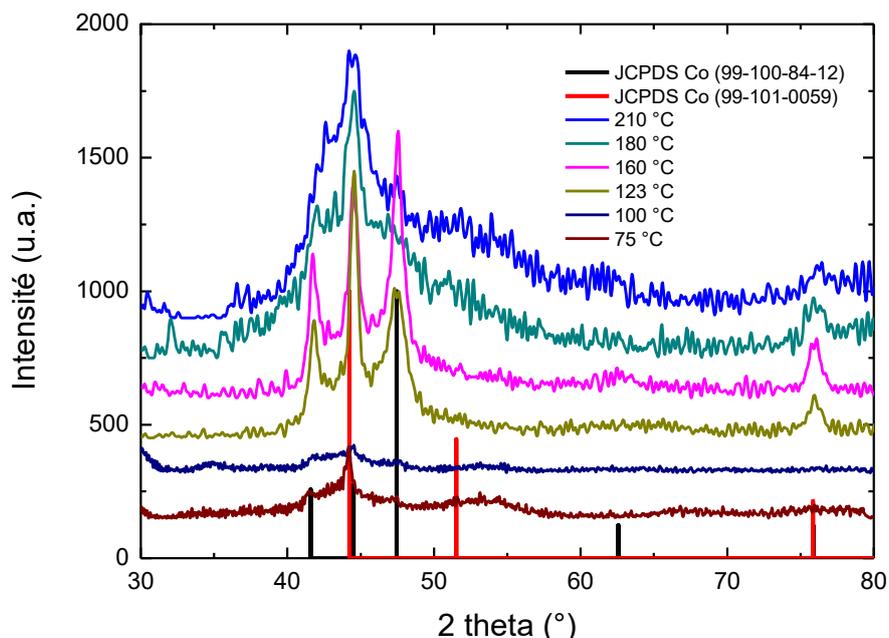


Figure IV-5. Diffractogrammes RX de film de Co déposé à différentes températures. Les fiches JCPDS de référence pour le Co (fcc 99-101-0059, hcp 99-100-84-12) sont utilisées pour l'identification des phases.

Les intensités relatives ne correspondent pas à la poudre de référence, ce qui indique qu'il peut y avoir une texturation.

En résumé, la gamme de température de décomposition du précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ pour l'élaboration d'un film de Co métallique est compatible avec le matériau CFRP. Les dépôts sont denses et homogènes pour une température de 123 °C. Il est important de signaler que les tests d'adhérence des dépôts de Co sur substrats CFRP non prétraités sont indépendants des conditions de dépôt. En effet l'ensemble des films dont l'épaisseur n'excède pas 100 nm, conduisent à des résultats au test de quadrillage de classes 0-1 traduisant une forte adhérence. Au-delà, les résultats sont erratiques et non exploitables. La suite de notre étude portera donc sur le comportement des revêtements de Co sur des surfaces CFRP prétraitées CircupositTM et O_3 .

IV.2.3. Dépôt de Co sur CFRP prétraité CircupositTM et Ozone

Le traitement *ex situ* CircupositTM et le traitement *in situ* ozone sont suivis d'un dépôt de Co. Le dépôt est réalisé à T_d 123 °C, à une pression de 10 Torr pour une durée de 15 min afin d'obtenir une épaisseur proche de 200 nm. L'efficacité des prétraitements sur la métallisation est examinée par observation visuelle de l'apparition du film de Co. Quelle que soit la nature du prétraitement, un film recouvrant toute la surface est observable après 30 secondes. La Figure IV-6 montre les films déposés sur substrats CFRP prétraités CircupositTM (Fig. IV-6a) et Ozone (Fig. IV-6b).

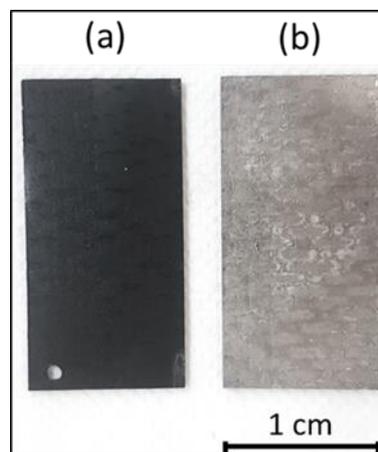


Figure IV-6. Dépôt de Co sur une surface CFRP prétraité (a) CircupositTM et (b) O_3 .

Sur CircupositTM (Fig. IV-6a) on observe la formation d'un film noir correspondant l'oxyde de cobalt CoO . Sur ozone (Fig. IV-6b), le film est d'aspect métallique pendant la quasi-totalité du dépôt.

Les résultats de test de quadrillage obtenus sur ces films sont excellents après le prétraitement Ozone (classe 0), et médiocres après le prétraitement CircupositTM où le film est intégralement décollé par le ruban adhésif (classe 5). Ceci nous conduit à exclure le prétraitement CircupositTM pour le dépôt de Co. Le protocole retenu pour la suite du travail consiste donc à

prétraiter la surface CFRP sous un flux gazeux d'ozone, puis d'élaborer une couche de Co de l'ordre de 200 nm qui sera recouverte par une couche de Cu d'environ 800 nm.

Maintenant que le prétraitement de la surface CFRP est fixé, l'objectif est de réaliser un dépôt de cuivre sur le Co métallique, sans remise à l'air des substrats, afin d'éviter la formation d'oxydes natifs aux interfaces. L'adhérence de l'édifice global Cu/Co/O₃/CFRP devrait être meilleure ainsi. La Figure IV-7 présente le diagramme de phases binaire des deux éléments. Nous observons deux grandes lacunes de miscibilité en dessous de 400 °C et au-dessus de 1110 °C. Dans les conditions de température de cette étude, l'affinité entre les deux éléments est thermodynamiquement inexistante. Ce fait sera pris en compte dans la définition de la structuration du revêtement métallique. Notre démarche comporte l'exploration de trois configurations : (a) dépôt d'une couche de Co entre le CFRP et la couche de Cu, (b) co-dépôt Co-Cu (c) dépôt séquentiel de multi couches (Cu/Co)_n.

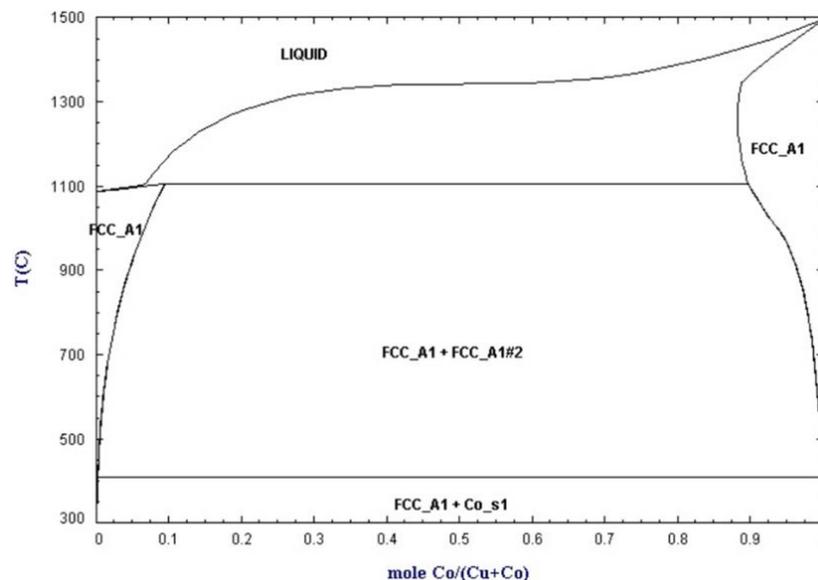


Figure IV-7. Diagramme de phases Co-Cu.

Source : Base de donnée FactSage (2012).

IV.2.4. Etude des films élaborés à partir des précurseurs (hfac)Cu(MHY) et Co₂(CO)₈

IV.2.4.1. Dépôt Cu/Co/CFRP

Dans un système tel que le Cu/Co/CFRP, la couche intermédiaire doit être réactive vis-à-vis du revêtement et du substrat tout en évitant la formation de phases fragiles sources d'affaiblissement de la tenue mécanique. Conjointement, cette intercouche doit accommoder les contraintes thermoélastiques qui existent entre le revêtement de Cu et le support CFRP. Le coefficient de dilatation thermique du Co ($13,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est inférieur à ceux de la résine RTM6

($50.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et du cuivre ($16,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ; en contrepartie, il possède un module élastique (209 GPa) supérieur à ceux du substrat (2,76 GPa) [169] et du Cu (124 GPa). Les écarts importants entre les données du polymère et du Co ne présentent visiblement pas un problème majeur dans les conditions de température utilisées pour l'étude cinétique du précurseur de Co ($<210 \text{ }^\circ\text{C}$). Les films ne délaminent pas lors du refroidissement à la température ambiante après le dépôt. Néanmoins, afin d'éviter le développement de contraintes interfaciales trop importantes, l'épaisseur du film de Co n'excèdera pas 100 nm. Les paramètres de dépôt de la couche de Co et de la couche de Cu sont reportés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2. Conditions de dépôt Cu/Co.

	Solvant	Concentration (g/L)	Débit (mL/min)	$t_{\text{injection}}$ (min)	$P_{\text{réacteur}}$ (Torr)	T_d ($^\circ\text{C}$)
Gigacopper®	Octane anhydre	60	1	45	10	195
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Heptane anhydre	33,3	0,25	15		

La solution de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est d'abord injecté durant les 15 premières minutes puis celle de Gigacopper® pendant les 45 minutes suivantes. Une fois le film de Co couvrant obtenu, la germination du Cu se fait de manière homogène sur la totalité de la surface. Par contre, à partir d'une épaisseur estimée proche de 1 micron, des cloques apparaissent sur une majeure partie de la surface de Cu. Le revêtement final (Fig. IV-8) présente visuellement un aspect cuivre métallique qui recouvre la totalité de la surface du substrat, et dont les 2/3 présentent des cloques. Ce phénomène est typique d'une relaxation de contraintes de croissance du film qui conduit à une rupture interfaciale.

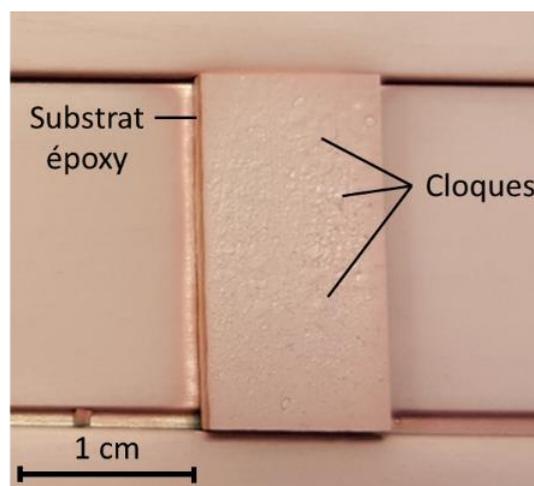


Figure IV-8. Photographie optique d'une bicouche Cu/Co.

De la même façon que dans les chapitres et paragraphes précédents, l'adhérence de l'empilement Cu/Co sur le composite est caractérisée par test de quadrillage. La totalité du film

de cuivre est décollée alors que le Co reste adhérent. Le test est répété sur la surface de Co découverte et conduit à un résultat de classe 0. Donc, à ce stade, les propriétés du Co sont très intéressantes, mais le verrou technologique de l'adhérence a été reporté à l'interface Cu/Co. Les possibilités offertes par notre réacteur et celles propres à la technique DLI-MOCVD plus généralement, permettent d'envisager une solution alternative qui consiste à forcer le mélange (Cu,Co) par un co-dépôt.

IV.2.4.2. Co-dépôt Cu,Co

Un mélange intime, quoique non réactif entre les deux métaux, permettrait d'améliorer l'adhérence de l'ensemble. Pour ce faire, les paramètres expérimentaux définis dans le Tableau IV-2 sont repris en modifiant T_d et en assurant l'injection simultanée des deux précurseurs. La température de dépôt est fixée à 195 °C, certes adaptée à la MOCVD de Cu mais relativement élevée pour le dépôt de Co.

Dès les premières minutes d'injection, un condensat sombre recouvre les parois internes du réacteur. Au terme de l'expérimentation, le dépôt est quasiment inexistant à la surface du substrat avec la seule présence de quelques tâches isolées. Ce comportement est attribué à l'interaction des deux précurseurs en phase gazeuse, donnant lieu à des réactions parasites, non contrôlées, rédhibitoires pour le dépôt proprement dit.

Au vu de ces résultats, la voie du co-dépôt est écartée.

IV.2.4.3. Dépôt séquentiel Cu,Co

Pour résumer l'état d'esprit dans lequel est abordée cette section, nous considérons qu'une sous-couche de Co déposée sur une surface CFRP prétraité ozone assure l'adhérence requise avec le substrat et permet le dépôt lisse, uniforme et conforme de Cu. Le problème à résoudre concerne la faible adhérence entre la sous-couche de Co et le film de Cu. Le co-dépôt n'étant pas possible à cause de la réactivité des deux précurseurs en phase gazeuse, nous les introduisons séparément, de manière séquentielle, en adaptant le protocole expérimental. La finalité n'est pas d'obtenir un multicouche, mais toujours un mélange intime des deux métaux. Les conditions du Tableau IV-2 sont modifiées comme suit. Une injection de chacun des précurseurs est programmée alternativement, avec 1 s de temps mort pour permettre la purge du système.

La Figure IV-9 présente une photographie à travers les parois du réacteur des deux coupons CFRP prétraités ozone après 30 secondes d'injection séquentielle. Nous observons la formation d'un film d'aspect brillant dont la couleur comporte à la fois les teintes métalliques de Cu et de Co, et qui recouvre la totalité de la surface du substrat. Le motif du tressage des fibres est clairement visible, ce qui laisse supposer qu'à ce stade du procédé le film est encore très mince. Les parois du réacteur sont propres, manifestement sans dépôt parasite sur leur surface interne. Les paramètres d'injection semblent appropriés et la démarche mise en place pour éviter l'interaction en phase gazeuse des deux précurseurs est validée.

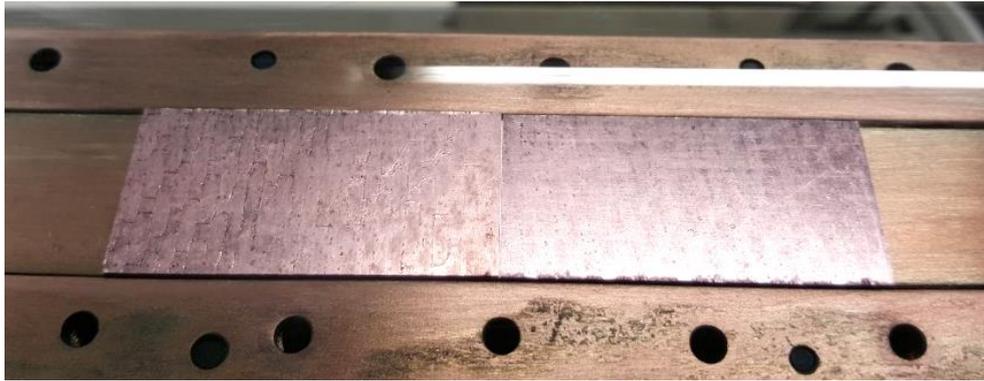


Figure IV-9. Photographie de la surface CFRP prétraité ozone durant un dépôt séquentiel Cu,Co à $t = 30$ s.

La Figure IV-10 présente une photographie du revêtement final, après 60 minutes de dépôt.

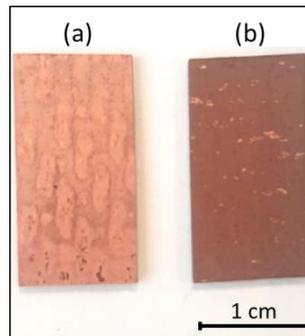


Figure IV-10. Photo d'un dépôt séquentiel Cu,Co à la surface d'un substrat CFRP.

Le revêtement de Cu pur (Fig. IV-10a) présente un aspect métallique qui laisse paraître la forme des fibres de C sous-jacente. De faibles zones non revêtues sont observables ponctuellement à ce qui est assimilé au sommet des fibres de C. Le dépôts de Cu,Co (Fig. IV-10b) est dense et couvrant et sa couleur est légèrement plus foncée que celle d'un film de Cu pur (Fig. IV-10a). Contrairement à tous les résultats obtenus précédemment, le motif du tressage des fibres de C ne transparait pas à la surface du film. Cette observation semble indiquer que la différence de vitesse de dépôt sur les parties résine et fibres du CFRP est atténuée par l'ajout de Co. De plus, il est confirmé que la présence de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ permet de supprimer le temps d'incubation et d'augmenter significativement la densité de germination. Le test au scotch révèle une adhérence optimale du film Cu,Co sur le substrat CFRP traité ozone (classe 0).

IV.2.4.4. Caractérisation morphologique

La Figure IV-11 présente des micrographies MEB de deux sections transverses de films, l'une d'un dépôt séquentiel Co-Cu, l'autre, d'un dépôt de Cu pur. Pour rappel, l'adhérence du film de Cu pur sur substrat CFRP prétraité ozone correspond à une classe 0. Les deux films ont été déposés sur substrats CFRP prétraités ozone.

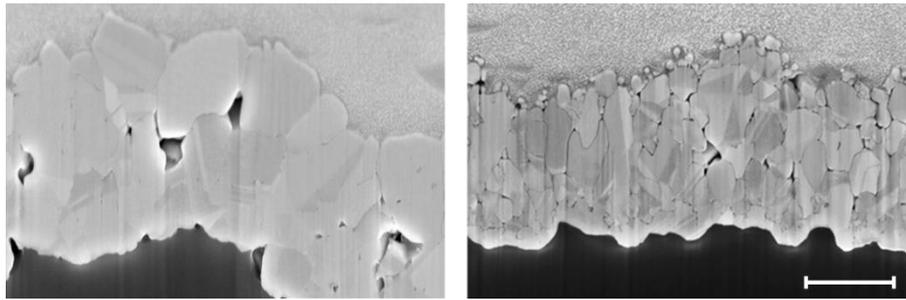


Figure IV-11. Micrographies MEB en coupe transverse d'un dépôt Cu (à gauche) et Cu-Co séquentiel (à droite) à la surface d'un substrat CFRP prétraité ozone, avec la barre d'échelle correspondant à 500 nm.

Une certaine similitude est observée entre les deux films. Le dépôt séquentiel ne conduit pas à la formation d'un film en multicouche, à l'échelle observée. Sur le cliché de droite, la dimension des grains est cependant relativement affinée par l'ajout du précurseur de Co, avec des joints de grains prononcés et la présence de porosité inter-granulaire dans le volume du dépôt. L'interface avec le CFRP apparaît nette, continue, lisse et sans aspérité ou fragment. Cette observation, combinée avec l'élimination du temps d'incubation, indique que la réactivité avec la surface du CFRP est améliorée et homogène. De petits grains, non solidaires du volume sont visibles à l'extrême surface du film. Ils sont attribués à une quantité résiduelle de précurseur injectée durant le refroidissement et peuvent être éliminés par modification des actions de fin du procédé. Enfin, l'épaisseur du dépôt est de 970 nm à comparer avec 1380 nm pour le dépôt de Cu dans les mêmes conditions. La diminution de la quantité de matière déposée par unité de temps et de surface dans des conditions de dépôt séquentiel des deux métaux va dans le même sens que l'inhibition complète du dépôt dans des conditions de co-dépôt. L'analyse qualitative EDX indique la présence majoritaire de Cu et attribue une concentration de Co inférieure à 2 at.%. Quant à la résistivité électrique, elle s'élève désormais à $5,0 \mu\Omega.cm$.

En présence de $Co_2(CO)_8$ en phase gazeuse, la germination semble améliorée au vu du caractère lisse et continu du dépôt, mais l'incorporation de Co dans le film est très faible. Cette dernière information sera vérifiée par analyse SIMS dynamique, qui informera sur la distribution de Co au sein du film. Des analyses DRX informeront sur la cristallographie du film déposé, tandis que l'évolution des propriétés électriques sera déterminée au regard de la modification morphologique des grains (plus petits, non coalescés), et de la composition chimique. Enfin, une étude cinétique sera présentée en fin de section pour comprendre l'effet du prétraitement ozone et du $Co_2(CO)_8$ sur les vitesses de croissance.

IV.2.4.5. Profil en profondeur SIMS

On souhaite analyser l'évolution de la composition élémentaire des revêtements à base de Cu et Co déposés sur substrat CFRP après prétraitement ozone. Les mesures sont réalisées en mode profilage en profondeur sous bombardement d'ion césium Cs^+ sur un instrument CAMECA SC-Ultra. En plus du Cu et du Co les hétéroéléments C, O et F qui interviennent dans la formulation des précurseurs et de la résine sont analysés sur toute l'épaisseur du dépôt. Ils sont détectés sous

forme d'ions MCs^+ ($M = C, O,$ ou F) pour limiter les effets de matrice. Les échantillons CFRP étant isolants, un canon à électrons a été utilisé conjointement au bombardement ionique. La Figure IV-12 présente l'évolution qualitative des intensités normalisées des éléments en fonction de la profondeur d'analyse pour un dépôt de Cu et de Cu,Co. La vitesse d'abrasion n'ayant pas été déterminée, on définit l'interface à l'intersection entre le signal de Cu et celui de C (principal composant de la résine), lorsque ce dernier augmente brutalement.

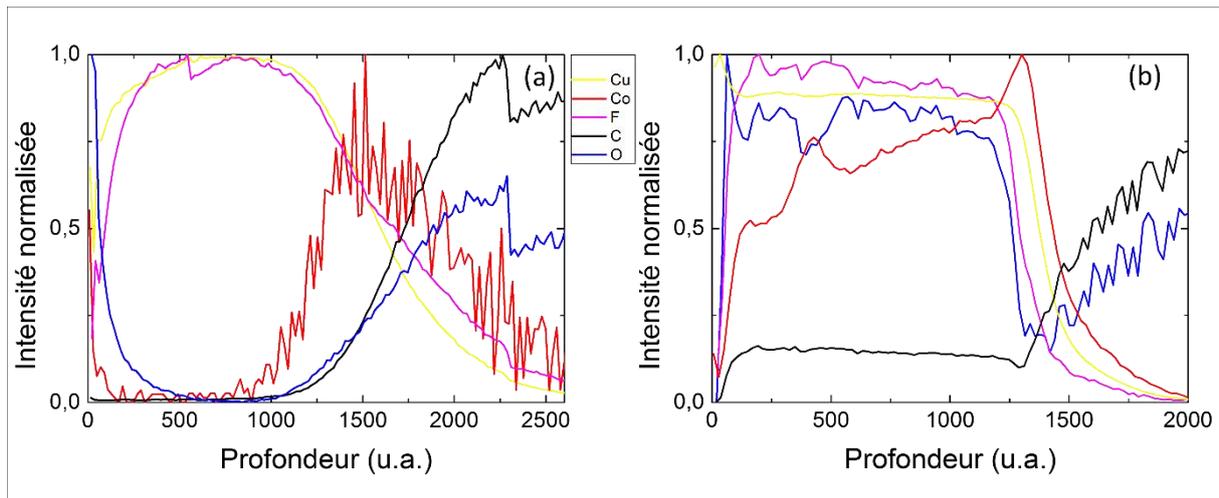


Figure IV-12. Profil en profondeur SIMS en mode dynamique d'un dépôt Cu (a) et Cu,Co(b) sur une surface CFRP prétraité Ozone.

Les deux dépôts sont majoritairement constitués de Cu. Le Co est présent dans les deux analyses. Contrairement à nos attentes, le profil en concentration des éléments du dépôt séquentiel Cu,Co (Fig. IV-12b) n'est pas homogène. La concentration de Co est maximale à l'interface puis elle diminue graduellement vers la surface. Cette évolution diffère pour le dépôt de Cu (Fig. IV-12a), car le Co est absent au cœur du film alors qu'il est détecté à la surface et de manière plus prononcée à l'interface. Cependant, il est très bruité traduisant une quantité faible de l'ordre de la dizaine de ppb. Quelle que soit la condition de dépôt, le profil du fluor se confond avec celui du Cu. La surface du dépôt de Cu (Fig. IV-12 a) comporte de l'oxygène dû à une oxydation superficielle. Lorsqu'on pénètre dans le volume, sa concentration devient quasiment nulle avant d'augmenter à l'approche de l'interface, de manière similaire au C, indiquant la détection de la résine. Dans l'échantillon Cu,Co les concentrations élevées en O et non nulle de C dans le film sont attribuées aux fonctions carbonyles qui composent le précurseur $Co_2(CO)_8$. Dans les deux échantillons, la signature de la résine est confirmée par le comportement similaire des profils C et O aux abords de l'interface. En considérant les rapports des intensités (non présentés ici), il s'avère que le Cu métallique est largement majoritaire, en présence ou non de Co. Les autres éléments représentent un total de 1 à 2 % atomique. Les traces de Co dans le film de Cu sont liées à des résidus adsorbés dans les lignes du système MOCVD issue de campagnes de dépôts précédentes. Pour les deux conditions expérimentales, la concentration de Co augmente en fonction de la profondeur jusqu'à atteindre un maximum à l'interface. On en déduit que le précurseur de Co se décompose préférentiellement à la surface du substrat CFRP.

IV.2.4.6. Caractéristiques structurales

La Figure IV-13 présente les analyses DRX effectuées dans la configuration $\Theta/2\Theta$ sur des dépôts Cu et Cu,Co à la surface de substrats CFRP prétraités ozone. La fiche JCPDS 03-065-9743 du Cu cfc y est reportée. On identifie seulement la phase Cu cfc dans les deux films. La présence de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ non seulement ne permet pas de déposer du Co en quantité significative (entre 10 ppm et 0,1%, c.à.d les limites de détection respectives du SIMS et de l'XPS) mais elle n'altère pas non plus les caractéristiques cristallographiques et texturales des films de Cu.

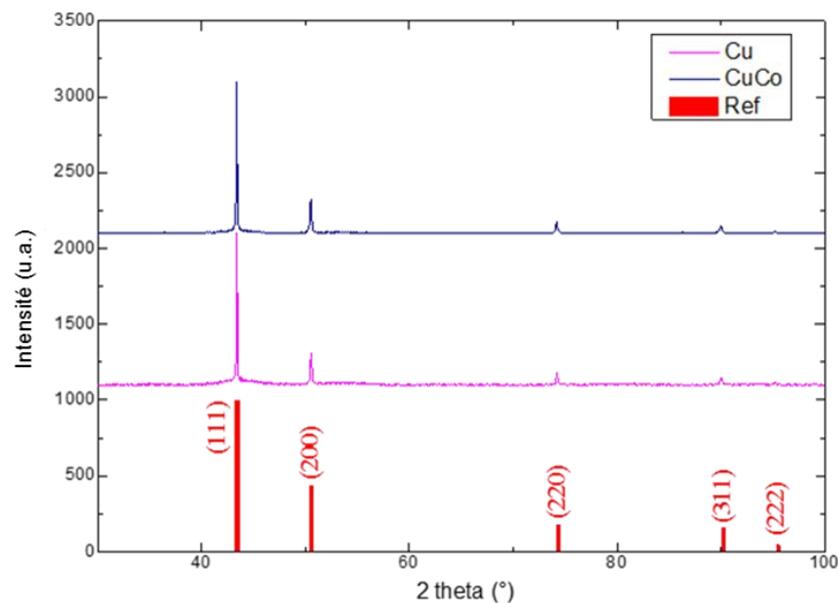


Figure IV-13. Diffractogramme RX d'un dépôt Cu et Cu,Co à la surface du substrat CFRP prétraité Ozone.

D'après les intensités relatives mesurées, les films présentent une texturation suivant la direction cristallographique [111]. Les tailles moyennes des cristallites estimées à l'aide de la formule de Scherrer sont respectivement de 117 nm et 69 nm pour les films Cu et Cu,Co ; ce qui confirme les observations MEB des coupes transverses. Le précurseur de Co modifie donc sensiblement la morphologie et la composition chimique des revêtements mais la structure cristallographique du Cu reste inchangée.

IV.2.4.7. Conclusion intermédiaire

Les analyses présentées ci-dessus mettent en évidence la composition chimique et la microstructure des couches. L'injection séquentielle du précurseur de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ permet d'initier un dépôt de Co qui s'estompe rapidement au profit du Cu. Le volume de la couche est contaminé par les éléments F et O provenant respectivement des précurseurs Cu et Co. De plus, quelles que soient les conditions de dépôt, chaque film présente une seule phase cristalline cubique face

centrée. Les cristallites composant les couches sont préférentiellement orientés dans la direction cristallographique [111]. La taille de grains est plus faible avec le dépôt séquentiel. La présence de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ semble n'impacter que l'interface dépôt/substrat.

On tente alors des dépôts séquentiels Cu,Co en stoppant l'injection du précurseur de Co au bout de 25 minutes et en continuant avec le procédé Cu seul. La couche de Cu (seule) est entièrement décollée au test de quadrillage, alors que la couche sous-jacente Cu,Co reste adhérente. L'action du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durant la totalité du dépôt est donc indispensable. Cependant, comme le Co n'est pas trouvé en quantité notable, il convient de s'interroger quant à l'éventuel effet bénéfique des ligands carbonyle (surfactant par exemple). L'influence du Co est-elle négligeable ? Un élément de réponse est donné en réalisant une expérience supplémentaire en remplaçant le précurseur de Co par un précurseur de Fe équivalent, le fer pentacarbonyle, $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

IV.2.5. Dépôt DLI-MOCVD de Fe à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Le précurseur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est choisi comme substitut du précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ car les deux possèdent un centre métallique et des ligands CO. La MOCVD de Fe à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a fait l'objet d'une étude approfondie dans le cadre d'une thèse au sein de notre équipe [170]. La température de dépôt de Fe est comprise entre 150 °C et 200 °C, ce qui est compatible avec l'utilisation de matériaux CFRP. Deux cas de figures potentiels sont attendus lors du dépôt séquentiel Cu,Fe :

- Le dépôt est couvrant, alors l'effet bénéfique est attribué au CO,
- Le dépôt est non couvrant, et donc le Co est indispensable.

Malgré leur appartenance à une même classe de précurseurs, les deux précurseurs carbonyles sont trop différents pour être comparés. Comme pour le dépôt de Co, le précurseur liquide $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est dilué dans de l'heptane anhydre à une concentration de 0,1 mol/L. Des essais préliminaires de dépôt de Fe seul sur une surface CFRP sont réalisés pour des T_d de 150 °C, 175 °C et 195 °C. Le précurseur de Fe se décompose sur le composite uniquement à une T_d de 175 °C, correspondant à la température optimale de décomposition déterminée précédemment [170]. Le temps d'incubation observé dépasse les 15 minutes. Une photographie du dépôt de Fe sur une surface CFRP après 60 minutes d'injection à une T_d de 175 °C est montrée sur la Figure IV-14. Le film de Fe métallique élaboré est hétérogène et ne couvre pas totalement la surface des substrats.



Figure IV-14. Dépôt de Fe sur un substrat CFRP.

Le film est intégralement retiré par le test de quadrillage (classe 5). Le principal constat qui découle de ces essais est que la réactivité du précurseur de Fe avec la surface CFRP est insuffisante pour assurer un taux de couverture et une adhérence satisfaisante. Deux dépôts séquentiels Cu/Fe sur CFRP prétraité ozone ont été réalisés à T_d 195 °C et 175 °C. Une photographie de ces deux dépôts est présentée sur la Figure IV-15.

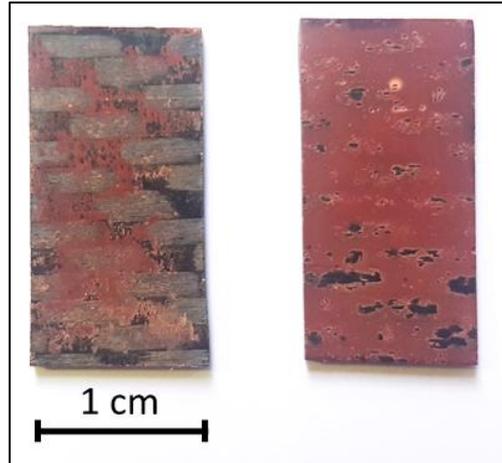


Figure IV-15. Dépôt séquentiel Cu,Fe de 60 min sur substrat CFRP pour une T_d de 195 °C (à gauche) et de 175 °C (à droite).

Les revêtements obtenus sont hétérogènes avec un taux de couverture se limitant à 30 % pour T_d 195 °C et 90 % pour T_d 175 °C. Les films de Cu se distinguent par un aspect mat similaire à celui observé sur les dépôts Cu,Co. Malgré cette similarité, l'adhérence est de classe 5 dans les deux conditions. L'utilisation d'une T_d optimale pour le dépôt de Fe (175 °C) améliore significativement le caractère couvrant du dépôt Cu,Fe sans pour autant être total. Il s'avère donc que l'uniformité des couches de Fe déposées à partir de $Fe(CO)_5$ est bien moins prononcée que celle des couches de Co déposées à partir de $Co_2(CO)_8$. Nous concluons que la présence de groupements carbonyle sur la surface n'est pas une condition nécessaire et suffisante pour homogénéiser le dépôt. Ces résultats ont été obtenus tardivement et méritent des études complémentaires pour être consolidés et permettre une analyse mécanistique du rôle des CO et des métaux Co et Fe dans le procédé de dépôt d'un film de Cu homogène, lisse, conforme et adhérent sur le substrat CFRP.

A ce stade de nos recherches, une solution robuste semble enfin émerger. La surface CFRP est prétraitée avec de l'ozone pour la rendre rugueuse et la fonctionnaliser par des groupements oxygénés ; deux critères essentiels pour une adhérence forte avec un métal. Cependant, il subsiste une certaine inhomogénéité du revêtement. Une utilisation judicieuse du précurseur $Co_2(CO)_8$ s'avère efficace pour l'élaboration d'un revêtement majoritairement composé de Cu métallique dense, couvrant, adhérent et dont la résistivité électrique est acceptable. Etant donné que la chimie du procédé a été modifiée, il est nécessaire de réitérer l'étude cinétique obsolète du section II.2.1. .

IV.2.6. Etude cinétique du dépôt Cu,Co sur RTM6 prétraité ozone

Pour simplifier les analyses et éviter les hétérogénéités de température et de rugosité induites par la présence des fibres de carbone, les campagnes de dépôts sont effectuées sur des surfaces poly-époxy RTM6. Dans la section IV.2.4.3, il a été observé que l'introduction séquentielle du précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durant un dépôt de Cu sur un substrat CFRP non traité ($T_d = 195^\circ\text{C}$) a pour effet de diminuer le temps d'incubation du dépôt de 90 s à 50 s. Une action similaire du prétraitement ozone est observée (cf. section III.2.4). Afin de pouvoir distinguer rigoureusement les effets liés à la fonctionnalisation de surface et à l'ajout de Co, il convient de réaliser une étude cinétique des dépôts de Cu et Cu,Co à la surface d'échantillons prétraités ozone. Le diagramme de Arrhenius correspondant aux dépôts Cu/RTM6 non traités (cf. section I.2.1) est pris comme référence. On ne montre que des températures inférieures à 200°C correspondant au régime réactionnel car on s'intéresse à l'énergie d'activation des différents procédés. Un tracé de type Arrhenius synthétisant l'ensemble des mesures effectuées est présenté sur la Figure IV-16. Pour comparaison, le diagramme du dépôt de Co (Fig. IV-7) est présenté en insert.

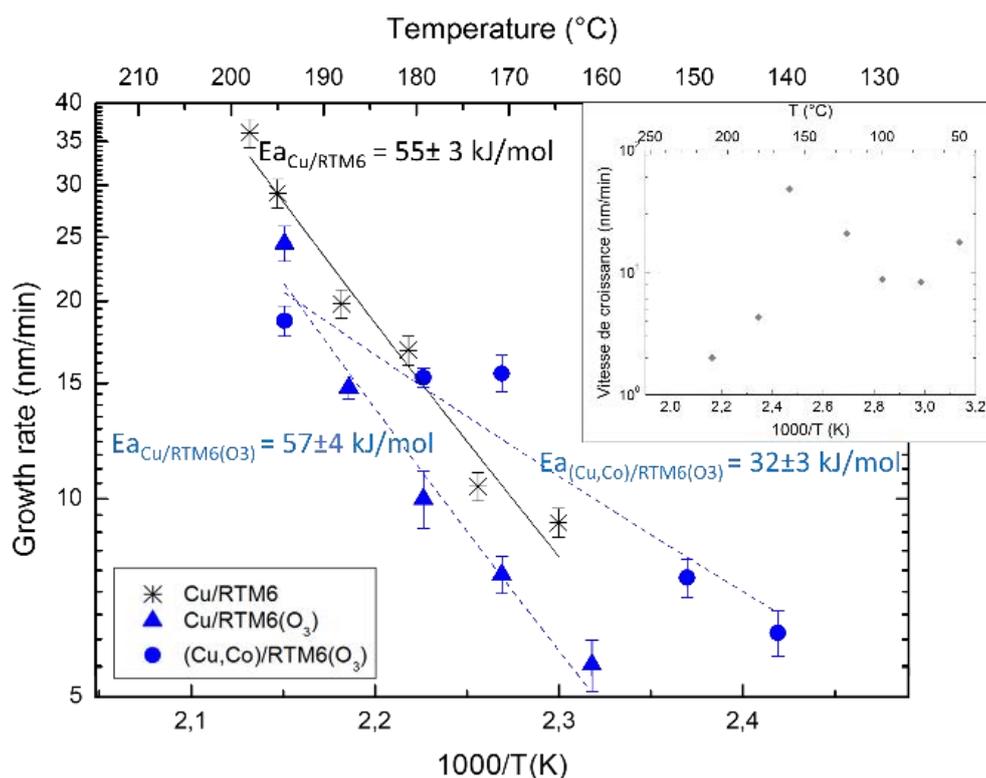


Figure IV-16. Tracé de type Arrhenius.

La fonctionnalisation ozone de la surface RTM6 n'affecte pas significativement l'énergie d'activation du dépôt de Cu qui évolue de 55 ± 3 kJ/mol à 57 ± 4 kJ/mol. Néanmoins les vitesses de croissance diminuent en présence du prétraitement. L'introduction séquentielle du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a pour effet de diviser quasiment par un facteur 2 l'énergie d'activation du dépôt de Cu (32 ± 3 kJ/mol). Les vitesses de dépôts Cu,Co/RTM6(O₃) sont inférieures à la référence

Cu/RTM6 au-delà d'une T_d de 173 °C. En dessous de cette T_d , la tendance est inversée puisque les vitesses de croissance deviennent plus importantes. De plus, les dépôts Cu,Co/RTM6(O₃) sont réalisables à des températures inférieures à 155 °C (et jusqu'à 125 °C) où le dépôt de Cu seul n'est pas observé.

La vitesse de croissance du dépôt Cu,Co/RTM6(O₃) est plus faible que celle du dépôt Cu/RTM6 après une T_d de 180 °C, rappelant la cinétique du dépôt de Co seul. En effet, la vitesse de croissance de ce dernier atteint un maximum pour une T_d de 123 °C puis décroît avec la température. L'activation thermique étant plus faible, et le Co pouvant être déposé jusqu'à une T_d de 50 °C, un raisonnement analogue pourrait également expliquer le taux de couverture total aux T_d inférieures à 155 °C, où le Cu seul n'est pas efficace. La diminution de la T_d est aussi accompagnée d'une évolution visuelle de la couleur des dépôts Cu,Co/RTM6(O₃) vers un aspect Cu métallique brillant de plus en plus prononcé (Fig. IV-17).



Figure IV-17. Photographie d'un dépôt Cu,Co/RTM6(O₃) déposé à $T_d = 140$ °C.

IV.2.7. Conclusion intermédiaire

Le dépôt DLI-MOCVD séquentiel à partir des précurseur (hfac)Cu(MHY) et Co₂(CO)₈ rend possible l'élaboration, à la surface d'un substrat CFRP, d'un film métallique homogène, dense, couvrant et conducteur, composé à plus de 98 % at. de Cu. La cohésion dépôt/substrat est assurée par un prétraitement préliminaire qui consiste à fonctionnaliser la surface CFRP, grâce à un flux d'ozone durant 1 heure. Le principal avantage de ce protocole expérimental réside dans la méthodologie adoptée, qui exclut toute remise à l'air et ainsi une éventuelle pollution des surfaces. En contrepartie, la vitesse de croissance diminue légèrement et la résistivité électrique augmente modérément à 5,0 $\mu\Omega$.cm. Bien que l'ensemble des phénomènes chimiques et physiques qui entrent en jeu lors du dépôt séquentiel Cu,Co sur une surface CFRP prétraitée ozone ne soit pas totalement maîtrisé nous avons réussi à mettre en place un protocole robuste répondant au cahier des charges. La suite du travail consiste à adapter les paramètres expérimentaux afin d'accroître les cadences et donc obtenir des vitesses de croissance plus élevées tout en réduisant les coûts de production. L'objectif est de rendre compétitif économiquement la métallisation d'un guide d'onde.

IV.3. Amélioration du rendement du dépôt DLI-MOCVD Cu,Co/CFRP

Une optimisation nécessite une étude de l'ensemble des paramètres intervenant durant la totalité du procédé retenu, de la fonctionnalisation de surface au refroidissement du film après dépôt. En tenant compte du calendrier et des moyens à disposition, nous allons simplement aborder des améliorations envisageables. Tout d'abord nous nous intéresserons à l'influence de gaz réactifs qui favoriseraient la décomposition du Gigacopper®. Ensuite nous étudierons les possibilités de remplacer le solvant utilisé pour la dilution du Gigacopper® qui est l'octane anhydre et dont le prix chez les fournisseurs des laboratoires académiques avoisine 500 €/L pour des volumes de commande modestes.

IV.3.1. Influence de H₂O et H₂ sur la décomposition du Gigacopper®

Dans cette partie deux gaz réactifs, de la vapeur d'eau ou du dihydrogène, sont introduits dans la zone de dépôt avec le Gigacopper® dilué dans de l'octane anhydre.

IV.3.1.1. Dépôts de Cu en présence de H₂O

Des études issues de la littérature se sont intéressées à l'influence de l'addition de vapeur d'eau pendant un dépôt CVD de Cu en utilisant le précurseur (hfac)Cu(VTMS), faisant partie de la famille Cu^I(β-dicetonate) au même titre que le Gigacopper®. Jain *et.al* [171] ont montré que les vitesses de dépôt étaient quasiment doublées en présence d'une quantité d'eau contrôlée, tout en conservant une valeur de résistivité proche de celle du Cu massif. Pour un précurseur de type Cu(hfac)L, la présence de l'eau accélère la dissociation de L par la création de liaisons entre l'hydrogène et le ligand (hfac) et aussi entre l'oxygène et le Cu (I). Il en résulte une amélioration de la vitesse de dépôt. La suite de leurs travaux les a amenés à étudier le comportement du dépôt CVD d'un tel précurseur en présence de deux concentrations d'eau différentes [150]. Pour un débit d'eau de 0,2 sccm et 2,4 sccm injecté en même temps que le précurseur de Cu, les résistivités des films élaborés sont respectivement d'environ 2.0 μΩ.cm⁻¹ et 12 μΩ.cm⁻¹. Au-delà de ces débits, les films initialement denses deviennent poreux et les vitesses de croissance ainsi que la résistivité augmentent radicalement à cause de l'incorporation de Cu₂O dans le film.

Pour les besoins de notre étude, nous avons connecté au réacteur MOCVD un tube à essai contenant de l'eau distillée dont l'ouverture est régulée à l'aide d'une vanne micrométrique. Sous l'effet du pompage, de la vapeur d'eau est introduite dans la zone de dépôt. Avec un tel montage, le débit d'eau injectée peut être contrôlée jusqu'à 0,1 sccm. Le Cu a été déposé avec des débits d'eau allant de 0,1 sccm à 330 sccm. Tous les essais conduisent à une couche d'oxyde et aucune amélioration de la vitesse de dépôt n'est constatée.

IV.3.1.2. Dépôts de Cu en présence de H₂

Le dihydrogène est utilisé comme gaz réactif pour assister la décomposition de précurseurs de Cu(II) par réduction selon la réaction : $\text{Cu}^{\text{II}}(\beta\text{-dicetonate})_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\beta\text{-dicetone}$ [172]. En présence de H₂, la T_d est abaissée et la pureté des dépôts n'est pas altérée. R. Kumar *et. al* [45] ont observé les mêmes comportements pour le complexe de Cu(I) (hfac)Cu^I(COD). Des expériences ont été réalisées dans des conditions standard avec des débits de H₂ allant de 50 sccm à 350 sccm. L'ensemble des dépôts ne révèlent aucune action notable du H₂ : les résistivités électriques et les vitesses de croissance mesurées sont équivalentes à un dépôt de Cu seul.

Les deux pistes étudiées visant à améliorer les vitesses de dépôts basées sur de la documentation bibliographique ne se sont pas avérées efficaces.

IV.3.2. Etude de la solution Gigacopper®-Solvant X

Suite à une concertation avec la société Nanomeps qui nous fournit le Gigacopper®, le remplaçant de l'octane anhydre le moins onéreux et le plus prometteur est le Solvant X. La première étape pour vérifier cette proposition est d'étudier le comportement de la solution lors de la dilution du précurseur de Cu. Ensuite, cette nouvelle solution sera utilisée dans le système DLI-MOCVD pour élaborer un film de Cu.

Le Solvant X anhydre est fourni par Nanomeps. Le Gigacopper® est dilué à 60 g/L. La solution obtenue est limpide et de couleur jaune or. Le Gigacopper® étant sensible à l'eau, toutes les solutions sont conservées dans des contenants sous Ar. L'évolution de la solution a d'abord été observée dans trois milieux différents : (a) à la lumière du jour et à température ambiante (b) à température ambiante et à l'abri de la lumière, (c) à 4 °C et à l'abri de la lumière. Les solutions s'opacifient et leur couleur devient marron en 15 minutes, 30 minutes et 24 heures, respectivement. Ces résultats montrent que la solution est sensible à la lumière et à la chaleur, comme la solution d'octane. La stabilité de la solution est donc limitée dans le temps. Pendant les premières expériences, la solution était réalisée chez Nanomeps et transportée entre l'INSA Toulouse et l'ENSIACET dans une glacière (temps de trajet 15 minutes). Finalement, le système DLI-MOCVD a été adapté pour pouvoir effectuer la mise en solution quelques secondes avant le dépôt. Cette modification assure une manipulation et des risques minimaux ainsi qu'une durée de vie utile de la solution maximale.

Des tests de faisabilité sont effectués avec la nouvelle solution Gigacopper®-Solvant X pour déposer un film de Cu sur une surface CFRP non prétraitée. Les conditions expérimentales sont identiques au Tableau IV-2 utilisé pour le dépôt Gigacopper®-octane. Le changement du solvant n'a eu d'impact notable ni sur le protocole de l'expérience ni sur le comportement du système. La germination se fait de manière hétérogène avec des temps d'incubation similaire, et à la fin de l'expérience on obtient un film d'aspect Cu métallique dense et couvrant. Les

images MEB des coupes transverses des dépôts Cu(octane) et Cu(Solvant X) sur substrat CFRP d'une durée de 60 minutes et à une T_d de 195 °C sont présentées sur la Figure IV-18.

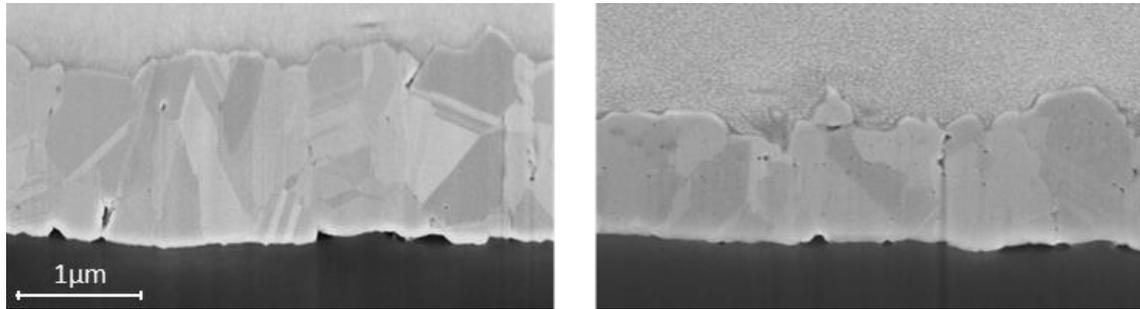


Figure IV-18. Micrographies en coupe transverse d'un dépôt Cu(octane) (à gauche) et Cu(Solvant X) (à droite) sur substrat CFRP.

Les deux films présentent une morphologie semblable. Ils se composent tous deux de gros grains jointifs. Des pores inter et intra granulaire de faible dimension sont observables au sein des films et à l'interface dépôt/substrat. Néanmoins, pour des conditions de dépôt similaires, les épaisseurs moyennes mesurées sont respectivement de 1,6 μm et 1 μm pour le dépôt Cu(octane) et Cu(Solvant X). La vitesse de dépôt du Cu est donc plus faible en présence du solvant X. De plus, la résistivité électrique mesurée sur la surface Cu(Solvant X) est égale à $4,9 \pm 0,6 \mu\Omega.cm$ à comparer avec $4,1 \pm 0,7 \mu\Omega.cm$ pour le dépôt avec l'octane. En revanche, la substitution de l'octane par le Solvant X donne un résultat tout à fait surprenant au test de quadrillage avec une adhérence de classe 0 ! L'expérience a été répétée deux fois de suite avec la même conclusion.

En ciblant la diminution du coût du procédé, nous avons identifié une solution moins chronophage et plus économique. Avant de se concentrer sur la caractérisation des couches ainsi obtenues, il est indispensable de se servir des expériences antérieures afin de tirer partie de tous les effets bénéfiques identifiés. Le dépôt à partir de la solution Gigacopper®-Solvant X présente à l'instar de l'utilisation de l'octane, des lacunes au niveau de la densité de germination initiale. C'est pourquoi un dépôt séquentiel Gigacopper®- Solvant X, $Co_2(CO)_8$ -heptane est effectué dans les mêmes conditions opératoires. L'action du précurseur de Co opère efficacement en abaissant le temps d'incubation à 30 s avec une germination uniforme et dense. Le test d'adhérence est toujours de classe 0 et la résistivité augmente de nouveau sensiblement à $5,9 \pm 0,5 \mu\Omega.cm$, très probablement en raison de l'utilisation du précurseur de Co.

IV.3.2.1. Caractérisation morphologique

Les micrographies MEB en coupe transverse des dépôts Cu et Cu,Co utilisant le Solvant X comme solvant sont présentés sur la Figure IV-19.

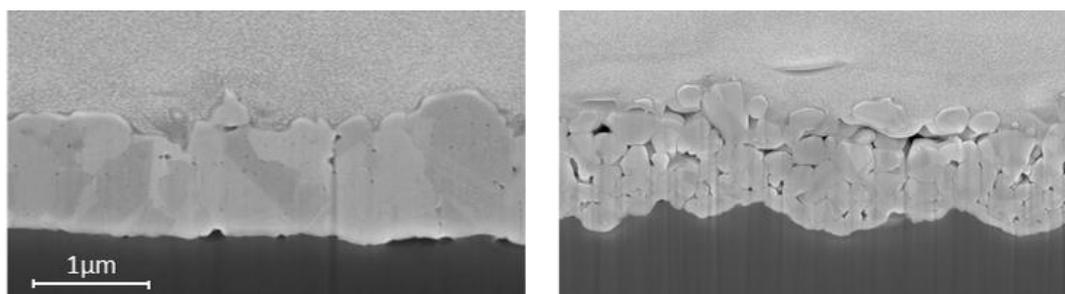


Figure IV-19. Micrographies en coupe transversale d'un dépôt Cu(Solvant X) (à gauche) et Cu(Solvant X),Co sur substrat CFRP.

Le film de Cu seul est constitué de gros grains jointifs avec une porosité faible. Comme pour les dépôts séquentiels analysés dans la section IV.2.4.4, la taille des grains est réduite par l'utilisation du Co (d'environ 120 nm à 80 nm par traitement d'image) et le taux de couverture du substrat est meilleur. En contrepartie, cela engendre une porosité inter granulaire notable (Fig. IV-20). Nous allons vérifier si le Solvant X modifie la composition chimique et la structure cristallographique des films déposés.

L'évolution de la composition élémentaire des revêtements Cu(Solvant X) et Cu(Solvant X),Co est déterminée par une analyse SIMS en profondeur, présentée sur la Figure IV-20.

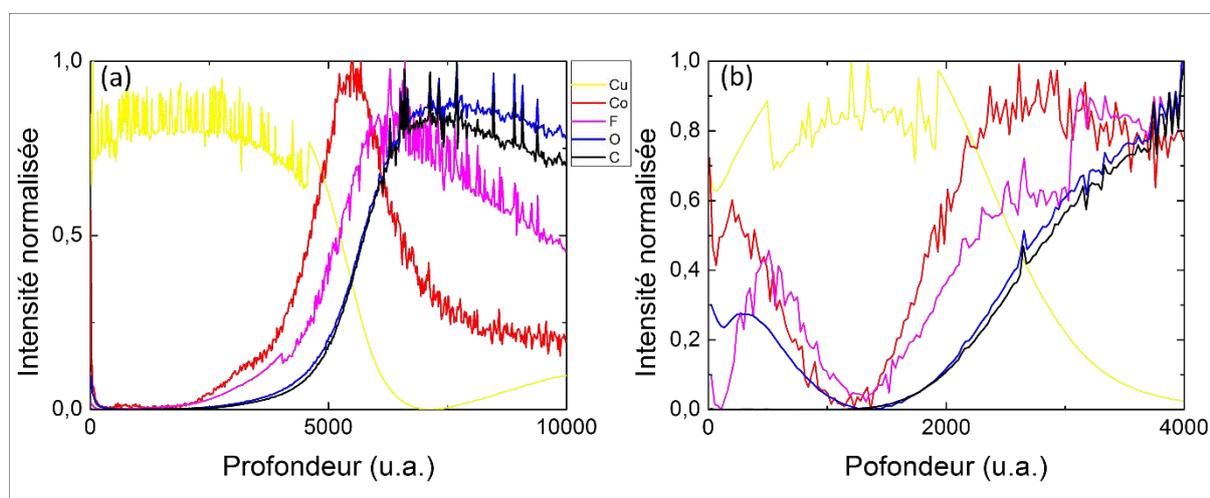


Figure IV-20. Profil en profondeur SIMS en mode dynamique d'un dépôt Cu(Solvant X) (a) et Cu(Solvant X),Co (b) sur une surface CFRP.

Le dépôt Cu(Solvant X) est essentiellement composé de Cu. On ne trouve pas de F, contrairement aux mêmes analyses du dépôt Cu(Octane) présentées dans la section IV.2.4.5. Le dépôt séquentiel contient aussi majoritairement du Cu mais ici les éléments Co, F et O ne sont plus négligeables et atteignent des maxima en surface et à l'interface. Pour le film Cu(Solvant X), ces hétéroéléments sont absents dans la moitié supérieure du dépôt. La présence d'O dans le volume du film Cu(Solvant X),Co est attribuée aux fonctions CO du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Il semble que les dépôts de Cu élaborés à partir du précurseur Gigacopper® dilué dans le Solvant X limitent l'insertion d'impureté dans le volume du film. En revanche, l'injection du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ conduit à l'incorporation d'O dans la matrice métallique. Il convient maintenant de vérifier si la différence de composition chimique des dépôts et $\text{Cu}(\text{Solvant X})$ et $\text{Cu}(\text{Solvant X}),\text{Co}$ sur substrat CFRP a une influence sur leur structure cristallographique. La structure cristallographique des dépôts $\text{Cu}(\text{Solvant X})$ et $\text{Cu}(\text{Solvant X}),\text{Co}$ est déterminée à partir des diffractogrammes présentés sur la Figure IV-21.

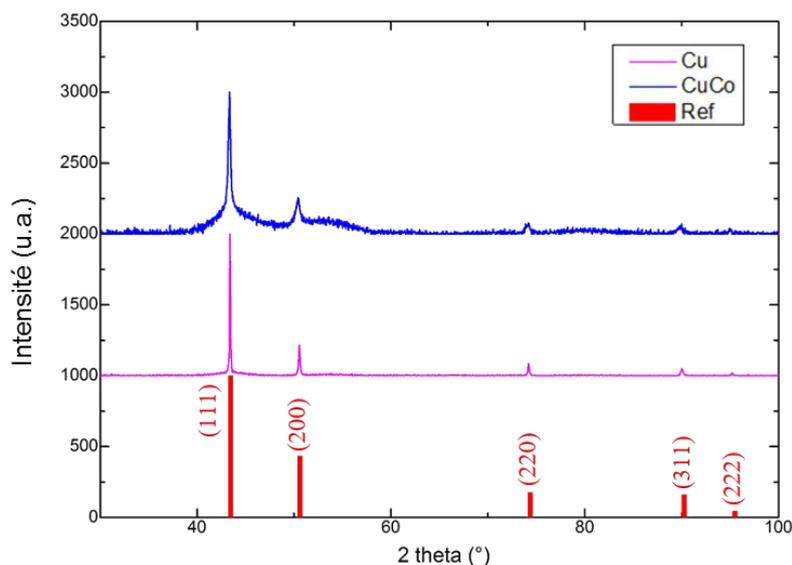


Figure IV-21. Diffractogramme RX d'un dépôt $\text{Cu}(\text{Solvant X})$ et $\text{Cu}(\text{Solvant X}),\text{Co}$, ainsi que d'une référence.

Les pics qui composent les diffractogrammes des dépôts $\text{Cu}(\text{Solvant X})$ et $\text{Cu}(\text{Solvant X}),\text{Co}$ sont fins, ce qui atteste d'une structure bien cristallisée. Selon le fichier JCPDS 03-065-9743 utilisé en référence (Réf), il s'agit toujours de la structure cfc du Cu, avec une texturation selon l'orientation [111]. Dans le cas $\text{Cu}(\text{Solvant X}),\text{Co}$, un faible élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui est la conséquence d'une légère réduction de la taille des cristallites, en accord avec les observations MEB. La formule de Scherrer permet d'évaluer une taille moyenne des cristallites d'environ 125 nm et 70 nm pour les dépôts Cu et Cu,Co, respectivement.

La similitude entre les propriétés des films élaborés avec l'octane et le Solvant X est grande. Quel que soit le solvant utilisé pour la dilution du Gigacopper®, la morphologie des dépôts est affectée par la présence ou non du précurseur de Co qui a tendance à affiner les grains. La structure cristalline ne dépend ni de la préparation de surface CFRP, ni de l'injection séquentielle ou non du précurseur de Co lors des dépôts $\text{Cu}(\text{octane})$ et $\text{Cu}(\text{Solvant X})$. Enfin, ces mêmes paramètres expérimentaux impactent les valeurs de résistivité mais les écarts sont très faibles d'une condition de dépôt à l'autre. Cependant, contrairement au protocole $\text{Cu}(\text{octane}),\text{Co}/\text{O}_3/\text{CFRP}$ expérimental mis en place dans la partie précédente, le Solvant X rend inutile le prétraitement ozone. Une étude cinétique doit à nouveau être conduite avec ce nouveau solvant.

IV.3.2.2. Etude cinétique du dépôt Cu(Solvant X),Co sur résine RTM6

L'influence du Solvant X sur l'énergie d'activation et la vitesse de croissance est déterminé à partir des diagrammes Arrhenius correspondant aux dépôts Cu(Solvant X) et Cu(Solvant X),Co sur des substrat RTM6 non traités dans le régime réactionnel. Les données expérimentales sont comparées aux dépôts Cu(octane)/RTM6 non traité (cf. partie I.2.1). L'ensemble des mesures est présenté sur la Figure IV-22.

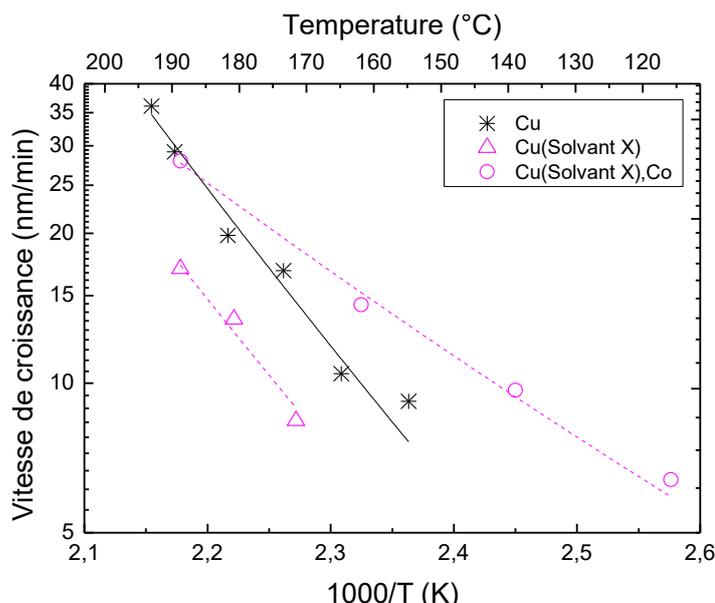


Figure IV-22. Tracé de type Arrhenius pour des dépôts Cu(Solvant X) et Cu(Solvant X),Co.

Sur la Figure IV-22, on constate que pour un dépôt de Cu(Solvant X), la substitution de l'octane par le Solvant X permet de conserver une E_a du même ordre de grandeur (55 ± 3 kJ/mol à 60 ± 4 kJ/mol). La présence du Solvant X abaisse considérablement la vitesse de croissance. L'ajout séquentielle de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à la solution de Cu(Solvant X) engendre une diminution de plus de la moitié de l' E_a (30 ± 3 kJ/mol). L'association de ces deux solutions permet de réaliser des dépôts homogènes et couvrants à des T_d à partir de 115 °C soit 40 °C de moins que la limite inférieure des dépôts Cu(octane). Comparativement à ces derniers, les vitesses de croissance Cu(Solvant X),Co sont plus élevées jusqu'aux alentours de 185 °C.

Le Solvant X ne modifie pas l'énergie d'activation apparente pour la formation du film de Cu. Cependant, on observe la diminution de la vitesse de croissance. La chute de l' E_a en présence du précurseur du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ suppose que ce complexe assiste vraisemblablement le mécanisme réactionnel du Cu, de la même manière qu'il assiste le dépôt avec l'octane (voir section IV.2.6). L'évolution de la vitesse de croissance du dépôt Cu(Solvant X),Co par rapport à la référence Cu(octane) est corrélé aux domaines de température de décomposition des solutions Cu(Solvant X) et Co(heptane). Aux basses températures, la réactivité du Co(heptane) prédomine ce qui rend possible le dépôt de Cu. Mais ce phénomène perd progressivement de son efficacité avec l'augmentation de la température au profit de la réactivité du Cu(Solvant X). Ce dernier prend le dessus à partir de 185 °C, température à laquelle la vitesse de croissance du

Cu(Solvant X),Co devient inférieure à celle du Cu(octane). Durant ces étapes, l'aspect des films élaborés présente une teinte Cu métallique brillant jusqu'à environ 170 °C puis évolue en s'assombrissant graduellement. En considérant l'étude cinétique du précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, au-delà d'une T_d de 160 °C le dépôt de Co est régi par l'apport de matière. Cela justifie un mauvais contrôle de la cinétique de dépôt résultant à l'insertion d'impuretés dans le film lors de sa croissance, d'où une modification de la teinte à partir de cette T_d .

Les fonctions attribuées à l'état de surface du substrat, à la nature du solvant du Gigacopper® et au précurseur de Co peuvent être discutées en compilant l'ensemble des données cinétiques recueillies dans ce chapitre. Une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus jusqu'à maintenant qui ont permis de déterminer les différentes E_a sont présentés sur la Figure IV-23.

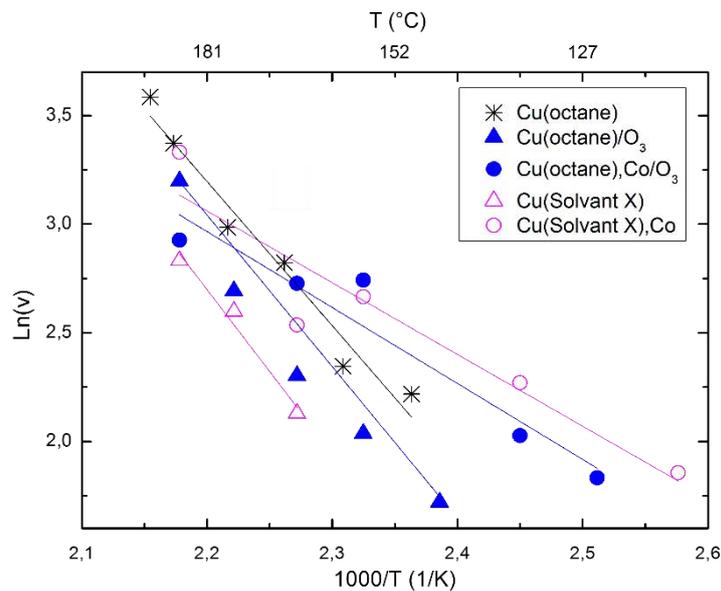


Figure IV-23. Diagrammes Arrhenius de dépôt de Cu à partir de Giga, pour différents procédés DLI-MOCVD.

Les positions et pentes des régressions linéaires indiquent que dans nos conditions opératoires, l'énergie d'activation dépend uniquement des précurseurs et non du traitement de surface ou des solvants utilisés. Le précurseur de Co engendre un effet bénéfique, accentué en présence du Solvant X. Les dépôts Cu,Co peuvent être élaborés à des températures plus faibles et la plus grande réactivité vis-à-vis de la surface entraîne une germination dense et homogène. Il convient maintenant de vérifier si les propriétés des films élaborés à basse température répondent au cahier des charges.

IV.3.2.3. Propriétés intrinsèque des dépôts Cu,Co en fonction de T_d

Les mesures de résistivités de dépôts Cu(Solvant X) et Cu(Solvant X),Co sur une surface CFRP sont compilées sur la Figure IV-24. Le domaine de température de dépôt avec le Co est plus grand ; il y a donc plus de points vers les basses températures.

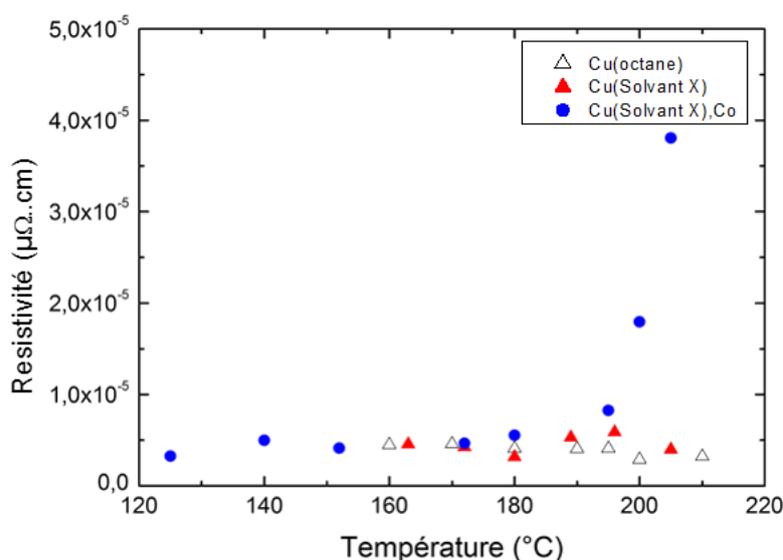


Figure IV-24. Résistivité des dépôts Cu(Solvant X) et Cu(Solvant X),Co en fonction de la température de dépôt.

Les valeurs de résistivités mesurées sur les films Cu(octane) et Cu(Solvant X) obtenus entre 160 °C et 210 °C restent constantes, respectivement autour de $4,1 \pm 0,4 \mu\Omega.cm$ et $4,9 \pm 0,6 \mu\Omega.cm$. L'atténuation de l'aspect métallique des dépôts Cu(Solvant X),Co concorde avec l'augmentation drastique de la résistivité au-delà de 180-190 °C. On notera que l'aspect visuel des films de Cu est une bonne première indication de la résistivité. L'évolution des films Cu(Solvant X),Co peut être expliquée par la décomposition efficace et prédominante du précurseur $Co_2(CO)_8$ à basse température. Puis, lorsque T_d augmente, on s'éloigne des conditions optimales de dépôt pour ce précurseur. Les mécanismes de réaction ne sont plus contrôlés, incomplets et des sous-produits restent piégés dans la couche. Les analyses SIMS montrant la présence d'oxygène, de fluor et de carbone concordent avec cette hypothèse. Les résultats sont médiocres au test de quadrillage pour l'ensemble des dépôts Cu(Solvant X),Co élaborés en dessous de 190 °C. Ainsi, le meilleur compromis en termes de composition des films et d'adhérence est obtenu à 195 °C avec la recette Cu(Solvant X), Co.

IV.3.2.4. Conclusion intermédiaire

Deux protocoles répondent finalement aux exigences du cahier des charges: Cu(octane),Co/O₃/CFRP et Cu(Solvant X),Co/CFRP. Les conditions de dépôt DLI-MOCVD restent inchangées quel que soit le protocole : un dépôt séquentiel de 60 minutes entre un précurseur de Cu et de Co à une température de 195 °C sous une pression de 10 Torr. Le premier protocole se distingue par une fonctionnalisation de la surface CFRP à chaud par un prétraitement ozone d'une heure. Le second ne nécessite pas de préparation particulière de la surface du substrat et consiste à remplacer le solvant octane du précurseur de Cu par du Solvant X. Bien que les propriétés des revêtements élaborés aient été validées par des caractérisations de laboratoire, ces deux éprouvettes doivent passer un dernier test d'adhérence défini comme dimensionnant par notre collaborateur industriel : le cyclage thermique.

IV.4. Validation des recettes par cyclage thermique

Le test de quadrillage utilisé jusqu'à présent pour caractériser l'adhérence des dépôts est reconnu et couramment utilisé dans le milieu industriel. Purement qualitatif, il permet d'effectuer un classement entre divers échantillons suivant le pourcentage de surface métallique retiré par un ruban adhésif normalisé. Cependant, le mode de sollicitation exercé par ce test n'est en aucun cas représentatif des contraintes que le matériau composite métallisé va subir lors de son utilisation. Pour rappel, l'intégrité des GO revêtus ne doit pas être affectée par les vibrations lors du décolage et par les variations radicales de température dans l'espace. Afin de reproduire au mieux les sollicitations endurées par la pièce durant son utilisation, il convient de réaliser un test de vibration et un test de cyclage thermique. Ce dernier a été évalué comme étant prépondérant sur les vibrations suite à une étude interne réalisée par Mecano ID. Les conditions retenues pour ce test sont de 10 cycles entre -175 °C et +170 °C sous N₂, selon la norme ECSS-Q-ST-70-04C *Thermal testing for the evaluation of space materials*. Après cyclage thermique, la surface du dépôt est observée par microscopie optique au grossissement x100, et si aucun écaillage n'est visible alors le test est positif. Néanmoins comme cette méthode ne permet pas de visualiser l'apparition de fissures dans le volume du film, nous prenons la décision d'ajouter un test de quadrillage après le cyclage thermique. On identifie alors trois systèmes dont les résultats au test de quadrillage avant cyclage sont inférieurs ou égaux à la classe 1:

- Cu/Cu₂O/CFRP prétraité Circuposit™ (classe 1),
- Cu,Co/CFRP prétraité ozone (classe 0),
- Cu(Solvant X),Co/CFRP non prétraité (classe 0).

Après le cyclage thermique réalisé au CNES (Toulouse), le dépôt Cu/Cu₂O/CFRP prétraité Circuposit™ est en partie écaillé et le test de quadrillage retire l'intégralité du film. En revanche, les deux autres recettes passent le cyclage thermique et le test de quadrillage avec succès. Nous avons donc deux candidats pour revêtir l'intérieur des guides d'ondes.

IV.5. Conclusion

Ce chapitre avait comme objectif de lever les verrous technologiques permettant de rendre homogène et couvrant des dépôts de Cu à partir du précurseur Gigacopper® dilué dans de l'octane anhydre sur des surfaces CFRP prétraités Circuposit™ et Ozone. Les modifications de la surface composite étant différentes, l'une réalisée par voie humide et l'autre par voie sèche, il semble évident qu'une solution apportée à un prétraitement n'est pas forcément appropriée pour le second. Effectivement, pour le prétraitement Circuposit™ l'élaboration d'une sous-couche d'oxyde de cuivre a rendu possible l'élaboration de revêtements de cuivre métallique couvrant. L'analyse des propriétés électriques révélant une valeur de résistivité trop importante, un nouveau protocole expérimental est mis en place. Pour une surface CFRP prétraité Ozone le taux de couvrement intégral est assuré par un dépôt séquentiel entre les précurseurs Gigacopper® et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dont les propriétés sont approuvées et validées par le partenaire industriel. La priorité a alors été de développer les conditions de dépôt afin de rendre ce procédé viable industriellement. Or, ni l'apport de faible quantité d'eau (quelques sccm) ni l'apport de dihydrogène, utilisés dans la littérature pour augmenter à la fois les rendements et la vitesse de croissance en facilitant la décomposition du Gigacopper®, ne sont concluants dans nos conditions. On s'est alors tourné vers le facteur économique en substituant l'octane anhydre utilisé pour la mise en solution du Gigacopper® par le Solvant X qui est moins onéreux. A notre grande surprise, le changement de précurseur a rendu obsolète la fonctionnalisation de surface car les dépôts sont adhérents sur des surfaces CFRP non traitées. Les films obtenus ne sont pas homogènes mais il suffit de l'injecter séquentiellement avec le précurseur de Co pour régler ce problème. Donc le Solvant X permet de réaliser des économies financières mais aussi de gagner du temps car le procédé de dépôt est allégé d'une heure de prétraitement. A noter que l'utilisation du Solvant X et du précurseur de Co affectent légèrement les propriétés électriques des revêtements. Une solution consistant à diminuer la T_d permet de résoudre le problème de résistivité mais cela au dépend de la cohésion interfaciale. Néanmoins, le dilemme entre la conductivité électrique et la force d'adhérence dépôt/substrat n'a pas réellement lieu d'être car les valeurs de résistivités obtenues pour le film $\text{Cu}(\text{Solvant X}),\text{Co}$ à une T_d de 195 °C sont tout à fait acceptables d'un point de vue applicatif. Une dernière condition imposée par le collaborateur avant la validation du protocole expérimental utilisé pour revêtir l'intérieur des GO est le test d'adhérence au cyclage thermique.

Les conditions expérimentales répondant aux cahier des charges et passant le cyclage thermique sont les dépôts $\text{Cu}(\text{octane}),\text{Co}$ et $\text{Cu}(\text{Solvant X}),\text{Co}$, respectivement sur une surface CFRP prétraitée ozone et non traitée. Les cinétiques chimiques de dépôt, les morphologies de films, les propriétés électriques, cristallographies et l'adhérence obtenues dans ces conditions sont quasi identiques. Les dépôts $\text{Cu}(\text{octane}),\text{Co}/\text{CFRP}$ prétraité ozone et $\text{Cu}(\text{Solvant X}),\text{Co}$ seront donc utilisés dans le prochain paragraphe pour la métallisation des faces internes des GO CFRP.

Chapitre V :
Métallisation de la surface
interne de GO CFRP

Chapitre V : Métallisation de la surface interne de GO CFRP	158
V.1. Description des GO CFRP	161
V.2. Dépôt DLI-MOCVD de Cu sur les faces internes d'un GO CFRP 60 mm	162
V.2.1. Choix du mode de chauffage.....	162
V.2.2. Profil thermique	164
V.2.3. Prétraitement Ozone dans un GO 60 mm	166
V.2.4. Détermination des conditions de dépôts pour GO	167
V.2.5. Métallisation de GO CFRP 60 mm	168
V.2.5.1. Dépôts séquentiels Cu(octane),Co/O ₃ et Cu(Solvant X),Co.....	168
V.2.5.2. Caractérisation des GO métallisés	169
V.3. Dépôt DLI-MOCVD Cu(Solvant X),Co sur les faces internes d'un GO CFRP de 300 mm.....	173
V.3.1. Dépôt avec chauffage IR statique : GO 1.....	173
V.3.2. Dépôt avec chauffage IR dynamique et cordons chauffants.....	174
V.3.2.1. Etude thermique préalable.....	174
V.3.2.2. Dépôt dans le GO 2	175
V.3.2.3. Dépôt dans le GO 3	177
V.3.2.4. Troisième campagne de dépôt : GO 4 et GO 5	178
V.3.3. Estimation du coût de métallisation d'un GO CFRP de 300 mm	183
V.4. Discussion sur l'industrialisation du procédé	184
V.5. Conclusion.....	185

Chapitre V :
Métallisation de la surface interne de GO CFRP

Les résultats présentés jusqu'ici montrent, d'un point de vue technique, la faisabilité de la métallisation de surfaces planes CFRP par un film de Cu métallique, homogène, couvrant, conducteur et adhérent en utilisant le procédé DLI-MOCVD. Il est maintenant nécessaire de transposer ces résultats dans des GO CFRP pour l'aboutissement du projet. Ce changement de forme et d'échelle doit conduire à la production de pièces complètes et doit permettre, à terme, de définir une chaîne de production industrielle et son procédé de mise en œuvre. La modification de la géométrie des surfaces à revêtir nécessite de reconsidérer les paramètres expérimentaux de dépôt comme le mode de chauffage et la pression dans le réacteur afin de les adapter à cette nouvelle configuration. En effet, l'écoulement des fluides et de surcroît le profil thermique dans le réacteur sont directement impactés. Afin d'aborder ces problématiques, il a été choisi de réaliser des essais préliminaires avec des GO d'une longueur de 60 mm dont la température est régulée via des émetteurs infrarouges. Après avoir validé les conditions expérimentales conduisant à un dépôt conforme et adhérent dans les GO de 60 mm, on se focalisera sur des GO de 300 mm qui représente la longueur minimum nécessaire pour effectuer les tests de radiofréquences. L'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus permettra de définir le cahier des charges d'un éventuel réacteur pilote le mieux adapté aux besoins industriels. Enfin, en nous appuyant sur une estimation des coûts de production du procédé DLI-MOCVD, nous discuterons de la viabilité économique de la transposition industrielle.

V.1. Description des GO CFRP

Les GO CFRP sont des pièces tridimensionnelles fabriquées par le procédé RTM, qui se présentent sous la forme de tubes rectangulaires de section interne 20x10 mm² (Fig. V-1). Deux brides en aluminium sont collées aux deux extrémités du GO permettant la fixation de l'ensemble sur le réseau de guidage d'onde.

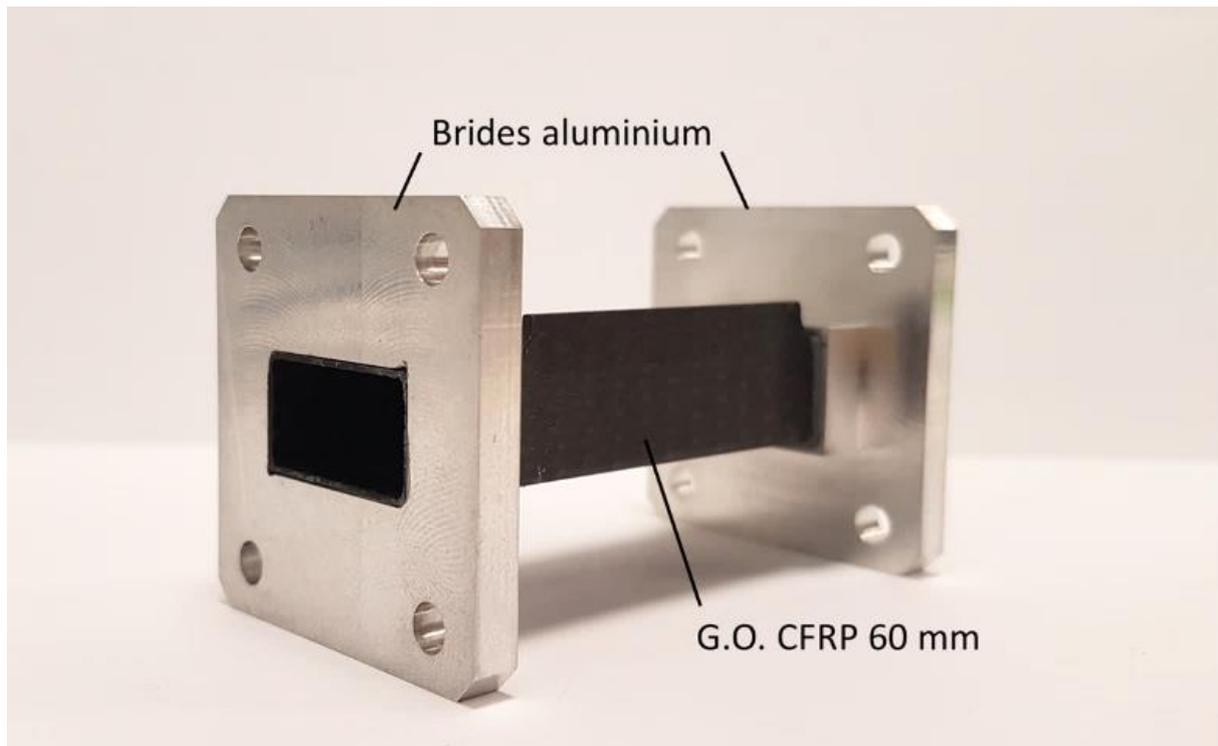


Figure V-1. GO CFRP 60 mm complet.

Le protocole expérimental de métallisation ayant été développé pour une surface CFRP, la présence de surfaces supplémentaires d'aluminium durant le procédé DLI-MOCVD doit être considérée. Des dépôts tests ont montré que l'adhérence du Cu sur de l'aluminium est nulle. En effet l'alumine native présente à la surface d'aluminium doit être décapée, et en général une couche d'accrochage, comme un film de Ni par exemple, est insérée entre la couche de métallisation et l'Al. L'utilisation d'un matériau différent comme substrat relève d'une étude à part entière concernant les propriétés d'adhérences du film de Cu qui n'entre pas dans les objectifs de ces travaux d'où le choix de coller les brides Al a posteriori.

Pour que le système soit fonctionnel, un contact électrique entre les brides en Al et le revêtement de Cu est nécessaire, c'est pourquoi en plus des faces internes, les tranches des GO (les épaisseurs du CFRP) doivent être revêtues. Le système de chauffage résistif utilisé jusqu'à présent est uniquement adapté à des substrats plans. La géométrie tridimensionnelle des GO requiert donc un mode de chauffage alternatif, capable de réguler uniformément la température de toutes des faces.

V.2. Dépôt DLI-MOCVD de Cu sur les faces internes d'un GO CFRP de 60 mm

Comme nous venons de l'exposer, les études menées sur le réacteur du DLI-MOCVD pour revêtir des surfaces planes doivent en partie être reconsidérées afin d'être adaptées à la géométrie des GO. Néanmoins, dans un souci d'efficacité et de compréhension du procédé de dépôt, nous fixons certaines conditions opératoires à partir des études cinétiques réalisées dans le chapitre IV. En l'occurrence la T_d optimale, les débits des précurseurs Cu, Co, et de gaz vecteur restent inchangés. De plus les difficultés rencontrées lors de la métallisation d'un GO sont référencées dans un rapport issu d'une étude interne antérieure. Cette documentation permet un gain de temps conséquent afin de mener à bien cette étude qui intervient durant la dernière année de thèse.

V.2.1. Choix du mode de chauffage

Les premiers tests réalisés au sein de l'équipe avant le début de la thèse ont porté sur la modification de la nature et de la géométrie de la chambre réactionnelle. Chronologiquement, le réacteur a initialement été composé d'un jeu de brides rectangulaires ajustées aux dimensions des GO et d'un four en Al chauffé par un cordon chauffant. L'étude de la thermique de ce système a montré que la température maximale qu'il est possible d'atteindre sur les faces internes des GO est inférieure à 100 °C pour une consigne de 340 °C sur la face externe du four. Ce différentiel de température étant trop important, le four en Al a été abandonné au profit d'une solution provisoire qui consiste à entourer directement le GO avec un cordon chauffant. Dans cette configuration, le GO constitue à la fois le substrat mais aussi les parois du réacteur. Or, dans les conditions de dépôt, le GO CFRP est déformé sous l'effet de la température associé à un différentiel important de pression entre le volume interne (5 Torr) et la pression atmosphérique à l'extérieur.

Au regard de ces résultats, deux conclusions émergent :

- un mode de chauffage résistif-convectif s'avère inefficace pour atteindre la T_d souhaitée,
- le GO ne peut pas constituer à lui seul le réacteur sous peine d'être déformé.

Pour rappel, la zone de chauffage doit être homogène le long du GO afin de garantir un dépôt uniforme. Si la zone de chauffage est localisée (et sa température est élevée), le précurseur sera consommé en excès, appauvrissant l'apport en aval.

Une solution donnant des résultats probants est apparue avec l'introduction du GO dans un tube en pyrex de diamètre 50 mm qui est entouré par un four infrarouge mobile capable de se déplacer à une vitesse $0,92 < v < 432 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Le four est composé de 4 lampes IR situées à équidistance du centre du réacteur. Des brides en téflon faisant office de support du GO permettent à la fois de le positionner par rapport au four et à l'entrée des flux gazeux. Afin d'éviter les jets frappants sur la bride d'entrée du GO CFRP qui conduiraient à la formation d'un régime turbulent, il s'est avéré nécessaire de disposer en amont un "pré-guide" en

aluminium pour focaliser le flux gazeux dans une section équivalente à celle du GO à revêtir (Fig. V-2).

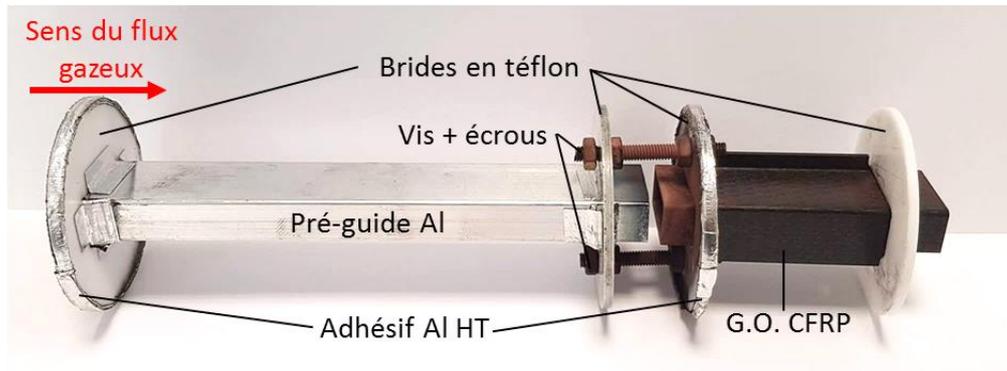


Figure V-2. Disposition du pré-guide Al et du GO CFRP.

Il s'est aussi avéré indispensable de laisser un écart entre les deux GO pour générer des recirculations modérées du précurseur qui permettent de revêtir la tranche en entrée du GO CFRP. L'alignement des deux GO est assuré par deux vis solidement fixées par des écrous. La présence de ruban adhésif en aluminium est utilisée sur les brides au contact des zones de détente afin d'améliorer l'étanchéité entre le bord des brides et l'intérieur du tube en pyrex obligeant ainsi le flux gazeux de circuler majoritairement à l'intérieur des GO.

Des essais de métallisation avec ce dispositif se sont révélés concluants. En effet, en apportant ces modifications, l'intégralité des faces internes de GO CFRP ont été revêtues par un film de Cu métallique. Les pièces élaborées présentées sur la Figure V-3 constituent une avancée technologique majeure dont découle un brevet (WO2014/102188 A1) commun entre le laboratoire CIRIMAT et la société MECANO ID.



Figure V-3. Guide d'ondes en composite polymère, dont la surface interne a été métallisée avec un film de Cu par MOCVD. © Mecano ID, CIRIMAT.

La conception d'un tel dispositif expérimental a fait ses preuves et est donc adapté au système DLI-MOCVD. Toutefois, le dépôt de Cu métallique n'est pas adhérent et présente un profil en épaisseur inhomogène le long du GO CFRP. La résolution de ces problématiques de manière rigoureuse requiert au préalable de maîtriser les T_d induites par le four IR.

Les émetteurs IR émettent des ondes courtes de longueur $600 < \lambda < 2200$ nm pour une puissance maximale de 590 W. D'après le fournisseur (Heraeus Noblelight), les ondes courtes sont adaptées au chauffage du composite : elles sont transmises par l'époxy, absorbées par les fibres, puis réémises dans l'époxy, etc. Avec ce dispositif, les faces internes des GO en composite peuvent atteindre la température souhaitée en quelques dizaines de secondes. La puissance des émetteurs a été un peu surdimensionnée ; il est par conséquent plutôt délicat de fixer une température en deçà de 200 °C. De plus, la puissance n'est pas asservie à un régulateur car il n'existe aucune solution à notre connaissance pour déplacer un thermocouple de régulation sur la surface du GO en suivant les mouvements du four. Donc, actuellement les émetteurs sont connectés en série deux à deux : les émetteurs simple filament (qui chauffent les petites faces) sont reliés à un potentiomètre, les émetteurs double filament (qui chauffent les grandes faces) sont reliés à un deuxième potentiomètre indépendant du premier. Le tout est limité en tension à 132 V, grâce à des rototransformateurs. Pour régler une même température sur les grandes et les petites faces, il faut donc agir par itération, ce qui représente un travail long et fastidieux. Ce travail est présenté brièvement dans la suite en utilisant les paramètres d'injection usuels définis dans le chapitre précédent, et en visant une T_d de 195 °C.

V.2.2. Profil thermique

Les émetteurs sont conçus pour garantir une température homogène sur une longueur de 150 mm, ce qui couvre largement les GO de 60 mm. Le problème du déplacement du four se posera donc par la suite avec les GO de 300 mm. La détermination du profil thermique a été réalisée en déplaçant le four manuellement. Le profil thermique est établi à l'aide d'un GO CFRP de 60 mm équipé de deux thermocouples TC1 et TC2. Ils sont collés avec une résine époxy sur les faces interne respectivement au centre d'une grande et d'une petite face. On met en œuvre une méthodologie particulière qui consiste à déplacer le four au-dessus des TCs. Ainsi, on simule l'évolution des températures aux points TC1 et TC2 en fonction de leur distance des émetteurs. On obtient ainsi le profil thermique le long du GO avec seulement deux TCs. Dans ces conditions, les rototransformateurs sont régulés à 60 % de leur puissance et on cherchera les valeurs d'intensités des potentiomètres associées qui garantissent un profil de température homogène des surfaces internes des GO pour les étapes de dégazage, de prétraitement ozone et de dépôt séquentiel Cu,Co. La durée nécessaire à la stabilisation de l'intensité imposée pour un potentiomètre est relativement longue (environ 15 min). De plus, la valeur est susceptible de faiblement varier durant le dépôt pouvant faire varier la température de ± 5 °C. Cette particularité demande un contrôle rigoureux et fréquent de ce paramètre. La température de consigne est fixée pour les deux faces internes du GO avec le four centré sur le centre du GO défini comme origine. Puis, on mesure les températures de part et d'autre de ces points. L'ensemble des mesures est reporté dans le Tableau V-1. Il convient de préciser que ces

mesures sont effectuées à une pression de 5 Torr pour le dégazage et le dépôt et à 600 Torr pour le prétraitement. Le choix des pressions sera détaillé par la suite dans les paragraphes IV.2.3 et IV.2.4.

Tableau V-1. Températures mesurées sur les surfaces internes d'un GO CFRP en fonction des conditions d'injection pour une position du four centré en $x = 0$ (centre du GO), et pour deux positions de part et d'autre.

Position (mm)	T _{Dégazage} (°C)		T _{Ozonolyse} (°C)		T _{Dépôt séquentiel} (°C)	
	TC1	TC2	TC1	TC2	TC1	TC1
-15	184,0	183,5	170,4	169,4	182,0	182,0
0	195,0	194,4	180,5	180,0	194,7	194,7
+15	188,0	187,5	175,9	175,7	190,9	191,5

On observe qu'il est possible d'obtenir la température visée lors du dégazage, du prétraitement O₃ et du dépôt séquentiel, à la coordonnée $x = 0$, c.à.d. au centre du four. Quelles que soient les conditions d'injection, il est impossible d'obtenir une température homogène sur les faces internes du GO le long d'un axe horizontal. Les gaz introduits dans le réacteur sont à une température avoisinant les 90 °C (température des lignes), bien inférieure à celle du substrat. D'ailleurs, on remarque que le GO à la coordonnée $x = -15$ est refroidi en moyenne de 11 °C par rapport au centre. Les gaz sont ensuite réchauffés par les parois du substrat et éventuellement par les IR pour atteindre la température visée. Le fait que la température diminue légèrement en sortie indique que la chaleur est aussi dissipée vers les bords du GO. De plus, on remarque que les températures mesurées restent inchangées pour un déplacement synchronisé de l'ensemble GO-four IR le long du réacteur. Ces observations permettent de reconsidérer le positionnement du four IR par rapport au GO afin d'atténuer l'effet prépondérant de l'apport d'un flux gazeux froid sur la température. Le four est déplacé de 10 mm vers l'entrée du réacteur. Les nouvelles valeurs de température sont synthétisées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2. Températures mesurées sur la surface interne de GO CFRP en fonction des conditions d'injection pour une position du four centré en $x = -10$ mm.

Position (mm)	T _{Dégazage} (°C)		T _{Ozonolyse} (°C)		T _{Dépôt séquentiel} (°C)	
	TC1	TC2	TC1	TC2	TC1	TC1
-15	187,1	186,9	174,1	173,7	188,0	188,1
0	194,6	194,9	180,2	180,1	194,4	194,3
+15	187,1	187,7	175,4	175,6	190,2	191,1

Cette configuration permet de réduire les écarts de température le long des faces internes du GO. Une petite hétérogénéité thermique persiste et pourrait impacter l'adhérence des dépôts (cf. IV.3.2.3). Mais le four IR est le seul moyen de chauffage disponible adapté à ce système. Ces conditions ont donc été sélectionnées pour vérifier l'efficacité du prétraitement ozone et des dépôts séquentiels Cu,Co dans les GO avec ce dispositif.

V.2.3. Prétraitement Ozone dans un GO 60 mm

Le prétraitement ozone est adapté aux substrats plans disposés sur le porte-échantillons à chauffage résistif. Une étude du même prétraitement à l'intérieur des GO CFRP avant un dépôt Cu(octane),Co est primordiale, compte tenu de (i) la modification de la géométrie du réacteur, (ii) de l'ajout du pré-guide en Al qui pourrait interagir avec l'ozone, et (iii) du changement du moyen de chauffage. De manière analogue au test qualitatif utilisé sur substrats plans (cf. III.1.1.3), l'étalement d'une goutte d'eau distillée, observé visuellement sert à valider les conditions de prétraitement. Les essais sont réalisés dans des GO de 40 mm, reconstitués à partir de quatre substrats plans collés afin que la fonctionnalisation de surface ne soit pas altérée par les poussières issues d'une découpe post-prétraitement. La configuration géométrique et les paramètres de chauffage sont fixés respectivement d'après la Figure V-2 (où le GO CFRP est remplacé par les substrats plans assemblés) et le Tableau V-2.

Les conditions d'injection pour traiter les GO sont d'abord fixées à une pression de 30 Torr et un débit de 5000 sccm de O₂, comme lors des tests positifs sur substrats plans. Après 1 heure de prétraitement, la surface des substrats CFRP paraît inchangée car les gouttes d'eau déposées ne s'étaient pas. Ces résultats négatifs sont d'abord attribués à une consommation excessive de l'ozone dans le pré-guide en Al. Cette hypothèse a été invalidée suite à l'observation de résultats similaires en l'absence de ce dernier. Nous nous sommes alors intéressés à l'évolution de la fluidique des gaz qui se trouve modifiée par la diminution de la section d'écoulement imposée par le GO ($s \approx 2 \text{ cm}^2$). La vitesse d'écoulement de l'ozone dans le réacteur ($s \approx 19,6 \text{ cm}^2$) dans les conditions de traitement d'un substrat CFRP plan est estimée proche de 170 cm.s^{-1} . Cette valeur est près de 10 fois inférieure à la vitesse estimée dans un GO ($v \approx 1630 \text{ cm.s}^{-1}$) pour les mêmes conditions d'injection. Ceci implique que la surface interne du GO est exposée à 10 fois moins de gaz réactif qu'un substrat plan. Le fait de ralentir le flux d'ozone, permet de favoriser les chocs entre le gaz réactif et la surface du substrat. D'après la loi des gaz parfaits, on peut abaisser la vitesse de l'ozone dans le GO pour atteindre la valeur de référence ($v \approx 170 \text{ cm.s}^{-1}$) en élevant la pression à 300 Torr.

On reproduit alors un prétraitement ozone dans un GO reconstitué de 40 mm, à une pression de travail de 300 Torr. Un résultat mitigé est observé car les gouttes d'eau s'étaient sur les surfaces mais pas autant que sur les substrats plans prétraités. On choisit alors d'augmenter la valeur de la pression pour accentuer encore l'action de l'ozone. Un nouvel essai est réalisé en fixant la pression à 600 Torr. Les tests de goutte posée sont concluants car l'étalement des gouttes est similaire à celui sur substrat plan. A noter que l'effet du prétraitement semble plus prononcé en entrée du GO, et en particulier sur la face du bas.

La réévaluation des paramètres du prétraitement Ozone suite à la modification de la géométrie du substrat est typique de la complexité et de la particularité du procédé MOCVD. Les conditions définies ici sont propres au réacteur étudié. Il convient donc de mener une étude similaire pour l'injection des précurseurs.

V.2.4. Détermination des conditions de dépôts pour GO

Le positionnement des GO dans le réacteur est défini empiriquement suite à une succession d'essais basés sur des raisonnements qui seront développés par la suite. L'injection des précurseurs Cu et Co est réalisée dans les mêmes conditions que sur substrat plan. Il convient dans un premier temps de contrôler l'hydrodynamique en tentant de conserver un flux laminaire dans le réacteur. Pour ce faire, le pré-guide Al est placé à l'entrée du réacteur et garantit ainsi un confinement du flux gazeux. Un premier dépôt séquentiel Cu,Co est réalisé dans un GO CFRP non traité. Il est visuellement inhomogène et se distingue par deux zones distinctes et longilignes correspondant aux deux entrées des précurseurs, matérialisées par des flèches sur la Figure V-4.



Figure V-4. Photographie du dépôt Cu(octane),Co sur la face du bas d'un GO CFRP de 60 mm de long.

Dans cette configuration, les lignes de flux des précurseurs de Cu et de Co ne sont pas mélangées en amont du GO, rendant impossible une métallisation avec les deux métaux répartis uniformément sur la surface. Une solution simple et rapide consiste à laisser un volume libre disponible en amont du pré-guide Al en le déplaçant vers la sortie du réacteur. Le flux de gaz subira alors une détente lors de son passage de la ligne d'injection au réacteur dont les diamètres internes sont respectivement de 4 mm et 500 mm. Ensuite le flux sera de nouveau restreint dans le pré-guide Al ($\text{Ø} = 20 \times 10 \text{ mm}^2$), occupant ainsi la totalité du volume. Néanmoins, la zone de détente induit la formation d'un régime turbulent et éventuellement une recirculation des gaz. Ces effets indésirables seront alors neutralisés par le pré-guide Al dont le rôle est d'homogénéiser le flux délivré au GO CFRP à revêtir.

A l'issue de ce premier dépôt, on note aussi que le pré-guide en Al consomme du précurseur : ses surfaces internes sont recouvertes par un film suffisamment épais pour s'autosupporter. L'utilisation d'un matériau moins réactif que l'aluminium devra être envisagée quand la question du rendement se posera. Enfin, après avoir testé plusieurs positions longitudinales des

GO, on détermine qu'une zone de détente de 10 cm entre la bride d'entrée des gaz dans le réacteur et le pré-guide Al est nécessaire pour que les gaz occupent l'ensemble du volume interne des GO. Cependant, les précurseurs se condensent dans la zone de détente. Augmenter la température des parois ne résout pas le problème jusqu'à $T < 110$ °C, où les précurseurs se décomposent. Cependant, cette décomposition prématurée n'est pas seulement due à la thermique mais aussi à la fluidique : les recirculations recherchées en créant cette zone sont aussi responsables d'un temps de séjour des gaz trop long. Avec un raisonnement analogue à celui du prétraitement ozone, on diminue la pression pour augmenter la vélocité et donc diminuer le temps de séjours des gaz dans la zone de détente. Des dépôts réalisés dans la gamme 3-10 Torr ont montré que le meilleur compromis entre un dépôt visuellement homogène et une dégradation minimale des précurseurs dans la zone de détente est obtenu pour une pression de 5 Torr. Cela dit, en abaissant la pression dans le réacteur, les vitesses de croissance qui figurent sur les diagrammes d'Arrhenius établis à 10 Torr, et utilisées comme référence, ne sont plus valides. Néanmoins, la température de transition entre le régime cinétique et le régime réactionnel reste inchangée. La T_d de 195 °C se situe toujours au maximum du régime cinétique, régime dans lequel on souhaite rester pour mieux maîtriser le dépôt.

Maintenant que l'ensemble des paramètres expérimentaux conduisant à la métallisation des faces internes de GO CFRP de 60 mm par DLI-MOCVD sont fixés, il convient de s'assurer des propriétés des pièces élaborées.

V.2.5. Métallisation de GO CFRP 60 mm

V.2.5.1. Dépôts séquentiels Cu(octane),Co/O₃ et Cu(Solvant X),Co

Les dépôts séquentiels Cu(octane),Co/O₃ et Cu(Solvant X),Co sont effectués dans les mêmes conditions de pression et de température, excepté que le premier est précédé d'un prétraitement ozone. Il est impossible d'observer l'évolution au cours du dépôt car le GO est masqué par l'armature métallique du four IR. Au terme des dépôts Cu(octane),Co/O₃ et Cu(Solvant X),Co, les GO présentent un revêtement de Cu d'aspect métallique à l'intérieur (Fig. V-5) mais aussi sur les tranches. Photographier l'intérieur des GO n'est pas chose aisée, en particulier à cause de la profondeur de champ. Les photos présentées dans ce paragraphe font suite à une découpe des GO réalisée plusieurs mois après la réalisation des dépôts.

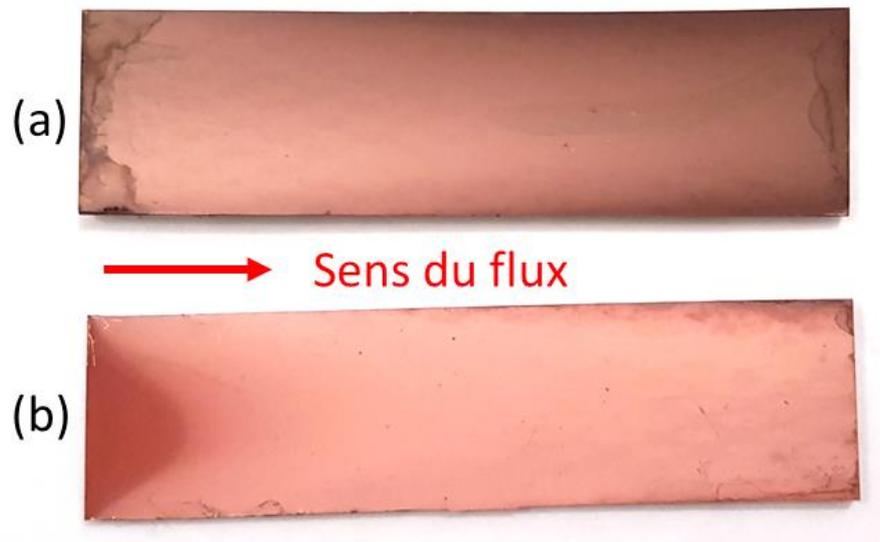


Figure V-5. Dépôt (a) Cu(Solvant X),Co et (b) Cu(octane),Co/O₃ sur la face inférieure d'un GO CFRP 60 mm.

La Figure V-5a montre le revêtement obtenu avec le procédé Cu(Solvant X),Co. On observe une teinte plus mâte que nous qualifions de caractéristique lors de l'utilisation du Solvant X. Des traces de pollution sont aussi observables sur cette surface, en entrée et en sortie. Sur le dépôt Cu(octane),Co/O₃ (Fig. V-5b) une plume est visible à l'entrée du GO caractéristique d'un jet frappant causé par un alignement défectueux avec le pré-guide en Al. Bien que le rendu visuel semble satisfaisant, la validation des conditions de dépôt n'est approuvée qu'après avoir mesuré les propriétés des deux GO métallisés.

V.2.5.2. Caractérisation des GO métallisés

i) Adhérence des dépôts

Au regard de ces résultats, il a été décidé de vérifier en premier lieu le caractère adhérent de ces revêtements. Les deux GO revêtus avec les procédés Cu(octane),Co/O₃ et Cu(Solvant X),Co sont alors testés en cyclage thermique entre -160 °C et +180 °C (10 cycles). L'adhérence est ensuite qualifiée au Scotch test et par le contrôle de la présence de fissures au microscope optique. Les GO revêtus avec les procédés présentés ci-dessus ont passé les tests avec succès. On vient donc de montrer que le développement des protocoles expérimentaux de dépôt de Cu adhérent initialement adaptés pour des surfaces planes, sont efficaces dans des GO de 60 mm. A ce stade, l'unique verrou technologique contraignant la fonctionnalité mécanique des GO CFRP métallisés jusqu'à ce jour (Fig. V-5) est résolu.

Il reste maintenant à élucider les influences du confinement des flux gazeux, de la diminution de la pression et du gradient de température le long du GO sur la croissance du film. Dans le temps qui nous est imparti, le choix et le nombre des caractérisations sont limités. Nous nous sommes donc restreints à la détermination de l'épaisseur des dépôts et de la résistivité électrique sur toute la surface des GO.

Chapitre V :
Métallisation de la surface interne de GO CFRP

ii) Mesure d'épaisseur et résistivité électrique

Les mesures d'épaisseur et de résistivité dans les GO sont réalisées sur chaque face, découpée dans le sens de la longueur à l'aide d'un petit disque diamanté. L'ensemble des mesures d'épaisseur et de résistivités sur les surfaces internes des deux GO est présenté sur la Figure V-6.

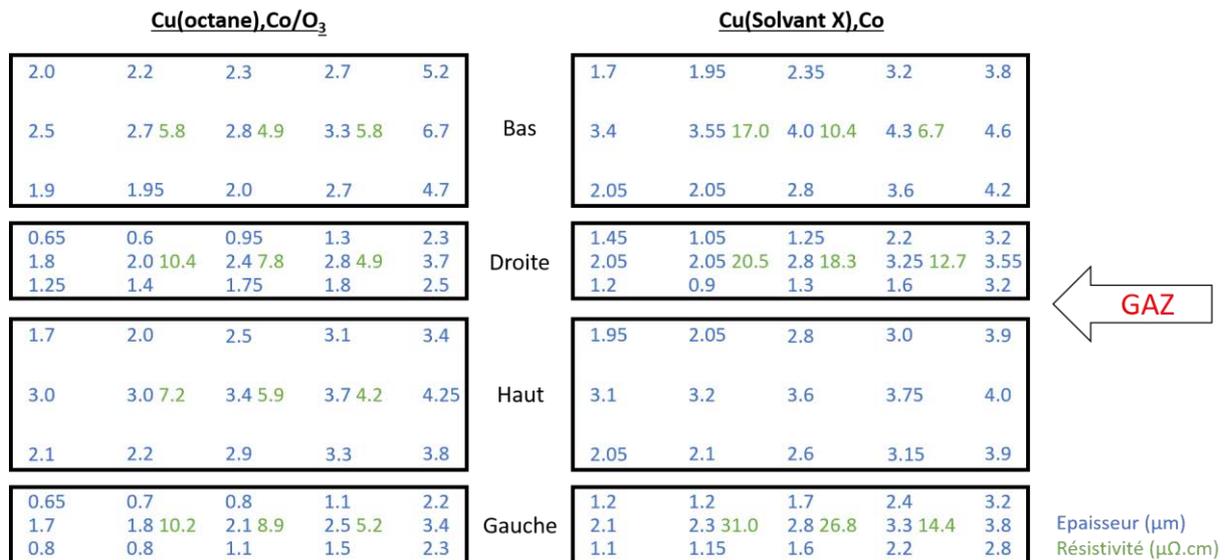


Figure V-6. Mesures d'épaisseur et de résistivité des dépôts de Cu avec les procédés Cu(octane),Co/O₃ et Cu(Solvant X),Co sur les faces interne de GO CFRP 60 mm.

On constate que certaines épaisseurs atteignent de fortes valeurs localement : 6,7 μm par exemple pour le dépôt Cu(octane),Co/O₃ (soit 112 nm/min) alors qu'elles n'excédaient pas 1,6 μm (soit 25 nm/min) sur substrat CFRP plan pour les mêmes conditions de précurseurs injectés (Fig. IV-16). Nous observons aussi une tendance générale de l'épaisseur du film à diminuer le long des GO en accord avec l'appauvrissement en précurseur et indépendamment de la température. Ce phénomène est plus prononcé pour les film Cu(Octane),Co/O₃ avec des écarts allant de 6,7 à 0,7 μm contre 4,6 et 1,1 μm pour les films Cu(Solvant X),Co. Concernant les résistivités électriques (en vert sur la Fig. V-6), elles sont globalement plus faibles pour le dépôt Cu(Octane),Co/O₃ que celles du dépôt Cu(Solvant X),Co, s'échelonnant de 4,2 à 10,4 μΩ.cm et 6,7 à 31 μΩ.cm, respectivement. Une résistivité électrique plus élevée en présence de Solvant X est en accord avec les résultats présentés dans le chapitre précédent. Enfin, pour un même dépôt, plus l'épaisseur est élevée, plus la résistivité est faible. Cependant les valeurs de résistivité sont ici supérieures à celles mesurées sur des surfaces planes pour des épaisseurs pourtant plus faibles. Si on se réfère à l'étude de la résistivité de film élaboré en présence de Co en fonction de la T_a dépôt présentée dans la section IV.3.2.3, on remarque que les valeurs croient exponentiellement au-delà de 195 °C. Les variations de l'intensité des potentiomètres intervenant durant le dépôt sont à l'origine d'une augmentation de température non désirée, expliquant ainsi les fortes valeurs de résistivité.

Ces résultats permettent de formuler certaines remarques :

- i. La fonctionnalisation de la surface CFRP par ozonolyse est plus efficace en entrée de GO, ce qui entraîne une surconsommation des précurseurs, mais surtout une germination rapide et avec une forte densité de germes. Il est probable que cet effet ne se limite pas qu'aux premiers instants du dépôt puisqu'une germination efficace conditionne aussi le taux de couverture et la microstructure du film au-dessus. Les dépôts sont réalisés dans le régime cinétique mais ce dernier n'est pas stationnaire le long du GO. En résumé, les grandes vitesses de croissance sont attribuées au prétraitement préférentiel et à la recirculation des gaz en entrée, qui augmente l'efficacité locale du dépôt et la concentration de précurseur disponible. La vitesse de dépôt est donc fonction du prétraitement, de la T_d et de l'apport de matière. Une épaisseur élevée ne peut pas être simplement corrélée à une température élevée comme le suggère le modèle Arrhenius simplifié.
- ii. La surépaisseur des faces du bas peut être corrélée à une exposition plus importante aux précurseurs sous l'effet de la pesanteur.
- iii. Les coins sont difficiles d'accès, donc la fluidique devra être modifiée pour mieux revêtir ces zones.
- iv. Des efforts doivent être apportés à l'alignement du pré-guide en Al et du GO CFRP pour éviter les surépaisseurs causées par des jets frappants.
- v. Enfin, comme un dépôt est visible en sortie des deux GO, on peut affirmer que les quantités de précurseurs sont en excès dans le réacteur.

Ces profils en épaisseur permettent de déterminer les rendements en ne considérant uniquement que la quantité de précurseur de Cu injectée (3,6 g). Le Co n'est pas présent en quantité suffisante dans les films. Les rendements respectifs pour les dépôts Cu(Octane),Co/O₃ et Cu(Solvant X),Co sont de 2,2 % et 2,4 %. On rappelle que le rendement maximal qu'il est possible d'atteindre est de 50 % car le Gigacopper® subit une dismutation : la moitié du précurseur qui est convertie en complexe de Cu^{II} se retrouve dans les produits de la réaction. Les rendements actuels des deux procédés proposés sont très faibles, et doivent être augmentés.

La modification de certains paramètres du procédé DLI-MOCVD (pression, géométrie, type de chauffage) pour revêtir les GO implique une étude à part entière, similaire aux travaux réalisés sur substrats plans. Malheureusement, la priorité étant de livrer un GO de 300 mm fonctionnel, cette étude sera réalisée à postériori.

Après une concertation avec le partenaire industriel, il a été décidé d'étudier une éventuelle corrélation entre les profils d'épaisseur des revêtements et les résistivités électriques mesurés avec les propriétés RF des deux GO de 60 mm élaborés.

iii) Test radiofréquence

Les propriétés RF des deux GO de 60 mm sont déterminées en mesurant la propagation d'ondes électromagnétiques à travers ces derniers. Cette tâche a été confiée au Centre National d'Etudes Spatiales (CNES). La méthode de caractérisation utilisée consiste à déterminer et quantifier les éventuelles pertes que subit une onde radiofréquence lorsqu'elle se propage le long du GO. Pour que l'interprétation des résultats soit fiable, une longueur minimum du GO de 300 mm est nécessaire. Cependant, des pertes assez faibles mesurées pour les deux GO de 60 mm lors des tests ont permis à nos correspondants du CNES d'affirmer que les propriétés des deux GO sont concluantes. Dès lors, l'ensemble des exigences industrielles est satisfait et notre objectif est désormais de fournir au CNES des démonstrateurs ; i.e. des GO d'une longueur de 300 mm. Les données récoltées dans cette partie viennent affiner le cahier des charges fonctionnel des GO qui ne stipulent aucune valeur précise concernant les caractéristiques du revêtement. Ensuite ces informations seront utiles pour la compréhension du procédé (homogénéité, vitesse de croissance, rendement, ...).

En résumé, nous avons étudié dans un premier temps la potentialité d'utilisation des émetteurs IR pour chauffer le GO. Une rapide étude thermique a ensuite mis en évidence l'influence de la position du four et de l'injection des gaz sur le profil de température des faces internes des GO. Nous avons alors déterminé les paramètres expérimentaux pour le prétraitement Ozone et les dépôts séquentiels Cu,Co. Suivant les deux conditions de dépôts, Cu(octane),Co/O₃/CFRP et Cu(Solvant X),Co/CFRP, les GO obtenus sont validés par les tests RF et le cyclage thermique. Deux procédés sont donc proposés pour mener à bien le projet. Cependant, la fabrication des GO de 300 mm étant complexe et onéreuse, leur disponibilité est limitée au nombre de cinq. D'après les difficultés rencontrées pour adapter le procédé DLI-MOCVD aux GO de 60 mm, cela est tout juste suffisant pour une étude préliminaire d'une seule condition de dépôt. Avec un rendement légèrement supérieur, une manipulation plus rapide à mettre en place et un dépôt résultant moins hétérogène en épaisseur, seul le procédé Cu(Solvant X),Co/CFRP est retenu pour revêtir des GO de 300 mm, malgré une résistivité électrique du revêtement métallique légèrement supérieure à celle obtenue par le procédé Cu(octane),Co/O₃/CFRP.

V.3. Dépôt DLI-MOCVD Cu(Solvant X),Co sur les faces internes d'un GO CFRP de 300 mm

Dans cette partie nous transposerons les paramètres définis avec les GO de 60 mm aux GO de 300 mm. Le challenge consiste à adapter le système de chauffage IR qui ne peut pas réguler thermiquement une longueur aussi importante. On relate ici les étapes successives et les différentes astuces utilisées pour déterminer le meilleur scénario de déplacement du front de chaleur le long du GO.

Tout d'abord il convient de définir l'étendu de la surface chauffée suffisamment par les émetteurs IR pour que le dépôt soit effectif. Enfin nous allons déplacer le four au cours du dépôt dans le but d'homogénéiser l'épaisseur du film le long du GO. Enfin nous présenterons l'intérêt pour le revêtement d'associer chauffage IR et résistif.

V.3.1. Dépôt avec chauffage IR statique : GO 1

Le premier dépôt est réalisé avec le four IR centré au-dessus du GO 1 afin d'estimer l'étendue de la surface revêtue dans cette configuration. Le pré-guide en Al n'étant plus irradié par les IR, des cordons chauffants sont utilisés pour le thermostat et éviter la condensation des précurseurs.

Visuellement, le dépôt est peu couvrant et l'épaisseur est faible en entrée, et nulle en sortie du GO 1. La Figure V-7 montre le profil en épaisseur de la face du bas.

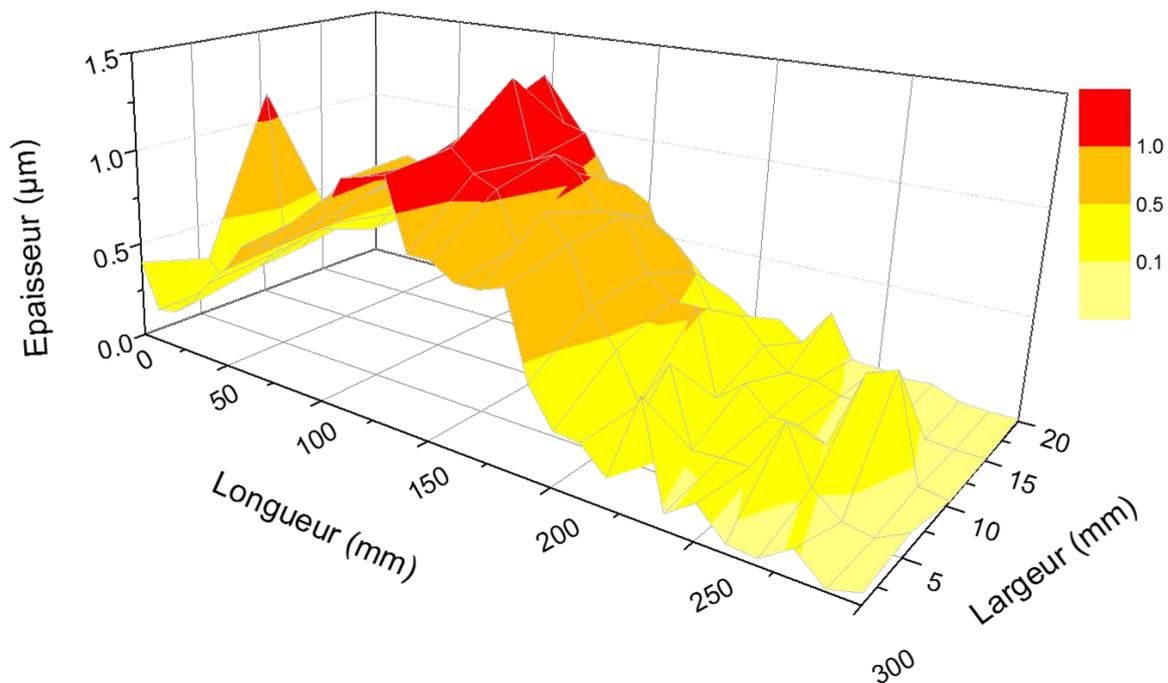


Figure V-7. Profil en épaisseur du dépôt Cu(Solvant X),Co sur la face du bas du GO CFRP 300 mm avec le four IR centré et statique.

D'après la Figure V-7, l'épaisseur est maximale à $x = 140$ mm, c'est-à-dire là où la température est la plus élevée, en admettant que le positionnement manuel du four IR est précis à ± 10 mm. L'épaisseur du film est supérieure à $1 \mu\text{m}$ sur une zone qui s'étend sur moins un tiers du GO, entre $x = 11$ cm et $x = 18$ cm. De part et d'autre, la température est trop faible pour assurer la décomposition des précurseurs excepté en entrée avec un dépôt qui atteint 650 nm, attribué à la présence d'un jet frappant dû au mauvais alignement des deux GO. On observe un dépôt de Cu sur les parois internes en sortie du réacteur ce qui implique que les précurseurs ne sont pas totalement consommés dans le GO. La solution proposée pour homogénéiser l'épaisseur du revêtement est de déplacer le four durant le dépôt. Maintenant qu'on a défini une zone plus ou moins homogène sur une longueur d'environ 100 mm, il convient de définir trois zones de chauffage de 100 mm chacune sur le GO et au-dessus desquelles on placera successivement le four IR. On fait l'hypothèse qu'une durée de chauffage identique conduira à une épaisseur identique. Néanmoins, une zone non exposée aux IR refroidit rapidement et risque de provoquer la condensation du précurseur. Ce point doit être pris en compte lors de la définition du prochain protocole expérimental.

V.3.2. Dépôt avec chauffage IR dynamique et cordons chauffants

La mobilité du four IR n'est envisageable que si la température de la surface interne du GO ne descend pas sous les 90 °C afin d'éviter la condensation des précurseurs.

V.3.2.1. Etude thermique préalable

L'évolution de la température d'une surface initialement régulée à 195 °C qui n'est plus exposée aux IR est examinée. On détermine qu'il faut en moyenne 3 minutes pour que la température passe de 195 °C à 90 °C. Si on définit trois zones de chauffage (Fig. V-8), le four devra alors être déplacé toutes les 90 s. Cela est difficilement concevable dans la mesure où le déplacement est manuel, que la température n'est que localement maximale à 195 °C, et que les zones aux alentours sont déjà plus froides.

Un cordon chauffant est donc utilisé pour thermostatier le GO CFRP. L'enroulement du cordon chauffant autour du GO est assez méticuleux car le cordon sera placé sous vide primaire. Si le contact n'est pas assez bon, le transfert de chaleur sera inefficace. Les ailettes du GO (issues du mode de fabrication) sont usinées pour que les cordons chauffants soient plaqués contre ce dernier à l'aide de fil de fer (Fig. V-8).

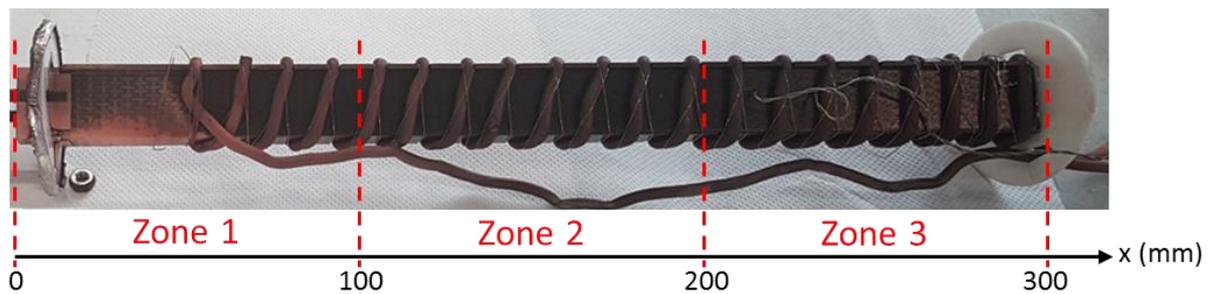


Figure V-8. Fixation du cordon chauffant autour d'un GO CFRP de 300 mm.

Une étude thermique préliminaire a montré qu'un cordon chauffant entourant un GO avec des spires espacées de 12 mm, doit être régulé à 220 °C pour que la température de la surface interne CFRP soit au maximum de 195 °C. Bien entendu la température décroît lorsqu'on s'éloigne des cordons chauffants, mais elle reste suffisamment élevée pour éviter la condensation des gaz. L'utilisation supplémentaire du four IR devra permettre d'assister le dépôt.

V.3.2.2. Dépôt dans le GO 2

Le GO 2 est revêtu dans les conditions décrites ci-dessus, en déplaçant le four IR toutes les 5 min (choisi pour réaliser 4 passages par zone) en commençant par la sortie du réacteur. Le montage expérimental est schématisé sur la Figure V-9.

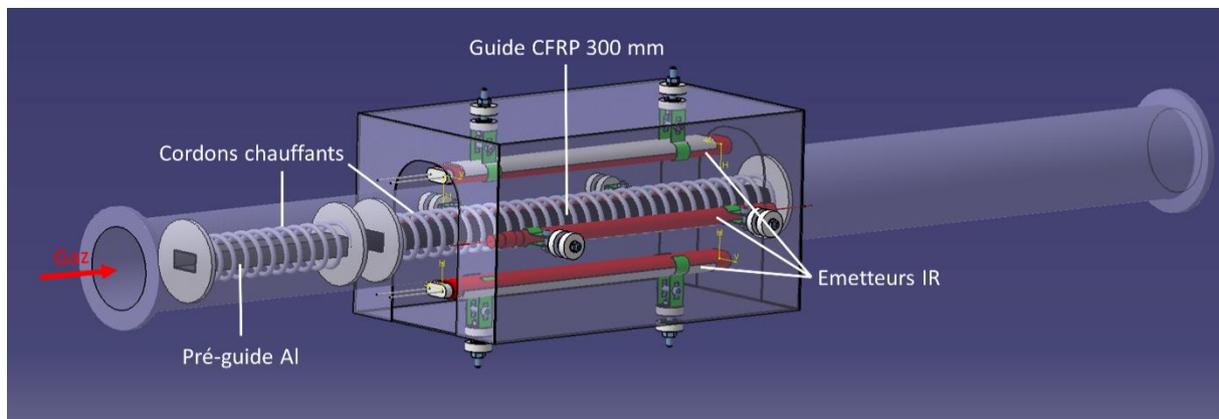


Figure V-9. Configuration du réacteur DLI-MOCVD avec four IR mobile et cordon chauffant.

Pendant le dépôt, on note l'apparition de cloques à l'entrée visible du GO 2 (Fig. V-10).

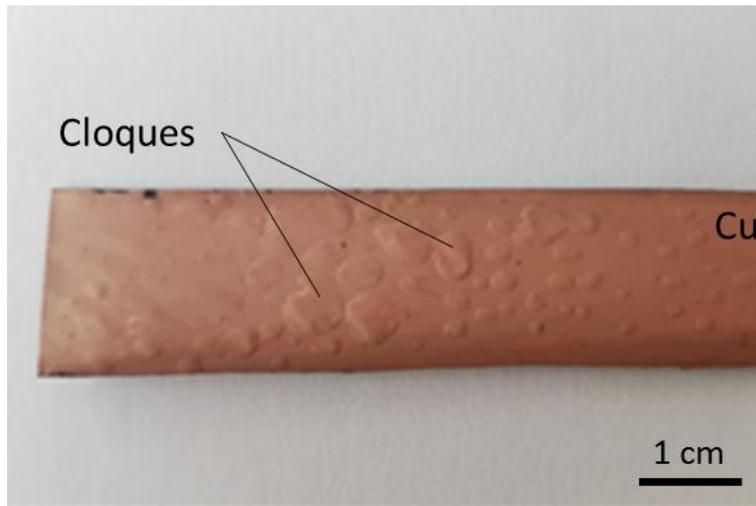


Figure V-10. Cloquage du dépôts Cu(Solvant X),Co sur la face inférieure du GO 2 CFRP de 300 mm.

Ce comportement intervient suite à la présence de contrainte à l'interface et traduit une adhérence trop faible. L'hypothèse semblant la plus pertinente est que la température à laquelle le dépôt est initié sur cette surface est trop faible. En effet, le four IR a couvert cette zone 10 minutes après le démarrage du dépôt. L'efficacité des cordons chauffants pendant cet intervalle de temps aux extrémités du GO 2 est remise en question. On notera tout de même que le revêtement est couvrant et d'aspect métallique. Le profil en épaisseur du revêtement sur la face du bas est présentée sur la Figure V-11.

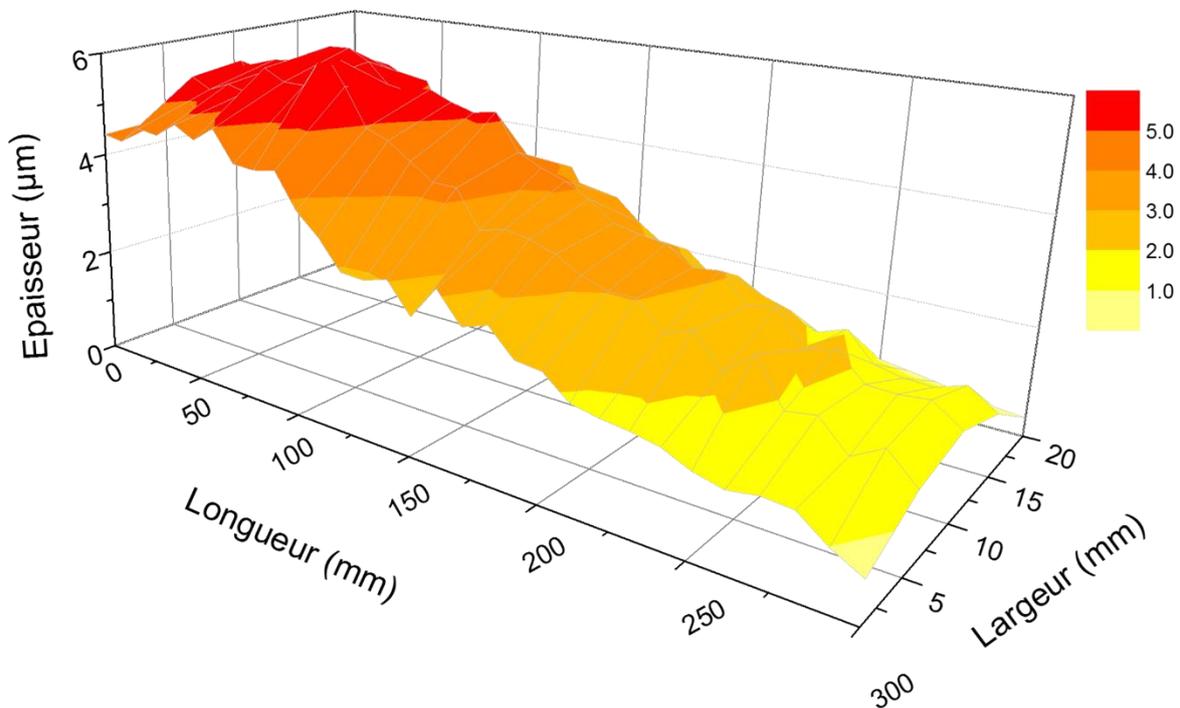


Figure V-11. Profil en épaisseur du dépôt sur la face du bas du GO 2.

Le profil d'épaisseur rappelle les tendances observées dans les GO CFRP de 60 mm. L'épaisseur décroît le long du GO 2 en passant de 5,4 à 1,5 μm , malgré la durée identique de chauffage pour les trois zones définies. Il apparaît que le paramètre responsable d'une telle disparité est l'apport de matière qui est plus conséquent en entrée de réacteur. Il s'avère que l'acquisition d'un système de chauffage multi zones résoudrait les problèmes liés à l'adhérence et à l'homogénéité en épaisseur. Ne disposant pas de suffisamment de temps pour pouvoir se procurer un tel matériel, nous allons tenter d'adapter au mieux les conditions expérimentales. La question de l'adhérence est simplement traitée en améliorant la préparation et en prenant soin d'enrouler les cordons chauffants jusqu'aux extrémités du GO afin de garantir une température de 195 °C à tout point du GO. Concernant le profil d'épaisseur, notre stratégie s'avère un peu plus complexe. L'épaisseur axiale moyenne calculée à partir de la Figure V-11 est approximativement 2,7 μm . En considérant que la vitesse de croissance dépend uniquement de la T_d et de l'apport de matière, un film d'environ 2,7 μm d'épaisseur est théoriquement élaboré sur les zones 1,2 et 3 en appliquant respectivement les durées de chauffage de 3 min 42 s, 4 min 37 s et 9 min 15 s.

V.3.2.3. Dépôt dans le GO 3

Un nouveau dépôt est effectué avec les paramètres expérimentaux réajustés. Le revêtement présente un aspect visuel identique au précédent et des cloques sont toujours visibles à l'entrée du GO 3. Le profil d'épaisseur de la face du bas est comparé avec celle du GO 2 sur la Figure V-12.

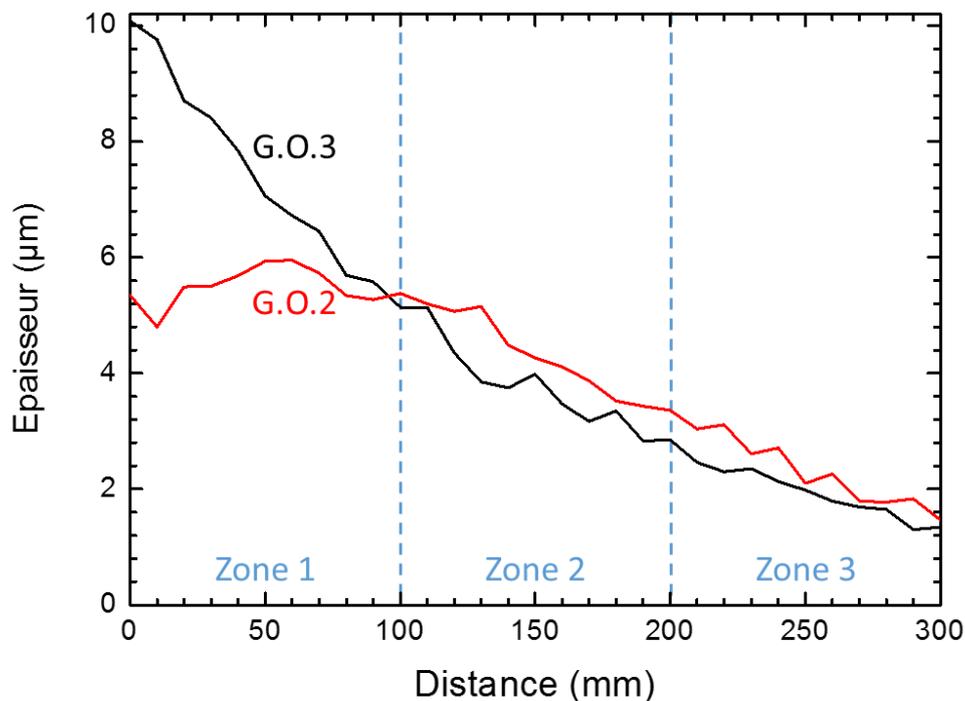


Figure V-12. Profil d'épaisseur des dépôts dans l'axe de la face inférieure des GO 2 et GO 3.

Chapitre V :
Métallisation de la surface interne de GO CFRP

L'épaisseur du GO 3 est similaire au GO 2 dans les zones 2 et 3. Elle est presque deux fois supérieure en entrée pour le GO 3 alors que son exposition au four IR a duré 5 min de moins. Le dépôt est entretenu par le chauffage des cordons chauffants plus efficaces en entrée, car repositionnés au plus près du bord. La décroissance quasiment linéaire laisse penser que la température est homogène le long du GO 3 et que la diminution de l'épaisseur est à relier à l'appauvrissement de la fraction molaire de précurseur dans la phase gazeuse.

Durant l'élaboration d'un film, les contraintes présentes évoluent et s'intensifient avec l'épaisseur jusqu'à rupture. Ceci pourrait expliquer la présence de cloques car les épaisseurs atteignent des valeurs comprises entre 7 et 10 μm . Au regard des excellents résultats des tests d'adhérence obtenus dans les mêmes conditions d'injection sur des GO de 60 mm et substrats CFRP plans, avec des épaisseurs de dépôt certes plus faible, cette explication semble insuffisante. Nous restons sur notre position initiale et remettons en cause une température de surface trop faible en entrée, refroidit par l'arrivée des précurseurs à 90 °C.

En résumé, l'addition d'une spire de cordon chauffant autour du bord d'entrée a provoqué le doublement de l'épaisseur, mais n'a pas permis de contrer le refroidissement de la surface par les gaz froids. Des cloques sont apparues dans les deux cas, en raison de cette température trop faible pour assurer un dépôt Cu(Solvant X), Co adhérent (comportement confirmé par ailleurs avec ce protocole).

V.3.2.4. Troisième campagne de dépôt : GO 4 et GO 5

On propose de reproduire un dépôt, en centrant le four IR sur l'entrée du GO qui, en plus de chauffer la surface CFRP, aura pour effet de préchauffer les gaz. Pour éviter une consommation parasite des précurseurs en entrée de GO, le cordon chauffant est retiré de la zone 1 et le chauffage IR à 195 °C n'excèdera pas 10 minutes. La température sera ensuite abaissée à 110 °C dans cette zone pour minimiser la vitesse de dépôt tout en évitant la recondensation des précurseurs. Ce protocole s'avère payant et confirme nos interprétations puisque le GO 4 revêtu dans ces conditions ne présente pas de cloques.

Cependant, des zones non couvertes par le film de Cu sont observables en sortie (Fig. V-13).

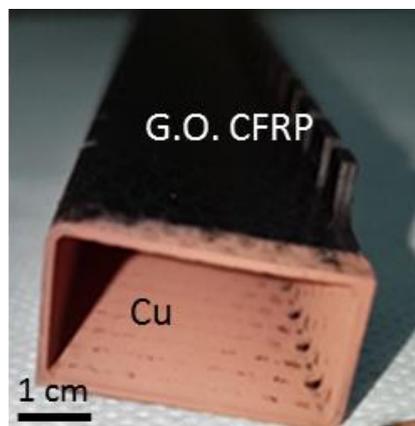


Figure V-13. Photographie du dépôt en sortie du GO 4.

Ces défauts sont réguliers et parallèles au tissu de fibres de C. Ils ne suivent pas l'enroulement du cordon chauffant. Ceci laisse penser que la surface CFRP initiale n'était pas optimale au sortir du procédé de fabrication RTM, et que le procédé DLI-MOCVD n'est pas à remettre en cause.

Le GO 5 est alors revêtu dans les mêmes conditions. Visuellement, le dépôt est couvrant, d'aspect Cu métallique et ne présente pas de cloques.

Ne disposant plus de GO vierge, les caractérisations consistent à tester les GO 4 et 5 en RF, et le GO 5 en cyclage thermique.

- *Test de transmission des ondes radiofréquences*

La longueur des GO 4 et 5 est de 300 mm, ce qui correspond à la dimension minimale pour pouvoir effectuer des tests de transmission des ondes radiofréquences (RF) avec un rapport signal/bruit correct. La référence est la performance mesurée (S21) de -0.044 dB pour un Guide WR75 aluminium argenté de 300 mm de long, à 12 GHz. De plus, le taux d'ondes stationnaires (TOS) matérialisé par les termes S11 ou S22 doit être inférieur à -30 dB. Les résultats des tests RF des GO 4 et 5 sont présentés sur la Figure V-14.

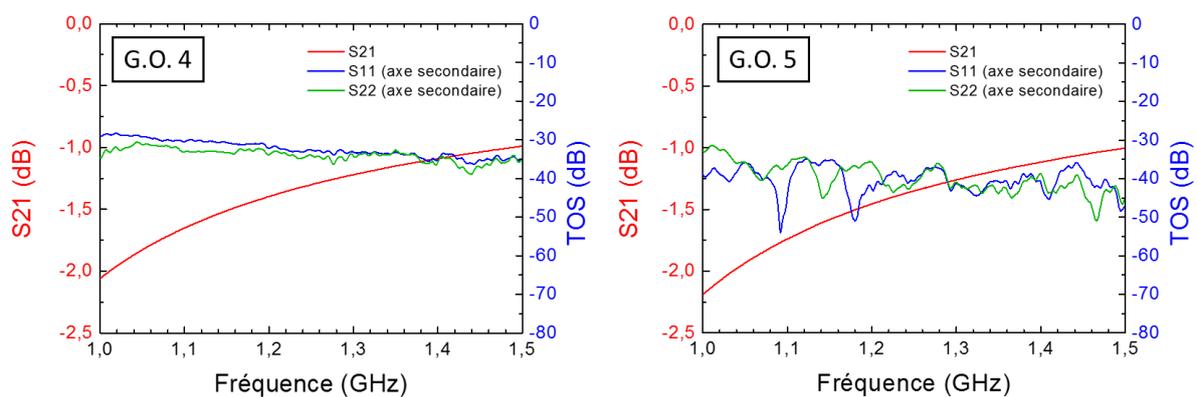


Figure V-14. Résultats des tests de transmission des ondes radiofréquences pour les GO 4 et GO 5.

Les tests radiofréquences indiquent un taux de transmission des ondes inférieur à 30 dB à 12 GHz, ce qui est tout à fait acceptable d'un point de vue applicatif. En revanche pour une même fréquence, les pertes s'élèvent à -1,46 dB et -1,40 dB respectivement pour le GO 4 et le GO 5. Les pertes exprimées en décibel sont sur une échelle logarithmique et donc nos valeurs sont loin des valeurs de référence (-0.044 dB).

La compréhension des propriétés RF de ces GO nécessite de mettre en relation ces résultats avec des valeurs de résistivité et d'épaisseur du revêtement au vue d'une optimisation du procédé de dépôt. Avant de découper les éprouvettes, le GO 5 est testé en cyclage thermique, qu'il passe avec succès.

Les faces internes revêtues des GO 4 et 5 sont présentées sur la Figure V-15.

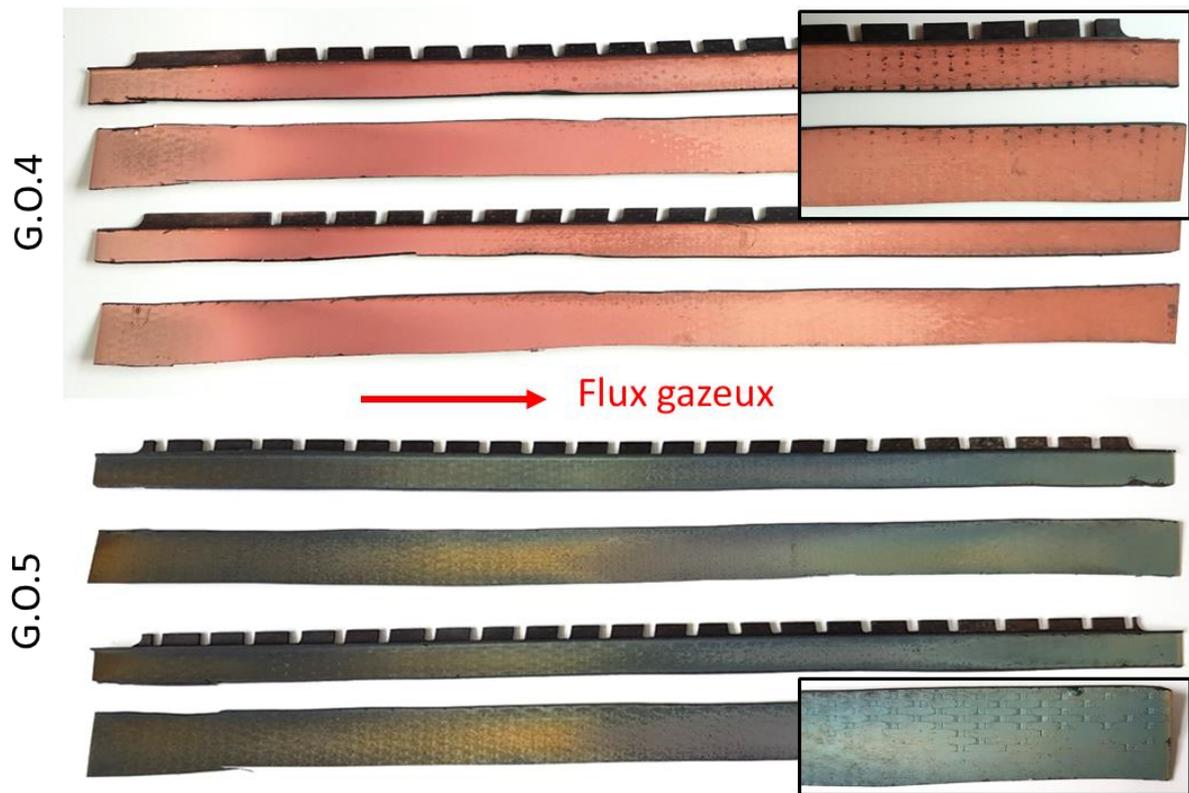


Figure V-15. Photo des faces internes revêtues des GO 4 et GO 5 avec zoom sur des défauts de surface.

On remarque que le GO 5 a été oxydé durant le cyclage thermique alors que le GO 4 présente un aspect Cu métallique. De plus, la teinte des deux surfaces évolue le long des GO. Le zoom effectué sur la surface du GO 4 montre l'étendue des défauts déjà identifiés sur la Figure V-13. La distinction nette du tressage des fibres de carbone sur le GO 5 (zoom GO 5) révèle un manque de résine. Cette lacune ne semble pas avoir d'effet négatif sur la décomposition des précurseurs contrairement au GO 4.

Les profils d'épaisseur de la face du bas des deux GO et les valeurs de résistivité sont présentés sur la Figure V-16.

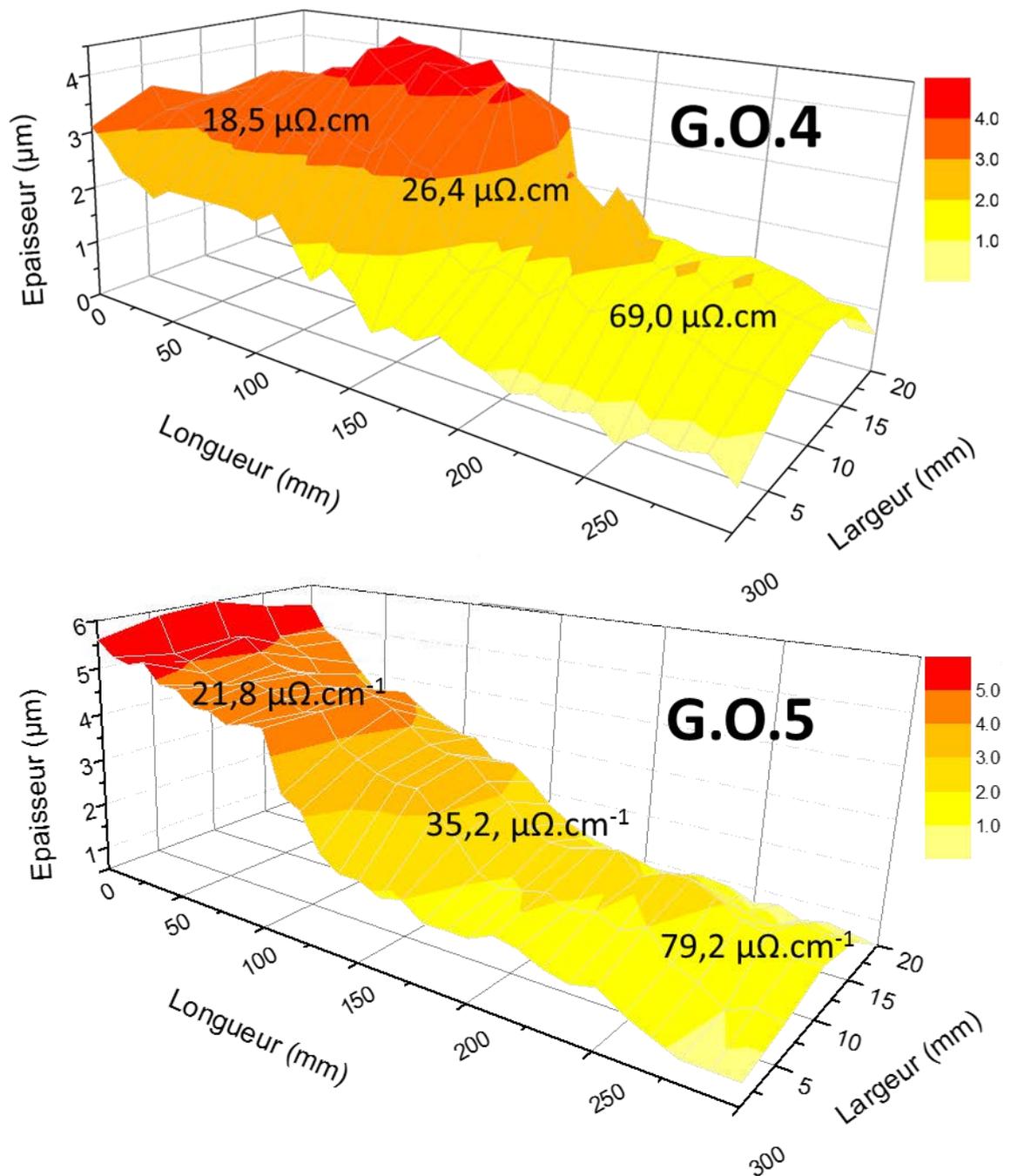


Figure V-16. Profil en épaisseur des faces inférieures des GO 4 et 5 et valeurs de résistivité.

L'épaisseur du film déposé sur le GO 4 est à peu près homogène sur sa première moitié ($\approx 3 \mu\text{m}$) puis elle décroît brutalement à une valeur moyenne proche du micromètre. Le profil en épaisseur sur le GO 5 se distingue par une allure linéaire décroissante le long du réacteur avec des valeurs d'épaisseur élevées en entrée ($6 \mu\text{m}$). Cette analyse est très similaire à la comparaison des GO 2 et 3. Une surchauffe involontaire de quelques degrés est intervenue lors du dépôt dans le GO 5. Comme pour le GO 3, cette élévation de température a entraîné une

Chapitre V : *Métallisation de la surface interne de GO CFRP*

surconsommation des précurseurs en entrée du GO et un appauvrissement de la phase gazeuse en aval. Une variation de température même faible a un impact conséquent sur les vitesses de croissance et de surcroît sur l'homogénéité en épaisseur. Une T_d constant le long du GO permet d'atténuer ce genre de désagrément sans pour autant l'inhiber totalement. Il apparaît donc indispensable de pouvoir contrôler avec précision et de manière indépendante la température de différentes zones du GO.

L'évolution de la teinte des revêtements le long des GO (Fig. V-15) est corrélée aux profils d'épaisseur. Dans le cas du GO 4, les fortes épaisseurs correspondent à un aspect métallique. La surface du GO 5 étant oxydée, un tel raisonnement n'est pas possible. Mais si on s'intéresse à l'ensemble des valeurs de résistivité, bien que globalement élevées, elles décroissent en fonction de l'épaisseur indépendamment de l'oxydation superficielle de la surface ou non.

Le rendement des dépôts dans les deux GO est estimé en mesurant l'épaisseur du film de Cu sur l'ensemble des faces. Il s'élève respectivement à 10,6 % et 11,6 % pour le GO 4 et le GO 5, en rappelant que le rendement maximal est 50 %. Les valeurs de rendement obtenues sont 5 fois supérieures à celle déterminée dans les GO de 60 mm. C'est une conséquence directe du mode de calcul dans lequel on néglige les dépôts de Cu sur les parois en Pyrex du réacteur. Dans un GO de 60 mm, une bonne partie du précurseur est consommée par ces dépôts parasites. Avec les GO de 300 mm, plus de parois chaudes de CFRP sont disponibles pour consommer du précurseur.

La caractérisation des GO 4 et GO 5 a permis de déceler les points forts et les points faibles du procédé DLI-MOCVD pour revêtir les parois internes de GO CFRP de 300 mm de long. Une remise en question du protocole de dépôt est intervenue suite aux résultats du test RF. Certes encourageantes, les propriétés des GO sont insuffisantes pour pouvoir prétendre remplacer les GO Al argentés actuellement sur le marché. Des éléments de réponse sont donnés suite à des observations visuelles mettant en évidence des zones non revêtues. L'origine de ces défauts provient de l'état de surface CFRP initial. La surface peut aussi présenter un déficit de résine mettant à nu les fibres de carbone normalement sous-jacentes. Bien que ces surfaces soient revêtues, la création d'une rugosité micrométrique est néfaste pour les propriétés RF. La procédure de fabrication RTM du GO composite est à incriminer dans ces deux cas. A cela s'ajoutent des valeurs de résistivité élevées pouvant en partie être réduites en assurant une épaisseur de dépôt supérieur à 3 μm , même si un seuil de résistivité n'a pas encore été clairement déterminé par les utilisateurs finaux pour assurer la propagation des ondes RF. D'autres paramètres entrent également en jeu comme la température de dépôt. Nous avons montré que l'homogénéité en épaisseur du film de Cu, en entrée et sur la première moitié du GO peut être contrôlée en régulant judicieusement la température de dépôt. Notre système de chauffage est en majeure partie assuré par un cordon chauffant autour du GO, avec le contact assuré par du fil de fer. Au vu des profils d'épaisseurs obtenus et de l'importance de la température, le remplacement de cette méthode artisanale par un système plus efficient contribuerait amplement au contrôle des vitesses de croissance. De plus, la T_d est un paramètre fondamental pour l'adhérence. Quant à l'oxydation observée sur le GO 5, il semblerait qu'elle se limite à la surface du film. Elle ne devrait donc pas altérer l'interface CFRP/Cu, et donc l'adhérence.

Enfin pour une quantité de précurseur de Cu de 3,6 g les rendements obtenus dans les GO de 300 mm sont compris entre 10,6 % et 11,6 %. Pour une quantité équivalente utilisé dans des GO de 60 mm, cette valeur est pratiquement multipliée par 5. En considérant que les quelques complications dues à l'état de surface ne soient pas liées au procédés de dépôts, nous pouvons déterminer le coût d'une métallisation conforme d'un GO CFRP de 300 mm. Ce chiffrage sera ensuite complété par un argumentaire faisant l'inventaire des nombreuses pistes d'optimisation possibles.

V.3.3. Estimation du coût de métallisation d'un GO CFRP de 300 mm

Dans l'optique de réaliser le transfert industriel du procédé DLI-MOCVD pour la réalisation des GO CFRP, une étude économique a été menée afin d'estimer le coût unitaire de la métallisation par une couche de Cu adhérente d'une pièce de longueur 300 mm. Les paramètres suivants ont été pris en compte pour le calcul :

- la capacité du réacteur est de 1 GO,
- l'épaisseur de cuivre visée est comprise entre 2 et 4 μm ,
- un dégazage de 45 min à 195 °C sous flux d'azote ($P = 5$ Torr),
- une ozonolyse de 1h à 180 °C ($P = 30$ Torr),
- un dépôt séquentiel Co+Cu de 1h à 195 °C ($P = 5$ Torr).

En excluant le prix non-récurrent du système DLI-MOCVD, de la main d'œuvre et du coût énergétique, le coût de la métallisation d'un GO CFRP de 300 mm est estimé à environ 300 €.

Ce coût est bien supérieur à l'estimation fixée par le partenaire industriel qui est compris entre 50 et 100€, amortissement du non récurrent, main d'œuvre et coût énergétique inclus. La compétitivité de la voie CVD en remplacement de la voie humide actuelle utilisée pour revêtir des GO Al avec de l'Ag n'est pas assurée en l'état. Néanmoins, avant de statuer définitivement sur ce cas, il convient d'étudier l'ensemble des facteurs économiques et techniques pouvant contribuer à la réduction de cette estimation.

V.4. Discussion sur l'industrialisation du procédé

L'objectif fixé initialement devait permettre de déposer une couche de Cu conductrice et adhérente dans un GO CFRP afin qu'il soit testé en transmission. Le protocole expérimental proposé s'avère prometteur d'un point de vue technologique mais le facteur financier est un frein à son développement. L'estimation du coût du procédé est presque 4 fois supérieure au coût limite prédéfini. Il convient cependant de distinguer que la production implique une cadence soutenue, tandis que le chiffrage ci-haut a été réalisé pour une seule et unique pièce. Le prix du précurseur de Cu représente à lui seul 93 % du coût de la métallisation par DLI-MOCVD. La société Nanomeps qui fournit le précurseur, estime pouvoir réduire le prix du Gigacopper® d'un facteur compris entre 5 et 10 pour des commandes récurrentes en quantités industrielles. Il en est de même pour le prix du solvant Solvant X. Hormis la négociation des produits utilisés pour la métallisation, des économies sont envisageables en améliorant le procédé actuellement utilisé. Le passage des GO de 60 mm à 300 mm a permis de pratiquement multiplier le rendement par 5 en passant de 2,4 % à 11,6 %, sans modifier la quantité de précurseur de Cu utilisée. Le Gigacopper® est d'ailleurs encore injecté en excès car même en sortie des GO de 300 mm l'épaisseur des dépôts est proche du micromètre. Le problème récurrent souligné à chaque campagne de dépôt est le contrôle de la température. Un four multizone régulé de manière appropriée limiterait la consommation de précurseur tout en garantissant un dépôt homogène en épaisseur. Dans le cas où l'appauvrissement en précurseur le long du GO, responsable de la chute de la vitesse de croissance, reste difficile à contrôler il serait envisageable d'adapter l'entrée des gaz dans le réacteur. Il est montré que dans nos conditions, il est possible d'obtenir un dépôt homogène sur la moitié de GO situé du côté de l'entrée du réacteur, puis l'épaisseur diminue. Une solution est de retourner le GO au cours du dépôt pour que chaque partie bénéficie de l'avantage procuré par un positionnement en entrée de réacteur. Techniquement, cela semble difficile à mettre en place surtout si on veut éviter de remettre à l'air le GO au cours du dépôt. Dans une optique similaire, l'injection alternative de précurseur de chaque côté du GO aurait le même effet. Il reste un dernier paramètre à traiter, qui est la différence d'épaisseur qu'il existe entre les différentes faces sous l'effet de la gravité. L'utilisation d'un réacteur tournant, au même titre que les réacteurs planétaires, inhiberait cet effet. L'ensemble des améliorations techniques proposées traitent de la vitesse de croissance et de l'homogénéisation du dépôt qui ont une répercussion directe sur le rendement et donc sur le coût du procédé. Bien que l'utilisation de gaz réactifs n'a pas fait ses preuves dans nos conditions, l'utilisation de H₂ et H₂O est à ajouter à la liste des solutions potentielles pour améliorer le rendement. Le dernier paramètre abordé est sans doute le plus important. Le pré-guide en Al consomme autant de précurseur, voire plus, que le GO CFRP. Il convient d'utiliser un pré-guide avec un matériau moins réactif ou bien encore une fois, être capable de mieux contrôler la température dans ce dernier pour éviter la décomposition des précurseurs. A l'heure actuelle, le protocole proposé n'est pas viable industriellement mais en suivant les diverses propositions citées, la DLI-MOCVD constitue un procédé prometteur pour la métallisation de GO CFRP.

V.5. Conclusion

Ce chapitre dédié aux aspects industriels revêt un caractère technique. L'objectif fixé initialement, est de déposer une couche de Cu conductrice et adhérente dans un GO CFRP. Il est à rappeler qu'il n'existe actuellement aucune technique répondant au cahier des charges imposées. Après avoir démontré la pertinence technique du procédé DLI-MOCVD pour l'application visée sur substrats plans CFRP (adhérence des couches, T_d et résistivité maîtrisées), nous présentons les essais de métallisation de GO CFRP. La géométrie des GO oblige à reconsidérer les paramètres de dépôt, avec entre autres, l'adaptation d'un système de chauffage original.

Deux grandes campagnes d'essais successives ont été menées sur des GO CFRP de 60 mm et 300 mm. La première a permis de définir la faisabilité et les paramètres expérimentaux nécessaires pour revêtir les faces internes d'un tube rectangulaire CFRP. Dans cette partie, les prétraitements ozone et les dépôts Cu(octane),Co et Cu(Solvant X),Co ont été étudiés. La faible section des GO traversée par les gaz a modifié la vitesse du flux gazeux. Pour compenser l'impact de la géométrie des GO les pressions de travail sont réajustées pour les différentes étapes. L'ozone nécessite un temps de séjour suffisant pour pouvoir être efficace sur la surface CFRP. Sa vitesse est donc réduite en augmentant considérablement la pression. Concernant les dépôts Cu,Co, la présence d'une zone de détente est nécessaire pour que le flux occupe tout le volume dans les GO. Contrairement au prétraitement ozone, la pression est abaissée à 5 Torr pour éviter une recirculation trop longue des précurseurs dans la zone de détente avec le risque de dégradation. Un protocole expérimental est alors développé à partir des profils en épaisseurs mesurés sur films de Cu élaborés au cours de cette campagne. Afin de comparer les performances de transmission des ondes radiofréquences des démonstrateurs élaborés avec les systèmes utilisés actuellement, la seconde campagne a été menée sur des GO de 300 mm. Le procédé Cu(Solvant X),Co étant le plus approprié à mettre en œuvre de par sa simplicité et son homogénéité, on réalise la métallisation des GO de 300 mm avec ce dernier. Après s'être rendu compte des limites du dispositif de chauffage IR, on l'a couplé avec un chauffage résistif assuré par des cordons chauffants. Ceci a permis d'améliorer les caractéristiques des dépôts de Cu dans les GO, avec notamment une meilleure uniformité en épaisseur et la préservation de l'adhérence. Les tests RF réalisés sur les GO CFRP de 300 mm métallisés indiquent des pertes du signal trop importantes. Après avoir confirmé la tenue mécanique des revêtements au cyclage thermique, les GO sont analysés pour déterminer les causes des résultats mitigés des tests RF. La découpe des GO 4 et 5 révèle les causes potentielles de ce comportement. Des zones non revêtues néfastes pour le guidage d'onde RF sont observées. Localement, on distingue la forme des fibres de carbone sous le film de Cu car elles ne sont pas recouvertes par de la résine. Malgré la présence du film, la rugosité d'ordre micrométrique est probablement une source de perte de signal RF. L'évolution de l'épaisseur du dépôt le long du GO est attribuée à une maîtrise insuffisante de la température. Les principaux défauts, qu'ils soient liés au procédé de fabrication RTM ou au procédé de métallisation, ou aux deux, sont remédiables. On étudie alors une éventuelle industrialisation du procédé. L'estimation du coût de métallisation d'un GO CFRP dépasse largement la limite

Chapitre V :
Métallisation de la surface interne de GO CFRP

fixée. Une analyse sommaire a permis de développer les différentes pistes d'amélioration du système. A l'échelle industrielle, le coût des produits chimiques est soumis à une forte baisse qui pourrait d'ores et déjà rendre la DLI-MOCVD compétitive sur le marché. La question économique se pose aussi avec l'efficacité du procédé. Pour cela on propose de disposer d'un système de chauffage multizone pour maîtriser la température le long du réacteur. Les vitesses de dépôt dans le GO seront ainsi mieux contrôlées et les réactions parasites évitées. Un réacteur tournant remédierait à l'effet de la gravité. Associé à une entrée de précurseur à chaque extrémité du GO, l'épaisseur des dépôts seraient alors plus homogène.

Le procédé de métallisation de GO CFRP par DLI-MOCVD présenté au cours de ce travail nécessite encore des améliorations, sans pour autant ne révéler de points bloquants pour devenir compétitif.

Conclusion générale

et

Perspectives

Le projet COCOON, financé par l'ANR par l'appel LabCom 2013, a été le cadre de cette étude. Il a été motivé par la volonté de développer un procédé de dépôt innovant pour la métallisation des faces internes de guides d'ondes (GO) en composite à matrice polymère et renfort en fibres de carbone (CFRP), utilisés dans les satellites de télécommunication. Les trois volets majeurs du cahier de charge pour le revêtement sont la conduction électrique, l'adhérence sur la surface du composite et la préservation de sa fonctionnalité dans les différentes étapes de la vie du satellite. Plusieurs aspects techniques ont été abordés pour répondre à ces objectifs ; il en a résulté un procédé de dépôt robuste.

À l'instar du secteur automobile et aéronautique, l'industrie du secteur spatial porte un intérêt particulier à l'allègement des structures afin d'abaisser la consommation de carburant pendant la phase de lancement du satellite et/ou profiter du gain de masse pour augmenter le nombre d'équipements embarqués. Une solution consiste à substituer les matériaux métalliques utilisés actuellement par des matériaux CFRP moins denses. Dans ce cas, le gain de masse attendu correspond en gros au rapport 1,8/2,7 des masses volumiques des deux matériaux, à savoir 33%. Toutefois, la fonctionnalité du GO nécessite une métallisation de la surface poly-époxy du matériau composite dont la température de transition vitreuse T_g est 216 °C. Le maintien des excellentes propriétés mécaniques du CFRP impose donc cette température comme valeur maximale dans le procédé de métallisation.

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs métalorganiques (MOCVD), où le précurseur est transporté par injection liquide directe (DLI), est a priori compatible avec le dépôt d'une couche métallique de plusieurs μm sur des surfaces internes du GO, matériau isolant dont la longueur peut atteindre 800 mm pour une section rectangulaire de 10x20 mm². Le Cu a été sélectionné pour la métallisation à la place de l'Ag, communément admis dans le secteur spatial. La raison en est l'indisponibilité de précurseurs d'Ag susceptibles de satisfaire les contraintes du cahier de charges. Le composé moléculaire de Cu (hfac)Cu^I(MHY) de dénomination commerciale Gigacopper® a été retenu.

Une fois les travaux de thèse contextualisés et les problématiques clairement identifiées, un réacteur DLI-MOCVD adapté aux besoins du projet a été conçu et fabriqué. La métallisation des substrats CFRP s'avère effective à des températures inférieures à 200 °C. Le diagramme d'Arrhenius est établi pour le dépôt de Cu à partir d'une solution de Gigacopper® dilué à 60 g/L dans l'octane anhydre, pour un débit de 0,76 g.min⁻¹ et une pression de 10 Torr. Dans ces conditions, la transition entre les régimes cinétiques et de transport a lieu à 195 °C. A cette température, la vitesse de dépôt est de 38 nm/min. Comparativement à une étude menée avec le même précurseur pur, nous mettons en évidence une relation de proportionnalité entre la vitesse de dépôts et le débit de précurseur pur. L'énergie d'activation E_a passe de 27-30 KJ.mol⁻¹ pour l'injection de précurseur pur, à 50 kJ.mol⁻¹ en présence du solvant octane. Cette forte augmentation d' E_a est attribuée à la difficulté de la décomposition du Gigacopper® sur la surface en croissance due à l'encombrement stérique des molécules du solvant adsorbées. Ce paramètre n'affecte pas significativement les caractéristiques des films de Cu déposés sur substrats CFRP plans de dimensions 40x20 mm². Les films sont denses, couvrants, homogènes en épaisseur et leur rugosité de surface est de 2,4 μm . La résistivité moyenne mesurée est de 4,1 $\mu\Omega\text{.cm}$, satisfaisante pour la métallisation, quoique légèrement supérieure à celle du Cu massif. Elle est attribuée à la structure polycristalline avec la présence de porosité et de joints

de grains. Le test normalisé NF EN ISO 2409 révèle une adhérence Cu/CFRP médiocre ; elle impose des modifications morphologiques et chimiques de la surface CFRP par des prétraitements appropriés. Six prétraitements de surface ont été testés :

- i. un traitement par plasma atmosphérique à partir d'un mélange gazeux d'acide acrylique, d'éthylène et d'He,
- ii. un plasma de type Corona,
- iii. un plasma post décharge N_2/O_2 *in situ*,
- iv. un traitement oxydant par ozonolyse *in situ*,
- v. une série commerciale de traitements à base d'oxydants alcalins, CircupositTM, et
- vi. l'insertion de microparticules de Cu, μCu .

L'ensemble des prétraitements (i-v) entraîne une modification de la composition chimique de la surface poly-époxy marquée par l'augmentation de la densité de groupements oxygénés, quantifiable par des analyses XPS. Ces modifications sont accompagnées d'une augmentation de fonctions azotées pour les prétraitements (iv) et (v). Ceux-ci conduisent également aux meilleurs résultats d'adhérence, évaluée suivant le test normalisé NF EN ISO 2409. Nous séparons cet effet bénéfique en deux contributions : la création de rugosité qui assure un ancrage mécanique efficace et la création de groupements polaires qui permet d'augmenter l'énergie de surface et de former de liaisons chimiques fortes métal-polymère. Si le prétraitement (v) CircupositTM, conduit à d'excellents résultats d'adhérence, la résistivité du film de Cu atteint $28 \mu\Omega.cm$. Cette forte valeur est attribuée à la contamination des films de Cu durant le dépôt par les espèces chimiques qui ont été absorbées dans les substrats CFRP pendant le traitement dans les solutions de la série CircupositTM. Le prétraitement oxydant par ozonolyse *in situ* conduit aux résultats les plus encourageants, avec une résistivité des films de Cu de $4,3 \mu\Omega.cm$ et une rugosité de surface millimétrique de $2,8 \mu m$. Cette voie est davantage améliorée par l'injection séquentielle des précurseurs Gigacopper® et dicobalt octacarbonyl, $Co_2(CO)_8$. On obtient des films de Cu pur, d'épaisseur uniforme, adhérents, et dont la résistivité vaut $5,0 \mu\Omega.cm$. Cependant, le coût élevé de l'octane anhydre utilisé pour la mise en solution du Gigacopper® impacte fortement le coût total du procédé et pénalise ainsi le transfert industriel. Sa substitution par le Solvant X, un solvant bien moins onéreux, conduit à des dépôts adhérents mais d'épaisseur inhomogène sur la surface du CFRP non prétraitée. L'injection séquentielle de $Co_2(CO)_8$ permet d'obtenir des films toujours adhérents, mais cette fois-ci couvrants, d'épaisseur homogène, avec des valeurs de résistivité légèrement plus élevées mais qui restent acceptables d'un point de vue applicatif.

A ce stade nous disposons donc de deux protocoles expérimentaux permettant la métallisation par du Cu de la surface CFRP : $(Cu,Co)/O_3/CFRP$ et $[Cu(Solvant X),Co]/CFRP$. Les deux permettent aux films de Cu obtenus de passer avec succès le test de cyclage thermique et seront donc utilisés pour revêtir les GO.

Une première étape a consisté à utiliser des GO CFRP courts (60 mm de longueur), afin d'adapter les paramètres de dépôt à la nouvelle géométrie. Leur chauffage est assuré par un four à rayonnement infrarouge (IR) et leur maintien dans le tube du réacteur est assuré par une bride en téflon. La faible section des GO induit une augmentation de la vitesse du flux gazeux. La diminution du temps de séjour des gaz qui en résulte rend inefficace le prétraitement O_3 .

L'efficacité est retrouvée en augmentant la pression dans le réacteur à 600 Torr pendant la durée du prétraitement. Une surépaisseur sur les faces du bas est observée pour les films élaborés dans les GO de 60 mm, attribuée à l'effet de la gravité.

Le prototype démonstrateur programmé pour la fin du travail de thèse est réalisé avec des GO de 300 mm ; i.e. la longueur minimale pour réaliser des tests de transmission radiofréquence RF. La complexité technique de la métallisation d'un GO 300 mm, nous contraint à traiter uniquement le protocole [Cu(Solvant X),Co]/CFRP. Le four IR à notre disposition n'étant pas efficace sur toute la longueur des GO de 300 mm, un chauffage conductif est installé en assistance. Les GO de 300 mm métallisés présentent des pertes du signal trop importantes pour les applications envisagées. Après avoir validé l'adhérence par cyclage thermique, les GO sont découpés afin d'être caractérisés. Des zones non revêtues et des lacunes de poly-époxy dans le composite sont observables localement. Ces défauts engendrent la présence de surface isolante et une rugosité d'ordre millimétrique qui sont toutes deux néfastes pour le guidage d'ondes RF. Le profil en épaisseur est hétérogène le long du GO, ce qui est très probablement attribué à un profil thermique non optimisé. En faisant abstraction de ces défauts qui relèvent de problèmes techniques remédiables, le transfert industriel du procédé est étudié. En considérant la métallisation d'un GO CFRP dans notre réacteur, le coût de métallisation reste trop élevé par rapport à la cible visée. En tenant compte du fait qu'à l'échelle industrielle le coût des matières premières sera plus faible qu'à l'échelle du laboratoire plus faible, le procédé DLI-MOCVD reste compétitif. Ceci ne doit pas occulter le besoin d'optimisation économique, notamment en améliorant le rendement de dépôt par un chauffage multizone permettant de maîtriser la température le long du GO. Le contrôle des vitesses de dépôt serait alors mieux maîtrisé et les réactions parasites évitées. L'effet de la gravité peut être inhibé par l'utilisation d'un réacteur planétaire. L'épaisseur des dépôts seraient alors encore plus homogène si le réacteur planétaire possède une entrée de précurseur à chaque extrémité du GO.

En résumé, le procédé de métallisation de GO CFRP par DLI-MOCVD du Cu développé au cours de ces travaux de thèse a débloqué l'ensemble des verrous scientifique lié à la physico-chimie des matériaux. Les améliorations nécessaires pressenties révèlent des problèmes techniques qui sont réalisables.

Bibliographie

1. Miller, A.G., D.T. Lovell, and J.C. Seferis, *The evolution of an aerospace material: Influence of design, manufacturing and in-service performance*. Composite Structures, 1994. **27**(1): p. 193-206.
2. Williams, J.C. and E.A. Starke, *Progress in structural materials for aerospace systems* *11The Golden Jubilee Issue—Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future*, edited by S. Suresh. Acta Materialia, 2003. **51**(19): p. 5775-5799.
3. Standridge, M., *Aerospace materials — past, present, and future*, in *Aerospace Manufacturing and Design*. August 13, 2014: Features - Materials.
4. Tong, L., Mouritz, A.P., Bannister M. , *3D Fibre Reinforced Polymer Composites*. 2002: Elsevier. 254.
5. Rana, S. and R. Figueiro, *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering: Processing, Properties and Applications*. 2016: Woodhead.
6. Jones, R.M., *Mechanics of Composite Materials*. 1975: McGraw-Hill Book Company.
7. Barbero, E.J., *Introduction to composite materials design*. 1998: Taylor & Francis Group.
8. Boinot, F. and A. Gutliat, *Moulage par injection de résine à basse pression ou procédé RTM*, T.d. l'ingénieur, Editor. 1991. p. 2-12.
9. Barbero, E.J., *Introduction to composite materials design*, in Taylor & Francis Group. 1998.
10. Rana, S. and S. Rana, *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering: Processing, Properties and Applications*. 2016: Woodhead. 496.
11. Day, M.E., et al., *Correlation of electrical resistivity and grain size in sputtered titanium films*. Thin Solid Films, 1995. **254**(1): p. 285-290.
12. Martin, P.M., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*. 2009: William Andrew. 936.
13. Thomann, A.L., Vahlas, C., Aloui, L., Samelor, D., Caillard, A., Shaharil, N., Millon, E. , *Conformity of Aluminum Thin Films Deposited onto Micro-Patterned Silicon Wafers by Pulsed Laser Deposition, Magnetron Sputtering, and CVD*. Chemical Vapor Deposition, 2011. **17**(10-12): p. 366-374.
14. Hopwood, J., *Ionized physical vapor deposition of integrated circuit interconnects*. Physics of Plasmas, 1998. **5**(5): p. 1624-1631.
15. Ishizaka, T., et al., *Bottom up deposition of advanced iPVD Cu process integrated with iPVD Ti and CVD Ru*. Microelectronic Engineering, 2012. **92**: p. 76-78.
16. Helmersson, U., et al., *Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications*. Thin Solid Films, 2006. **513**(1): p. 1-24.
17. Han, E.G., E.A. Kim, and K.W. Oh, *Electromagnetic interference shielding effectiveness of electroless Cu-plated PET fabrics*. Synthetic Metals, 2001. **123**(3): p. 469-476.
18. Sacher, E., *Metallization of Polymers 2*. 2002: Plenum Publisher.
19. Demirel, M.C., et al., *Noncovalent Deposition of Nanoporous Ni Membranes on Spatially Organized Poly(p-xylylene) Film Templates*. Advanced Materials, 2007. **19**(24): p. 4495-4499.

20. Sandrine, D. and P. Nicolas, *Métallisation des plastiques Préparation par voie chimique*. Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux, 2009. **no M1550**.
21. Bourhila, N., et al., *Thermodynamic and experimental study of Cu-LPCVD by reduction of copper chloride*. Applied Surface Science, 1995. **91**(1): p. 175-181.
22. Smith, S., et al., *Physical and electrical characterization of ALCVD™ TiN and WN_xCy used as a copper diffusion barrier in dual damascene backend structures (08.2)*. Microelectronic Engineering, 2002. **64**(1): p. 247-253.
23. Norman, J.A.T., *Volatile metal β -ketoiminate complexes* 2006.
24. Heinz, R., et al., *PECVD of transition metals for the production of high-density circuits*. Surface and Coatings Technology, 1999. **116**: p. 886-890.
25. Coyle, J.P., et al., *Deposition of Copper by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition Using a Novel N-Heterocyclic Carbene Precursor*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(7): p. 1132-1138.
26. Seshan, K., *HANDBOOK OF THIN-FILM DEPOSITION PROCESSES AND TECHNIQUES*. WILLIAM ANDREW
27. Weiss, F., et al., *HTS thin films by innovative MOCVD processes*. Journal of Alloys and Compounds, 1997. **251**(1): p. 264-269.
28. Krumdieck, S. and R. Raj, *Conversion Efficiency of Alkoxide Precursor to Oxide Films Grown by an Ultrasonic-Assisted, Pulsed Liquid Injection, Metalorganic Chemical Vapor Deposition (Pulsed-CVD) Process*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(6): p. 1605-1607.
29. Chen, T.Y., et al., *2-methyl-1-hexen-3-yne Lewis base stabilized, beta-diketonate copper(I) complexes: X-ray structures, theoretical study, and low-temperature chemical vapor deposition of copper metal*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(11): p. 3993-4004.
30. Chiou, J.C., K.C. Juang, and M.C. Chen, *The Processing Windows for Selective Copper Chemical Vapor Deposition from Cu(hexafluoroacetylacetonate)trimethylvinylsilane*. Journal of The Electrochemical Society, 1995. **142**(1): p. 177-182.
31. Gleason, K.K., *CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices*. 2015: John Wiley & Sons. 488.
32. Cacciatore, M. and M. Rutigliano, *Eley-Rideal and Langmuir–Hinshelwood Recombination Coefficients for Oxygen on Silica Surfaces*. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1999. **13**(2): p. 195-203.
33. Bhaduri, M., *Catalytic Recombination of Oxygen Atoms on the Surfaces of Copper, Cadmium and Titanium Ferrites*, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1982. p. 105.
34. Zhao, H., C.G. Levi, and H.N.G. Wadley, *Vapor deposited samarium zirconate thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(20): p. 3157-3167.
35. Green, M.L., et al., *Aluminum films prepared by metal-organic low pressure chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 1984. **114**(4): p. 367-377.
36. Simmonds, M.G., I. Taupin, and W.L. Gladfelter, *Selective Area Chemical Vapor Deposition of Aluminum Using Dimethylethylamine Alane*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(7): p. 935-942.
37. Chi, K.-M., et al., *Synthesis and Characterization of (β -Diketonato)silver Vinyltriethylsilane Compounds and Their Application to CVD of Silver Thin Films. Crystal Structure of the (2,2-Dimethyl-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-3,5-octanedionato)silver Vinyltriethylsilane Dimer*. Organometallics, 1996. **15**(10): p. 2575-2578.
38. Gao, L., et al., *Silver metal organic chemical vapor deposition for advanced silver metallization*. Microelectronic Engineering, 2005. **82**(3): p. 296-300.

Bibliographie

39. Desu S.B., Nyman M., and Agaskar P.A., *Method and Apparatus for synthesizing lead β -dicétonates*. Sharp Kabushiki Kaisha, Application N° 1993. **73**(113).
40. Nobuyoshi, A. and A. Yoshinobu, *Accelerated-Deposition Rate and High-Quality Film Copper Chemical Vapor Deposition Using a Water Vapor Addition to a Hydrogen and Cu(HFA) 2 Reaction System*. Japanese Journal of Applied Physics, 1993. **32**(9R): p. 3915.
41. Borgharkar, N.S., et al., *Alcohol-assisted growth of copper CVD films*. Thin Solid Films, 1998. **320**(1): p. 86-94.
42. Chiang, C.M., T.M. Miller, and L.H. Dubois, *Role of solvents in chemical vapor deposition: implications for copper thin-film growth*. The Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(45): p. 11781-11786.
43. Takeshi, M., S. Masakazu, and S. Yukihiro, *Precursor Evaluation for Cu-Supercritical Fluid Deposition Based on Adhesion Properties and Surface Morphology*. Japanese Journal of Applied Physics, 2005. **44**(9L): p. L1199.
44. Joulaud, M., et al., *Evaluation of (hfac)Cu(MHY) for CuCVD*. Microelectronic Engineering, 2002. **64**(1-4): p. 107-115.
45. Kumar, R., et al., *Copper(I) precursors for chemical vapor deposition of copper metal*. Chemistry of Materials, 1992. **4**(3): p. 577-582.
46. Kang, S.-W., S.-H. Han, and S.-W. Rhee, *(hfac)Cu(I)(MP) (hfac=hexafluoroacetylacetonate, MP=4-methyl-1-pentene) and (hfac)Cu(I)(DMB) (DMB=3,3-dimethyl-1-butene) for the chemical vapor deposition of copper film*. Thin Solid Films, 1999. **350**(1): p. 10-13.
47. Doppelt, P., (CNRS, Paris, France) *Copper (1) precursors for chemical deposit in gas phase of metallic copper*, Patent# WO98/40387, 1998.
48. Joulaud, M., et al., *Evaluation of (hfac)Cu(MHY) for Cu CVD*. Microelectronic Engineering, 2002. **64**(1-4): p. 107-115.
49. Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*. 2005 John Wiley & Sons. 880
50. Charbonnier, M. and M. Romand, *Polymer pretreatments for enhanced adhesion of metals deposited by the electroless process*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003. **23**(4): p. 277-285.
51. Coyle, J.P., et al., *Deposition of Copper by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition Using a Novel N-Heterocyclic Carbene Precursor*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(7): p. 1132-1138.
52. Di, L.Z., et al., *Effect of chemical etching on the Cu/Ni metallization of poly (ether ether ketone)/carbon fiber composites*. Applied Surface Science, 2011. **257**(9): p. 4272-4277.
53. Duguet, T., et al., *Metallization of polymer composites by metalorganic chemical vapor deposition of Cu: Surface functionalization driven films characteristics*. Surface & Coatings Technology, 2013. **230**: p. 254-259.
54. Eisch, J.J., et al., *THE DEPOSITION AND ADHESION OF COPPER-FILMS ON SMOOTH POLYMER SURFACES*. Journal of Materials Science Letters, 1995. **14**(2): p. 146-147.
55. Ge, J., M.P.K. Turunen, and J.K. Kivilahti, *Surface modification and characterization of photodefinable epoxy/copper systems*. Thin Solid Films, 2003. **440**(1-2): p. 198-207.
56. Ge, J., et al., *Effects of surface treatment on the adhesion of copper to a hybrid polymer material*. Journal of Materials Research, 2003. **18**(11): p. 2697-2707.
57. Hamming, L.M., et al., *Mimicking mussel adhesion to improve interfacial properties in composites*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(9): p. 2042-2048.

58. Lee, H., et al., *Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings*. Science, 2007. **318**(5849): p. 426-430.
59. Lee, H.Y. and J. Yu, *Effects of oxidation treatments on the fracture toughness of leadframe/epoxy interfaces*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2000. **277**(1-2): p. 154-160.
60. Li, N., et al., *A New Surface Etching Method Using MnO₂/H₂SO₄ Colloid for Adhesion Improvement of Epoxy Polymer*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012. **26**(10-11): p. 1407-1417.
61. Njuhovic, E., et al., *Influence of the composite surface structure on the peel strength of metallized carbon fibre-reinforced epoxy*. Surface & Coatings Technology, 2013. **232**: p. 319-325.
62. Prsyazhnyi, V., Stupavská, M., Ráhel', J., Kleber, C., Černák, M., Rafailović, L.D., *A comparison of chemical and atmospheric plasma assisted copper plating on carbon fiber reinforced epoxy polymer surfaces*. Surface and coatings technology, 2014. **258**: p. 1082-1089.
63. Schaubroeck, D., et al., *Surface modification of an epoxy resin with polyamines via cyanuric chloride coupling*. Applied Surface Science, 2010. **256**(21): p. 6269-6278.
64. Schaubroeck, D., et al., *Introduction of amino groups on the surface of thin photo definable epoxy resin layers via chemical modification*. Applied Surface Science, 2009. **255**(21): p. 8780-8787.
65. Schaubroeck, D., et al., *Surface modification of an epoxy resin with polyamines and polydopamine: The effect on the initial electroless copper deposition*. Applied Surface Science, 2014. **305**: p. 321-329.
66. Schaubroeck, D., et al., *Surface Modification of a Photo-Definable Epoxy Resin with Polydopamine to Improve Adhesion with Electroless Deposited Copper*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012. **26**(18-19): p. 2301-2314.
67. Schaubroeck, D., et al., *Surface characterization and stability of an epoxy resin surface modified with polyamines grafted on polydopamine*. Applied Surface Science, 2014. **303**: p. 465-472.
68. Siau, S., et al., *Kinetic study of wet chemical treatments on the surface roughness of epoxy polymer layers for buildup layers - I. Sweller influence*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(12): p. C816-C830.
69. Siau, S., et al., *Kinetic study of wet chemical treatments on the surface roughness of epoxy polymer layers for buildup layers - II. Oxidative treatment of the surface*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(12): p. C831-C849.
70. Siau, S., et al., *Influence of chemical pretreatment of epoxy polymers on the adhesion strength of electrochemically deposited Cu for use in electronic interconnections*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(2): p. C133-C141.
71. Siau, S., et al., *Influence of wet chemical treatments on the evolution of epoxy polymer layer surface roughness for use as a build-up layer*. Applied Surface Science, 2004. **237**(1-4): p. 456-461.
72. Siau, S., et al., *Adhesion strength of the epoxy polymer/copper interface for use in microelectronics*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(6): p. C442-C455.
73. Coulon, J.F., N. Tournier, and H. Maillard, *Adhesion enhancement of Al coatings on carbon/epoxy composite surfaces by atmospheric plasma*. Applied Surface Science, 2013. **283**: p. 843-850.
74. Roche, A.A., *Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence. Le vide, les couches minces*. 1991. p. 197-230.

75. Buchan, S. and W.D. Rae, *Chemical Nature of the Rubber-To-Brass Bond*. Rubber Chemistry and Technology, 1946. **19**(4): p. 968-986.
76. Lee, L.H., *Fundamentals of Adhesion*. 2013: Springer Science & Business 454.
77. Basin, V.E., *Advances in understanding the adhesion between solid substrates and organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 1984. **12**(3): p. 213-250.
78. Sharpe, L.H. and H. Schonhorn, *Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints*, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. 1964, American Chemical Society. p. 189-201.
79. Lee, L.-H., *Fundamentals of adhesion*. 2013: Springer Science & Business Media.
80. McBain, J.W. and D.G. Hopkins, *On Adhesives and Adhesive Action*. The Journal of Physical Chemistry, 1924. **29**(2): p. 188-204.
81. Monternot, H., D. Benazet, and H.G. Ancenay, *uide du collage du CETIM*, ed. E.L. Paris. 1978.
82. Ge, J., R. Tuominen, and J.K. Kivilahti, *Adhesion of electrolessly-deposited copper to photosensitive epoxy*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2001. **15**(10): p. 1133-1143.
83. Hupe, J., S. Fix, and O. Steinius, *Method for metal coating of substrates*. 2003, Google Patents.
84. Lee, H., N.F. Scherer, and P.B. Messersmith, *Single-molecule mechanics of mussel adhesion*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006. **103**(35): p. 12999-13003.
85. Yu, Z.J., E.T. Kang, and K.G. Neoh, *Electroless plating of copper on polyimide films modified by surface grafting of tertiary and quaternary amines polymers*. Polymer, 2002. **43**(15): p. 4137-4146.
86. Lee, H., J. Rho, and P.B. Messersmith, *Facile Conjugation of Biomolecules onto Surfaces via Mussel Adhesive Protein Inspired Coatings*. Advanced Materials, 2009. **21**(4): p. 431-434.
87. Weiss, C. and H. Muenstedt, *Surface modification of polyether ether ketone (peek) films for flexible printed circuit boards*. Journal of Adhesion, 2002. **78**(6): p. 507-519.
88. Harth, K. and H. Hibst, *Surface modification of polypropylene in oxygen and nitrogen plasmas*. Surface and Coatings Technology, 1993. **59**(1): p. 350-355.
89. Hegemann, D., H. Brunner, and C. Oehr, *Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **208**: p. 281-286.
90. Weiss, C. and H. Muenstedt, *Surface modification of polyether ether ketone (peek) films for flexible printed circuit boards*. The Journal of Adhesion, 2002. **78**(6): p. 507-519.
91. Ge, J., et al., *Effects of surface treatment on the adhesion of copper to a hybrid polymer material*. Journal of Materials Research, 2011. **18**(11): p. 2697-2707.
92. KAUL, A., R. and B. SELEZNEV, V., *New principle of feeding for flash evaporation MOCVD devices*. J. Phys. IV France, 1993. **03**(C3): p. C3-375-C3-378.
93. Gay, D., *Composite Materials: Design and Applications, Third Edition*. 2014: CRC Press. 635.
94. Gay, D., *Composite materials: design and applications*. 2014: CRC press.
95. Moosburger-Will, J., M. Greisel, and S. Horn, *Physical aging of partially crosslinked RTM6 epoxy resin*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(23).
96. Norinaga, K. and O. Deutschmann, *Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(11): p. 3547-3557.

97. Siefert, K.L. and G.L. Griffin, *Growth Kinetics of CVD TiO₂: Influence of Carrier Gas*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(4): p. 1206-1208.
98. Vignoles, G.L., et al., *CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors*. Surface and Coatings Technology, 2004. **188**: p. 241-249.
99. Aviziotis, I.G., et al., *Experimental and computational investigation of chemical vapor deposition of Cu from Cu amidinate*. Surface and Coatings Technology, 2013. **230**: p. 273-278.
100. Naik, M.B., et al., *CVD of copper using copper(I) and copper(II) β -diketonates*. Thin Solid Films, 1995. **262**(1): p. 60-66.
101. Addou, F., et al., *Metallization of carbon fiber reinforced polymers: Chemical kinetics, adhesion, and properties*. Surface and Coatings Technology, 2016. **vol. 308**: p. pp. 62-69.
102. Oehr, C. and H. Suhr, *Thin copper films by plasma CVD using copper-hexafluoroacetylacetonate*. Applied Physics A, 1988. **45**(2): p. 151-154.
103. Barnat, E., et al., *Real time resistivity measurements during sputter deposition of ultrathin copper films*. Journal of applied physics, 2002. **91**(3): p. 1667-1672.
104. Cemin, F., et al., *Low electrical resistivity in thin and ultrathin copper layers grown by high power impulse magnetron sputtering*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2016. **34**(5): p. 051506.
105. Schmiedl, E., P. Wissmann, and H.-U. Finzel, *The electrical resistivity of ultra-thin copper films*. Zeitschrift für Naturforschung A, 2008. **63**(10-11): p. 739-744.
106. Scherrer, P., *Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1918. **2**: p. 96-100.
107. Panzner, G., B. Egert, and H.P. Schmidt, *The stability of CuO and Cu₂O surfaces during argon sputtering studied by XPS and AES*. Surface Science, 1985. **151**(2): p. 400-408.
108. Espinós, J.P., et al., *Interface Effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(27): p. 6921-6929.
109. Poulston, S., et al., *Surface oxidation and reduction of CuO and Cu₂O studied using XPS and XAES*. Surface and Interface Analysis, 1996. **24**(12): p. 811-820.
110. Valdes, L.B., *Resistivity measurements on germanium for transistors*. Proceedings of the IRE, 1954. **42**(2): p. 420-427.
111. Smits, F., *Measurement of sheet resistivities with the four-point probe*. Bell Labs Technical Journal, 1958. **37**(3): p. 711-718.
112. Wingfield, J., *Treatment of composite surfaces for adhesive bonding*. International journal of adhesion and adhesives, 1993. **13**(3): p. 151-156.
113. Darque-Ceretti, E., E. Felder, and J.-M. Haudin, *Étude et analyse des surfaces de polymères*. 2003: Ed. Techniques Ingénieur.
114. Allen, K., *'Polymer surface modification: Relevance to adhesion'*. Materials Science and Technology, 1997. **13**(11): p. 974.
115. Cho, D.L., et al., *STRUCTURE AND SURFACE-PROPERTIES OF PLASMA POLYMERIZED ACRYLIC-ACID LAYERS*. Journal of Applied Polymer Science, 1990. **41**(7-8): p. 1373-1390.
116. Terlingen, J.G.A., A.S. Hoffman, and J. Feijen, *EFFECT OF GLOW-DISCHARGE TREATMENT OF POLY(ACRYLIC ACID) PREADSORBED ONTO POLY(ETHYLENE)*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. **50**(9): p. 1529-1539.
117. Bosso, P., F. Fanelli, and F. Fracassi, *Deposition of Water-Stable Coatings Containing Carboxylic Acid Groups by Atmospheric Pressure Cold Plasma Jet*. Plasma Processes and Polymers, 2016. **13**(2): p. 217-226.

Bibliographie

118. Zhang, D., Q. Sun, and L.C. Wadsworth, *Mechanism of corona treatment on polyolefin films*. Polymer Engineering & Science, 1998. **38**(6): p. 965-970.
119. Belgacem, M., P. Bataille, and S. Sapieha, *Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites*. Journal of applied polymer science, 1994. **53**(4): p. 379-385.
120. Guerra, V., P. Sá, and J. Loureiro, *Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges*. The European Physical Journal-Applied Physics, 2004. **28**(2): p. 125-152.
121. Chichti, E., et al., *Effects of Ar-N₂-O₂ Microwave Plasma on Poly-L-Lactic Acid Thin Films Designed for Tissue Engineering*. Plasma Processes and Polymers, 2013. **10**(6): p. 535-543.
122. Mathieson, I. and R.H. Bradley, *Improved adhesion to polymers by UV/ozone surface oxidation*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1996. **16**(1): p. 29-31.
123. Gatenholm, P., T. Ashida, and A. Hoffman, *Hybrid biomaterials prepared by ozone-induced polymerization. I. Ozonation of microporous polypropylene*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(8): p. 1461-1467.
124. Allen, N.S., et al., *Influence of ozone on styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) copolymer*. Polymer Degradation and Stability. **79**(2): p. 297-307.
125. Kobayashi, T., W. Kurniawan, and M. Arisawa, *Surface Modification of Polymers by Ozone. In Situ FT-IR Analysis of Thermal Ozonolysis Process for Polystyrene Derivatives*. Polymer surface modification: relevance to adhesion, 2009. **5**: p. 139.
126. Ko, Y.G., et al., *Immobilization of poly (ethylene glycol) or its sulfonate onto polymer surfaces by ozone oxidation*. Biomaterials, 2001. **22**(15): p. 2115-2123.
127. Kobayashi, T., W. Kurniawan, and M. Arisawa, *Surface Modification of Polymers by Ozone. In Situ FT-IR Analysis of Thermal Ozonolysis Process for Polystyrene Derivatives*, in *Polymer Surface Modification*. 2009, CRC Press. p. 139-153.
128. Gavrielides, A., et al., *A poly-epoxy surface explored by Hartree-Fock Δ SCF simulations of C1s XPS spectra*. The Journal of chemical physics, 2016. **145**(7): p. 074703.
129. Markatos, D., et al., *Degradation of mode-I fracture toughness of CFRP bonded joints due to release agent and moisture pre-bond contamination*. The Journal of Adhesion, 2014. **90**(2): p. 156-173.
130. Tang, P.L. and A. Rein, , , (2015). *Measure Release Agent on a Polymer Reinforced with Carbon Fiber*. Application Note, Agilent Technologies.
131. Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805. **95**: p. 65-87.
132. Lacombe, R., *Adhesion Measurement Methods : Theory and Practice*, in *Taylor & Francis Group*. 2005. p. 394.
133. Bull, S.J., *Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test*. Tribology International, 1997. **30**(7): p. 491-498.
134. Bull, S.J., *FAILURE MODES IN SCRATCH ADHESION TESTING*. Surface & Coatings Technology, 1991. **50**(1): p. 25-32.
135. Bull, S.J. and E.G. Berasetegui, *An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch*. Tribology International, 2006. **39**(2): p. 99-114.
136. Suresh, K., *Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings*, BRUKER, Editor. 2012: 1717 Dell Ave, Campbell, CA 95008, U.S.A.
137. Sadough-vanin, A. and E. Sacher, *Argon ion treatment of the Dow Cyclotene 3022 surface and its effect on the adhesion of evaporated copper*. Applied Surface Science, 2001. **173**(1-2): p. 30-39.

138. Steinmann, P.A., Y. Tardy, and H.E. Hintermann, *ADHESION TESTING BY THE SCRATCH TEST METHOD - THE INFLUENCE OF INTRINSIC AND EXTRINSIC PARAMETERS ON THE CRITICAL LOAD*. Thin Solid Films, 1987. **154**(1-2): p. 333-349.
139. Beake, B.D., A.A. Ogwu, and T. Wagner, *Influence of experimental factors and film thickness on the measured critical load in the nanoscratch test*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2006. **423**(1-2): p. 70-73.
140. Maugis, D. and M. Barquins, *Stick-slip and peeling of adhesive tapes*. Adhesion, 1988. **12**: p. 205-222.
141. Joud, J.-C., *Physical Chemistry and Acid-Base Properties of Surfaces*. 2015: John Wiley & Sons. 170.
142. Owens, D.K. and R. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of applied polymer science, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
143. Della Volpe, C., et al., *The combined effect of roughness and heterogeneity on contact angles: the case of polymer coating for stone protection*. Journal of adhesion science and technology, 2000. **14**(2): p. 273-299.
144. Good, R.J., *Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review*. Journal of adhesion science and technology, 1992. **6**(12): p. 1269-1302.
145. Wu, W. and G.H. Nancollas, *Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data: a comparison with other methods*. Advances in colloid and interface science, 1999. **79**(2): p. 229-279.
146. Spelt, J., D. Li, and A. Neumann, *The equation of state approach to interfacial tensions*, in *Modern approaches to wettability*. 1992, Springer. p. 101-142.
147. Eustathopoulos, N., M.G. Nicholas, and B. Drevet, *Wettability at high temperatures*. Vol. 3. 1999: Elsevier.
148. Lee, H. and J. Yu, *Effects of oxidation treatments on the fracture toughness of leadframe/epoxy interfaces*. Materials Science and Engineering: A, 2000. **277**(1): p. 154-160.
149. Duguet, T., et al., *Metallization of polymer composites by metalorganic chemical vapor deposition of Cu: Surface functionalization driven films characteristics*. Surface and Coatings Technology, 2013. **230**: p. 254-259.
150. Jain, A., et al., *Chemical Vapor Deposition of Copper from (hfac) CuL (L= VTMS and 2-Butyne) in the Presence of Water, Methanol, and Dimethyl Ether*. Chemistry of materials, 1996. **8**(5): p. 1119-1127.
151. Yun, H.K., et al., *Adhesion improvement of copper/epoxy joints*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(21): p. 5811-5817.
152. Cho, K. and E.C. Cho, *Effect of the microstructure of copper oxide on the adhesion behavior of epoxy/copper leadframe joints*. Journal of adhesion science and technology, 2000. **14**(11): p. 1333-1353.
153. Hintermann, H., *Tribological and protective coatings by chemical vapour deposition*. Thin Solid Films, 1981. **84**(3): p. 215-243.
154. Lee, J., et al., *Highly conformal deposition of pure Co films by MOCVD using Co₂ (CO) δ as a precursor*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(6): p. G539-G542.
155. Kohn, A., et al., *Evaluation of electroless deposited Co (W, P) thin films as diffusion barriers for copper metallization*. Microelectronic engineering, 2001. **55**(1): p. 297-303.
156. Li, Z., et al., *Nucleation and adhesion of ALD copper on cobalt adhesion layers and tungsten nitride diffusion barriers*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005. **8**(7): p. G182-G185.

Bibliographie

157. West, G.A. and K.W. Beeson, *Chemical vapor deposition of cobalt silicide*. MRS Online Proceedings Library Archive, 1988. **131**.
158. Gross, M., et al., *Organometallic chemical vapor deposition of cobalt and formation of cobalt disilicide*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena, 1988. **6**(5): p. 1548-1552.
159. Su, S.-K., et al., *Chemical Deposition in Liquid Phase (CDL). A Convenient Method for Cobalt-or Nickel-coating of Carbon Fibers Using Zerovalent Organometallic Compounds*. Chemistry Letters, 1987. **16**(2): p. 337-340.
160. Ye, D.-X., et al., *Low temperature chemical vapor deposition of Co thin films from Co₂(CO)₈*. Thin Solid Films, 2005. **485**(1): p. 95-100.
161. Shimizu, H., K. Sakoda, and Y. Shimogaki, *CVD of cobalt-tungsten alloy film as a novel copper diffusion barrier*. Microelectronic Engineering, 2013. **106**: p. 91-95.
162. Ko, Y., et al., *Studies of cobalt thin films deposited by sputtering and MOCVD*. Materials chemistry and physics, 2003. **80**(2): p. 560-564.
163. Rhee, H.S. and B.T. Ahn, *Cobalt metallorganic chemical vapor deposition and formation of epitaxial CoSi₂ layer on Si (100) substrate*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(7): p. 2720-2724.
164. Maruyama, T., *Cobalt thin films prepared by chemical vapor deposition from cobalt acetylacetonates*. Japanese journal of applied physics, 1997. **36**(6A): p. L705.
165. Ivanova, A.R., et al., *The effects of processing parameters in the chemical vapor deposition of cobalt from cobalt tricarbonyl nitrosyl*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(6): p. 2139-2145.
166. Zhao, Q., D. Greve, and K. Barmak, *UHV/CVD growth of Co on Si (0 0 1) using cobalt carbonyl*. Applied surface science, 2003. **219**(1): p. 136-142.
167. Giber, J., R. Drube, and V. Dose, *Critical point energies in hcp and fcc cobalt from appearance potential spectra*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1991. **52**(2): p. 167-170.
168. Babkevich, A.Y., F. Frey, and H. Kahlert, *Segregations in disordered close-packed structures and related diffuse scattering in cobalt and cobalt alloys II. Application to cobalt*. Philosophical Magazine A, 1995. **72**(5): p. 1341-1349.
169. Hobbiebrunken, T., et al., *Microscopic yielding of CF/epoxy composites and the effect on the formation of thermal residual stresses*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(10): p. 1626-1635.
170. Aviziotis, I., *Chemical vapor deposition of Al, Fe and of the Al₁₃Fe₄ approximant intermetallic phase: experiments and multiscale simulations*. 2016.
171. Jain, A., et al., *Selective chemical vapor deposition of copper using (hfac) copper (I) vinyltrimethylsilane in the absence and presence of water*. Thin Solid Films, 1995. **262**(1): p. 52-59.
172. Van Hemert, R.L., L.B. Spendlove, and R.E. Sievers, *Vapor deposition of metals by hydrogen reduction of metal chelates*. Journal of The Electrochemical Society, 1965. **112**(11): p. 1123-1126.

Production

Publications

- Zhang, A., Addou, F., *et al.*, Adaptation of a dry metalorganic chemical vapor deposition metallization process to a wet chemical pretreatment of polymers. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2017. 35(6): p. 061101.
- Addou, F., *et al.*, *Metallization of carbon fiber reinforced polymers: Chemical kinetics, adhesion, and properties*. *Surface and Coatings Technology*, 2016. **vol. 308**: p. pp. 62-69.

Communications

- Oral : **CVD of Cu for the Metallization of Composites: Chemical Kinetics and Adhesion**, F. Addou, T. Duguet, P. Bosso, A. Zhang, E. Amin-Chalhoub, F. Fanelli, C. Vahlas, 43th ICMCTF, 25 au 29 Avril 2016, San Diego.
- Poster : **Compatibility of MOCVD Cu metallization with polymer pretreatments developed for other deposition processes**, F. Addou, T. Duguet, A. Zhang, N. Caussé, C. Vahlas, EuroCVD-21, 11 au 14 Juin 2017

Titre : Métallisation de guides d'ondes en matériau composite à matrice époxy par un procédé DLI-MOCVD

Résumé : La fabrication de guides d'ondes à partir d'un matériau composite CFRP isolant, nécessite de rendre la surface interne conductrice électriquement. Cela peut s'effectuer par métallisation, mais des verrous technologiques apparaissent en raison de la géométrie complexe associée à une surface inerte. Le CFRP est composé d'époxy dont la température de transition vitreuse est de 216 °C, ce qui limite le choix des techniques de métallisation. De plus, l'énergie de surface du polymère qui compose la surface du CFRP est plutôt faible (20-40 mJ/m²) et non polaire, ce qui conduit à une adhérence faible des revêtements métalliques. Le procédé DLI-MOCVD est utilisé pour le dépôt du revêtement métallique car il combine un contrôle rigoureux des débits de réactifs, des vitesses de croissance élevées et il est adapté pour revêtir des substrats tridimensionnels. Le choix du métal (le cuivre) est basé sur un savoir-faire antérieur de l'équipe de recherche, pour la possibilité de le déposer à une température bien inférieure à 216 °C, et bien entendu pour son excellente conductivité électrique et sa résistance au vieillissement ambiant. Le film de Cu est élaboré à partir du précurseur organométallique (hfac)Cu(MHY), développé par P. Doppelt au CNRS. Ce précurseur qui se présente sous forme liquide à T_{ambiante}, est dilué dans de l'octane anhydre pour pouvoir être injecté par le système DLI. Après avoir implémenté un réacteur dédié aux travaux de la thèse, une étude de cinétique chimique du dépôt à partir du précurseur a permis de définir les conditions expérimentales optimales ; notamment la température de dépôt fixée à 195 °C. Les revêtements obtenus sont partiellement couvrants et sont conducteurs. Leur adhérence avec le substrat est nulle. Par conséquent, on sélectionne puis on teste différents prétraitements du substrat afin de modifier la morphologie et la réactivité de la surface CFRP. On montre à travers six prétraitements que la formation de rugosité de surface favorisant l'ancrage mécanique est un caractère prépondérant pour l'amélioration de l'adhérence, par rapport à la modification chimique. Les deux prétraitements les plus performants sont le traitement par voie humide CircupositTM et le traitement in situ à l'O₃. A ce stade, les films sont conducteurs et adhérents mais ils ne mouillent pas intégralement la surface du composite lors du dépôt. On démontre alors que l'injection d'un précurseur de cobalt (Co₂(CO)₅) en alternance avec le dépôt de Cu permet d'obtenir un revêtement de cuivre métallique, pur à plus de 98 %, couvrant, conducteur et adhérent. A ce stade, le rôle du précurseur de Co n'est pas clairement établi. Néanmoins, les études préliminaires d'industrialisation du procédé consistant à améliorer les rendements et vitesses de croissance sont entreprises. Notamment, les coûts sont abaissés en remplaçant le solvant octane. Avec ce solvant, le dépôt de Cu est adhérent sans prétraitement préalable de la surface du substrat. A noter que le précurseur de Co est toujours nécessaire pour assurer une couverture complète de la surface CFRP. C'est dans ces conditions de dépôt, et après quelques ajustements paramétriques que les premiers guides d'ondes de 60 mm sont revêtus. Les résultats des tests de cyclage thermique étant positifs, la longueur des guides d'ondes à revêtir est augmentée à 300 mm, dimension minimale pour pouvoir effectuer des tests de transmission des ondes radiofréquences : la propriété finale. Cette modification géométrique requière une phase d'optimisation plus complexe afin de garantir l'uniformité en épaisseur et en propriétés électriques sur toute la longueur. Les guides d'ondes de 300 mm métallisés passent les cyclages thermiques avec succès. Les tests radiofréquences indiquent un taux de transmission des ondes < 30 dB, ce qui est tout à fait acceptable d'un point de vue applicatif. En revanche, les pertes sont importantes en comparaison avec l'existant, mais de nombreuses pistes d'améliorations sont proposées.

Title: Metallization of epoxy matrix composite waveguides by a DLI-MOCVD process

Abstract: The manufacturing of waveguides from insulating C fibers reinforced polymer composites necessitates to render internal surfaces electrically conductive. This can be achieved by metallization but technological bottlenecks arise due to the complex geometry and the chemical inertia of the surface. The CFRP matrix is composed of RTM6 epoxy whose glass-transition temperature equals 216 °C, limiting the choice of metallization techniques. Additionally, the surface energy of the polymer (constituting the surface of the CFRP) is low (20-40 mJ/m²) and non-polar, i.e. a poor adherence is expected for metallic coatings. A DLI-MOCVD process is used to form the metallic coating because it combines a good control of reactive fluxes, high deposition rates, and because it is relevant for the coating of three-dimensional substrates. The choice of the metal (Cu) is dictated by the anterior know-how of the research group, by the possibility to deposit at a temperature well below 216 °C, and because Cu shows an excellent electrical conductivity and a good resistance to ambient ageing. The Cu film is formed from the organometallic precursor (hfac)Cu(MHY), developed par P. Doppelt at CNRS (Paris). The precursor is diluted in anhydrous octane to make it injectable by DLI. After the mounting and implementation of the DLI-MOCVD reactor dedicated to the PhD work, a study of the chemical kinetics of the deposition from this precursor helped in the definition of the optimal conditions; noticeably the deposition temperature fixed at 195 °C. The coatings are partially covering and interfacial adherence is poor, but they are conductive. Consecutively, we identify, develop and test several pretreatments in order to modify the topography and reactivity of the CFRP surface. Based on 6 recipes, we show that mechanical anchorage is preponderant over the chemical reactivity to improve the adherence. The two best pretreatments are the solution chemistry treatment CircupositTM, and the in situ treatment with O₃. At this stage of the work, Cu films are conductive and adherent but they do not wet the entire composite surface, even after long deposition duration. We then demonstrate that the injection of a Co precursor (Co₂(CO)₅) alternating with the Cu deposition leads to the formation of a pure metallic Cu film (> 98%) which is covering, conductive and adherent. The role of the Co precursor is not yet established. Nevertheless, we start the preliminary process industrialization studies consisting in the improvement of the growth rate and the yield. Noticeably, costs are decreased by replacing the octane solvent. With it, the Cu coating is adherent without any pretreatment of the substrate surface! The Co precursor is still necessary to ensure the proper covering of the entire surface, though. In these conditions, and after adjustments of some parameters, the first 60 mm-long waveguides are coated. The thermal cycling resistance is excellent. Therefore, waveguides length is increased to 300 mm, the minimum dimension for the radiofrequency transmission tests (final property) to be correct. The increase of length causes a complex adaptation of the process in order to guarantee the deposition of a uniform coating over the length, in terms of thickness and electrical properties. Radiofrequency tests result in a stationary waves rate < 30 dB, which is acceptable at the industrial level. Yet, losses are too important in comparison with current waveguides, but many proposals are formulated to improve our solution.