

900.20000652

50376

1996

113

N° d'ordre : 1723

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
VILLENEUVE D'ASCQ**



**Dépôt de films de nickel par plasma froid différé d'azote sur un
copolymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène**

Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lille I
Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité par

Anne Brocherieux-Vandenbosch

et soutenue le 2 mai 1996 devant la commission d'examen :

Président du jury	P. Goudmand
Rapporteur	J. Amouroux
Rapporteur	J.J. Pireaux
Examineur	A. Czernichowski
Examineur	J. Grimblot
Examineur	D. Hertz
Examineur	J. Lienard
Directeur de thèse	O. Dessaux

*A la mémoire de ma cousine Vinciane et de ma belle-soeur Eudoxie.
Elles m'ont quittée en me laissant un souvenir plein de vie et d'amitié mais également un
goût triste et amer pour le printemps et l'automne.*

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Energétique et des Plasmas de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens tout particulièrement à remercier Madame le Professeur Dessaux tant pour m'avoir accueillie dans son laboratoire que pour avoir assuré la direction de ce travail. Outre les plasmas et la spectroscopie optique d'émission qu'elle m'a fait découvrir, c'est la rigueur cartésienne (qualité bien française et dont j'étais, il est vrai, quelque peu dépourvue) qui m'aura sans doute le plus marquée et permis de mener à bien cette recherche !

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur Goudmand (Université des Sciences et Technologies - Lille I) d'avoir assuré la présidence du jury et d'avoir montré beaucoup de compassion pour mes quelques «belgicisms» incorrigibles ...

Par ailleurs, je tiens également à exprimer tous mes remerciements aux différents membres du jury :

Messieurs les Professeurs Amouroux (Université Pierre et Marie Curie - Paris VI) et Pireaux (Facultés Notre-Dame de la Paix - Namur) pour avoir bien voulu cautionner ce travail en tant que rapporteur,

Monsieur le Professeur Grimblot (Université des Sciences et Technologies - Lille I) qui m'a permis de disposer durant un temps non négligeable de l'XPS et qui consacra de longues heures à de fructueuses discussions,

Monsieur le Professeur Czernichowski (Université d'Orléans), Messieurs Hertz (Framatome S.A.) et Lienard (Reydel S.A.) qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail, soulignant ainsi l'importance du lien entre l'université et l'industrie.

J'ai également bénéficié pour ce travail des compétences et conseils de différentes personnes qui trouveront ici l'expression de mes chaleureux remerciements : Michel Brunel (Laboratoire de Cristallographie - Grenoble), Léon Gengembre (Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène - Lille I) et Roberto Lazzaroni (Service de Chimie des Matériaux Nouveaux - Mons).

Dans ces remerciements, je ne peux certainement pas oublier l'équipe du «second étage et du sous-sol» : Christiane notre seconde maman, Papy Christian, Christian le cadet, Charaf le roi de la publi, Kamyar le fan du billard et des bouchons, Philippe l'exorciste des méchants démons de la spectro d'émission, les petits jeunes Christophe, Emmanuelle et Jean-Denis et la dernière à avoir rejoint le club, Valérie. Je terminerai le compte de cette fameuse équipe par Superman et B.B. alias Dominique et Brigitte. Merci encore à tous !

Enfin, la dernière personne à qui je veux plus directement adresser toute ma sympathie est mon cher Nicolas, sans qui je ne serais sans doute pas ici, dans ce plat pays qui est voisin du mien ...

Introduction	1
--------------	---

Chapitre 1 : Etude bibliographique	3
------------------------------------	---

1. Introduction	3
2. Les plasmas	4
2.1. Equilibre thermodynamique	4
2.2. Plasma thermique et plasma froid	5
2.3. Plasma froid d'azote en écoulement	6
2.3.1. L'azote atomique $N(^4S)$	8
2.3.2. La molécule d'azote électroniquement excitée dans l'état $N_2(B^3\Pi_g)$	9
① Température vibrationnelle de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$	10
② Température rotationnelle de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$	10
2.3.3. La molécule d'azote électroniquement excitée à l'état triplet $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	11
2.3.4. La molécule d'azote à l'état électronique fondamental vibrationnellement excitée $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$	11
2.3.5. Mécanismes prépondérants dans la post-décharge lointaine	12
2.3.6. Influence d'une addition fractionnaire de H_2 à l'azote plasmagène	12
3. Différentes techniques de dépôt de films métalliques, oxydés ou nitrurés	14
3.1. Les techniques conventionnelles	15
3.1.1. Dépôt chimique	15
3.1.2. Dépôt électrolytique	16
3.2. Dépôt physique en phase vapeur	16
3.2.1. L'évaporation	16
3.2.2. La pulvérisation	18
3.2.3. Dépôt par faisceau d'ions	19
3.2.4. Epitaxie par jets moléculaires	19
3.3. Dépôt chimique en phase vapeur (DCV)	20
3.3.1. Les précurseurs gazeux pour le dépôt de métaux de transition	21
3.3.2. Les différentes techniques DCV	23
3.3.2.1. DCV thermique	23
3.3.2.2. DCV photochimique (laser et lampe UV)	24
3.3.2.3. DCV assisté par plasma (DCVAP)	24
① DCV assisté par plasma de décharge	24
② Procédés hybrides	25
③ DCV assisté par plasma de post-décharge lointaine	25
④ Mécanistique des dépôts de métaux par DCVAP	25
3.4. Conclusion	27
3.5. Différents exemples de dépôt de métaux de transition et de leurs oxydes par DCV assisté par plasma différé	27
4. L'interface métal/polymère	30
4.1. L'adhésion polymère/métal	30
Principaux modèles théoriques de l'adhésion d'un assemblage polymère/métal	31
4.2. Traitement de surface du polymère	34
4.2.1. Le nettoyage	34

4.2.2. Traitements mécaniques	34
4.2.3. Traitements chimiques	34
① Les bains oxydants	34
② Les organo-métalliques	35
4.2.4. Traitements physico-chimiques	35
① Le flammage	35
② Décharge couronne ou traitement Corona	35
③ Rayonnement UV	35
④ Bombardement électronique et ionique	36
⑤ Ablation laser	36
⑥ Traitement plasma	36
4.3. Tests d'adhérence	38
4.3.1. Test de pelage	38
4.3.2. Test à la rayure	38
4.3.3. La microindentation	38
4.3.4. Test de l'adhésif	39
4.3.5. Test à l'arrachage	39
4.3.6. Le cloquage	39
4.3.7. Test aux ultrasons	39
4.3.8. Cellule de Hull	39
4.4. Caractérisation de l'interface polymère / métal	40
4.5. Différents exemples d'assemblages polymère / métal	43
4.5.1. Dépôt de divers métaux sur ABS traité par plasma	43
4.5.2. Dépôt de nickel sur différents polymères	43
① Dépôt de nickel sur les polymères aliphatiques et aromatiques	45
② Dépôt de nickel sur les polymères contenant des fonctions oxygénées	46
4.5.3. Conclusion	47
<i>Références bibliographiques du chapitre 1</i>	49

Chapitre 2 : Appareillages et techniques utilisés	55
---	----

1. Produits utilisés	55
1.1. Gaz	55
1.2. Substrats et matériaux	56
2. Réacteurs et dispositifs d'étude spectroscopique de la phase gaz	56
2.1. Processus de dépôt	57
2.1.1. Réacteur et conditions de dépôt	57
2.1.2. Dispositif de caractérisation spectroscopique du plasma	60
2.1.3. Différentes étapes du procédé de dépôt	60
2.2. Etude spectroscopique de la phase gaz	62
2.2.1. Enceinte réactionnelle	62
2.2.2. Dispositif d'étude spectroscopique	62
2.2.3. Traitement mathématique du signal émis	64

3. Méthodes d'analyse de surface utilisées dans cette étude	65
3.1. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	65
3.1.1. Principe	65
3.1.2. Caractéristiques du spectromètre utilisé	66
3.1.3. Energie de liaison : référence et effet de charge	67
3.1.4. Energie de liaison et déplacement chimique	68
3.1.5. Analyse quantitative	70
3.1.6. Procédure de décapage ionique	70
3.1.7. Traitement des spectres	71
3.2. La diffraction et la réflectométrie rayons X à incidence rasante	72
3.2.1. Principe	72
3.2.2. Conditions d'utilisation de l'appareillage	74
3.3. La microscopie à force atomique	74
3.3.1. Principe	74
3.3.2. Appareillage utilisé	74
3.4. La microscopie électronique à balayage	75
4. Mesures macroscopiques d'adhérence, d'épaisseur et de résistivité	75
<i>Références bibliographiques du chapitre 2</i>	77

Chapitre 3 : Dépôt de films de nickel

79

1. Caractérisation spectroscopique de la post-décharge lointaine	79
1.1. Température vibrationnelle de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ à 158 et 258 cm de la décharge	79
1.2. Température rotationnelle de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ à 158 et 258 cm de la décharge	80
2. Résultats expérimentaux de l'étude XPS	83
2.1. ABS non traité	83
2.2. ABS prétraité	86
2.2.1. Plasma N_2	86
2.2.2. Plasma $N_2 + H_2$	88
2.3. La métallisation	89
2.3.1. Le nickel massif	89
2.3.2. Films de nickel déposés sous plasma N_2	91
① Dépôt sur ABS	91
② Influence de la durée du post-traitement	98
③ Décapage ionique à l'argon des films de nickel	99
2.3.3. Films de nickel déposés sous plasma $N_2 + H_2$	103
3. Caractéristiques macroscopiques du dépôt	109
3.1. Adhérence	109
3.2. Epaisseur et surface métallisée	109
3.3. Résistivité	110
4. Caractéristiques structurales et morphologiques du dépôt de nickel	110
4.1. Microscopie électronique à balayage	110
4.2. Diffraction rayons X à incidence rasante	112
4.3. Réflectométrie rayons X	112
4.4. Microscope à force atomique	113

5. Conclusion	115
----------------------	------------

<i>Références bibliographiques du chapitre 3</i>	<i>117</i>
--	------------

Chapitre 4 : Etude spectroscopique de la phase gaz	119
--	-----

1. Introduction	119
2. Description générale des émissions observées	120
3. Inversion d'Abel et parallèle avec d'autres méthodes de déconvolution	121
4. Distribution spatiale des différents émetteurs analysés et comparaison avec une description radiale du dépôt	125
5. Interprétation des résultats	125
6. Conclusion	130

<i>Références bibliographiques du chapitre 4</i>	<i>131</i>
--	------------

Conclusion	133
------------	-----

Annexe 1 : Fonctions Splines	137
------------------------------	-----

Annexe 2 : La sonde à quatre pointes	139
--------------------------------------	-----

Introduction

La technologie actuelle demande, de façon croissante, l'élaboration d'assemblages composites associant des matériaux de natures et propriétés différentes tels que les métaux et les polymères. Le domaine d'application d'une couche superficielle métallique sur un substrat polymérique est vaste et varié : il s'étend de la micro-électronique à l'enregistrement audiovisuel, l'optique, l'emballage ou la décoration... Si les techniques de dépôt comme la galvanoplastie sont déjà utilisées depuis de nombreuses décennies dans l'industrie, on assiste aujourd'hui à un développement prodigieux de procédés nouveaux. Ces derniers se classent généralement en deux grandes familles, les dépôts physiques et chimiques en phase vapeur plus généralement connus sous leur appellation anglo-saxonne de physical and chemical vapour deposition. La technique mise au point et étudiée dans cette étude fait partie de la seconde famille, ce choix a été conditionné par les contraintes industrielles auxquelles le procédé devait répondre.

L'objectif premier de ce travail est de mettre en oeuvre une technique de substitution à la galvanoplastie dont le but est de donner un caractère conducteur à la surface d'un copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), polymère largement utilisé dans le domaine de l'automobile, la parfumerie ou la décoration. La galvanoplastie nécessite de nombreux bains de préparation avant d'obtenir la première couche conductrice sur le polymère, ces traitements par voie humide imposent une gestion relativement lourde d'une part de la concentration de solutions qui sont parfois très onéreuses comme l'indispensable activation au palladium et d'autre part du traitement des effluents résultants agressifs ou riches en métaux lourds. Le savoir et l'expérience du Laboratoire de Physicochimie de l'Energétique et des Plasmas dans le domaine des plasmas froids diffusés d'azote (PFDA) ont bien-sûr motivé la détermination de la technique utilisée dans cette étude. Toutefois, la connaissance des caractéristiques physico-chimiques de ce milieu comme son aptitude à transporter l'énergie sur des distances importantes sous forme de molécules d'azote vibrationnellement excitées dans leur état fondamental, de molécules dans un état électroniquement excité et d'atomes d'azote à l'état fondamental, fait du PFDA un bon candidat pour des applications où les ions, électrons ou rayonnement UV sont indésirables pour le substrat polymérique. C'est toute l'originalité de cette méthode que d'exploiter un milieu énergétique riche et homogène en espèces réactives qui caractérise la post-décharge lointaine. Dans les différentes réactions de dépôt de couche mince assisté par PFDA, l'azote intervient à deux niveaux : outre le traitement de surface favorisant l'adhésion du film métallique sur le substrat d'ABS, il amorce, avec le précurseur métallique, la réaction chimique à l'origine du dépôt. Le premier précurseur métallique sélectionné pour tester cette nouvelle technique de métallisation est le nickel carbonyle, la pression de vapeur de ce précurseur extrêmement volatil facilite son emploi mais demande également une grande vigilance dans sa manipulation. Toutefois, un système de vide primaire est suffisant pour l'obtention de films conducteurs et constitue un atout économique supplémentaire.

La maîtrise de cette technique de dépôt demande d'une part une connaissance des propriétés physiques et chimiques du film déposé et d'autre part une caractérisation spectroscopique spatiale de la zone réactionnelle entre le PFDA et le nickel carbonyle dans la post-décharge lointaine. La corrélation de ces deux thèmes doit contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu dans l'élaboration du film métallique et de son adhésion au substrat polymérique, c'est donc autour de ceux-ci qu'a été construit ce travail.

Le chapitre 1 présente le cadre général de l'étude : après une description des différents types de plasmas, succède une caractérisation de la post-décharge lointaine d'un plasma d'azote, de ses principaux vecteurs d'énergie ainsi que des mécanismes prépondérants régissant les créations et pertes de ces derniers. Ensuite, la technique de dépôt utilisée dans ce travail a été située parmi les différentes méthodes actuelles de métallisation. Ce chapitre bibliographique se termine par une étude de l'interface métal/polymère, elle est abordée d'un point de vue théorique, expérimental et analytique.

Le chapitre 2 a trait aux différents dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse utilisés au cours de ce travail. Sont également abordées dans ce chapitre les conditions de prétraitement du substrat d'ABS par le plasma et les modalités d'obtention du film métallique sur le substrat d'ABS, mises au point dans cette étude.

Le début du chapitre 3 s'attache à un diagnostic spectroscopique de la zone où s'effectue le dépôt. Il se poursuit par une caractérisation microscopique et macroscopique du film de nickel déposé sur ABS. Une analyse XPS à différentes étapes du procédé permet de suivre l'évolution du substrat après son prétraitement par le plasma ainsi que celle du film pour des temps de dépôt variant de 1 à 32 minutes. Afin de progresser davantage dans la compréhension des mécanismes interfaciaux entre le film métallique et le polymère, une étude comparative par décapage ionique à l'argon a été effectuée entre des films de nickel déposés sur ABS et sur silicium. Les propriétés macroscopiques du dépôt de nickel telles son adhérence, sa résistivité et sa structure sont enfin déterminées par des techniques aussi diverses que la cellule de Hull, les microscopies électronique à balayage et à force atomique ou encore les diffraction et réflectométrie rayons X.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude spatiale de la phase gazeuse dans la zone réactionnelle par spectroscopie optique d'émission UV-Visible. La localisation des émetteurs dans cette zone fait appel à l'application mathématique de l'inversion d'Abel et permet de proposer un mécanisme de décomposition du précurseur gazeux dans le PFDA. De plus, une corrélation spatiale entre la distribution des émetteurs et la nature du dépôt obtenu laisse présager un diagnostic fiable pour optimiser la position du substrat.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1. Introduction

Le dépôt de couches minces concerne actuellement de nombreux secteurs industriels. L'intérêt manifeste de ces revêtements repose sur le principe même du matériau composite, à savoir l'utilisation de propriétés de surface différentes de celle du matériau massif. L'épaisseur des couches varie de quelques monocouches à plusieurs mm suivant la technique de dépôt utilisée. Les propriétés recherchées à la surface du composite sont diverses et peuvent être classées, lors d'une première approche, selon de grands critères technologiques. Elles sont présentées dans le Tableau 1 avec quelques exemples fonctionnels [1].

Tableau 1 : Propriétés et applications de différents matériaux inorganiques.

<ul style="list-style-type: none"> • Propriétés électriques et magnétiques : 	<ul style="list-style-type: none"> - conducteur : Al (le plus utilisé), Cu, Ni, Au, Ag, Mn, Mo, Pd, Pt, W, Cr-Ag, Mo-Au, Ti-Pt-Au, Ti-Pd-Au - résistance : Ta, Ni-Cr, Cr-SiO - film magnétique : Bi, Co, Fe, Ni, Co-Fe, Co-Ni, Mn-Fe, Mn-Bi, Mn-Ni, Ni-Fe, Ni-Ti - diélectrique : Sb_2O_3, Ga_2O_3, GeO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, Y_2O_3, ZnO, BN, SiO_2, TiO_2, ZrO_2 - transistor : GaAs, AlGaAs, InGaAs
<ul style="list-style-type: none"> • Propriétés optiques : 	<ul style="list-style-type: none"> - film transparent conducteur: In_2O_3, SnO_2 - film réfléchissant : Au, C - film antireflet : CeO_2, CaF_2, LiF, MgF_2, C - filtre infrarouge : ZnSe, PbTe, SiO, Sb_2S_3, C - filtre ultraviolet : PbF_2, Sb_2O_3 - fonction décorative : Au, Ni, Cu, Cr
<ul style="list-style-type: none"> • Propriétés mécaniques : 	<ul style="list-style-type: none"> - résistance à l'érosion : TiN, TiAlN, CrN, ZrN, C, ZrC, HfN - film lubrifiant : $MoSe_2$, $NbSe_2$, WSe_2, MoS_2, TaS_2, WS_2, $MoTe_2$, $TaTe_2$, WTe_2 - fonction biomédicale de protection : C, Ti
<ul style="list-style-type: none"> • Propriétés chimiques : 	<ul style="list-style-type: none"> - résistance à la corrosion : Cr-Ni, Cr-Co, Pt, Pd, Ru - barrière de diffusion aux gaz, emballage : Al

Toutefois, le développement de ces propriétés résulte non seulement de la composition chimique du dépôt mais également de la technique de dépôt. Les principales caractéristiques d'une couche mince telles que sa microstructure, la nature de l'interface et son adhésion au substrat, sa pureté dépendent en effet de la technique choisie. Dans une optique comparative et synthétique, le troisième paragraphe de ce chapitre passe en revue

le principe et les particularités des différents procédés de dépôt de couches minces. Cette synthèse se termine par quelques exemples de dépôts de métaux suivant une méthode analogue à celle utilisée dans ce travail, à savoir le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma de post-décharge lointaine. Le dernier paragraphe de ce chapitre est consacré plus particulièrement à l'interface métal/polymère. Toutefois, le plasma, un des termes clés de ce travail, est présenté, dans le second paragraphe, comme avant-propos des différents techniques de dépôt qui ont souvent recours à cet état de la matière.

2. Les plasmas

2.1. Equilibre thermodynamique

La température cinétique d'un gaz correspond à une distribution en énergie de ces particules. Ainsi lorsque sa température s'accroît, les collisions inélastiques permettent le transfert d'énergie entre particules : leur énergie potentielle se modifie, les premiers niveaux d'excitation rotationnels et vibrationnels peuvent se peupler dès que l'énergie d'agitation thermique atteint le dixième d'eV. Les états électroniques sont peuplés pour des valeurs supérieures à l'eV et au-delà, des collisions réactives (ionisation, dissociation, recombinaison...) se produisent, générant de nouvelles espèces.

Les multiples collisions élastiques, inélastiques et réactives entre les différentes espèces du milieu conduisent à un état d'équilibre. Les collisions élastiques assurent l'égalité des températures cinétiques par equipartition de l'énergie. Les collisions inélastiques transforment une partie de l'énergie cinétique en énergie potentielle d'excitation, les niveaux d'excitation des différents états des neutres ou des ions se peuplent et leur répartition suit la loi de Boltzmann, la température d'excitation devenant identique à la température cinétique. Les collisions réactives engendrent des processus de dissociation et d'ionisation par choc; à l'équilibre, les températures de dissociation et d'ionisation sont égales à la température cinétique. Ainsi, l'équilibre thermodynamique complet correspond à une température unique d'un milieu homogène et stationnaire. Cette situation idéale est une approche de l'état plasma où l'on définit des températures d'équilibre suivant le mécanisme étudié [2-3].

Les plasmas de post-décharge lointaine se caractérisent par un important non-équilibre thermodynamique qui induit une sélectivité dans la répartition de l'énergie des atomes et molécules sur différents degrés de liberté. Ainsi, dans un plasma de post-décharge lointaine d'azote, les températures vibrationnelle ou rotationnelle peuvent se déterminer, chacune séparément. Si nous considérons, par exemple, la post-décharge lointaine d'azote en équilibre au niveau de ses particules vibrationnellement excitées, les populations des niveaux $v=3$ à 9 de l'état $B^3\Pi_g$ sont en équilibre et obéissent à la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$n_v = \frac{N}{Z_v} g_v e^{-E_v/kT_v}$$

où n_v = population du niveau v d'énergie E_v
 N = nombre total de particules
 Z_v = fonction de partition de l'énergie de vibration
 g_v = dégénérescence du niveau $v = 1$ car les vibrations ne sont pas dégénérées
 k = constante de Boltzmann
 T_v = température de vibration

La comparaison des populations n_i et n_k distribuées sur divers niveaux d'énergie vibrationnelle E_i et E_k permet de définir la température de vibration T_v par la relation :

$$\frac{n_i}{n_k} \propto \exp\left(-\frac{E_i - E_k}{kT_v}\right)$$

En outre, la détermination des températures dans la post-décharge lointaine d'un plasma d'azote permet de mettre en évidence son non-équilibre thermodynamique par le fait que la température rotationnelle est inférieure à la température vibrationnelle.

2.2. Plasma thermique et plasma froid

Le plasma est un gaz dont les molécules ou les atomes sont excités ou ionisés et dont l'ensemble des particules constituantes est électriquement neutre. Le plasma est généré par l'action d'une décharge qui transforme l'énergie électrique en énergie d'excitation et d'ionisation et en énergie cinétique [4-6]. Les différents types de décharges qui seront cités dans le troisième paragraphe sur les techniques de dépôt se regroupent en deux catégories de plasma.

- *Les plasmas thermiques* : ils sont obtenus à des pressions supérieures à 1000 hPa, ils sont fortement ionisés, thermodynamiquement à l'équilibre et se caractérisent par des températures supérieures à 3000 K voisines pour toutes les espèces, ions, particules neutres et électrons.

- Décharge d'arc (décharge en courant continu DC) : les électrons qui, par choc, excitent et ionisent les espèces du gaz environnant sont produits par arc électrique.

- Décharge RF par couplage inductif (fréquence ≤ 100 MHz) : le gaz est préionisé par le champ électromagnétique alternatif au voisinage des spires de l'inducteur et devient conducteur. Par courant de Foucault, l'ionisation est alors développée et maintenue par le champ magnétique créé par l'inducteur. Toutefois, cette décharge permet également un couplage à faible pression et produit alors un plasma froid.

- *Les plasmas froids* : la pression y est basse, de 10^{-4} à quelques dizaines d'hPa, le taux d'ionisation faible et la température des électrons y est bien supérieure à celle des autres espèces, caractéristique première du déséquilibre thermodynamique.

Les collisions les plus courantes dans les plasmas froids sont les collisions des électrons avec les neutres atomes ou molécules. Lorsqu'elles sont inélastiques, elles induisent des phénomènes divers (comme l'excitation rotationnelle et vibrationnelle des molécules, l'excitation des niveaux électroniques des molécules, l'attachement dissociatif $AB+e^- \rightarrow A^- + B$, la dissociation en fragments neutres, et l'ionisation dissociative $AB+e^- \rightarrow A^+ + B + 2e^-$) et entraînent la création d'espèces réactives telles que les radicaux, les ions, les molécules

dans différents états excités... Les espèces chimiquement réactives ainsi créées peuvent prendre part aux réactions homogènes en phase gaz et hétérogènes sur la surface du substrat en contact avec le plasma.

- Décharge luminescente (décharge DC) : une cathode produit des électrons qui sont attirés vers l'anode dans le champ électrique créé par un générateur de courant. Dans l'espace entre électrodes, ils entrent en collision avec les espèces du gaz enfermé dans l'enceinte, ils les excitent et les ionisent.
- Décharge couronne (décharge DC) : une cathode produit des électrons à l'aide d'un générateur haute tension. Ces électrons sont attirés par des espèces électropositives et sont ainsi dirigés vers l'anode par effet électrostatique.
- Décharge RF par couplage capacitif (fréquence ≤ 100 MHz) : les électrons sous l'effet d'un champ électromagnétique alternatif, oscillent et acquièrent suffisamment d'énergie pour exciter et ioniser les espèces du gaz.
- Décharge micro-ondes (433 MHz, 915 MHz, 2450 MHz) : le développement de coupleurs micro-ondes au laboratoire a orienté le choix du mode d'excitation de la décharge vers une cavité coaxiale résonnante à la fréquence 2450 MHz pour transmettre l'énergie nécessaire à l'excitation et l'ionisation des espèces du gaz. Dans ce type de décharge basse pression, le couplage entre le champ électromagnétique de fréquence très élevée et les électrons du plasma favorise le non équilibre thermodynamique. En effet, les ions restent pratiquement immobiles du fait de leur inertie massique alors que les électrons qui absorbent la majeure partie de cette énergie électromagnétique sont accélérés et se caractérisent ainsi par une température de translation plus élevée. Dans un plasma basse pression et haute fréquence (≥ 1 MHz), les particules lourdes comme les ions et les molécules sont essentiellement à température ambiante ($E = 3/2 kT \sim 0,025$ eV) tandis que les électrons ont une énergie cinétique ($0 < E(\text{eV}) \leq 30$) suffisante pour casser des liaisons covalentes, pour ioniser et entretenir ainsi le plasma.

Une originalité relativement récente [7] est d'associer, dans le domaine plasma froid-basse pression, deux procédés de fréquence différente, à savoir les fréquences radio et microonde. L'excitation microonde a pour mission de générer une concentration maximale d'espèces actives dans la phase gaz et la décharge RF crée un flux d'ions jusqu'à environ 10^{16} ions/cm² s (condition comparable à celle d'un faisceau d'ions basse énergie) et dont on peut varier l'énergie de quelques eV à plusieurs centaines d'eV.

2.3. Plasma froid d'azote en écoulement

Suivant les différentes zones identifiées dans un plasma en écoulement, le milieu réactif et ses propriétés physico-chimiques varient. Dans le cas de l'azote, la post-décharge lointaine (PDL) où ne subsistent plus que les espèces neutres est riche en vecteurs d'énergie et est intéressante pour les substrats polymériques du fait de l'absence de

rayonnement UV et de bombardement ionique énergétique. Le procédé de dépôt étudié dans ce travail a été essentiellement réalisé dans la PDL au sein d'un plasma d'azote en écoulement, aussi convient-il de définir ce milieu.

Dans un plasma d'azote, la PDL présente une émission lumineuse jaune désignée généralement sous le nom de luminescence de Lewis-Rayleigh (LR) [8]. L'observation spectroscopique montre dans cette zone une émission intense du premier système positif de l'azote $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\nu$ dont la majeure partie de l'intensité globale vient de la transition $v'=11 \rightarrow v''=7$, $\lambda=5804 \text{ \AA}$. En outre, aucune transition issue de niveau v' inférieur à 3 et supérieur à 12 n'est jamais observée dans la PDL. Cette dernière se distingue par une concentration négligeable en électrons et ions. Aussi peut-on caractériser la PDL par une valeur du rapport $N_2(B, v=11)/N_2^+(B, v=0)$ supérieure à 10^3 [9]. La luminescence de LR s'étend sur de grandes longueurs de canalisation et dans tout le volume des réacteurs utilisés, indiquant ainsi une cinétique apparente très lente de recombinaison des atomes d'azote.

Une revue des mécanismes réactionnels générant la production et la disparition des espèces présentes dans la PDL d'un plasma d'azote donne une idée du niveau énergétique du milieu (Tableau 2) : les acteurs principaux sont les atomes d'azote à l'état fondamental $N(^4S)$, les molécules d'azote vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ et les molécules d'azote électroniquement excitées dans l'état triplet $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

Tableau 2 : Mécanismes relatifs à la cinétique de la PDL dans un plasma d'azote seul

$N(^4S) + N(^4S) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \dots \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$k=6,5 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [13] (1)
$N(^4S) + N(^4S) + \text{paroi} \rightarrow N_2 + \text{paroi}$	k_p [14] (2)
$N(^4S) + \text{paroi} \rightarrow N\text{-paroi}$	k_p [14] (3)
$N(^4S) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v < 25) + N(^2D, ^2P)$	$k=4,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [15] (4)
$\rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v \sim 25) + N(^4S)$	$k=4,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [15] (4')
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w \geq 6) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w-6)$	$k=3,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [16] (5)
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N_2(A^3\Sigma_u^+, v'') \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, w) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w')$	$k=7,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [17] (6)
$N_2(B^3\Pi_g, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v_2) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_3)$	$k=2,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [17] (7)
$\rightarrow N_2(A, v < 7) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_4)$	$k=3,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [16] (7')
$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\nu$	$\tau=4,2 \times 10^{-6} \text{ s}$ [18] (8)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, w \geq 12) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w \geq 12) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, w=0)$	$k=10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [19] (9)
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v''=0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v_2)$	$k=3,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [20] (10)
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(B, B', C, C') + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$k=10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [11] (11)
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{paroi} \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + \text{paroi}$	k_p' [21] (12)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v+1) + N_2(X^1\Sigma_g^+, w-1)$	(13)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, w) + N_2 \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, w-1) + N_2$	(14)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, w) + N \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, w-1) + N$	(15)

La figure 1 [10] présente les courbes d'énergie potentielle de ces différents états de l'azote moléculaire. D'autres espèces sont également présentes dans le plasma froid différé d'azote comme les atomes d'azote dans des états métastables ou encore des molécules d'azote dans divers états électroniques, mais leur concentration, leur durée de vie ou leur énergie ne sont pas suffisantes pour influencer sur la réactivité du plasma. Toutefois, les molécules d'azote électroniquement excitées dans l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ feront également l'objet

d'une attention particulière, la répartition des populations sur les niveaux vibrationnels et rotationnels de cet état permet de définir la température vibrationnelle et rotationnelle de $N_2(B^3\Pi_g)$ et d'approcher la température du gaz lui-même. Une bibliographie abondante discute les différents schémas cinétiques d'un plasma d'azote ainsi que leurs coefficients de réaction et le sujet est toujours d'actualité [9, 11-12].

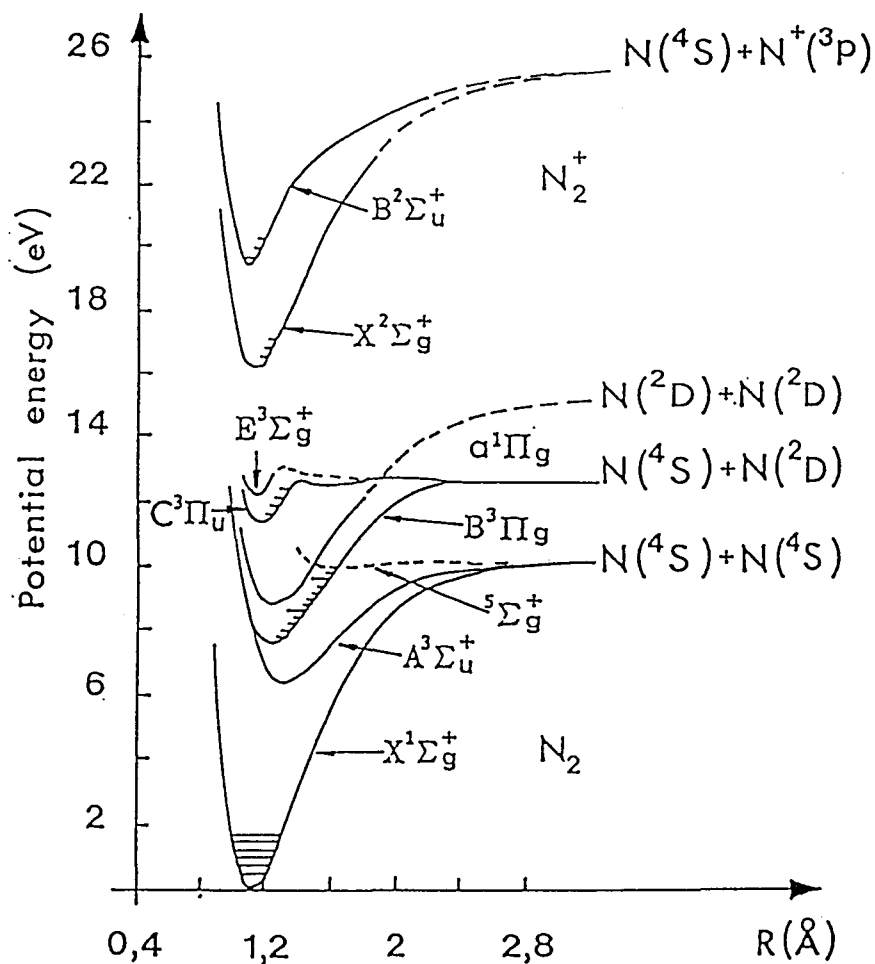


Fig. 1 : Courbes d'énergie potentielle de l'azote

2.3.1. L'azote atomique $N(^4S)$

La concentration en atomes d'azote est bien-sûr directement liée au degré de dissociation de l'azote par excitation micro-ondes: il est inférieur à 5% mais est très sensible aux impuretés. En effet, la concentration en azote atomique peut croître d'un facteur de 20 quand des impuretés comme O_2 par exemple sont ajoutées à l'état de traces [22]. Cette caractéristique est importante dans le cas du procédé de métallisation utilisé qui est basé sur un système de vide primaire où les traces d'oxygène sont relativement abondantes. A pression et débit fixes, un autre facteur permettant d'augmenter la densité des atomes d'azote est l'augmentation de la puissance. De plus, l'énergie libérée par recombinaison des atomes d'azote $N+N$ est loin d'être négligeable (9,8 eV), elle permet alors l'interaction, dans les réactions du PFDA, avec le gaz précurseur choisi.

Il est maintenant bien établi que la luminescence LR est principalement due à la recombinaison des atomes d'azote, leur durée de vie (d'environ 10 s) explique la longue vie de la luminescence. A titre indicatif, la densité en atome d'azote dans la PDL est de $3,7 \times 10^{14}$ atomes/cm³ pour une pression de 4,5 hPa et une puissance de 300W, ce qui correspond à 0,35% de N₂ [11]. En outre, le transport des atomes d'azote est lié à l'écoulement gazeux dans le dispositif utilisé et à différentes recombinaisons d'après les réactions (1-2-3).

Différentes valeurs du coefficient de recombinaison atomique sont proposées dans la littérature [12-13]. Elles sont approximativement égales à $6,5 \times 10^{-33}$ cm⁶s⁻¹ à température ambiante et diminuent lorsque la température augmente. Quant au coefficient de perte aux parois [14], il est également fonction de la température du gaz selon l'équation suivante:

$$k_p = \frac{\gamma}{2R} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

où R = rayon du tube

k = constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ JK⁻¹

T = température du gaz

m = masse de l'azote atomique

γ = probabilité de perte aux parois de l'atome

Les réactions avec les métastables moléculaires N₂(A³Σ_u⁺) sont également à prendre en compte. Ces réactions (4) et (4') semblent très efficaces: les données les plus récentes donnent un coefficient de réaction de 4×10^{-11} cm³s⁻¹ [15]. Toutefois, Piper pense que les réactions de N₂(A³Σ_u⁺) avec les molécules à l'état fondamental vibrationnellement excitées sur des niveaux plus ou moins élevés dans la PDL contribuent rapidement à une chute de leur densité [23]. Starr et Noxon donnent également un taux très faible de métastables N₂(A³Σ_u⁺) : N₂(A)/N₂(X) ~ 10⁻⁹ [24-25]. En conclusion, la contribution des molécules N₂(A) à la perte d'azote atomique paraît négligeable dans la PDL.

Notons également que des travaux récents [26-27] ont étudiés la relaxation de N₂(X,v) par le processus (15), limitant le peuplement des niveaux supérieurs à 30.

2.3.2. La molécule d'azote électroniquement excitée dans l'état N₂(B³Π_g)

La recombinaison des atomes s'effectue par une réaction à 3 corps, entre 2 atomes d'azote à l'état fondamental et une molécule d'azote, conduisant à la formation de N₂(B³Π_g) (1). D'autres processus de création peuvent intervenir comme le transfert collisionnel entre molécules (5) et l'«energy pooling» (6).

Mais pour rendre compte de l'intensité du premier positif dans la PDL, il semble que seuls deux processus de désactivation (7-8) entrent réellement en jeu. Aux pressions auxquelles nous avons travaillé ($1 < p(\text{hPa}) < 10$), la désactivation par collision (7) est prépondérante sur le processus de désactivation radiative (8). Dans ces conditions, l'intensité de la luminescence LR est proportionnelle au carré de la concentration en azote atomique N(⁴S) [28] et le mécanisme est indépendant de la pression. Une chute de l'intensité de la transition N₂(B³Π_g,v'=11) → N₂(A³Σ_u⁺,v''=7) à λ = 5804 Å traduit donc une

diminution de la densité atomique dans le volume réactionnel, un contrôle de son niveau peut être important si l'azote atomique intervient dans le processus réactionnel.

L'état $N_2(B^3\Pi_g)$ a une énergie potentielle de 7,4 eV à $v=0$ et sa durée de vie radiative, dépendant bien-sûr du niveau vibrationnel considéré, se situe entre 4 et 10 μs [29] : ce temps très court explique sa faible concentration dans la PDL.

① Température vibrationnelle de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$

L'observation par spectroscopie optique d'émission de la distribution vibrationnelle du premier système positif de N_2 dans la PDL permet de définir la température vibrationnelle du milieu. Il apparaît, dans nos conditions de travail, un écart de peuplement par rapport à la distribution de Boltzmann pour certains niveaux (les niveaux $v=10, 11, 12$ sont surpeuplés). La surexcitation de ces niveaux est due à leur population préférentielle par la recombinaison de l'azote atomique, la température vibrationnelle est alors établie à partir des niveaux $v = 3 \rightarrow 9$ dont les populations satisfont à la loi d'équilibre de Boltzmann.

② Température rotationnelle de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$

L'analyse de la structure rotationnelle du premier système positif de l'azote permet de déduire la température rotationnelle. Les écarts énergétiques entre les différents niveaux rotationnels d'un même état électronique vibrationnel sont faibles et très proches de

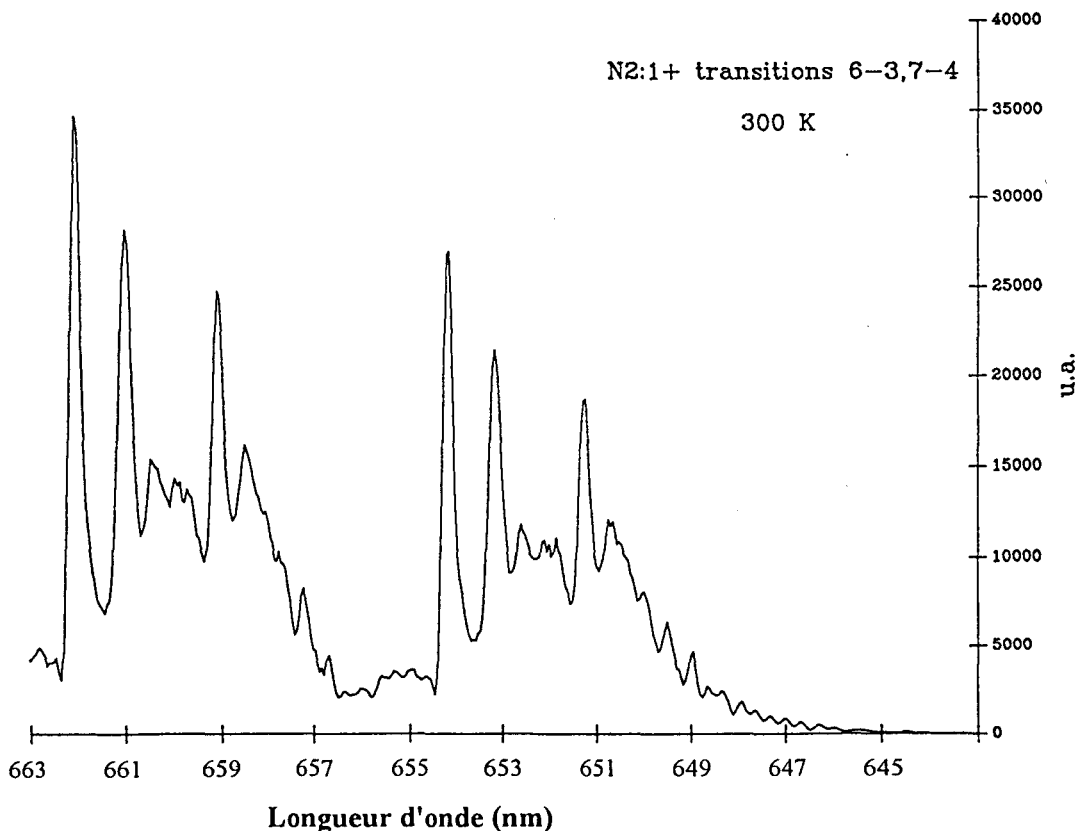


Fig. 2 : Spectre du premier système positif de l'azote (transitions $v'-v''$: 6-3, 7-4) reconstitué numériquement pour la température rotationnelle de 300 K

l'énergie de translation des molécules et donc de leur énergie thermique. Les collisions entre les molécules en rotation et les molécules en translation sont donc très rapides et efficaces, elles aboutissent ainsi à une répartition statistique de l'énergie des niveaux rotationnels. Comme cela a été mentionné précédemment, la post-décharge d'azote n'est pas en équilibre thermodynamique, les températures se répartissent donc comme suit:

$$T_{\text{rotationnelle}} \sim T_{\text{gaz}} < T_{\text{vibrationnelle}}$$

Cependant, la complexité de la structure rotationnelle ne permet pas d'extraire directement la température rotationnelle du spectre expérimental. Une comparaison de ce spectre avec un spectre reconstitué numériquement permet une estimation : l'allure des transitions issues des niveaux $v'=7$ et $v'=6$ donne une bonne approche de la température rotationnelle (Fig. 2) [30].

2.3.3. La molécule d'azote électroniquement excitée à l'état triplet $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

Un vecteur d'énergie essentiel dans la PDL après l'atome $N(^4S)$ est $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ du fait de sa désactivation radiative très lente (2s), son énergie potentielle est de 6,2 eV. Sa présence dans la PDL provient soit de la désactivation radiative de $N_2(B^3\Pi_g)$ (8), soit des collisions entre molécules excitées (7'-9).

Toutefois, la grande efficacité de désactivation par les atomes d'azote réduit la durée de vie réelle de cet état (4). Sa destruction dans la PDL peut également s'opérer par ses collisions avec $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ (5 et 10) ou par des collisions entre métastables (processus d'«energy pooling») (11) ou encore sur les parois (12). Ce mode de destruction est bien-sûr contrôlé par sa constante de diffusion [21].

$$k'_p = \frac{D}{p} \frac{1}{\Lambda^2} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2}$$

où D = constante de diffusion
 p = pression d'azote
 Λ = longueur caractéristique de diffusion
 T = température du gaz

2.3.4. La molécule d'azote à l'état électronique fondamental vibrationnellement excitée $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$

Dans la PDL, $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ est formé au cours de collisions entre l'azote atomique avec $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ (4) ou lors d'un processus d'«energy pooling» (6-11). La durée de vie de cette espèce est relativement longue (10 ms) et les mécanismes de peuplement des différents niveaux sont complexes. De nombreux travaux ont été réalisés pour décrire la distribution de population, ils laissent apparaître une distribution non boltzmannienne avec un surpeuplement des niveaux élevés quand la température de vibration est plus élevée que celle du gaz [31-32]. On observe un dépeuplement des bas niveaux vibrationnels au profit des niveaux vibrationnels élevés par le biais de processus vibration-vibration V-V (13) d'autant plus favorisés que la pression est élevée. Quant au transfert d'énergie vibration-

translation V-T (14), il est d'autant plus efficace que les molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$ sont vibrationnellement très excitées car l'écart d'énergie est plus faible. Notons enfin que la relaxation de $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$ peut se faire par collision avec l'atome d'azote suivant le processus (15).

Actuellement, nous ne disposons pas de données expérimentales concernant $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$ dans la PDL selon nos conditions de travail ($p < 10\text{hPa}$) mais des études en cours au laboratoire s'attachent à combler cette lacune.

2.3.5. Mécanismes prépondérants dans la post-décharge lointaine

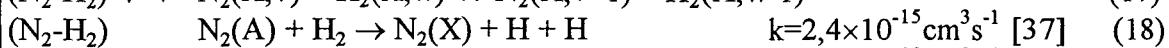
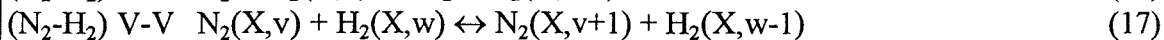
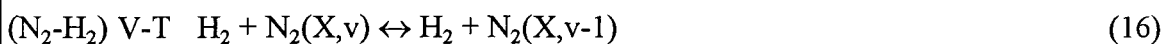
Les espèces les plus abondantes dans la PDL sont $N(^4S)$ et $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$, et à un degré moindre $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ puis $N_2(B^3\Pi_g)$. Les mécanismes réactionnels les plus importants sont les réactions (1), (7) et (8) du tableau 2 : la recombinaison des atomes d'azote et la désactivation radiative de $N_2(B^3\Pi_g)$ sont, en effet, essentielles à la vie de la PDL, l'autre processus dont l'action est loin d'être négligeable est le transfert collisionnel entre molécules excitées $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$.

$N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est essentiellement peuplé par les processus radiatif de $N_2(B^3\Pi_g)$ et collisionnel de $N_2(B^3\Pi_g)$ avec $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$, et est désactivé par les atomes $N(^4S)$. Cependant, le peuplement de $N_2(B^3\Pi_g)$ est contrôlé par celui de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et également par la recombinaison des atomes $N(^4S)$. Ce sont en fait différents mécanismes interactifs qui limitent la densité de l'une et l'autre de ces deux espèces.

2.3.6. Influence d'une addition fractionnaire de H_2 à l'azote plasmagène

Dans le cadre de notre travail, les expériences de métallisation n'ayant pas seulement été effectuées dans la post-décharge d'azote pur mais également dans un plasma différé de 0,5 % d'hydrogène ajouté à l'azote, il convient d'envisager le rôle de l'hydrogène additionné à l'azote en amont de la décharge. Outre les processus collisionnels et radiatifs cités pour une PDL de N_2 pur (Tableau 2) peuvent s'ajouter les processus figurant tableau 3 [33].

Tableau 3 : Processus collisionnels relatifs à N_2-H_2



Une étude récente sur le mélange de quelques % de H_2 (0,2 à 0,5%) dans une décharge de N_2 signale une nette augmentation de la densité des atomes d'azote dans la post-décharge en écoulement ($\Delta t \sim 0,05 \text{ sec}$) [34], mais aucune explication n'est avancée pour justifier ce phénomène.

Les processus (16 à 19) méritent aussi une attention particulière. En effet, il apparaît selon les travaux de Loureiro [35] et Garscadden [33] que quelques 0,5 % de H_2 dans N_2 sont suffisants pour provoquer une forte désactivation des niveaux les plus élevés de $N_2(X,v)$ dû à des échanges d'énergie V-T (N_2-H_2) extrêmement importants (16). La

figure 3 présente les taux de désactivation V-T de $N_2(X,v)$ par N_2 et par H_2 . L'efficacité de la désactivation de $N_2(X,v)$ par H_2 est 10^4 à 10^5 fois plus élevée que par N_2 . Par conséquent, même de faibles quantités de H_2 affectent la distribution vibrationnelle de $N_2(X,v)$ (Fig. 4).

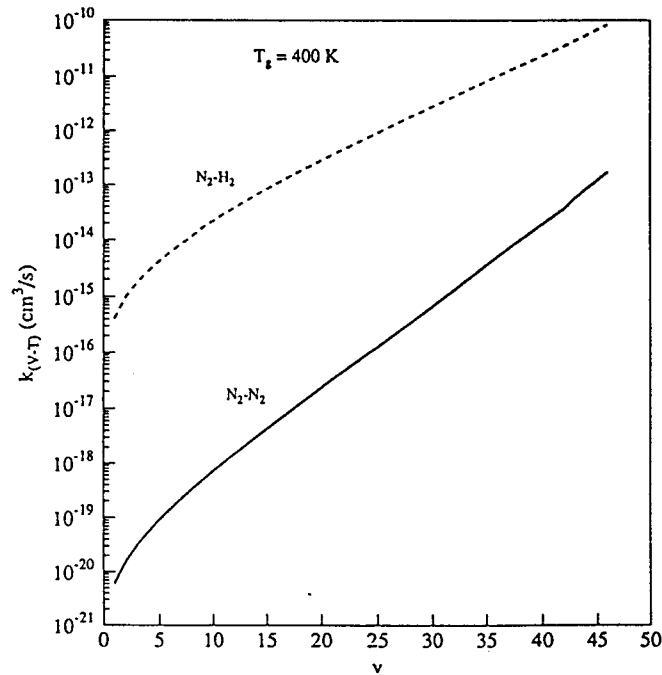


Fig. 3 : Taux de désactivation dans les processus V-T dans les systèmes N_2-N_2 et N_2-H_2 . Ces taux ont été calculés suivant SSH (Schwartz, Slawsky, Herzfeld) ($T_{\text{gaz}} = 400 \text{ K}$).

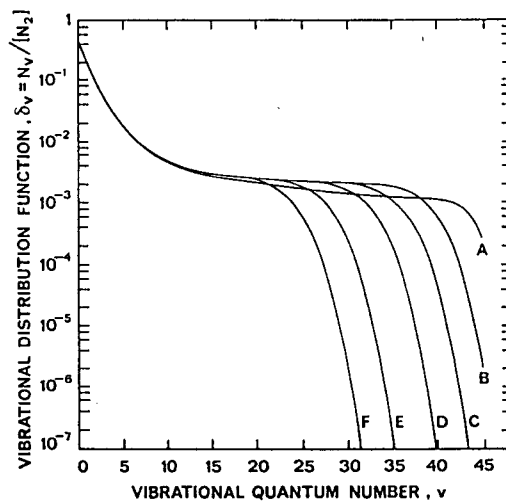


Fig. 4 : Fonctions de distribution vibrationnelle dans N_2 pour différentes concentrations de H_2 (A=0, B=0,5%, C=1%, D=2%, E=5% et F=10%) et pour $T_v(N_2)=4000\text{K}$, $T_{\text{gaz}}=400\text{K}$

Pour l'azote pur et dans la zone de la décharge, on distingue les différents régimes de désexcitation de la population vibrationnelle de $N_2(X,v)$: ($v \leq 10$) processus e-V, ($v \geq 10$) V-V et V-T. L'addition fractionnaire de 0,5% à 10% de H_2 à l'azote joue essentiellement sur la distribution des niveaux les plus élevés c'est-à-dire dans la région où les processus V-T sont principalement impliqués [35]. Remarquons également que lors de notre étude

avec un plasma N_2-H_2 , nous avons observé la disparition de la zone d'ionisation secondaire précédant le domaine de la post-décharge lointaine. Or, l'ionisation secondaire est relative à la présence de $N_2(X,v)$ qui stocke et convertit l'énergie au travers de transferts V-V et V-T [11]. La disparition de l'ionisation secondaire semble bien être la conséquence de l'efficacité de désactivation par H_2 de $N_2(X,v)$.

En outre, la température vibrationnelle de $H_2(X,v)$ est inférieure d'un facteur 1/3 à celle de $N_2(X,v)$ dans un mélange (N_2-H_2) [35]. De plus, si l'on considère la variation de la température vibrationnelle de $N_2(X,v)$ par addition progressive de H_2 jusqu'à une teneur de 1 %, on observe une augmentation attribuable aux échanges V-V (N_2-H_2) (17) qui constituent un mécanisme de peuplement de N_2 et donc de dépeuplement de H_2 du fait de la plus grande différence d'énergie dans le quantum de transition de H_2 par rapport à N_2 . Pour des teneurs plus importantes que 1 % de H_2 , ce sont les processus V-T (N_2-H_2) (16) qui deviennent alors prédominants.

De plus, Nagpal [36] observe que l'efficacité de la dissociation de H_2 est proche de 80 % dans un mélange de quelques 10 % $H_2 - N_2$ et qu'elle augmente encore lorsque la teneur de H_2 baisse dans le mélange. Bien que les mécanismes détaillés permettant d'expliquer un tel rendement ne soient pas encore clairement établis, le rôle de $N_2(X,v)$, véritable réservoir d'énergie vibrationnelle, semble être prédominant dans cette dissociation. Enfin, le processus (18) est de faible probabilité : une étude de Levron met en évidence que H_2 désactive $N_2(A)$ de façon très inefficace ($k = 2,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) [37]. Quant à l'interaction de $N_2(A)$ avec un atome d'hydrogène H , les travaux de Ho démontrent que la réaction la plus probable est bien celle présentée suivant l'équation (19), le produit de réaction NH n'ayant pas été détecté [38].

Il semble donc que l'action principale d'une addition fractionnaire d'hydrogène à l'azote en amont de la décharge soit l'influence qu'elle engendre vis-à-vis de la répartition de la population vibrationnelle de $N_2(X,v)$, l'augmentation de la densité des atomes d'azote ainsi que l'efficacité de la dissociation de H_2 .

3. Différentes techniques de dépôt de films métalliques, oxydés ou nitrurés

Les techniques de dépôt peuvent se classer en fonction du milieu dans lequel s'effectue le transfert de la matière à déposer. Les techniques conventionnelles de dépôt par voie humide utilisent le milieu liquide comme mode de transfert (peinture, dépôt électrolytique, dépôt chimique). Pour les dépôts en phase vapeur, la matière est transportée à l'état gazeux et les deux moyens existant pour produire une vapeur donnent une sous-classification [39]. Le dépôt physique en phase vapeur (DPV - en anglais : Physical Vapour Deposition PVD) est une méthode où la vapeur résulte d'un phénomène physique tel que l'évaporation ou la pulvérisation. Dans le dépôt chimique en phase vapeur (DCV - en anglais : Chemical Vapour Deposition CVD), la vapeur est produite par une réaction chimique telle que la décomposition d'un organométallique.

De nombreux ouvrages exposent avec beaucoup de détails ces techniques, l'objectif de ce paragraphe n'est pas de dresser un catalogue exhaustif mais plutôt de spécifier les principes essentiels de ces techniques en mettant l'accent sur les caractéristiques comparées des dépôts obtenus.

3.1. Techniques conventionnelles

Etant donné le contexte dans lequel s'est effectué ce travail, une attention particulière sera attachée à deux des techniques conventionnelles, à savoir les dépôts chimiques et les dépôts électrolytiques, une troisième technique étant la peinture.

En effet, l'objectif premier de ce travail est de répondre à une demande industrielle spécifique : il est orienté vers la recherche d'une méthode alternative au dépôt chimique de nickel sur des surfaces polymériques telles que l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS). Ce procédé de métallisation compte de nombreux bains de préparation et atteint actuellement ses limites par son coût et les problèmes d'environnement qu'il entraîne. Ce dépôt chimique n'est en fait que la première étape d'une technologie largement répandue dans l'industrie et connue sous l'appellation de galvanoplastie. Le schéma opérationnel de cette technologie est le suivant : après un dégraissage dans un solvant adéquat, l'ABS est décapé par une attaque sulfo-chromique, neutralisé et rincé pour éliminer tout résidu d'acide chromique nuisible aux bains suivants. Il est ensuite plongé dans une solution colloïdale de palladium qui est le catalyseur indispensable au revêtement ultérieur de nickel ou de cuivre. En effet, le palladium se fixe aux groupements azotés présents à la surface du polymère ou remplit, par une adhésion simplement mécanique, les petites cavités nées lors du décapage de surface du polymère [40]. Cette activation de palladium est coûteuse mais indispensable à la création de sites d'accrochage pour le dépôt métallique suivant. Ce dernier s'effectue par voie chimique et forme une couche de nickel ou de cuivre d'une épaisseur de 0,2 à 0,3 μm , la surface du polymère est alors conductrice et prête à recevoir un quelconque dépôt électrolytique (nickel, cuivre, chrome, or...).

3.1.1. Dépôt chimique

Cette méthode ne nécessite pas de source extérieure de courant. Les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques sont fournis par l'oxydation d'une forme réduite en solution. Ce procédé est la somme de deux réactions électrochimiques ayant lieu simultanément à la surface du substrat à recouvrir. Par exemple, $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}^0$. L'agent réducteur se trouvant dans la solution elle-même, la réaction peut alors se poursuivre et l'épaisseur devenir importante. L'art du procédé par réduction chimique consiste à se placer en équilibre métastable, de manière à ce que la réduction métallique ne se produise pas spontanément mais seulement en présence de catalyseurs. Lorsque le métal à déposer sert lui-même de catalyseur, les dépôts sont dits autocatalytiques. Il s'agit globalement des métaux de la colonne VIII tel que Ni, Co, Fe, Pt, Pd et, dans une moindre mesure, Cu, Ag et Au. Quant aux substrats, il n'est pas nécessaire qu'ils soient conducteurs. Toutefois, la métallisation de matériaux non catalytiques n'est possible que si l'on peut amorcer la réaction rédox. Elle demande donc à ce que leur surface soit catalytique vis-à-vis de la réaction de dépôt. Généralement, ceci s'effectue par l'adsorption de palladium sur la surface du substrat.

Une des caractéristiques marquantes de ces dépôts est la régularité d'épaisseur de la couche obtenue. En outre, leur structure, dense ou poreuse, change en fonction des additifs ajoutés au bain. De même, la vitesse de croissance des dépôts varie également suivant les compositions de 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ à 2,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ [41].

3.1.2. Dépôt électrolytique

Le dépôt électrolytique s'élabore lorsqu'une surface conductrice, en contact avec un électrolyte approprié, est suffisamment polarisée négativement, l'anode polarisée positivement étant soluble ou insoluble. Un grand nombre de métaux peut être déposé par cette technique : Cu, Ag, Au, Zn, Cd, In, Sn, Pb, Cr, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt.

La structure du film déposé dépend essentiellement de l'électrolyte et des agents d'addition (nature et concentration), qui modifient largement la cristallisation et donc la finesse du grain, la brillance ou la porosité du dépôt. D'une manière générale, quatre structures de couches sont possibles : structure colonnaire, structure fibreuse, cristallisation très fine et non orientée et structure stratifiée. En outre, la vitesse de formation du dépôt est proportionnelle à la densité de courant appliquée, elle peut varier de 0,07 à 0,6 $\mu\text{m}/\text{min}$ [42]. Quant à l'homogénéité du dépôt, l'épaisseur est influencée par la répartition des lignes de courant à la surface du substrat. Lorsque celui-ci est de forme complexe, la répartition peut se faire parfois difficilement.

3.2. Dépôt physique en phase vapeur (DPV)

La méthode DPV regroupe un ensemble très varié de techniques qui utilisent généralement des précurseurs solides et dont le dépôt a la même composition que le précurseur, à l'exception des techniques dites réactives. Largement répandues à l'heure actuelle, ces techniques permettent d'ajuster la texture ou la stoechiométrie du dépôt dans un domaine plus vaste. Elles permettent également une augmentation de la vitesse de réaction et donc de la vitesse de dépôt. Les méthodes réactives consistent à introduire dans l'enceinte réactionnelle un gaz chimiquement actif comme par exemple l'oxygène pour déposer des oxydes, de l'hydrogène pour déposer des hydrures ou de l'azote ou l'ammoniac pour déposer des nitrures. Lorsque le gaz réactif génère un plasma, on parle alors de technique réactive activée. Une autre méthode peut également être associée aux techniques DPV, la polarisation. Elle est essentiellement utilisée en pulvérisation, où le substrat est maintenu à une polarisation négative pour diminuer la contamination du film durant sa croissance et pour améliorer sa microstructure.

Le tableau 4 regroupe différentes caractéristiques des techniques DPV, les paragraphes suivants s'attacheront à présenter leur spécificité propre.

3.2.1. L'évaporation

Le principe de la technique s'appuie sur une production de vapeur par le chauffage du matériau source et sur le transport de la vapeur sous un bon vide, la phase finale étant la condensation sur le substrat [1, 43a].

Cette technique conduit à des phénomènes de nucléation et de croissance de couches particuliers : les sites de nucléation croissent et se rejoignent en laissant apparaître des canaux qui ne se combent jamais totalement et constituent des microtrous, le dépôt résultant est alors poreux. Ce dernier montre également un caractère unidirectionnel lié au principe même de la technique. Dans les conditions de faible pression de cette méthode, les atomes évaporés ne subissent pratiquement pas de collisions et se déplacent en ligne droite

Tableau 4 : Dépôt physique en phase vapeur (DPV)

DPV	Pression (Pa)	Vitesse de dépôt (μm/min)	Matériau déposé	Sources ou procédés	Techniques réactives
Evaporation	10^{-4} - 10^{-3}	≤ 75	essentiellement métaux et semi-métaux	<ul style="list-style-type: none"> • effet Joule • induction • bombardement électronique • laser • arc cathodique 	+
Pulvérisation	10^{-1} - 10	faible sauf pour métaux purs ≤ 1	grande variété : conducteur ou isolant réfractaire ou non	<ul style="list-style-type: none"> • diode DC • diode RF • triode • magnétron 	+ polarisée
Faisceau d'ions	10^{-3} - 10^{-1}	≤ 25	couches dures TiC, TiN, HfN, Ti	<ul style="list-style-type: none"> • sources à grille • effet Hall • résonance cyclotronique électronique (RCE) 	+
Epitaxie par jets moléculaires	$\leq 10^{-8}$	2×10^{-3} - 2×10^{-1}	semi-conducteurs III-V et II-VI métaux Ag, Au, Fe...	<ul style="list-style-type: none"> • cellules de Knudsen • bombardement électronique • cellules de dissociation 	

entre la source d'évaporation et le substrat. La conséquence de ce phénomène est un effet d'ombre important qui contraint l'usage de ce mode de dépôt à des surfaces planes.

Le grand désavantage de l'évaporation est la faible adhésion des films déposés, l'énergie des particules émises par la source étant faible, de 0,1 à 0,5 eV sauf pour l'arc cathodique.

3.2.2. La pulvérisation

La pulvérisation procède tout d'abord à l'éjection d'atomes superficiels d'une cible du matériau à déposer par des ions énergétiques d'un gaz, généralement de l'argon. Ensuite, s'opère le transfert de ces atomes vers le substrat où ils se condensent [43b, 44].

Les mécanismes de nucléation et de croissance des couches pulvérisées sont semblables à ceux observés lors d'une évaporation. Mais la répartition uniforme et la plus grande densité des îlots de croissance permettent d'obtenir une couche continue de plus faible épaisseur : on attribue à cette caractéristique le fait qu'une couche pulvérisée ait une bonne adhésion. Quant à la structure du dépôt, elle dépend de la température relative du substrat par rapport au point de fusion du matériau et de la pression du gaz utilisé (Fig. 5) [1]. Généralement, il en résulte une structure colonnaire qui se définit par une croissance préférentielle du dépôt dans le sens de la normale au substrat. Toutefois, la pulvérisation permet un recouvrement satisfaisant des formes complexes.

Notons encore que l'énergie des espèces pulvérisées diminue le risque de contamination. En effet, leur énergie est élevée (1 à 50 eV suivant une distribution maxwellienne) et augmente avec le poids atomique de la cible, ces particules induisent alors un dégazage partiel de la surface du substrat et du film.

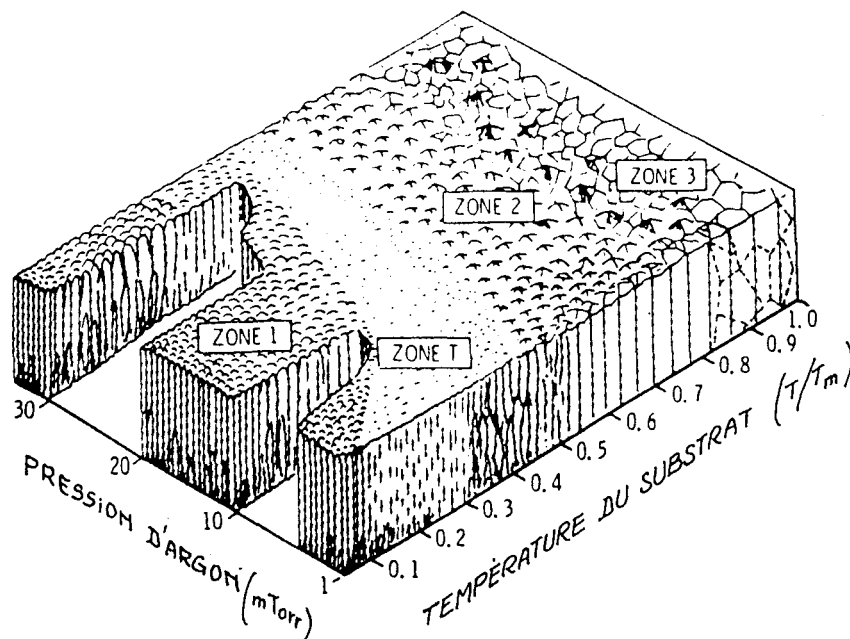


Fig. 5 : Diagramme des différentes zones obtenues suivant les paramètres expérimentaux :
pression d'argon et température du substrat

- Zone 1 : Structure colonnaire avec des cristaux dont le diamètre est variable, porosité importante
- Zone T (transition) : Structure dense de grains fibreux, mal définis sans joints bien nets, porosité faible
- Zone 2 : Grains colonnaires de grandes tailles, séparés par des joints interstitiels denses
- Zone 3 : Structure de grains équiauxiaux où se produit une recristallisation

3.2.3. Dépôt par faisceau d'ions

La méthode se caractérise par un isolement complet du substrat vis-à-vis du procédé de génération des ions et garantit une indépendance du contrôle de la source. Elle se décompose en trois temps [45] :

- nettoyage et décapage de la surface du substrat par bombardement ionique.
- pulvérisation du matériau cible comme dans la technique de pulvérisation.
- dépôt et modification de structure du film sous l'effet continu du bombardement d'ions.

La principale propriété obtenue par cette méthode est la très bonne adhérence du dépôt qui provient d'une part du nettoyage de la surface des oxydes et autres contaminants préjudiciables à l'adhésion du film et d'autre part de l'apport énergétique des ions (de 1 à 1000 eV : Fig. 6) qui permet d'avoir une température de surface élevée et favorise la diffusion et les réactions chimiques sans avoir à chauffer la masse du substrat. Mais, on peut parfois remarquer une altération des structures superficielles du substrat et un mélange physique de matériaux provenant de la couche déposée et du substrat dans la zone interfaciale.

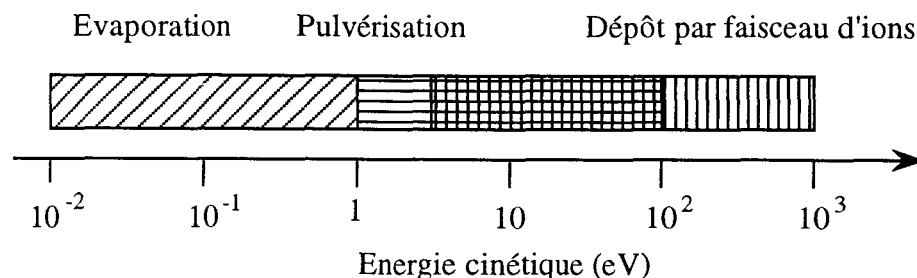


Fig. 6 : Gamme d'énergie dans les procédés de dépôts physiques en phase vapeur

Le dépôt par faisceau d'ions induit une nette augmentation de la densité spatiale des sites de nucléation et réduit la dimension des grains par rapport à l'évaporation. Cet effet structural peut quelquefois provoquer une augmentation de la résistivité électrique.

Le dépôt résultant est de porosité faible et homogène en épaisseur, même sur des surfaces complexes, il est l'objet d'importantes contraintes internes. En outre, sa topographie superficielle est adoucie par le bombardement ionique.

3.2.4. Epitaxie par jets moléculaires

Des flux atomiques ou moléculaires, issus de cellules d'évaporation cylindriques ou coniques, interagissent dans une enceinte à très basse pression résiduelle et sont orientés sur le substrat généralement monocristallin porté à une température adéquate. Cette température est choisie en fonction des éléments à évaporer, elle est généralement intermédiaire à celles nécessaires à l'évaporation de ces éléments mais toutefois suffisamment élevée pour éliminer l'excès de condensation d'un élément par rapport à l'autre [43c].

Le travail en ultraviolet permet d'annihiler les problèmes de contamination du dépôt par le dégazage des parois ou par pression résiduelle. La vitesse de croissance du film est faible mais donne la maîtrise parfaite de l'épaisseur. Ces couches fines, parfois de l'ordre du nanomètre sont déposées avec un excellent contrôle de la stoechiométrie et de la

crystallinité (croissance épitaxiale). Il existe aussi des possibilités de profils graduels de dopage ou de concentration de composition.

Le film obtenu par cette méthode présente une très bonne résolution géométrique de sa surface, la rugosité est généralement inférieure à 1 nm.

3.3. Dépôt chimique en phase vapeur (DCV)

Le dépôt chimique en phase vapeur se distingue souvent par la qualité structurale du dépôt, sa densité est proche de la densité théorique. Il présente une bonne adhérence souvent favorisée par une diffusion partielle entre le dépôt et son support et montre également une bonne uniformité de l'épaisseur de la couche, même sur des pièces de formes complexes [46].

Les méthodes DPV laissent apparaître une grande variété dans les caractéristiques du dépôt car chacune de ces méthodes a des spécificités si diverses qu'elle influe de manière différente sur la qualité du dépôt. Dans le cas des méthodes DCV, les processus de croissance et les propriétés du dépôt peuvent être décrits par une approche globale.

Les conditions expérimentales telles que la température, pressions partielles des composés volatils, durée de séjour des gaz dans la zone réactionnelle, géométrie de l'enceinte... peuvent agir sur la pureté et la stoechiométrie des matériaux déposés. Mais ces paramètres influencent également la cristallisation, la vitesse, l'homogénéité et l'adhérence du dépôt. Cette remarque étant faite, trois systèmes de croissance par DCV ont été définis (Fig. 7) [47].

- ◆ Croissance en 3 dimensions par îlots (croissance de Volmer-Weber) : elle se produit lorsque les atomes du film sont plus fortement liés entre eux qu'au substrat, par exemple la croissance de Si ou de métaux sur des isolants.
- ◆ Croissance en 2 dimensions couche par couche (croissance de Frank-van der Merwe) : dans ce cas, les atomes du film sont également ou moins fortement liés entre eux qu'au substrat. Exemple : épitaxie de Si sur Si ou $Al_xGa_{1-x}As$ sur GaAs.
- ◆ Croissance en couche et îlot (croissance de Stranski-Krastanov) : il s'agit d'une combinaison des deux autres modes. La transition d'une croissance 2 D à une croissance 3 D est provoquée par une augmentation de l'énergie élastique qui empêche la continuité de la structure du film.

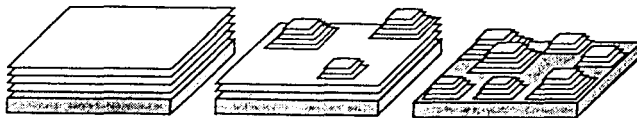


Fig. 7 : Mode de croissance de couches minces dans les procédés de dépôt chimique en phase vapeur : (a) couche par couche (b) couche par couche + îlots (c) îlots

La température de croissance marque également son influence sur la structure du film. A basse température, la diffusion de surface est relativement lente par rapport à l'arrivée du précurseur et un film amorphe est formé. A haute température, la diffusion de

surface est rapide et permet à l'espèce adsorbée de se répartir sur les sites de croissance et une épitaxie de couches monocristallines s'élabore. Et à des températures intermédiaires, la nucléation se fait sur de nombreux points de la surface. Les espèces adsorbées diffusent vers les îlots qui croissent par coalescence pour former des films polycristallins.

La vitesse de dépôt obtenue par DCV est moyenne (200 à 3000 Å/min) mais ce paramètre dépend des conditions expérimentales telles que la température, la pression partielle des composés volatils, la durée de séjour des gaz dans la zone réactionnelle, la géométrie de l'enceinte...

3.3.1. Les précurseurs gazeux pour le dépôt de métaux de transition

Une particularité des procédés DCV est la différence de composition chimique entre le précurseur et le dépôt lui-même, ces procédés nécessitent des précurseurs volatils qui soient décomposés au voisinage du substrat. En outre, lorsque le précurseur est difficilement vaporisable, les procédés DCV permettent de travailler à pression réduite.

Ces dernières années, de nombreux travaux ont porté sur la recherche de composés volatils [48-57]. Ces précurseurs doivent satisfaire différents critères.

Le premier est une volatilité relativement élevée : cette condition est nécessaire pour obtenir une vitesse de dépôt raisonnable avec le précurseur choisi. La pression de vapeur doit être au moins égale à 10 Pa à température ambiante ou le précurseur demeurer stable malgré l'augmentation de température imposée jusqu'à ce qu'une telle pression de vapeur soit atteinte. Quelques composés simples tels que les hydrures ou les halogénures (TiCl_4 , WF_6 ...) remplissent cette condition, mais la majorité des éléments forme des composés non ou difficilement volatils. Récemment, différents concepts sur les relations structure-volatilité ont été développés pour augmenter la volatilité, une des applications de cette étude est l'introduction de groupements massifs dans les molécules ou l'emploi de substituants asymétriques ou encore le remplacement d'atome d'hydrogène par le fluor. Ainsi, dans la famille des β -dicétonates, la volatilité croît de l'acac à l'hfd (Tableau 5) [58]. Il a en effet été remarqué que l'accroissement de la volatilité demande une diminution de la polarisabilité, des dipôles et surtout des interactions entre molécules du précurseur dans l'état condensé telles que les liaisons H. En outre, les liaisons intermoléculaires ioniques ou covalentes se sont évidemment révélées néfastes à la volatilité [59].

Tableau 5 : Augmentation de la volatilité dans la famille des β -dicétonates

acétylacétonate (acac)	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
trifluoroacétylacétonate (tfac)	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CF}_3$
hexafluoroacétylacétonate (hfac)	$\text{CF}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CF}_3$
2,2,6,6-tétraméthylheptane-3,5dionate (tmd)	$(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-CH}_2\text{-CO-(CH}_3)_3\text{C}$
1,1,1-trifluoro-5,5diméthylhexane-2,4dionate (tfd)	$(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-CH}_2\text{-CO-CF}_3$
1,1,1,2,2-pentafluoro-6,6diméthylheptane-3,5dionate (pfd)	$(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-CH}_2\text{-CO-C}_2\text{F}_5$
1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7diméthyl-octane-4,6dionate (hfd)	$(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-CH}_2\text{-CO-C}_3\text{F}_7$

Un second critère pour le choix du précurseur est la décomposition à température relativement basse, notamment pour les substrats polymériques sur lesquels est déposé le film métallique. En outre, un clivage «propre» du lien métal-ligand et une stabilité

suffisante du ligand lui-même permettent de réduire les possibilités de contamination du film déposé et d'évacuer le ligand avant toute association moléculaire dans la phase gaz ou adsorption à la surface du substrat. Ce clivage métal-ligand pose en effet fréquemment problème, particulièrement pour les ligands à base de carbone qui se co-déposent sous forme élémentaire et polluent le dépôt. Les derniers progrès de la chimie des organométalliques ont d'ailleurs porté sur l'influence des ligands par rapport aux propriétés et réactivités du complexe métallique lui-même. Cependant, il est important de noter qu'il n'est pas du tout certain que dans le milieu énergétique d'un plasma par exemple, le ligand reste intact et insensible aux collisions avec les neutres du plasma.

Les ligands peuvent être classés dans deux grands groupes selon leur mode de liaison à l'élément métallique : les donneurs σ et les complexes π . Ce type de classification met en évidence le lien étroit des électrons σ à la molécule ou la liaison plus lâche des électrons π [59]. Mais l'élément métallique peut être lié à un ou plusieurs ligands, ces derniers n'appartenant pas nécessairement à la même famille.

Les *donneurs* σ sont des donneurs d'électrons (au sens de Lewis) à l'élément métallique qui peut se trouver à différents états d'oxydation. Quelquefois, ces ligands σ subissent une rétro-donation d'électrons à partir des orbitales d saturées d'un métal, ce comportement accepteur d'électron entraîne une interaction plus significative entre le ligand et le métal. Un exemple de ce type de liaison est la famille des carbonyles (Fig. 8). Le ligand CO est donneur de deux électrons de son orbitale σ au métal. Ce dernier partage à son tour une densité électronique par l'intermédiaire d'une orbitale hybride d- π ou dp- π avec l'orbitale antiliante vide π^* du carbonyle. Cette donation du métal enrichit le ligand CO de plus d'électrons (δ^-) mais simultanément, la donation σ du ligand au métal l'appauvrit en électron (δ^+) et renforce le caractère d'accepteur d'électron de son orbitale π^* .

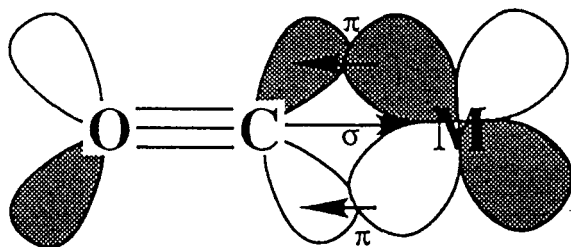


Fig. 8 : Liaisons dans les complexes métal-carbonyles

Les *complexes* π se caractérisent par une interaction donneuse d'électrons de la part d'une orbitale p du ligand vers une orbitale d du métal. Ce mécanisme peut également s'accompagner d'une rétrodonation de type π des orbitales des métaux vers les orbitales adéquates du ligand.

Parmi les métaux de transition, de nombreux composés organométalliques volatils peuvent être synthétisés (Tableau 6), l'équipe de synthèse organique de Suhr à l'université de Tübingen a entrepris un programme de recherche systématique à ce sujet [49-51, 58]. Actuellement, les seuls précurseurs utilisés pour le dépôt le nickel sont le nickel tétracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$, l'acétylacétonate de nickel $\text{Ni}(\text{acac})_2$ et différents composés de la famille ou associés aux cyclopentadiènes comme $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, $(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$, $((\text{CH}_3)_5\text{C}_5)_2\text{Ni}$... Mais le grand avantage du nickel carbonyle est sa forme liquide par rapport à ces autres composés qui sont sous forme solide, il est en effet beaucoup plus aisé

de manipuler des précurseurs gazeux ou liquides au point de vue vaporisation et régularité du débit [59].

Tableau 6 : Quelques exemples de précurseurs volatils pour le dépôt de métaux de transition

a) Donneurs σ

Halogénures : WF_6 , TiCl_4 , CuF_2 , CuCl_2

Alkyls :- méthyls et éthyls $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

- néopentyls $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$

- butyl $\text{Cr}(\text{tert-Bu})_4$, $(\text{Cu}(\text{O-tert-Bu}))_4$

Carbonyles : $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

b) Complexes π

β -dicétonates : $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $\text{Pt}(\text{tfac})_2$, $\text{Cr}(\text{tfac})_3$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Cyclopentadiènes : $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}$

Benzène : $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$

Méthyl-cyclopentadiène : $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3$

c) Composés mixtes

Avec les carbonyles : $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{H}(\text{Cp})_2$,
 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$

Avec les β -dicétonates : $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2)$, $\text{Cu}(\text{hfac})(1,5\text{COD})$,
 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{MeCCMe})$, $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{PMe}_3)$, $\text{Cu}(\text{tfac})(\text{PMe}_3)$, $\text{Cu}(\text{acac})(\text{PMe}_3)$,
 $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$

Avec les cyclopentadiènes : $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{Cp})(\text{C}_3\text{H}_5)$

N.B. acac = acétylacétonate, tfac = trifluoroacétylacétonate $\text{C}_5\text{F}_3\text{H}_4\text{O}_2$, hfac = hexafluoroacétylacétonate = $\text{C}_5\text{F}_6\text{HO}_2$, COD = cyclooctadiène, Cp = cyclopentadiène

3.3.2. Les différentes techniques DCV

3.3.2.1. DCV thermique

Le principe de la technique est basé sur la décomposition de la vapeur du gaz précurseur quand elle vient en contact avec le substrat chauffé généralement à des températures de plusieurs centaines de degrés (400 à 1400°C). Ce procédé se limite donc à des substrats de haute stabilité thermique [43d].

Deux gammes de pression de travail sont utilisées, la première est proche de l'atmosphère (10^4 - 10^5 Pa) et la seconde est du domaine des basses pressions (10^2 Pa). Les dépôts de métaux, oxydés ou nitrés, ont différentes propriétés, soit diélectrique ou isolante (TiO_2 , TiN , Ta_2O_5), soit conductrice et supraconductrice (W, Cu, Y/Ba/Cu/O, Bi/Sr/Ca/Cu/O).

3.3.2.2. DCV photochimique (laser et lampe UV)

La vapeur du précurseur est décomposée, localement au voisinage du substrat, par l'absorption de photons ou par la chaleur [43e, 60]. La pression de travail est de l'ordre de 40 à 130 Pa et aux conditions exposées préalablement pour le précurseur, on doit ajouter la nécessité d'absorber la longueur d'onde émise par les sources laser ou lampe UV. En outre, les principaux métaux déposés sont: - éléments des colonnes IVa, VIa, VIIa, VIII (Cr, W, Fe, Mo, Mn, Ni) : précurseurs de la famille des métaux carbonyles (CO).

- éléments de la colonne IIb (Cd, Zn):

précurseurs de la famille des alkyls (CH_3 ou C_2H_5).

- éléments de la colonne Ib (Cu, Au) :

précurseurs de la famille des acétylacétonates.

3.3.2.3. DCV assisté par plasma (DCVAP)

Connue dans la littérature anglo-saxonne sous l'appellation de Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, la technique consiste à faire réagir chimiquement dans un plasma des espèces actives pour donner, au contact de la surface d'un substrat, un produit de réaction solide constituant le revêtement. L'énergie nécessaire à l'activation de la réaction chimique n'est plus basée sur la seule température du substrat, comme c'est le cas dans les autres procédés DCV, elle permet donc des dépôts à des températures relativement basses (20 à 350°C). De telles températures peuvent parfois entraîner la condensation de certains produits de réaction comme la vapeur d'eau, le travail en ultravide minimise dans ce cas les risques de contamination. En outre, les processus DCVAP sont contrôlés par la cinétique des réactions alors qu'en DCV thermique ou photochimique, ce sont les processus thermodynamiques qui gouvernent la nature du dépôt [58].

En DCVAP, trois modes sont possibles, mais les plus répandus sont les DCV assistés par plasma de décharge et les procédés hybrides. Cette distinction concerne d'une part la position du substrat par rapport à la décharge et d'autre part la zone d'adjonction du précurseur volatil ou du diluant.

① DCV assisté par plasma de décharge

Le substrat est placé dans la zone de la décharge et tous les gaz du procédé, réactif comme diluant, sont injectés dans la décharge. Cette zone est caractérisée par une densité maximale d'espèces actives : ions, électrons, photons et particules à durée de vie courte. Comme tous les gaz du procédé sont excités dans la décharge, les chemins réactionnels des espèces actives sont nombreux, quelquefois difficilement contrôlables et conduisent à des liaisons qui ne sont pas nécessairement souhaitées lors du dépôt [61-62]. En fait, cette technique met en jeu deux processus : l'un lié à la physicochimie du milieu plasma avec ses différents acteurs comme les radicaux, ions...et l'autre au bombardement du film en croissance par les espèces énergétiques. Soit les particules ont une énergie inférieure à 1 eV et seule une désorption des produits de réaction est observée. Si l'énergie se situe entre 1 et 10 eV, la désorption et la diffusion des espèces adsorbées sont activées. Et enfin pour des ions très énergétiques (>100 eV), le film est pulvérisé [63].

Différents réacteurs ont été développés pour ce mode de dépôt, ils utilisent soit des décharges RF pulsées ou non, soit des décharges microondes ou encore des décharges à

fréquence duale. Une différence importante entre les décharges RF et les décharges microondes est la distribution d'énergie des électrons du plasma et leur densité relative, elle peut en effet générer une nature et une population d'espèces actives différentes et donc des dépôts différents. La gamme de pression de travail est généralement de 10 à 10^2 Pa, exceptionnellement 10^3 Pa.

② **Des procédés hybrides** [43g, 62] ont également fait l'objet de différentes réalisations. L'échantillon est positionné dans la zone de transition désignée par les termes de «near afterglow» ou «decaying plasma» (Fig. 9) et tous les gaz ne sont pas nécessairement soumis à la décharge. Ce mode de travail nécessite un plasma en écoulement qui révèle généralement des zones de propriétés différentes. La proche post-décharge est un domaine transitoire complexe, elle est marquée par un caractère fortement non homogène: d'importants gradients dans le profil de température ainsi que dans la concentration des espèces ioniques, électrons, métastables et photons existent dans cette zone. Il est évident que les échantillons soumis à la décharge ou à la proche post-décharge sont sujets à un bombardement ionique énergétique ainsi qu'aux UV, dont l'effet peut être dommageable pour les substrats polymériques comme pour le film déposé.

Les réacteurs les plus récents font généralement partie de ces procédés hybrides comme le réacteur à confinement magnétique magnétron, le réacteur à confinement magnétique multipolaire, le réacteur à confinement par résonance ionique et le réacteur à confinement par résonance cyclotronique électronique (RCE). Ils travaillent à basse pression (10^{-1} - 10^{-2} Pa), les vitesses de dépôt y sont généralement faibles.

③ DCV assisté par plasma de post-décharge lointaine

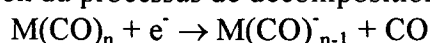
Dans ce procédé, le substrat est positionné dans la post-décharge lointaine ou «far afterglow» qui se caractérise par un milieu réactif exempt d'électrons, de photons UV et de particules chargées mais riche en atomes, radicaux libres et molécules dans différents états d'excitation dont les temps de relaxation radiative ou collisionnelle sont importants (Fig. 9). Ces espèces actives sont mélangées à d'autres gaz réactifs dans le voisinage de l'échantillon et permettent ainsi le dépôt du film dans cette zone. L'excitation sélective des gaz du procédé simplifie les mécanismes réactionnels par la réduction numérique des espèces actives et facilite le contrôle de la méthode ainsi que les propriétés du dépôt [64-65].

La souplesse du procédé laisse beaucoup de liberté pour dessiner la configuration du réacteur, les réacteurs opèrent de 10 à 10^3 Pa. En outre, la pression de travail étant généralement plus élevée dans les techniques DCV assisté par plasma de post-décharge, la vitesse de dépôt sera également plus élevée.

④ Mécanistique des dépôts de métaux par DCVAP

Dans les techniques DCV assisté par plasma de décharge ou dans la proche post-décharge, la décomposition du précurseur gazeux peut s'effectuer sous l'impact d'acteurs divers tels que les ions, électrons, photons ou espèces neutres. Toutes ces espèces coexistant dans le plasma rendent, en effet, difficile l'étude de la mécanistique du milieu.

Dans les plasmas de décharge, il semble que les mécanismes de décomposition les plus importants, pour les précurseurs métaux organiques, soient les impacts électroniques [48]. En particulier, l'initiation du processus de décomposition serait, pour les carbonyles :



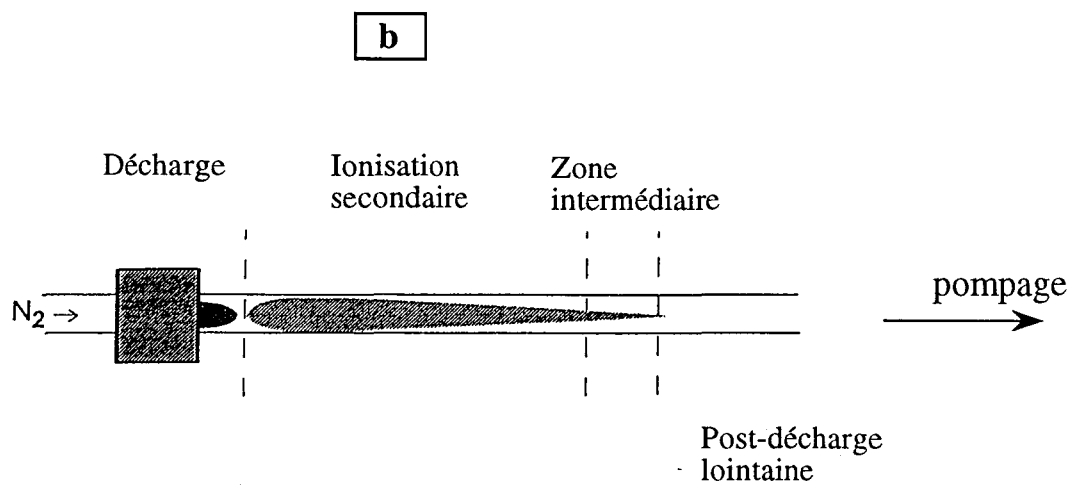
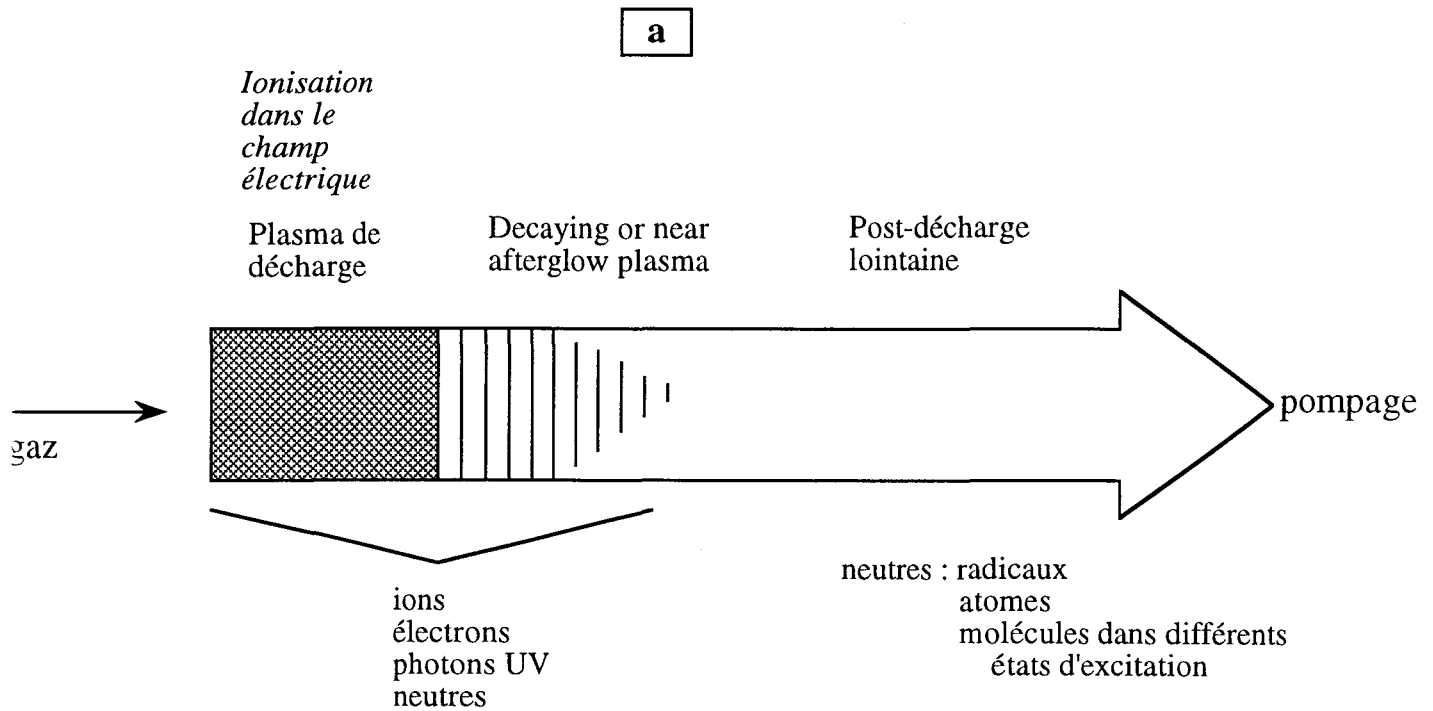


Fig. 9 : (a) Description schématique des différentes zones de travail utilisées dans les procédés DCVAP

(b) Différentes zones caractéristiques d'un plasma froid différé d'azote

La décomposition peut alors se poursuivre par pertes successives de ligand CO suite à de nouveaux impacts électroniques ou à des collisions avec d'autres espèces actives.

Dans le cas des plasmas de post-décharge, la diversité des espèces actives est plus réduite, seuls les neutres sont susceptibles d'intervenir. Une étude des différents mécanismes mis en jeu dans les plasmas de post-décharge d'azote et de gaz rares est développée au chapitre 4, remarquons alors que pour les carbonyles, la décomposition s'effectue aussi séquentiellement, avec la soustraction progressive des CO lors de collisions entre le précurseur et les neutres actifs.

3.4. Conclusion

La grande variété des processus de dépôt pour les métaux facilite l'adéquation du choix à l'application. Si le dépôt souhaité doit être d'une grande pureté, une technique travaillant en ultravide est alors nécessaire telle que l'épitaxie mais dans ce cas, la vitesse de dépôt est lente. Si une forte densité et une bonne adhésion sont recherchées, ce n'est pas la technique d'évaporation qui est recommandée, une technique plus adaptée semble être le dépôt par faisceau d'ions qui donne un film bien compact. Cependant, ce procédé n'est pas réellement adéquat pour les substrats polymériques très sensibles au bombardement ionique. La pulvérisation dont le principe de fonctionnement est également basé sur l'action des ions mérite la même remarque. La DCV photochimique peut également causer quelques dommages aux polymères. De toute façon, la dimension des dépôts obtenus est idéale pour les applications de micro-électronique mais trop faible pour tout autre usage. La technique de DCV thermique est limitée à des substrats de haute stabilité thermique. Les dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma sont bien appropriés aux substrats polymériques et le plasma de post-décharge lointaine semble être un candidat de choix par la richesse de ses espèces actives «indolores» pour les polymères. Bien plus, ce milieu permet également de renforcer leurs propriétés d'adhésion. Cette dernière qualité est à prendre en considération par rapport à une technique comme la pulvérisation qui est néanmoins une bonne candidate.

3.5. Différents exemples de dépôt de métaux de transition et de leurs oxydes par DCV assisté par plasma différé

En guise d'«épilogue» à ce paragraphe 3, une présentation de différents travaux sur le dépôt par plasma différé de métaux de transition et de leurs oxydes termine cette revue de techniques.

Mais avant toute chose, un historique permet de dessiner le cadre dans lequel a été effectuée cette étude. En 1990, un brevet a été déposé suite à une première série d'expériences préliminaires menées au laboratoire, celles-ci avaient démontré la possibilité de déposer du nickel d'aspect métallique par DCV assisté par plasma de post-décharge lointaine à partir du nickel carbonyle [66]. Toutefois, ces travaux avaient également soulevé la difficulté de n'obtenir sur les substrats que le seul dépôt métallique. En effet, ce dépôt de nickel métallique était souvent accompagné d'un dépôt poudreux noir dont les conditions d'obtention n'étaient pas encore clairement définies mais dont on connaissait déjà l'influence néfaste. Lorsque la poudre noire se dépose sur un substrat, elle empêche

tout dépôt ultérieur d'aspect métallique. Elle ne présente aucune propriété conductrice, elle adhère facilement mais faiblement, par électricité statique, aux parois et à tout objet présent dans la zone de réaction et, par son importante surface spécifique, entraîne progressivement la désactivation du plasma. L'unique remède à cette situation est alors un nettoyage complet de la chambre réactionnelle à l'acide nitrique et rinçage à l'eau déminéralisée. Cette poudre noire est en fait un ensemble de petits agrégats de nickel oxydé contenant des impuretés carbonées et azotées. La diffraction rayons X nous indique également que la cristallisation des grains formant les agrégats est loin d'être parfaite.

A la suite de cette première étude, le présent travail a eu pour objet le dépôt d'une seule phase homogène, le nickel métallique et conducteur. Il a également abouti à une optimisation de la surface déposée dans un réacteur de 12 litres et s'est ensuite orienté vers les propriétés d'adhésion de cette couche de nickel sur acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), polymère largement utilisé par le commanditaire industriel de ce projet. Une récente publication synthétise plusieurs communications présentées à différents congrès et concerne essentiellement la caractérisation de ces films de nickel sur ABS, seule la dernière communication présente une analyse spectroscopique de la phase gaz dans la zone de dépôt [67]. Les résultats encourageants obtenus avec le nickel ont alors motivé le dépôt d'autres composés métalliques ou oxydés comme Zn et ZnO au laboratoire [68].

Le dépôt de métaux de transition ainsi que leurs oxydes par la technique de DCV assisté par plasma de post-décharge lointaine semble être encore une méthode pionnière, peu de travaux sont publiés sur le sujet et les données publiées ne sont pas toujours très précises. En effet, la post-décharge lointaine se distingue des autres zones par la richesse des espèces actives neutres par rapport aux ions et/ou électrons du milieu, mais cette information n'étant pas systématiquement précisée dans la littérature, le vocable «plasma différé» est alors utilisé pour désigner indifféremment la post-décharge proche et lointaine. Néanmoins, des techniques de plasma différé tel que la RCE qui comptent déjà, pour les dépôts métalliques, de nombreux adeptes, n'ont pas été retenues dans cette épilogue car dans ce cas, il n'y a aucun doute, il ne s'agit pas de post-décharge lointaine, le flux d'ions étant loin d'être négligeable [69].

Les travaux sur les métaux et leurs oxydes déposés par plasma froid différé montrent une variété de paramètres expérimentaux liée à la grande flexibilité de la technique, les conditions opératoires et résultats obtenus sont résumés dans le tableau 7. Nous nous attacherons principalement à la qualité et la structure des films déposés.

Ainsi, pour les *dépôts de cuivre*, Aoki [70] obtient des films polycristallins avec un faible taux de contamination en C (~2%) et O (<1%) et une résistivité assez basse et proche de celle du cuivre massif ($1,8 \mu\Omega \times \text{cm}$), notons toutefois que sa pression de travail est très faible et demande un système de pompage performant. En outre, une approche mécanistique dans ce travail met en évidence les atomes d'hydrogène H^* comme les initiateurs de la formation du film de cuivre, mais aucun détail n'est donné sur le mécanisme de dépôt lui-même. L'analyse par diffraction rayons X des films obtenus par Wisniewski [71] révèle également un revêtement polycristallin de Cu, CuO et Cu_2O . Ces films contiennent quelques impuretés de C et O qui n'ont pas été précisément dosées.

Dans la publication de Frenck [72], beaucoup de données ne sont pas précisées comme la pression de travail, la température de la source ou encore la puissance utilisées. Malgré tout, il est spécifié que les *films de TiO_2* obtenus sont de structure amorphe lorsque Ar est utilisé comme gaz de décharge et qu'aucune contamination de C ne semble y être

Tableau 7 : Dépôt de métaux de transition et de leurs oxydes par DCV assisté par plasma différé

Dépôt	Précurseur	Gaz porteur	Gaz plasma	Décharge (MHz)	Puissance (Watt)	Pression (Pa)	Température de la source (°C)	Température du substrat (°C)	Substrat	Vitesse de dépôt (nm/min)
Cu [70]	Acétylacétonate de cuivre	He	H ₂	RF-13,56	100-500	6,6-26,6	100-200	30-400	Silicium	5
Cu-CuO-CuO ₂ [71]	Acétylacétonate de cuivre	He	Ar+N ₂ O ou O ₂	microonde -2450	60-200	60	160	150-300	Si(100) et MgO(100)	3
TiO ₂ [72]	Tétraisopropyl titanate	Ar	Ar ou O ₂	RF-13,56	35-95	np *	np	270	Silicium et verre	3-13
ZrO ₂ [72]	Tétra(tert-butoxy) de zirconium (TTBZ) et bis-(cyclopentadiényl) diéthoxy zirconium (CPDEZ)	Ar ou N ₂	Ar, O ₂ ou N ₂	RF-13,56	np	np	np	170-385	Silicium et verre	0,5-3,2 (TTBZ) 26,4-43,0 (CPDEZ)
Zn-ZnO-Zn(OH) ₂ [68]	Diéthyl zinc	-	N ₂	microonde -2450	400	400	non chauffé	non chauffé	Polypropylène et aluminium	1,4

* np = non précisé

détectée. Quant aux *films de ZrO₂*, le carbone n'est présent que dans les dépôts effectués à partir de bis-(cyclopentadiényl)diéthoxy de zirconium.

Les *films riches en zinc* obtenus à partir de diéthyl zinc [68] sont très sensibles à l'air et s'oxydent ou s'hydrolysent très vite. Sur un substrat d'aluminium, le mélange Zn-ZnO-Zn(OH)₂ résultant compte quelques 55 % de zinc tandis que sur un substrat de polypropylène, Zn(OH)₂ apparaît seulement sur les couches les plus superficielles et le coeur du dépôt est composé de Zn et ZnO avec près de 60 % de zinc. Les contaminations en C et N au coeur du dépôt sont faibles.

De ces différents travaux effectués en plasma différé, il est difficile de tirer des idées générales et synthétiques du fait de la multitude de paramètres intervenant dans les techniques comme la nature des gaz plasmagènes et gaz porteurs, la pression de travail, la puissance de la décharge, le type de décharge... La qualité et la structure des films déposés sont très variables. Toutefois, on peut remarquer que dans ces différentes études hormis le dépôt de zinc, tous les substrats sont chauffés et doivent alors montrer de bonnes qualités de résistance thermique, ce ne sont donc pas des polymères. De plus, cette élévation de température ne pallie pas réellement la faiblesse des vitesses de dépôt.

4. L'interface polymère/métal

Après avoir étudié le processus de dépôt du nickel par plasma froid différé d'azote et ses conditions opérationnelles, notre recherche s'est orientée vers l'adhésion du nickel sur un substrat polymérique. Le matériau choisi par le commanditaire industriel est l'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS). Dans ce paragraphe, on examinera successivement les mécanismes interfaciaux régissant l'adhésion de l'assemblage polymère/métal (§ 4.1), les traitements superficiels des polymères pour renforcer cette adhésion (§ 4.2), les tests de contrôle (§ 4.3), les modes de caractérisation de l'interface polymère/métal (§ 4.4) et enfin quelques exemples d'assemblages polymère/métal présentant des points communs avec le travail présent (§ 4.5).

4.1. L'adhésion polymère/métal

La nature des liaisons développées à l'interface de deux matériaux peut être d'origine variée. Souvent, ces liaisons sont regroupées en deux grandes familles : les interactions d'origine chimique ou d'origine physique [73-74].

Les *interactions d'origine chimique*, dues au recouvrement des bandes de valence d'atomes voisins, agissent à courte distance et conduisent à des énergies de liaison élevées. Elles regroupent les liaisons covalente, ionique et métallique. D'énergie comprise entre ~ 60 et 1100 kJ × mol⁻¹, elles ont une portée inférieure à 2 Å. Les *interactions d'origine physique* correspondent aux forces de van der Waals qui englobent les interactions dipôle-dipôle permanent de Keesom (effet d'orientation), les interactions dipôle-dipôle induit de Debye (effet d'induction) ou encore les forces de dispersion de London (fluctuations de la densité électronique). Ces liaisons sont faibles (< 40 kJ × mol⁻¹) et ont une portée limitée (3-5 Å).

Entre ces deux familles, se situe le domaine des *interactions acide-base* (Tableau 8) [75]. Elles sont difficiles à classer : les liaisons hydrogène possèdent une énergie de

liaison proche de celle d'une force de van der Waals alors que les interactions acide-base au sens de Brönstedt induisent, dans le cas limite, une liaison ionique.

Prenant en compte ces différents modes possibles d'interaction, de nombreuses théories de l'adhésion ont été développées. Elles sont difficilement généralisables, elles ne développent jamais qu'une parcelle de l'ensemble du problème de l'adhésion ! Mais elles s'appuient sur un support expérimental et sont particulièrement adéquates dans certaines conditions spécifiques.

Tableau 8 : Energie des différentes liaisons impliquées dans les mécanismes d'adhésion	
Nature des liaisons	Energie de liaison kJ × mol ⁻¹
Liaisons chimiques	
ionique	600-1100
covalente	60-700
métallique	110-350
Liaisons acide-base	
interactions acide-base au sens de Brönstedt	< 1000
interactions acide-base au sens de Lewis	< 80
liaison H impliquant le fluor	< 40
liaison H impliquant d'autres atomes que le fluor	10-25
Liaisons de van der Waals	
forces de dispersion (London)	0,08-40
dipôle-dipôle induit	< 2
dipôle-dipôle permanent	4-20

Principaux modèles théoriques de l'adhésion d'un assemblage polymère/métal

Théorie mécanique

Selon ce modèle, l'adhésion résulte d'un phénomène d'ancrage mécanique. La rugosité et la porosité du substrat peuvent être des facteurs favorables mais non suffisants. S'il n'y a pas de contact proche entre le film métallique et le substrat, une rugosité importante peut entraîner une mauvaise adhésion.

Théorie de la liaison chimique

L'adhésion repose sur la formation de liaisons chimiques de tout type : covalente, ionique, métallique, hydrogène, van der Waals. Cette théorie affirme alors que la force d'adhésion est surtout déterminée par la physi- ou chimisorption à l'interface.

Théorie électrostatique

Dans ce cas, l'assemblage est assimilé à un condensateur plan constitué par la double couche électrique qui se forme au niveau de l'interface des deux matériaux. Le transfert électronique d'une surface à l'autre crée ainsi l'adhésion. Toutefois, d'aucuns

affirment que ces effets électriques sont une conséquence et non la cause des forces de liaisons [73].

Théorie des couches de faible cohésion

Proposée par Bikerman [76], ce modèle explique le mode de rupture dans l'assemblage à partir de différentes couches qui peuvent constituer l'interface. La rupture se propage toujours de manière cohésive dans une de ces couches interfaciales, l'attraction interfaciale étant plus forte que la cohésion d'un des matériaux : la résistance de l'assemblage ne dépend que des propriétés massiques des composants et non des interactions interfaciales. Les couches interfaciales sont constituées, par exemple, par de l'air lorsque le polymère n'est pas suffisamment « mouillé » par le métal, par des substances étrangères comme des additifs, des polluants... ou encore par des composés de faible masse moléculaire migrant de la masse du polymère vers l'interface [77]. Quand la couche interfaciale se compose de petites molécules ou de chaînes de faible poids moléculaire, elle affaiblit l'assemblage. Mais lorsqu'elle est constituée de longues chaînes moléculaires ancrées de part et d'autre sur le support et le revêtement, une amélioration sensible de l'adhésion est observée [78]. Néanmoins, certains traitements de surface comme le bombardement ionique ou l'action d'un plasma conduisent à l'élimination ou à la modification de ces couches de faible cohésion par réticulation par exemple [79].

Théorie thermodynamique

La base sur laquelle est établie cette théorie est la suivante : étant donné que les forces de liaisons intermoléculaires ont un champ d'action du même ordre de grandeur que les distances moléculaires, la condition d'une bonne adhésion est un contact intime entre les surfaces. Cette condition est donc essentiellement un critère de mouillabilité. Toutefois, un bon mouillage est une condition nécessaire mais non suffisante à une adhésion correcte [79-81].

A partir de considérations thermodynamiques, différents auteurs se sont attachés à définir le critère de mouillabilité parfaite d'un matériau à partir de son enthalpie libre de surface. Cette dernière se compose d'une composante dispersive relative aux interactions de dispersion de London et une composante non dispersive représentant les interactions généralement de nature polaire telles que les liaisons hydrogène, acide-base ou donneur-accepteur d'électrons... L'étude de l'interaction entre un solide et une goutte de liquide par la détermination de l'angle de contact s'est alors révélée comme une méthode de choix pour la caractérisation de surfaces solides.

Mais le calcul des interactions interfaciales nécessite de prendre en compte, outre les propriétés superficielles des polymères liées uniquement à leur composition chimique, l'énergie de surface potentielle du matériau. En effet, les macromolécules qui constituent les polymères possèdent, à des degrés divers et dans certaines conditions, une mobilité suffisante pour permettre une orientation préférentielle des groupements fonctionnels ou de segments macromoléculaires. De petits pourcentages (0,1 - 1,0 %) de groupes fonctionnels peuvent provoquer une augmentation importante de la force d'adhésion [82]. La mobilité et la dispersion de ces groupements dans les polymères sont des facteurs déterminants, le tableau 9 [83] présente les groupements les plus fréquemment rencontrés et le tableau 10 [84] montre leur influence sur l'énergie de surface de différents polymères. Les polymères qui montrent une énergie de surface importante ($> 35 \text{ mJ} \times \text{m}^{-2}$) comportent dans leur structure des groupements polaires, les polymères d'énergie intermédiaire (25-35

$\text{mJ} \times \text{m}^{-2}$) comptent des groupements stables correspondant à des liaisons chimiques d'énergie moyenne tels que carbone-hydrogène, carbone-soufre... Enfin, les polymères de faible énergie de surface ($< 25 \text{ mJ} \times \text{m}^{-2}$) sont constitués de groupements avec des liaisons covalentes fortes comme carbone-fluor, silicium-oxygène.

Tableau 9 : Principaux groupements polaires des matériaux polymériques

❶ *Groupements polaires du squelette polymérique*

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}-\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	- NH -	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$
Amide	Cyanoacrylate	Amine	Epoxyde
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	- O -	- S - S -	-Noyau-
Carbonyle	Ether	Disulfide	Noyau aromatique (5/6 membres)

❷ *Groupes polaires en segments finaux*

- NCO	- CONH ₂	- NH ₂	-OH
Isocyanate	Amide	Amine	Hydroxyl
- COOR	- NO ₂	- Si(OCH ₃) ₃	-Cl
Ester	Nitro	Triméthoxysilane	Chloro
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	- CN	- N(CH ₃) ₂	- COOH
Epoxyde	Nitrile	t-Amine	Acide

Tableau 10 : Energie de surface de différents polymères [92]

<i>Polymères</i>	<i>Groupes chimiques</i>	<i>Energie de surface ($\text{mJ} \times \text{m}^{-2}$)</i>
Polytétrafluoroéthylène	- CF ₂ -	19,1
Polypropylène	- CH ₃ , - CH ₂ -	30,2
Polysulfone	- SO ₂ -, aromatique	32,6
Polyéthylène haute densité	- CH ₂ -	33,2
Polystyrène	- CH ₂ -, aromatique	42,0
Polycarbonate	- OCO ₂ -, aromatique	42,0
Polyéthylène Téréphthalate	- CO ₂ -, aromatique	43,0
Polyacrylonitrile	- CN, - CH ₂ -	44,0
Polyamide 66	- NH - $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ -, - CH ₂ -	46,0
Acrylonitrile-Butadiène- Styrène	- CN, - CH ₂ -, aromatique	35,0 [85]

En tenant compte de ces différentes données, le copolymère Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS) qui possède un noyau aromatique, une fonction nitrile et une double liaison éthylénique semble déjà un bon candidat à l'adhésion (Fig. 10). Ses propriétés peuvent encore être améliorées par un traitement de surface, c'est-à-dire par la création d'un nouvel état de surface tout en conservant les propriétés massiques du matériau. Différents modes de traitement sont possibles.

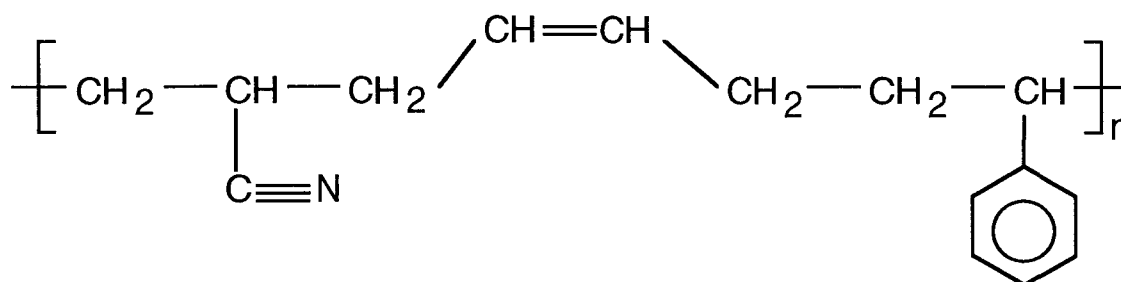


Fig. 10 : Acrylonitrile-Butadiène-Styrène

4.2. Traitement de surface du polymère

4.2.1. Le nettoyage

Le nettoyage et dégraissage des surfaces polymériques dans l'eau déminéralisée ou un solvant compatible avec le polymère est une méthode simple mais efficace, elle est habituellement suivie d'un passage à l'étuve pour désorber le maximum de solvants. Cette méthode est généralement le prérequis nécessaire avant tout autre traitement [86-88]. Une étude sur différents solvants a ainsi démontré que le nettoyage par une agitation ultrasonique peut éliminer les sources de contaminations oxygénée et carbonée sur la surface [89].

4.2.2. Traitements mécaniques

Il s'agit de conférer une rugosité plus importante à la surface, donc d'augmenter la surface de contact entre le polymère et le métal et permettre un accrochage mécanique. Il se pratique par grattage avec des toiles abrasives, par sablage ou grenailage ou encore par tonnelage avec un abrasif. Le désavantage de ce traitement est l'incrustation de particules de l'abrasif utilisé à la surface du polymère.

4.2.3. Traitements chimiques

❶ *Les bains oxydants*: C'est une méthode bien connue en galvanoplastie. Elle consiste à immerger les polymères dans des solutions sulfochromiques, des groupements chimiques (>C-OH , >C=O , O=C-O- , $\text{-SO}_3\text{H}$) sont ainsi créés à leur surface.

L'épaisseur attaquée est estimée à $\sim 100 \text{ \AA}$ [90]. Dans le cas de l'ABS, une rugosité apparaît en plus de l'oxydation.

D'autres types d'oxydation sont parfois préconisés comme le trempage dans l'acide nitrique ou la soude pour l'activation de surface des polyesters ou encore des solutions phénoliques pour traiter les nylons...

② *Les organo-métalliques* : Ce traitement s'applique essentiellement aux polymères fluorés qui se caractérisent par des liaisons chimiques fortes ($-\text{C-F}$ $536 \text{ kJ} \times \text{mole}^{-1}$). Des solutions très agressives sont préparées à partir de composés organo-métalliques avec des alcalins tels que le sodium ou le potassium. Sur la surface sont formés des groupes $-\text{OH}$, >C=O , >C=C< , $-\text{CH}_3$, >CH_2 , >NH [90].

Ces traitements par voie humide, outre les problèmes d'ordre économique, posent de sérieux problèmes d'environnement pour les bains usagés et demandent une bonne ventilation pour préserver une atmosphère respirable.

4.2.4. Traitements physico-chimiques

① *Le flammage* : Il consiste en l'exposition à une flamme oxydante ou à un courant d'air chaud. Ce traitement est efficace sur les polymères hydrocarbonés (polyéthylène PE, polypropylène PP) ou les polyéthers chlorés. Il permet de fixer des atomes d'oxygène et d'azote et il induit également des phénomènes de réticulation et d'insaturation, cette insaturation a été mise en évidence par la présence de fragments aromatiques sur les spectres SSIMS d'un PP traité [91]. L'épaisseur de la couche traitée serait de 40 à 90 \AA . Ce traitement s'applique à des substrats suffisamment épais, mais dans certains cas, des déformations peuvent apparaître et un refroidissement du substrat devient nécessaire.

② *Décharge couronne ou traitement Corona* : Il s'agit d'une décharge électrique à pression atmosphérique entre deux électrodes situées à quelques mm l'une de l'autre. Les polyoléfines (PE, PP) et les polyesters (polyéthylène téréphtalate PET) sont traités par ce procédé qui, malgré tout, se limite à traiter des géométries simples. Une étude de Mangipudi [92] révèle un renforcement de l'énergie de surface d'un PE traité par décharge couronne dans l'air dû à une augmentation de la concentration en oxygène sur la surface. Des fonctionnalités C-O, C=O et O=C-O sont détectées. De Puydt [93] qui a traité le PET sous différentes atmosphères souligne des effets d'oxydation dans des atmosphères riches en O_2 et des phénomènes de réticulations dans les atmosphères de N_2 et N_2+NH_3 . Il conclut à une compétition entre la scission de chaînes et la réticulation qui sont respectivement provoquées par la présence d'oxygène et d'azote.

Cette méthode est fréquemment utilisée en milieu industriel et les appareillages sont très variés. Mais des effets secondaires indésirables sont quelquefois notés, par exemple l'électricité statique.

③ *Rayonnement UV* : La surface du polymère est soumise à un rayonnement UV d'une lampe, en atmosphère oxydante [94] ou après avoir été préalablement enduite d'un photosensibilisateur [95]. Le résultat est une oxydation de surface accompagnée, dans le second cas, d'une réticulation de surface [95] ou d'un greffage de chaînes

macromoléculaires [96]. Ce traitement n'est pas recommandé pour l'ABS car ce dernier est particulièrement sensible à la photooxydation. Elle induit en effet une réticulation de la phase caoutchouc du polybutadiène et détruit ainsi ses propriétés élastomériques. De plus, la photodégradation de l'ABS se situe essentiellement à la surface du fait de la diffusion de l'oxygène atmosphérique au sein de l'ABS et entraîne une fragilisation de la couche superficielle par oxydation et rupture des chaînes polymériques [97-98].

④ *Bombardement électronique et ionique* : Il consiste à projeter un faisceau d'électrons ou d'ions sur le polymère [99]. L'action des électrons et des ions permet différentes réactions de dégradation : (1) fragmentation par rupture de liaisons chimiques (groupes pendants, groupes fonctionnels, ruptures de chaînes) et évacuation de différentes espèces volatiles, (2) formation de liaisons inter ou intramoléculaires et formation d'un réseau tridimensionnel insoluble et (3) formation ou élimination de groupements insaturés (doubles liaisons) [100].

Une étude de Bodö [101] sur le PE haute densité indique que le bombardement d'ions Ar^+ casse les liaisons C-H, réticule la surface du polymère et favorise ainsi l'adhésion de métaux tels que Ti, Ni, Cr. Mais un emploi prolongé du bombardement peut induire également la «graphitisation» de la couche superficielle. D'autres inconvénients de cette technique sont son emploi restrictif à des substrats plats, le travail sous atmosphère contrôlée et le coût élevé de l'appareillage.

⑤ *Ablation laser* : Le polymère est soumis à une irradiation laser, généralement à l'atmosphère ambiante. Une incorporation d'oxygène et une modification de structure ont été observées sur un PP soumis à une irradiation d'un laser excimère [102]. Mais sur un polyimide, Brezini [103] enregistre un appauvrissement en azote et oxygène, la radiation à $\lambda = 193$ nm du laser semble donc efficace pour casser les liaisons et diminuer les rapports O/C et N/C. Outre la dépendance de ce traitement avec la composition du polymère, c'est l'effet local du laser qui est également un handicap.

⑥ *Traitement plasma* : Cette technique est largement utilisée au laboratoire et dans ce travail, la grande efficacité du traitement plasma pour activer les surfaces polymériques et son coût modeste [104] en font une méthode de prédilection. Comme il a été mentionné précédemment, le polymère peut être placé à des distances différentes de la décharge et être ainsi soumis à des milieux physico-chimiques très différents. De plus, la nature du gaz utilisé peut induire des propriétés différentes sur les surfaces de polymères. Notons globalement quelques actions spécifiques à différents gaz. Les gaz réducteurs comme l'hydrogène ou les mélanges avec l'hydrogène éliminent l'oxygène et les espèces de poids moléculaire faible des surfaces polymériques. Les gaz oxydants comme O_2 , H_2O ou l'air décappent les surfaces polymériques et fixent des espèces oxygénées sur les surfaces. Enfin, des gaz actifs comme l'azote créent des radicaux et greffent des fonctions azotées [105].

D'une manière générale, l'épaisseur du matériau traité par plasma est estimée à quelques dizaines de nm, elle peut augmenter avec la durée du traitement [106] et les principaux effets observés sur les polymères traités par plasma sont :

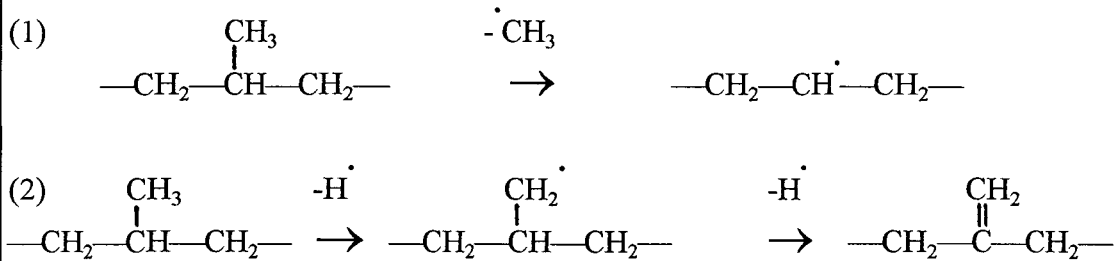
- le *nettoyage* ou l'évacuation de la couche de contamination d'espèces organiques faiblement liées et le *décapage* ou érosion sélective du matériau qui peut engendrer une microrugosité de sa surface. Ce phénomène est très bien observé après un traitement en

post-décharge lointaine avec un plasma composé d'oxygène [107] alors qu'un plasma d'azote ne semble entraîner aucune modification «topographique» du substrat polymérique [104]. Le nettoyage est limité en épaisseur, notamment par rapport à l'action du décapage.

- l'activation ou la *création de radicaux* sur la surface du polymère traité plasma. Ces radicaux résultent de ruptures de liaisons et chaînes macromoléculaires. Le rôle de ces intermédiaires radicalaires peut être important, Lub [108] note ainsi qu'une surface de polystyrène traitée par plasma d'azote incorpore de l'azote mais également beaucoup d'oxygène. Ce dernier peut se fixer sur les radicaux durant ou après le traitement plasma. Des conclusions similaires ont également été tirées pour d'autres polymères [104, 107].

- la *réticulation* qui peut renforcer la cohésion de la couche de surface. Appelée couramment dans la littérature CASING (Crosslinking via Activated Species of INert Gases), elle ne crée pas de nouvelles fonctions chimiques mais est induite par les radicaux libres qui conduisent ainsi à des recombinaisons, insaturations, branchements ou réticulations. Une étude sur le traitement par plasma d'azote d'un PP positionné à 10 cm de la décharge met en évidence ces deux phénomènes d'activation et de réticulation (Fig. 11) [109]. D'une part, l'élimination de groupes méthyls permet la création de radicaux. D'autre part, l'arrachage d'hydrogène peut conduire à un mécanisme de réticulation par la formation de doubles liaisons.

Fig. 11 : Activation (1) et réticulation (2) d'un polypropylène dans un plasma d'azote



- la *modification chimique* ou la fonctionnalisation. Le greffage de nouvelles fonctions chimiques à la surface du polymère favorise l'interaction avec de nouveaux matériaux déposés sur le polymère. La fonctionnalisation, d'importance majeure pour notre étude de l'assemblage métal/polymère, peut donc provoquer une augmentation de l'énergie de surface du polymère par l'addition de groupements polaires.

Il ressort en effet que le traitement par plasma d'azote en post-décharge lointaine auquel nous avons eu recours dans ce travail, enrichit les surfaces polymériques de fonctions polaires azotées et/ou oxygénées [67, 107, 110-111]. Le taux de greffage de ces fonctions comme les autres phénomènes tels que la réticulation ou la création de radicaux dépendent de différents paramètres liés d'une part au plasma (nature et pureté des gaz plasmagènes, pression, débit, vide initial, puissance et fréquence de la décharge, nature des parois...) et d'autre part au traitement (position du substrat par rapport à la décharge, temps de traitement, nature du substrat...).

Le problème du vieillissement des surfaces traitées plasma n'est pas abordé car un des grands avantages de la technique utilisée dans cette étude est l'emploi de la même chambre réactionnelle pour le traitement des substrats et le dépôt de nickel. Les deux

étapes sont effectuées l'une à la suite de l'autre sans remise à l'air. Cette procédure limite ainsi la multitude de réactions possibles durant le contact avec l'atmosphère et le vieillissement.

4.3. Les tests d'adhérence

Le vocable «adhérence» recouvre une notion pragmatique qui peut être directement mesurée, contrairement à l'adhésion. L'adhérence intègre à la fois les propriétés intervenant à l'interface et les propriétés volumiques de chacun des composants, elle est définie comme le travail qu'il faut fournir au système adhérent pour séparer les constituants. L'adhésion se rapporte plutôt à l'étude des forces intervenant à la surface lors de la formation d'une interface.

De nombreuses techniques ont été développées pour étudier l'adhérence, elles ont été conçues pour être reproductibles, qualitatives et/ou quantitatives. Elles peuvent se classer en deux catégories : les tests non destructifs et les tests destructifs [112]. Nous n'accorderons pas beaucoup d'attention aux tests non destructifs car ils sont basés uniquement sur la détection des défauts d'adhérence mais ne quantifient pas cette adhérence. Il s'agit essentiellement d'analyses d'onde sonore ou ultrasonique, d'analyse thermographique et de radiographie X.

4.3.1. Test de pelage

En anglais, il est connu sous le nom de Peel Test, c'est un test mécanique simple qui consiste à peler la couche métallique de son support polymérique et à mesurer la force moyenne nécessaire pour séparer les deux éléments. Il demande quelquefois le collage d'une feuille polymérique assurant une liaison plus forte que la liaison étudiée pour réaliser correctement le pelage. La force de pelage peut être déterminée par deux approches théoriques différentes : l'une analyse les contraintes développées dans la partie pelée du film métallique et l'autre est basée sur un bilan énergétique suivant le principe de conservation de l'énergie mécanique. C'est le test le plus couramment utilisé et peut s'effectuer selon différents angles de 0° à 180°.

4.3.2. Test à la rayure

Le test consiste à rayer le film déposé à l'aide d'une pointe à une vitesse donnée et avec une charge croissante jusqu'à ce que le film soit décollé (Scratch Test dans la littérature anglaise). La charge minimale appliquée conduisant au détachement du film correspond à la force d'adhésion du dépôt sur le substrat. Mais cette mesure dépend de la nature et de l'épaisseur du film et du substrat, de la vitesse de déplacement du stylet et de la dureté de sa pointe... Toutefois, ce test est largement employé dans le cas de couches minces métalliques déposées sur des bandes magnétiques [73].

4.3.3. La microindentation

Il s'agit de faire pénétrer de quelques microns dans le film déposé un poinçon d'une forme géométrique déterminée. L'évolution de la charge appliquée sur l'indenteur

en fonction de la profondeur de pénétration du poinçon donne une appréciation quantitative de l'adhérence, ce suivi peut aller jusqu'à la déformation du dépôt et son décollement du support. Cette technique permet également de déterminer différentes caractéristiques du film comme sa dureté ou son module élastique.

4.3.4. Le test de l'adhésif

L'adhérence est caractérisée soit par la surface arrachée, soit par la force appliquée lors du pelage de l'adhésif recouvrant le dépôt. Ce test n'est utile que lorsque les forces mises en jeu à l'interface sont faibles. En outre, cette technique peut être associée à un test de rayure : un quadrillage est effectué à la surface du dépôt qui est ensuite recouvert par l'adhésif, le pourcentage de carrés arrachés est proportionnel à l'adhérence du dépôt.

4.3.5. Test d'arrachage

Une force de traction est exercée normalement à la surface du dépôt dont on veut mesurer l'adhérence au substrat par l'intermédiaire d'un plot de géométrie variable collé à la surface du dépôt. Ce test n'est pas du tout adapté au dépôt poreux car la diffusion de la colle peut modifier l'interface dépôt/substrat.

4.3.6. Le cloquage

Un liquide est injecté au travers du substrat pour décoller le film déposé et provoquer une cloque. L'énergie de rupture de la cloque se calcule à partir de la pression critique de séparation, elle est également relative au module élastique et à l'épaisseur du film.

4.3.7. Test aux ultrasons

Une éprouvette de polymère métallisé découpée à l'emporte pièce est fixée à l'extrémité d'une tige vibrante à l'aide d'un adhésif double face ou d'une colle [82]. Un générateur de fréquence produit dans la tige des vibrations longitudinales par l'intermédiaire d'un transducteur piézoélectrique. L'adhérence est proportionnelle à l'énergie absorbée par l'échantillon pendant toute la durée de la sollicitation. Deux temps sont relevés, le temps minimum à partir duquel les premières zones de décollement apparaissent et le temps maximum relatif à la séparation des dernières zones métallisées. Mais souvent, il n'est pas possible d'observer le décollement du métal dans l'air, l'énergie fournie par l'appareil étant insuffisante. Le test est alors réalisé en milieu liquide qui permet de réduire les interactions physiques à l'interface.

4.3.8. Cellule de Hull

Cette technique a été mise au point pour étudier, lors d'une électrolyse, les facteurs d'influence sur la répartition du métal à la surface d'un substrat conducteur ou revêtu d'un premier dépôt métallique. Mais, elle est également utile pour apprécier l'adhérence de ce premier revêtement métallique sur le substrat ainsi que l'homogénéité de sa répartition. La technique a été utilisée dans ce travail avec l'emploi d'une solution électrolytique de

cuivre. Cette dernière est préparée à partir de cuivre métal (20 g/l), d'acide sulfurique (200g/l) et est maintenue à une température de 25 à 27°C. L'ABS recouvert d'une couche de nickel métallique est immergé dans la solution électrolytique le long de la paroi inclinée et forme la cathode tandis que l'anode de cuivre occupe la paroi opposée (Fig. 12) [42]. Si le nickel est bien adhérent à l'ABS, on peut observer la répartition progressive du cuivre sur le dépôt de nickel : c'est bien entendu la surface d'ABS la plus proche de l'anode qui sera la première recouverte. On observe alors un avancement du dépôt de cuivre sur le nickel rectiligne si la conduction est homogène à la surface du nickel. Si, au contraire, le nickel n'est pas adhérent, le dépôt est «nettoyé» de l'ABS par la solution électrolytique.

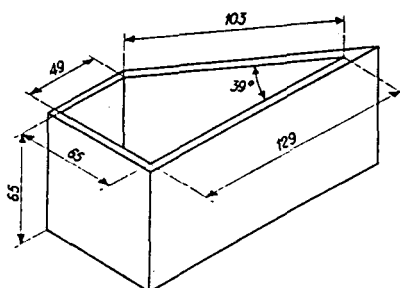


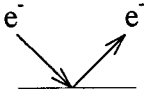
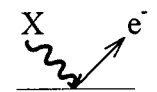

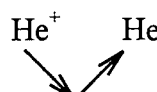



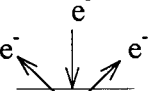
Fig. 12 : Cellule de Hull (les cotes sont en mm)

4.4. Caractérisation de l'interface polymère/métal

La compréhension des mécanismes d'adhésion à l'interface polymère/métal nécessite des informations physiques et chimiques à l'échelle microscopique. De nombreuses méthodes ont été développées à cet effet, elles peuvent être caractérisées par l'interaction particule-échantillon (Tableau 11) [1] : les particules incidentes ou le mode d'excitation ainsi que le mode de détection du signal ou des particules résultants définissent les spécificités de chaque méthode.

Les méthodes optiques comme l'ellipsométrie IR, peu répandue encore mais prometteuse, ou la spectroscopie IR sont de bons modes d'investigation de la nature des groupements et des interactions impliquées à l'interface du polymère. Mais, lorsque le rayonnement IR incident de ces méthodes rencontrent les surfaces réfléchissantes d'un métal, ces méthodes n'offrent plus de tels avantages et de plus, elles nécessitent des surfaces planes, de rugosité très réduite. C'est la raison pour laquelle nous avons alors orienté notre étude vers d'autres techniques d'analyse telle que la spectroscopie photoélectronique, leur principe est développé dans le second chapitre. Remarquons simplement que la spectroscopie de photoélectrons (XPS) est l'outil le plus utilisé pour étudier les compositions chimiques et les structures électroniques des surfaces polymériques, elle permet également de rechercher les liaisons chimiques qui interviennent dans la formation de l'interface. Une nouvelle application de l'XPS a été mise au point, en conjonction avec l'emploi d'une «sonde moléculaire», pour étudier les propriétés acide-base sur la surface d'un polymère traité par plasma [113], son principe est basé sur la détermination de la concentration et du déplacement chimique de la sonde (qui est soit une

Tableau 11 : Caractéristiques principales de différentes techniques d'analyses de surface

Techniques	Processus	Particules analysées	Information	Limites de détection (%)	Profondeur analysée (Å)	Profil d'analyse en profondeur
AES Auger Electron Spectroscopy		électrons Auger	éléments (Li-U)	10 ⁻¹	20	en association avec un décapage ionique
XPS X-Ray Photoelectron Spectr.		photoélectrons	- éléments (Li-U) - liaisons chimiques	0,5	50-100	en association avec un décapage ionique
SIMS Secondary Ions Mass Spectr.		ions éjectés par pulvérisation	éléments (H-U)	10 ⁻⁴	10	par décapage
RBS Rutherford Backscattering Spectr.		ions réfléchis élastiquement	éléments (Be-U)	10 ⁻³	100	par perte d'énergie
PIXE Particle Induced X-Ray Emission		rayons X	éléments (Na-U)	10 ⁻²	1000-10000	-
NRA Nuclear Reaction Analysis		protons α ou γ produits par la réaction nucléaire	éléments légers (H, Be, B, C, O, F...)	10 ⁻²	100-10000	par perte d'énergie
SEM-EDS Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray		rayons X	éléments (Na-U)	2	10000	-
TEM Transmission Electron Microscopy		électrons diffractés	identification de composés	pas de quantification par TEM	500	-

base, soit un acide de Lewis) adsorbée sur la surface polymérique. Cependant, ces dernières années, deux autres techniques spectroscopiques connaissent également un développement assez intéressant : le SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) et l'HREELS (High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy).

Le principe de la technique SIMS est le suivant [114] : des ions de quelques keV d'énergie bombardent la surface d'un solide, induisant l'émission d'ions secondaires. Ces derniers sont accélérés vers l'entrée de l'analyseur et identifiés suivant le rapport masse/charge dans un spectromètre de masse. Tous les éléments depuis l'hydrogène jusqu'aux atomes les plus lourds du tableau périodique sont détectés, leur détection peut atteindre le ppm, voire le ppb mais dépend bien-sûr de la matrice du matériau étudié. La diversité des fragments ioniques émis et détectés permet d'extraire une information à caractère moléculaire sur les composés du matériau analysé. Par contre, l'information à caractère structural est plus délicate à interpréter du fait essentiel de la complexité des phénomènes liés à l'éjection des particules chargées lors de l'impact ionique et à leur réarrangement à l'extérieur du solide : par exemple, la détermination des différents états de l'oxygène chimisorbé (O^- , O_2^- , NiO_2^- , NiO^+) sont difficilement différenciables sur le plan (100) d'un cristal de nickel. Mais, la sensibilité du SIMS à l'extrême surface ($\sim 10 \text{ \AA}$) constitue un réel avantage pour l'analyse de polymères et permet l'identification superficielle de structures tels que les insaturations, les réticulations ou les branchements [100].

L'HREELS apparaît également comme une bonne méthode complémentaire de l'XPS [115]. Son mode de fonctionnement est basé sur l'envoi d'un flux d'électrons monochromatisés vers la surface du matériau à analyser dont les vibrations moléculaires sont ainsi excitées. Sur le faisceau rétrodiffusé, sont alors détectées les pertes d'énergie par rapport au faisceau incident et suivant l'angle de collection. La résolution courante est actuellement de 10 à 14 meV, ce qui représente 80 à 110 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur du maximum d'un pic élastique. Elle permet la résolution de la plupart des bandes vibrationnelles et détecte ainsi les groupements moléculaires présents sur les surfaces polymériques. A partir des données sur les modes de déformation des polymères, on obtient également des informations sur la conformation, la morphologie et même la cristallinité de la chaîne polymérique. De plus, l'usage d'un flux d'électrons basse énergie pour exciter les vibrations moléculaires garantit la sensibilité à l'extrême surface du polymère et conduit à l'identification précise des contaminants de surface ou bien l'orientation de bouts de chaînes moléculaires sur la surface... D'autres points positifs de l'HREELS sont sa sensibilité à l'hydrogène au travers des vibrations moléculaires de groupements C-H_x ou de fonctionnalités O-H ou N-H : par exemple, une différenciation fine est possible entre un méthyne CH, un méthylène CH₂ et un groupement méthyl CH₃, une réelle identification des espèces aliphatiques et aromatiques est alors permise. Mais actuellement, on ne dispose pas de théorie pratique pour la quantification des spectres vibrationnels, toutefois on commence à étudier par cette technique les réactions chimiques induites par un atome métallique sur la surface polymérique [116-117].

4.5. Différents exemples d'assemblages polymère/métal

En guise de conclusion à ce chapitre, quelques études de différents assemblages polymère/métal sont passées en revue. Dans une littérature très variée quant aux polymères et aux métaux déposés, un choix a été fait. Les premiers exemples présentent le dépôt de différents métaux sur l'ABS traité plasma et les seconds ont pour objet le dépôt de *nickel* sur différents polymères.

4.5.1. Dépôt de divers métaux sur ABS traité plasma

Seuls les exemples où l'ABS a été soumis à un traitement plasma avant le dépôt métallique ont été considérés dans ce paragraphe; nous limitons également l'étude aux techniques de métallisation par voie sèche (ou encore les techniques non conventionnelles). Cette analyse a en effet pour objet de mettre en évidence les facteurs qui ont favorisé l'adhérence du métal déposé à la surface de l'ABS.

Le plasma d'oxygène semble rencontrer un franc succès pour le prétraitement de l'ABS, et surtout le plasma de décharge généré à partir de générateur RF 13,56 MHz [118-121]. Aucun autre gaz plasmagène n'a apparemment été utilisé pour préparer l'ABS à une métallisation par voie sèche.

Ce plasma de décharge dans l'oxygène induit différents phénomènes. Le plus facilement perçu est le décapage de la surface. Celui-ci crée de petits pores dont la taille (0,1 à 0,6 μm) varie avec le temps de traitement (5 sec à 30 min) mais apparemment, la couche superficielle de l'ABS ne subit pas d'attaque préférentielle d'une de ses phases constituantes. La mouillabilité est également renforcée et serait sans doute la conséquence du greffage de groupements polaires [121]. L'oxygène est facilement détecté sur la surface traitée et forme des liaisons C-O et C=O [118]. Il semble aussi très réactif et contribue à l'adhérence du film métallique par l'élaboration de lien Métal-O-C. Ainsi des métaux tels Ni, Cr et Ti qui ont une bonne affinité avec l'oxygène donnent des films bien adhérents à l'ABS tandis que des métaux plus «nobles» tels que Cu ou Au montrent une adhérence assez faible [120].

Toutefois, aucun commentaire n'est fait sur le rôle du noyau aromatique ou de la liaison éthylénique de l'ABS lors du traitement plasma ainsi que lors du dépôt métallique.

Donc, deux facteurs peuvent influencer l'adhérence d'un film métallique sur l'ABS, d'une part un ancrage mécanique dans de petites cavités et d'autre part la création de liaisons chimiques entre la surface polymérique et le film métallique. Le traitement par plasma de décharge oxygène augmente significativement les simples et doubles liaisons carbone-oxygène qui semblent être, selon la littérature, les sites privilégiés pour l'accrochage du métal.

4.5.2. Dépôt de nickel sur différents polymères

L'intérêt du nickel est sa réactivité. De structure électronique $3d^8 4s^2$, il accepte facilement un doublet électronique pour compléter sa couche 3d. Par contraste, des métaux

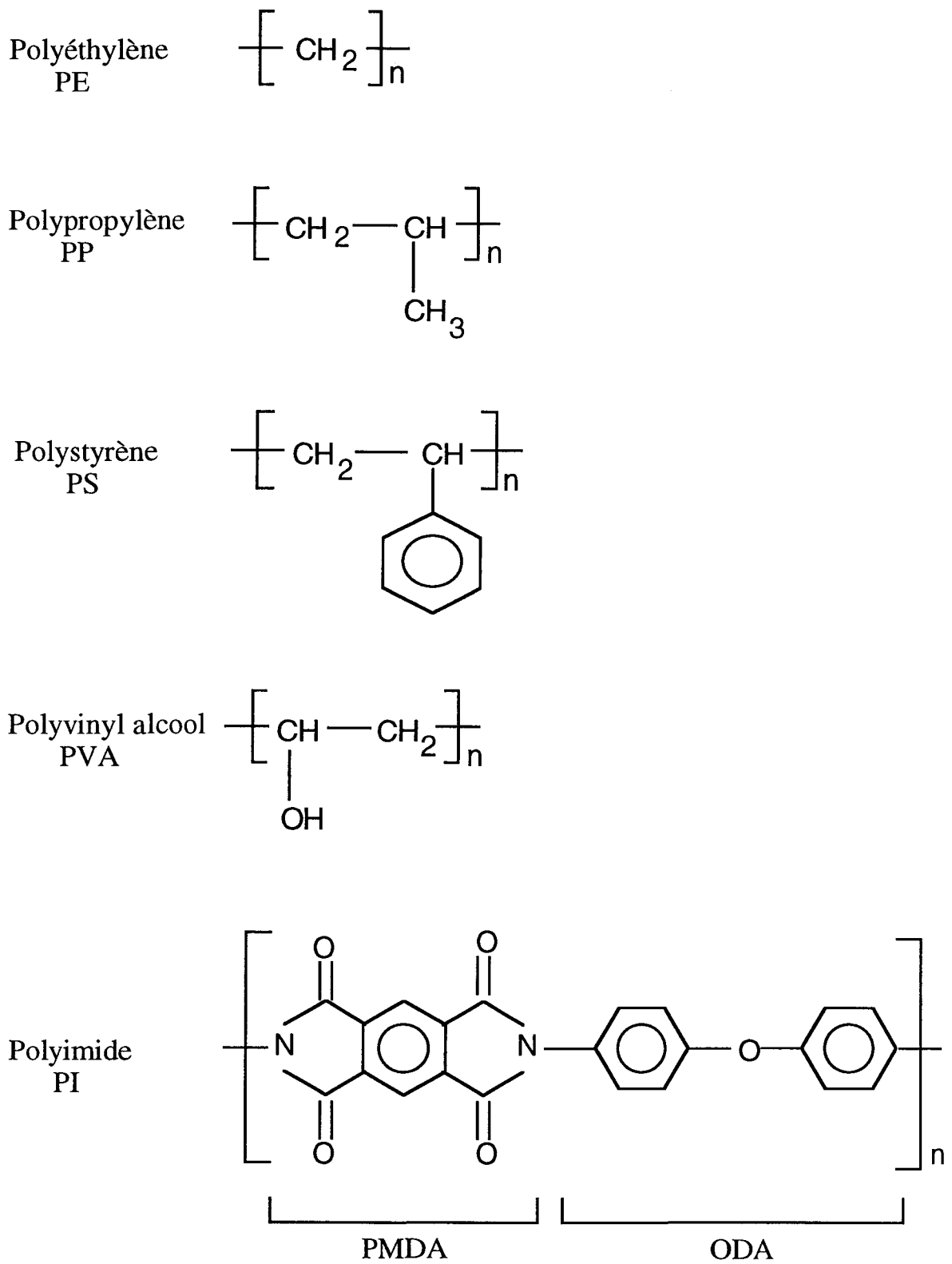


Fig. 13 : Polymères étudiés en interface avec le nickel

comme le cuivre, l'argent ou l'or sont peu réactifs de par leur configuration électronique en $d^{10}s^1$.

Dans ce paragraphe, l'objectif est de noter les modifications relevées sur la surface polymérique lors du dépôt de métal et de préciser les différents modes d'adhésion rencontrés dans les assemblages Ni-polymère, que le polymère soit ou non traité. On examinera successivement l'interface du nickel avec des polymères ne contenant pas d'oxygène dans leur composition chimique (polyéthylène PE, polypropylène PP et polystyrène PS) puis avec des polymères renfermant des fonctions oxygénées (polyvinyl alcool PVA et polyimide PI) (Fig. 13). Une grande diversité de réactions interfaciales est possible, elles dépendent en effet de la nature, de la structure, de l'état de la surface du polymère et du mode de dépôt.

❶ Dépôt de nickel sur les polymères aliphatiques (PE et PP) et aromatiques (PS)

L'étude de Vogel [122] concerne des films de Ni, Fe, Au, Cu déposés sur le polyéthylène par évaporation. Il semble qu'une corrélation puisse être établie entre l'adhésion et la densité de réticulation à la surface des différents assemblages métal-polymère. Les métaux montrant la meilleure adhérence avec le PE lors d'un test de pelage rendent compte également d'un taux de réticulation supérieur de la surface du polymère : l'adhésion la plus importante est obtenue avec le nickel et le fer, la plus faible étant celle acquise avec l'or ou le cuivre. Mais, cette étude ne donne aucune autre précision quant aux types de liaisons développées entre le métal et le PE ainsi qu'aucune explication sur la différence observée entre les métaux.

Bodö [101] a étudié le dépôt de différents métaux dont le nickel sur PE, ces métaux sont déposés selon la technique de l'évaporation par bombardement électronique. Il a remarqué que pour qu'une interaction ait lieu avec un PE non traité, il faut une rupture de liaison C-H à la surface du substrat dès les premiers instants de croissance du film. L'énergie nécessaire à une telle rupture pourrait provenir de la chaleur libérée par la condensation du métal ΔH_c , celle-ci serait, en première approximation, égale à la chaleur nécessaire à la vaporisation du métal. Lorsque ΔH_c est inférieur à l'énergie de la liaison C-H, l'adhérence obtenue est faible : c'est le cas de l'argent, de l'or et du cuivre. Mais l'adhérence est bien supérieure pour le nickel et le titane dont les valeurs de ΔH_c sont du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison de C-H. Toutefois, ils notent que lorsque le polyéthylène est traité par un bombardement ionique, la chaleur de condensation du métal n'est plus nécessaire pour la rupture des liaisons C-H, la surface est activée par l'élimination des hydrogènes lors du bombardement. Le rôle de la formation de liaisons Métal-C ou de complexes organométalliques dans les liens interfaciaux métal-polymère nécessite d'être précisé.

Une étude plus récente [123] de pulvérisation de nickel sur du PP et PE prétraité par un décapage ionique à l'argon démontre par la conjugaison de deux observations faites par XPS que le mécanisme de croissance de la couche métallique s'effectue, dans les premières étapes du dépôt, par îlots et avec une liaison interfaciale nickel-carbone très faible et progresse vers une couche continue. En effet, un déplacement vers les énergies de liaison plus faibles est enregistré sur le spectre de Ni $2p_{3/2}$ durant les premières secondes

du dépôt, la forme du spectre change également avec le temps de dépôt, le spectre du nickel s'amincit et évolue vers un signal semblable à celui d'un nickel massif : lorsque la couche métallique est continue, le spectre obtenu est identique en largeur à mi-hauteur et en énergie de liaison à celui mesuré sur un nickel massif. La seconde observation concerne l'absence de composantes supplémentaires sur le spectre de C 1s, contrairement à ce qui avait été observé avec un dépôt d'aluminium (où un transfert de charge avait été noté de l'aluminium vers le carbone du polymère). Les substrats PE et PP sont relativement inertes et ne favorisent aucune interaction forte nickel-polymère.

Par un dépôt de nickel sur du PS non traité par plasma, Burkstrand [124] note également l'élargissement du photopic du nickel et le déplacement de son maximum pour les premières monocouches déposées par rapport au métal massif. Ces comportements sont liés à la taille des îlots et à la mobilité des atomes à la surface du polymère. Durant les recouvrements très faibles, les atomes de métal sont regroupés en petits îlots de quelques atomes seulement, la contribution de l'énergie extra-atomique à l'énergie de relaxation (qui intervient dans le calcul de l'énergie de liaison de l'orbitale d'où est éjecté le photoélectron analysé par XPS - cf. ch. 2 § 3.1.4) est beaucoup plus faible dans ce cas que dans les gros îlots ou dans la masse du métal. Ceci se traduit, pour les premières monocouches, par des énergies de liaison plus grandes que celle obtenue sur un métal massif. Mais lorsque la taille des îlots croît, les atomes montrent une plus grande mobilité, l'énergie de liaison va alors diminuer et atteindre celle du métal massif.

Burkstrand remarque également que l'adhérence du nickel est supérieure sur un PS prétraité par un plasma de décharge d'oxygène que sur un PS non traité où les liaisons du métal avec le polymère sont réellement faibles et ne peuvent être expliquées avec les seules données de l'XPS. Cette amélioration de l'adhésion du nickel sur le PS prétraité tient à la création de lien Métal-O-C comme le développe le paragraphe suivant consacré aux polymères renfermant des fonctions oxygénées.

De ces différents travaux, il ressort que les polymères dépourvus d'oxygène ne montrent que des liaisons interfaciales faibles avec le nickel, ils ont un comportement peu réactif vis-à-vis de ce métal.

② Dépôt de nickel sur les polymères contenant des fonctions oxygénées

Burkstrand a également étudié les dépôts de nickel sur le polyvinyl alcool et a remarqué, dès les premiers instants du dépôt, l'apparition de nouvelle structure sur le signal O 1s, tandis que le spectre C 1s ne montre aucun nouveau pic mais seulement une atténuation des fonctions oxygénées [124]. Ce comportement serait dû à la formation de complexe Métal-O-C. Le déplacement en énergie de liaison et l'élargissement du photopic Ni 2p sont plus importants sur le PVA que sur le PS non prétraité. En effet, une interaction forte entre le nickel et le PVA réduit la mobilité des atomes de métal sur la surface polymérique, les îlots formés sont dans ce cas plus petits, quelque soit le taux de recouvrement. Les énergies de relaxation sont plus faibles et induisent un déplacement en énergie de liaison plus grand.

De nombreux travaux s'intéressent au dépôt sur le polyimide, polymère principalement utilisé dans l'industrie électronique pour ses qualités diélectriques et de

stabilité thermique et chimique. Il s'agit d'un polymère complexe formé d'une partie PMDA (pyromellitique dianhydride) et d'une partie ODA (oxydianiline).

Chou [125] a montré lors de l'évaporation de différents métaux sur le PI que les métaux à chaleur de sublimation et à enthalpie de formation de leurs oxydes élevées comme le nickel et le chrome réagissent facilement avec l'oxygène du polyimide alors qu'il n'en est pas de même pour l'argent et le cuivre. Les précédentes conclusions de Bodö [101] sont différentes : suivant le raisonnement de Chou, Bodö a recherché une relation entre l'enthalpie de formation des carbures des métaux déposés avec les mesures d'adhérence effectuées sur le PE mais n'en a trouvé aucune. Enfin, Chou signale un transfert de charge du métal vers le PI par l'intermédiaire de l'oxygène du groupement C=O de la partie PMDA. En effet, il enregistre une diminution en intensité de la composante C=O sur le spectre C 1s.

Ho [126] constate judicieusement que les unités aromatiques du PI sont liées soit par un lien carbone-azote, soit par un lien carbone-oxygène. Les fonctions d'ondes au voisinage de Fermi sont délocalisées pour de telles fonctions aromatiques si bien qu'il est difficile d'apprécier certain changement chimique dû à une interaction avec un atome métallique. En associant les mesures XPS à des calculs théoriques sur les orbitales moléculaires, il suggère une interaction du métal avec le site aromatique de l'unité PMDA. Toutefois, l'XPS seul ne peut différencier un complexe carbure d'un arène-métal.

Nous terminerons par trois remarques de Pireaux [127] sur les liaisons chimiques développées aux interfaces métal-polymère : - Parmi les différents types de liaisons possibles, le lien covalent avec transfert de charge à l'interface métal-polymère est le plus fort et l'interaction d'un métal avec un noyau aromatique est parmi les liaisons les plus faibles ne marquant aucun déplacement en énergie de liaison mais seulement une décroissance en intensité.

- Les noyaux aromatiques ne sont pas privilégiés pour l'accrochage de métaux si d'autres sites généralement plus réactifs sont disponibles.

- Lorsqu'un polymère possède des groupements aromatiques, le nuage électronique π délocalisé est très sensible à toute perturbation. Si des liaisons métalliques se créent sur d'autres sites, une réponse indirecte sur le système aromatique peut se produire et entraîner un changement structural du monomère porteur.

4.5.3. Conclusion

L'analyse de l'interface d'un assemblage métal-polymère est complexe et ne peut conduire à des lois généralisées. Cette interface dépend d'une part du métal déposé : est-il réactif ou non, s'agit-il d'un métal ne possédant que des électrons s et p ou bien se caractérise-t-il par des électrons de valence d ? Le mode de dépôt peut également intervenir car les espèces métalliques arrivent avec des énergies différentes selon la

technique utilisée. D'autre part, l'interface est influencée par le polymère lui-même, son état de surface physique comme la rugosité, les contaminants superficiels... et sa nature ou réactivité chimique avant le dépôt.

Les études sur l'ABS prétraité par un plasma d'oxygène démontrent le rôle important que joue l'oxygène dans l'adhésion d'un film métallique : la création de nombreuses liaisons simples et doubles carbone-oxygène facilite l'élaboration de complexes Métal-O-C à l'interface.

Sur les polymères contenant des fonctions oxygénées, c'est également l'interaction entre le nickel et l'oxygène qui semble prépondérante. Des liaisons de ce type sont fortes et plus importantes que celles observées ou suggérées sur les polymères aliphatiques ou aromatiques. Il est en effet difficile d'étudier par XPS la zone interfaciale sur ces polymères car soit le transfert de charge n'est pas significatif dans la liaison Ni-C, soit une interaction nickel-noyau aromatique n'implique aucun déplacement en énergie de liaison, témoignant d'une faible liaison.

Références bibliographiques du chapitre 1 : Etude bibliographique
--

- [1] A. Richardt et A.M. Durand, *Le Vide, les Couches Minces, les Couches Dures*, Ed. In Fine, Paris (1994)
- [2] I.H. Hutchinson, *Principles of Plasma Diagnostics*, Ed. par Cambridge University Press, Cambridge (1992)
- [3] B. Held, *Physique des Plasmas Froids*, Ed. par Masson, Paris (1994)
- [4] O. Dessaux, P. Goudmand, *Cours Comett*, Lille (1992)
- [5] A.W. Koch, *Plasma Technology*, Ed. par M. Capitelli et C. Gorse, Plenum Press, New York, p.109-117 (1992)
- [6] *Les Applications Innovantes des Plasmas Basse Pression dans l'Industrie*, Ed. par Novelect, Paris (1991)
- [7] O.M. Küttel, J.E. Klemberg-Saphieha, L. Martinu et M.R. Wertheimer, *Thin Solid Films*, 193/194, 155 (1990)
- [8] A. Wright et C. Winkler, *Active Nitrogen*, Ed. par E. M. Loeb, Academic Press, New York (1968)
- [9] P. Supiot, Thèse n°1200, Lille I (1993)
- [10] F.R. Gilmore, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.*, 5, 369 (1983)
- [11] B. Mutel, Thèse n°704, Lille I (1986)
- [12] H. Coitout, Thèse n°2592, Paris XI (1993)
- [13] A. Ricard, J. Tétreault et J. Hubert, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 24, 1115 (1991)
- [14] M.L. Rahman et J.W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 170 (1971)
- [15] L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 90, 7087 (1989)
- [16] L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 97, 260 (1992)
- [17] L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 88, 6911 (1988)
- [18] L.G. Piper, K.W. Holtzclaw et B.D. Green, *J. Chem. Phys.*, 90, 5337 (1989)
- [19] D.I. Slovetsky, *Chemical Reaction Mechanisms in Non-equilibrium Plasmas*, Ed. par Nauka, Moscou (1980)
- [20] C. Gorse et M. Capitelli, *J. Appl. Phys.*, 62, 4072 (1987)
- [21] A. Dalgarno, *Atomic and Molecular Processes*, Academic Press, New York (1962)
- [22] M.A. Clyne et W.S. Nip, *Reactivity Intermediates in the Gas Phase*, Ed. par D.W. Setser, Academic Press, New York (1979)
- [23] L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 91, 864 (1989)
- [24] W.L. Starr et T.M. Shaw, *J. Chem. Phys.*, 44, 4181 (1966)
- [25] J.F. Noxon, *J. Chem. Phys.*, 36, 926, (1962)
- [26] I. Armenise, M. Capitelli, E. Garcia, C. Gorse, A. Lagana et S. Longo, *Chem. Phys. Lett.*, 200, 597 (1992)
- [27] R. Nagpal et P.K. Ghosh, *Chem. Phys. Lett.*, 183, 129 (1991)
- [28] G.B. Kistiakowski et P. Warneck, *J. Chem. Phys.*, 27, 1417 (1957)
- [29] F. Gilmore, R.R. Laher et P.J. Espy, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21, 1005 (1992)
- [30] C. Normand-Chave, Thèse n°2210, Paris XI (1991)
- [31] C.E. Treanor, J.W. Rich et R.G. Rehm, *J. Chem. Phys.*, 48, 1798 (1968)
- [32] A. Ricard, *Rev. Phys. Appl.*, 24, 251 (1989)
- [33] A. Garscadden et R. Nagpal, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 4, 268 (1995)
- [34] G. Bavarian et A. Ricard, 11th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Loughborough, 4, 1511 (1993)

- [35] J. Loureiro et A. Ricard, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 26, 163 (1993)
- [36] R. Nagpal et A. Garscadden, 12th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Minnesota, 4, 1831 (1995)
- [37] D. Levron et A.V. Phelps, *J. Chem. Phys.*, 69, 2260 (1978)
- [38] G.H. Ho et M.F. Golde, *J. Chem. Phys.*, 95, 8866 (1991)[79]
- [39] *Les Plasmas dans l'Industrie*, Ed. par G. Laroche et M. Orfeuill, Dopee Diffusion, Avon (1991)
- [40] M. Alami, Thèse n°300, Claude Bernard-Lyon I (1994)
- [41] P. Josso et S. Alpérine, *Techniques de l'Ingénieur*, M 1566 (1988)
- [42] L. Lacourcelle, *Techniques de l'Ingénieur*, M 1591 (1988)
- [43] *Thin Film Processes II*, Ed. par J.L. Vossem et W. Kern, Academic Press, New York (1991)
- a C. Deshpandey et R. Bunshah, p.79-132
 - b R. Parsons, p.177-208
 - c P.P. Chow, p.133-176
 - d K.F. Jensen et W. Kern, p.283-368
 - e J.G. Eden, p.443-500
 - f R. Reif et W. Kern, p.523-564
 - g G. Lucovsky, D.V. Tsu, R.A. Rudder et R.J. Markunas, p.565-620
- [44] G.K. Wehner, *NASA Spec. Publ.*, 5111, 59 (1972)
- [45] D.M. Mattox, *NASA Spec. Publ.*, 5111, 11 (1972)
- [46] *Vapor Deposition*, Ed. par R.C. Powell, J.H. Oxley, J.M. Blocher, John Wiley & Sons, New York (1966)
- [47] W.L. Gladfelter, *Chem. Mater.*, 5, 1372 (1993)
- [48] P.A. Dowben, J.T. Spencer et G.T. Stauff, *Mat. Sci. Eng.*, B2, 297 (1989)
- [49] H. Suhr, *New J. Chem.*, 14, 523 (1990)
- [50] H. Suhr, A. Etspüler, E. Feurer et S. Kraus, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 9, 217 (1989)
- [51] H. Suhr, R. Schimid et W. Stürmer, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 12, 147 (1992)
- [52] F.W. Breitbarth, J. Bald, S. Rodemeyer et H. Suhr, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 13, 289 (1993)
- [53] N.M. Boag et P.A. Dowben, *Metallized Plastics 4*, Hawaï (1993)
- [54] T. Osawa, *Thermochim. Acta*, 174, 185 (1991)
- [55] Y. Pauleau et A.Y. Fasasi, *Chem. Mater.*, 3, 45 (1991)
- [56] A.W. Wrobel et W.R. Wertheimer, *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, Ed. par R. d'Agostino, Academic Press, New York, p.163-268 (1990)
- [57] F. Maury, 4th Int. Symp. on Trends and New Applications in Thin Films, Dresden, 24 (1994)
- [58] H. Suhr, *Surf. and Coatings Technol.*, 49, 233 (1991)
- [59] F. Maury, *J. de Phys. IV*, C5, 5, 449 (1995)
- [60] T.H. Baum et P.B. Comita, *Thin Solid Films*, 218, 80 (1992)
- [61] J. Musil, *Vacuum*, 36, 161 (1986)
- [62] L. Bardos, *Vacuum*, 38, 637 (1988)
- [63] Y. Catherine, *les Couches Minces*, Suppl. 246, 172 (1989)
- [64] G. Lucovsky et D.V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5, 2231 (1987)
- [65] O. Dessaux et P. Goudmand, *Congrès Int. Microondes et Hautes Fréquences*, Nice, CFE, II, 57 (1991)

- [66] P. Goudmand, O. Dessaux, C. Cannesson et A. Ben Taleb, Pat. FR 90 08602 (1990)
- [67] a A. Brocherieux, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, 9th Int. Colloquium on Plasma Processes, Antibes, 315 (1993)
- b A. Brocherieux, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, 11th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Loughborough, 4, 1362 (1993)
- c A. Brocherieux, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, 7^e Journées d'Etude sur l'Adhérence et l'Adhésion, Obernai, 132 (1993)
- d A. Brocherieux, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, 4th Int. Symp. on Trends and New Applications in Thin Films, Dresden, 175 (1994)
- e A. Brocherieux, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, J. Grimblot, M. Brunel et R. Lazzaroni, Appl. Surf. Sci., 90, 47 (1995)
- f A. Brocherieux, P. Supiot, O. Dessaux et P. Goudmand, 12th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Minnesota, 4, 2071 (1995)
- [68] B. Mutel, A. Ben Taleb, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, Thin Solid Films, à paraître
- [69] S. Nowak, M. Collaud, G. Dietler, P. Gröning et L. Schlapbach, J. Vac. Sci. Technol., A 11, 481 (1993)
- [70] T. Aoki, S. Wickramanayaka, A.M. Wrobel, Y. Nakanishi et Y. Hatanaka, J. Electrochem. Soc., 142, 166 (1995)
- [71] B. Wisniewski, J. Durand et L. Cot, J. de Physique II, Colloque C2, 1, 389 (1991)
- [72] H.J. Frenck, E. Oesterschulze, R. Beckmann, W. Kulisch et R. Kassing, Mat. Sci. Eng., A 139, 394 (1991)
- [73] P. Ziegler, Thèse n°221, Haute Alsace-Mulhouse (1992)
- [74] P. Pusset, Thèse n°329, Haute Alsace-Mulhouse (1994)
- [75] A.J. Kinloch, Adhesion and Adhesives - Science and Technology, Ed. par Chapman and Hall, Londres (1987)
- [76] J.J. Bikerman, The Science of Adhesive Joints, Ed. par Academic Press, New York (1968)
- [77] Y. De Puydt, P. Phuku et P. Bertand, Workshop on Interfaces in New Materials, Ed. par P. Grange et B. Delmon, Elsevier Applied Science, Londres (1991)
- [78] M. Tatoulian, Thèse, Pierre et Marie Curie, Paris VI (1995)
- [79] J. Schultz, Journées de l'Adhésion, Cours JADH, Obernai (1993)
- [80] L. Lavielle et J. Schultz, Matériaux et Techniques, 215 (1984)
- [81] K.L. Mittal, Pure Appl. Chem., 52, 1295 (1980)
- [82] S.H. Wu, Polymer Interface and Adhesion, Ed. par Dekker, New York (1982)
- [83] F.H. Chung, J. Appl. Polymer Sci., 42, 1319 (1991)
- [84] G. Legeay, P. Benoist et F. Poncin-Epaillard, Double liaison-Chimie des peintures, 447, 17 (1993)
- [85] E.M. Liston, J. Adhesion, 30, 199 (1989)
- [86] G.D. Davis, Surf. Int. Anal., 20, 368 (1993)
- [87] A. Ermolieff, S. Marthon, H. Granges, J. Piaguet et F. Pierre, Thin Solid Films, 239, 220 (1994)
- [88] S.J. Bull, Vacuum, 43, 517 (1992)
- [89] E. Desimoni, G.I. Casella, A. Morone et A.M. Salvi, Surf. Interf. Anal., 15, 627 (1990)
- [90] G. Legeay, J.C. Brosse et F. Epaillard, Double liaison-Chimie des peintures, 367, 111 (1986)

- [91] Y. De Puydt, D. Léonard et P. Bertrand, *Metallized Plastics III : Fundamental and Applied Aspects*, Phoenix (1991)
- [92] V. Mangipudi, M. Tirrell et A.V. Pocius, *Langmuir*, 11, 19 (1995)
- [93] Y. De Puydt, P. Bertrand, Y. Novis, R. Caudano, G. Feyder et P. Lutgen, *British Polymer J.*, 21, 141 (1989)
- [94] J. Peeling, G. Courval et M.S. Jazsar, *J. Polymer Sci.:Polymer Chem.*, 22, 419 (1984)
- [95] A.S. Hoffman, *Advances in Polymer Science*, 57, 146 (1984)
- [96] L.M. Hamilton, A. Green, S. Edge, J.P. Badyal, W.J. Feast et W.F. Pacynko, *J. Appl. Polymer Sci.*, 52, 413 (1994)
- [97] X. Jouan et J.L. Gardette, *J. Polymer Sci.:Polymer Chem.*, 29, 685 (1991)
- [98] A.M. Mance, R.A. Waldo et A.A. Dow, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1667 (1989)
- [99] S. Nowak, M. Collaud, G. Dietler, P. Schmultz et L. Schlapbach, *Surf. Interf. Anal.*, 20, 416 (1993)
- [100] Y. De Puydt, Thèse, UCL-Faculté des Sciences Appliquées, Louvain-la-Neuve (1991)
- [101] P. Bodö et J.E. Sundgren, *Surf. Interf. Anal.*, 9, 437 (1986)
- [102] J.J. Pireaux, J. Riga, P. Boulanger, P. Snauwaert, Y. Novis, M. Chtaib, C. Gregoire, F. Faily, E. Beelen, R. Caudano et J. Verbist, *J. Electron Spectroscopy Related Phenom.*, 52, 423 (1990)
- [103] A. Brezini et N. Zekri, *J. Appl. Phys.*, 75, 2015 (1994)
- [104] C. Hoyez, Thèse n°1265, Lille I (1994)
- [105] E.M. Liston, L. Martinu et M.R. Wertheimer, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 7, 1091 (1993)
- [106] L.J. Gerenser, *J. Adhesion Sci. Technol.*, A11, 2941 (1993)
- [107] C. Jama, Thèse n°1554, Lille I (1995)
- [108] J. Lub, F.C. van Vroonhoven, E. Bruninx et A. Benninghoven, *Polymer*, 30, 40 (1989)
- [109] F. Poncin-Epaillard, B. Chevet et J.C. Brosse, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 8, 455 (1994)
- [110] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, *Surf. Interf. Anal.*, 18, 751 (1992)
- [111] B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, *Surf. Interf. Anal.*, 20, 283 (1993)
- [112] C. Girardeaux, Thèse n°7259, Paris VII (1993)
- [113] N. Shahidzadeh-Ahmadi, F. Arefi-Khonsari et J. Amouroux, 15th European Conf. on Surf. Science, Lille, TuPf 05 (1995)
- [114] J. Grimblot, *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques*, Ed. par Masson, Paris (1995)
- [115] J.J. Pireaux, C. Grégoire, M. Vermeersch, P. Thiry, M. Rei Vilar et R. Caudano, *Metallization of Polymers*, Ed. par E. Sacher, J.J. Pireaux et S.P. Kowalczyk, ACS, Washington, p 47-59 (1990)
- [116] J.J. Pireaux, M. Vermeersch, C. Grégoire, P. Thiry, R. Caudano et T.C. Clarke, *J. Chem. Phys.*, 88, 3353 (1988)
- [117] C. Grégoire, J.J. Pireaux, A. Cros et R. Caudano, *Appl. Surf. Sci.*, 84, 163 (1995)
- [118] T. Tsukada et N. Hosokawa, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 348 (1979)
- [119] J.H. Lindsay, J. La Sala et H.M. Ghorashi, US Patent 4395313 (1983)

- [120] J.H. Lindsay et J. La Sala, *Plating Surf. Finish.*, 72, 54 (1985)
- [121] C.A. Villamizar, J. Rojas et P. Frias, *Metal Finish.*, 79, 27 (1981)
- [122] S.L. Vogel et H. Schonhorn, *J. Appl. Polymer Sci.*, 23, 495 (1979)
- [123] P. Marcus, A. Meyer et C. Hinnen, *Surf. Interf. Anal.*, 21, 407 (1994)
- [124] J.M. Burkstrand, *Phys. Review B*, 20, 4853 (1979)
- [125] N.J. Chou et C.H. Tang, *J. Vac. Sci. Technol.*, A2, 2, 751 (1984)
- [126] P.S. Ho, *Appl. Surf. Sci.*, 41, 559 (1989)
- [127] J.J. Pireaux, *Synthetic Metals*, 67, 39 (1994)

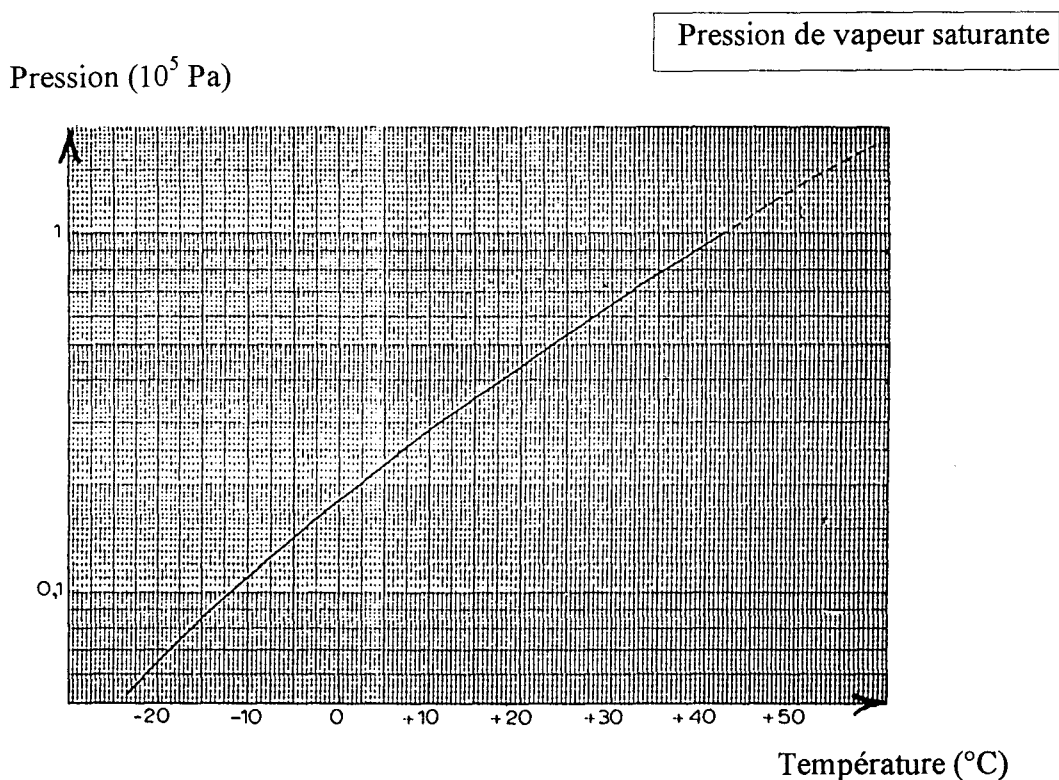


Chapitre 2 : Appareillages et techniques utilisés

1. Produits utilisés

1.1. Gaz

Le gaz utilisé pour générer le plasma est de l'azote fourni par Air Liquide de qualité industrielle U. L'hydrogène ajouté quelque fois en amont de la décharge est également fourni par Air Liquide (qualité industrielle U). Quant au gaz choisi comme précurseur métallique, il s'agit du nickel tétracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ livré par Strem Chemicals. Quelques propriétés physiques qui le caractérisent sont présentées à la figure 1 [1], mais la caractéristique la plus attrayante de ce produit pour le procédé de métallisation est sa volatilité.



Point de fusion : 248 K à 10^5 Pa

Point d'ébullition : 316 K à 10^5 Pa

Dose létale pour une exposition de 8h/j à raison de 5j/semaine : 0,001 ppm

Fig. 1 : Caractéristiques principales du nickel carbonyle

1.2. Substrats et matériaux

Le choix du polymère a été conditionné par une demande industrielle, il s'agit de l'acrylonitrile-butadiène-styrène ABS. De provenance Goodfellow, il se présente en plaques d'épaisseur de 1,5 mm. Ces caractéristiques sont résumées dans le tableau 1 [2], mais il est important de souligner que l'ABS est un matériau fortement hydrophile.

Table 1 : Caractéristiques principales de l'Acrylonitrile-Butadiène Styrene

Appellations commerciales Cyclocac, Lustran, Novodur, Ronfalin

Description générale : Thermoplastique industriel amorphe de couleur grisâtre/blanchâtre relativement dur et raisonnablement résistant (maintenu à faibles températures). Il est fabriqué dans une large gamme de niveaux de qualité préparés sur mesure pour répondre aux besoins des utilisateurs finaux privés avec d'importantes variations possibles des ratios en copolymère. Ils sont généralement de transformation et liage faciles, mais ont une très faible résistance à la fatigue, une faible solidité aux solvants et une faible résistance aux UV (à moins qu'ils ne soient stabilisés ou protégés).

Utilisations possibles : placards et revêtements, baignoires, socles douche, tuyaux, coques de bateaux et composants des véhicules.

Caractéristiques physiques		Caractéristiques mécaniques	
Absorption d'eau - sur 24 heures	0,3-0,7 %	Coefficient de frottement	0,5
Densité	1,05 g cm ⁻³	Dureté - Rockwell	R100-110
Indice limite d'oxygène	19 %	Elongation à la rupture	45 %
Inflammabilité	Auto-extincteur - Horiz	Module de tension	2,1-2,4 GPa
		Résistance aux chocs - IZOD	30-35 J m ⁻¹
		Résistance à la traction	41-45 MPa
Caractéristiques électriques		Résistances chimiques	
Constantes diélectriques à 1 MHz	3,2 - 3,3	Acides - dilués	Bon
Facteur de dissipation	0,02	Alcalis	Passable
Résistance diélectrique	20-25 kV.mm ⁻¹	Cétones	Mauvais
Résistivité volumique	> 10 ¹⁵ Ωcm	Halogènes	Passable
		Hydrocarbures aromatiques	Mauvais
Caractéristiques thermiques			
Conductivité thermique à 23°C	0,17 W m ⁻¹ K ⁻¹		
Expansivité thermique	80 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹		
Temp. de déflexion à la chaleur - 0,45 MPa	98 °C		
Temp. de déflexion à la chaleur - 1,8 MPa	89 °C		
Temp. maximale d'exploitation	70-100 °C		

Avant toute expérimentation, les échantillons d'ABS ont été nettoyés dans un bain ultrason avec du trichlorotrifluoroéthane durant une dizaine de minutes et ont ensuite été séchés à l'étuve durant 12 h à 60°C.

Comme autres substrats ont également été utilisés de simples lamelles de verre et du silicium monocristallin d'orientation (100) nettoyés dans l'éthanol et séchés.

Des feuilles de nickel massif ont permis de contrôler les mesures effectuées par XPS. D'une épaisseur de 1 mm, elles sont d'une teneur de 99,98 %. Un polissage à l'éthanol a été réalisé avant toute analyse ou traitement afin de réduire la couche d'oxydes.

2. Réacteurs et dispositifs d'étude spectroscopique de la phase gazeuse

Le premier objectif de cette étude est l'obtention, sur le substrat, d'un seul dépôt homogène, le nickel métallique. Dans cette perspective, un premier réacteur a été élaboré pour le processus de dépôt : la géométrie de la chambre réactionnelle et de l'injecteur a été simplifiée au maximum afin de faciliter l'écoulement gazeux. C'est également dans cet esprit qu'a été choisie une injection colinéaire du nickel carbonyle par rapport au flux du plasma, pour éliminer toute zone de turbulence inutile.

Le second objectif est l'approche des mécanismes régissant le processus de dépôt. Mais la géométrie simplifiée du premier réacteur ne permet qu'une caractérisation spectroscopique du plasma, l'analyse particulière de la zone réactionnelle du plasma avec le nickel carbonyle nécessite une configuration géométrique adaptée au balayage de la

zone par une fibre optique. Un second réacteur a été conçu pour cette étude spectroscopique de la phase gazeuse où l'appendice sur lequel est fixée la fenêtre d'observation ne perturbe pas l'écoulement du plasma. Afin de préciser le lien entre l'étude spectroscopique et le processus de dépôt, un échantillon a été positionné dans la zone étudiée et a ainsi collecté un dépôt dont on peut connaître spatialement le mécanisme d'obtention.

2.1. Processus de dépôt

2.1.1. Réacteur et conditions de dépôt

Le plasma est créé par l'intermédiaire d'une cavité résonnante [3] connectée à un générateur microondes Sairem de 2450 MHz au sein d'un tube de quartz d'un diamètre intérieur de 27 mm (Fig. 2). Ce générateur microondes étant adapté pour véhiculer l'énergie par guide rectangulaire en mode TE_{10} , une transition est établie afin de conduire l'énergie du guide rectangulaire vers le coupleur coaxial par l'intermédiaire d'une antenne (Fig. 3) [4]. L'accord de la cavité est réalisé en variant la longueur $d = \lambda/4$ qui, pour la fréquence de 2450 MHz est d'environ 3,1 cm.

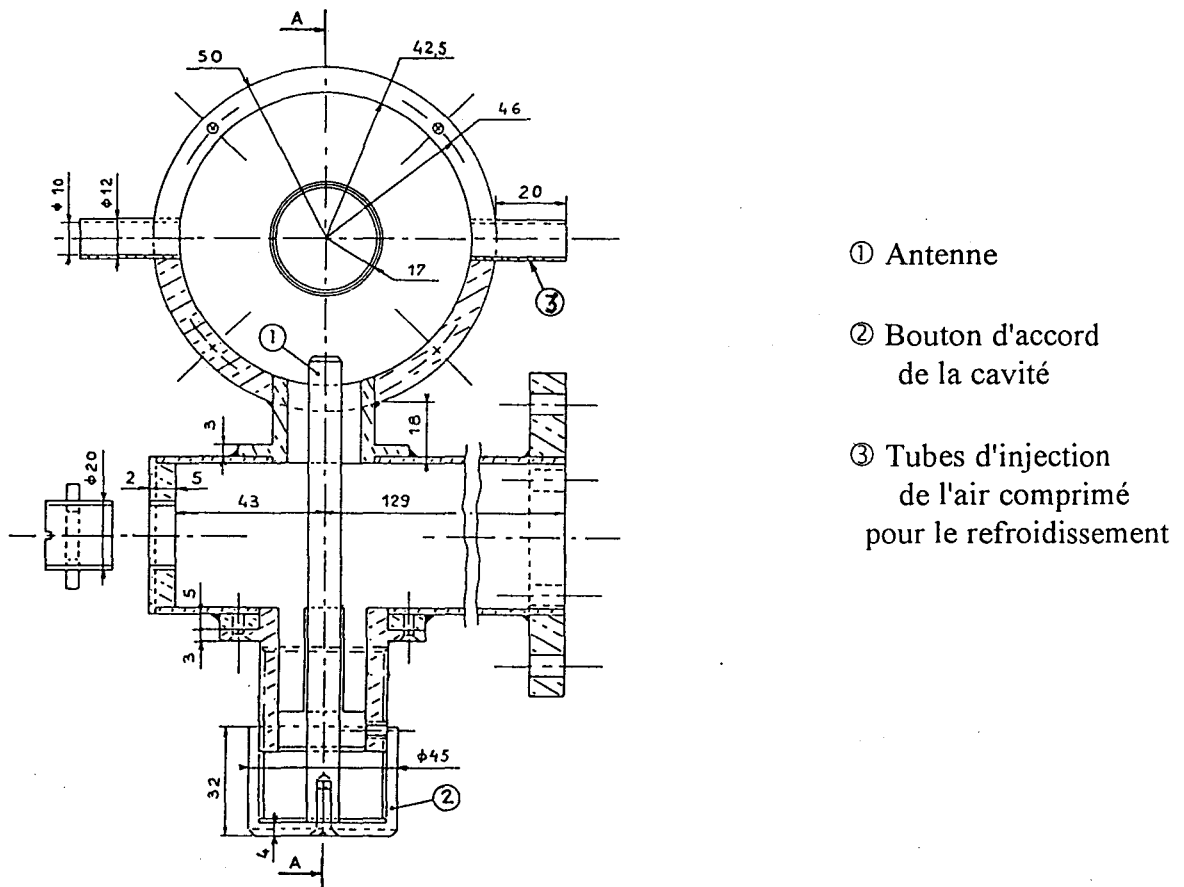


Fig. 3 : Schéma du coupleur coaxial (les dimensions sont en mm)

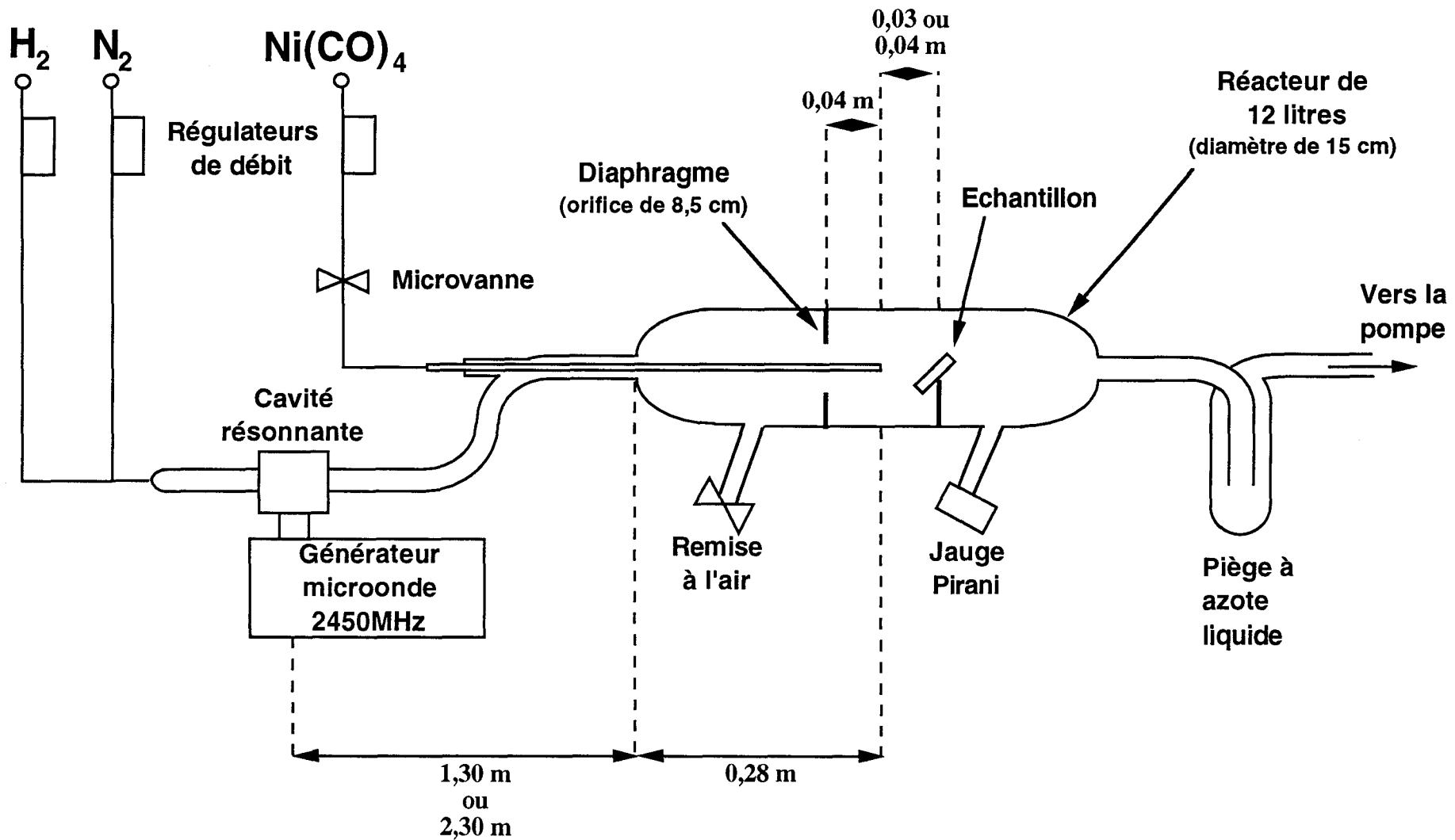


Fig. 2 : Montage expérimental pour le processus de dépôt

Le tube de quartz où circule le gaz plasmagène est refroidi par air comprimé. La puissance transmise par le générateur microondes est généralement réglée à 800 W mais ce type de générateur peut délivrer jusqu'à 1200 W. Un pompage continu conduit le plasma vers une chambre réactionnelle de 12 litres en verre borosilicaté et d'un diamètre intérieur de 150 mm. La capacité maximale de la pompe est de $33 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$. La pression initiale mesurée sur une jauge Pirani avant chaque expérience est de 10^{-2} hPa.

Bien que sur la figure 2 qui représente une coupe verticale de l'installation, on ne distingue que deux coudes à 90° , ils sont en fait au nombre de trois, le troisième étant dans un plan horizontal. Ils ont permis non seulement la modulation du dispositif à la géographie des lieux, mais également la séparation de la zone de décharge vis-à-vis de la chambre réactionnelle afin d'éliminer tout effet indésirable sur le substrat des radiations UV provenant de la décharge.

Au sortir de la bouteille, le nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ passe au travers d'un tube en U d'un diamètre de 7 mm et dont une longueur de 10 cm baigne dans un bain d'huile où la température est maintenue à 50°C : ce chauffage du précurseur n'est pas obligatoire mais il facilite le dépôt. La température a été optimisée pour augmenter la vitesse de dépôt mais il s'agit de la limite supérieure de l'intervalle des possibilités car au-delà, l'injecteur s'obstrue facilement. Le nickel carbonyle traverse ensuite un débitmètre à bille équipé d'une vanne micrométrique qui facilite la régulation du précurseur gazeux et arrive dans le tube d'injection. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est introduit colinéairement au flux du plasma, l'extrémité de l'injecteur se situe à quelques 3 ou 4 centimètres en amont du substrat. En outre, l'emploi d'un diaphragme permet de confiner le plasma dans cette zone d'injection. La nature du diaphragme, téflon ou aluminium, a été choisie pour ne pas affecter l'activité du plasma.

Deux configurations d'injection ont été utilisées dans cette étude. La majeure partie du travail a été exécutée dans une géométrie non symétrique et caractérisée par un angle de 10° entre l'injecteur du nickel carbonyle et l'axe du réacteur. Un chevalet en verre positionne le substrat face à l'injecteur avec un angle constant de 45° par rapport à l'axe d'injection. Cette position du substrat permet de maintenir l'échantillon dans le voisinage proche de la flamme que décrit le nickel carbonyle dans le plasma d'azote et parallèlement au front de cette même flamme, le but est en fait d'optimiser la surface de dépôt métallique. La spectroscopie optique d'émission de la phase gaz nous permettra d'en comprendre la raison au chapitre 4. Dans la seconde configuration, l'injecteur est parfaitement aligné sur l'axe du réacteur. Cette dernière configuration a servi essentiellement lors de l'étude, par décapage ionique, du coeur du dépôt métallique et de l'interface nickel/substrat. Dans ce cas, le chevalet de verre oriente le substrat dans un plan perpendiculaire à l'axe d'injection. Néanmoins, ces deux configurations seront justifiées par les résultats obtenus au Ch. 3 § 3.2.

Dans nos conditions de travail, une zone d'ionisation secondaire (cf. ch. 1 § 2.3 et 3.3.2.3) apparaît en aval de la décharge du plasma d'azote, cette zone précède la post-décharge lointaine. Rappelons que l'ionisation secondaire se caractérise par d'importants gradients dans le profil des températures et des concentrations des espèces ioniques et des électrons. Pour une pression d'azote et une puissance microondes fixes, son extension spatiale croît avec le temps depuis le moment où la décharge est allumée jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. Selon nos conditions expérimentales, cet état d'équilibre est atteint après 15 minutes environ de fonctionnement de la décharge. C'est la raison pour laquelle la distance entre la décharge et le réacteur, notée d , a été fixée à 230 cm, elle permet ainsi d'éviter toute influence néfaste de l'ionisation secondaire sur l'échantillon. Toutefois, pour

des temps de travail de la décharge inférieurs à 15 minutes, le substrat a été placé à une distance plus faible par rapport à la décharge, à savoir $d = 130$ cm en aval de la décharge. Cette remarque ne concerne que le plasma d'azote pur car l'introduction d'hydrogène dans la décharge conduit à la disparition de la zone d'ionisation secondaire. Cependant, la même démarche a été appliquée lors de traitements par des plasmas d'azote additionné d'hydrogène : pour des temps de travail supérieurs à 15 min, $d = 230$ cm.

2.1.2. Dispositif de caractérisation spectroscopique du plasma

Un contrôle spectroscopique du plasma d'azote a alors été effectué au travers de la paroi du réacteur, par l'intermédiaire d'une fibre optique, en regard de l'extrémité de l'injecteur du nickel carbonyle c'est-à-dire à 158 ou 258 cm de la décharge. Le signal est transmis à un spectromètre THR-1000 Jobin-Yvon, de longueur focale de 1 m et équipé d'un réseau holographique de 1200 traits/mm, le spectromètre est relié à un photomultiplicateur Hamamatsu R446 à cathode multialcaline (Na-K-Sb-Cs). L'ensemble spectromètre-photomultiplicateur est piloté par un PC compatible sous le module de contrôle Spectralink de Jobin-Yvon. Les émissions ont été étudiées dans le domaine spectral compris entre 350 et 700 nm avec une fente d'entrée de 300 μm . L'intensité $I(\lambda)$ enregistrée à la longueur d'onde λ dépend du facteur de transmission $T(\lambda)$ englobant la réponse spectrale de tout le système optique qui est muni d'un détecteur de rendement quantique $RQ(\lambda)$, de la probabilité de transition de l'état émetteur $A_i(\lambda)$ et de sa densité volumique [émetteur] [5]. Ainsi, pour le premier système positif de l'azote dont l'intensité provient en majorité de la transition $v'=11 \rightarrow v''=7$ à $\lambda = 580,4$ nm, $A_i(\lambda) = 9,57 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ et l'intensité est donnée par l'équation suivante :

$$I(\lambda) = T(\lambda) \times RQ(\lambda) \times A_i(\lambda) \times [N_2(B, v=11)] \quad (1)$$

2.1.3. Différentes étapes du procédé de dépôt

Le procédé compte trois étapes (*a*, *b*, *c*) qui s'enchaînent sans remise à l'air (Tableau 2).

(*a*) *Prétraitement de la surface du substrat* : Cette étape est effectuée dans la post-décharge lointaine à une pression de 6 hPa durant un laps de temps constant de 5 min. Le polymère ainsi positionné dans le réacteur est prétraité soit par un plasma d'azote pur dont le débit s'élève à environ 2,6 slm, soit par un plasma d'azote dopé avec quelques 0,5 % d'hydrogène (2,6 slm N_2 + 13 sccm H_2). Remarquons que l'influence de la durée du prétraitement sur l'adhésion du film métallique de nickel sur son substrat n'a pas été étudiée.

(*b*) *Dépôt métallique* : Cette phase commence par l'admission du nickel carbonyle dans le réacteur. La pression de travail varie de 8 à 5,8 hPa soit dans un plasma de N_2 pur, soit dans un plasma (N_2 + 0,5 % H_2), le débit de $Ni(CO)_4$ est mesuré de manière relative par un débitmètre à bille, il est inférieur à 2 sccm. La durée du dépôt varie de 1 à 10 min pour une position $d = 130$ cm et de 19 à 32 min pour $d = 230$ cm.

(*c*) *Post-traitement* : L'existence de cette troisième étape est imposée par la nécessité de détruire toute trace de $Ni(CO)_4$ restant dans les canalisations de l'injecteur et dans le

Tableau 2 : Déroulement des différentes étapes du procédé

	Allumage de la décharge	Injection du Ni(CO) ₄	Arrêt de l'injection du Ni(CO) ₄	Exposition à l'air
Différentes étapes du procédé		Prétraitement <i>a</i>	Métallisation <i>b</i>	Post-traitement <i>c</i>
Nature du gaz dans l'environnement du substrat		N ₂ ou (N ₂ + H ₂)	N ₂ ou (N ₂ + H ₂) et Ni(CO) ₄	N ₂ et Ni(CO) ₄
Pression de travail (hPa)		6	5,8 ≤ p ≤ 8 Ni(CO) ₄ < 2 sccm	5,8 débit résiduel de Ni(CO) ₄ ↘ quand t ↗
Durée (min)		t _a = 5	d = 130 cm 1 ≤ t _b ≤ 10 d = 230 cm 19 ≤ t _b ≤ 32	t _c = 15

réacteur lui-même. Le post-traitement s'effectue dans un plasma d'azote pur à une pression de 5,8 hPa, la teneur en $\text{Ni}(\text{CO})_4$ décroît au fur et à mesure du temps. Durant cette phase dont la durée est de 15 min si aucune autre valeur n'est spécifiée, le dépôt de nickel métal sur le substrat reste dans la chambre réactionnelle en contact avec le plasma. Cette étape se termine par la remise à la pression atmosphérique du réacteur.

A l'issue des étapes a et c, des échantillons ont été collectés pour l'analyse par XPS. Pour leur transfert dans le spectromètre, une exposition à l'air a été nécessaire durant un temps t_d d'environ 30 min si aucune autre valeur n'est spécifiée.

2.2. Etude spectroscopique de la phase gaz

2.2.1. Enceinte réactionnelle

Les conditions expérimentales de création du plasma sont identiques à celle présentées au paragraphe précédent 2.1 : une pression de travail de 6 hPa pour un débit de 2,6 slm d'azote. La puissance transmise par le générateur microondes de 2450 MHz est également fixée à 800 W. Par un pompage continu, le plasma est conduit à 230 cm de la décharge dans une nouvelle chambre réactionnelle (Fig. 4). A l'entrée de la chambre dont le diamètre intérieur est de 15 cm, il est confiné dans un tube de verre d'un diamètre intérieur de 4 cm et jusqu'à 2 cm au-dessus de l'axe optique. Le nickel carbonyle est légèrement chauffé par une résistance à une température de 50°C au sortir de la bouteille, ensuite il est injecté colinéairement au flux du plasma et à l'intérieur du tube de confinement. Le débit de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ n'a pas été mesuré de manière absolue dans cette étude mais il a été contrôlé de manière relative par une microvanne. Par rapport au dispositif utilisé pour le dépôt, la longueur de la canalisation amenant le nickel carbonyle à la chambre réactionnelle a été réduite afin de la maintenir dans un espace clos et ventilé de dimensions bien inférieures à celles utilisées dans le dispositif de dépôt.

2.2.2. Dispositif d'étude spectroscopique

Un cône réactionnel apparaît dès l'arrivée de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dans la chambre réactionnelle, il atteint un diamètre de 2 cm au niveau de l'axe optique. L'étude spectroscopique ainsi que l'analyse de la distribution spatiale des émetteurs ont été effectuées le long du diamètre du réacteur, dans le plan de l'axe optique et à angle droit de l'axe de flux du plasma, les mesures ont été enregistrées à quelques 5 cm en aval de l'extrémité de l'injecteur de $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Le signal de l'émission est collecté au travers d'une fenêtre BK7, d'un diaphragme d'une ouverture de 5 mm et d'un jeu de deux lentilles plan convexe (Fig. 4). Ce signal est alors transmis par l'intermédiaire d'une fibre optique à un monochromateur THR-1000 Jobin-Yvon équipé d'une tête de détection multicanale Princeton. Les fentes d'entrée et de sortie ont été ouvertes à 300 μm et le domaine spectral étudié est compris entre 350 et 700 nm.

En outre, pour visualiser la distribution spatiale du dépôt, une lamelle rectangulaire de verre a été positionnée verticalement près de la zone d'observation. Elle est centrée sur l'axe de flux Z et perpendiculaire à l'axe optique X (Fig. 5). Ce positionnement de la

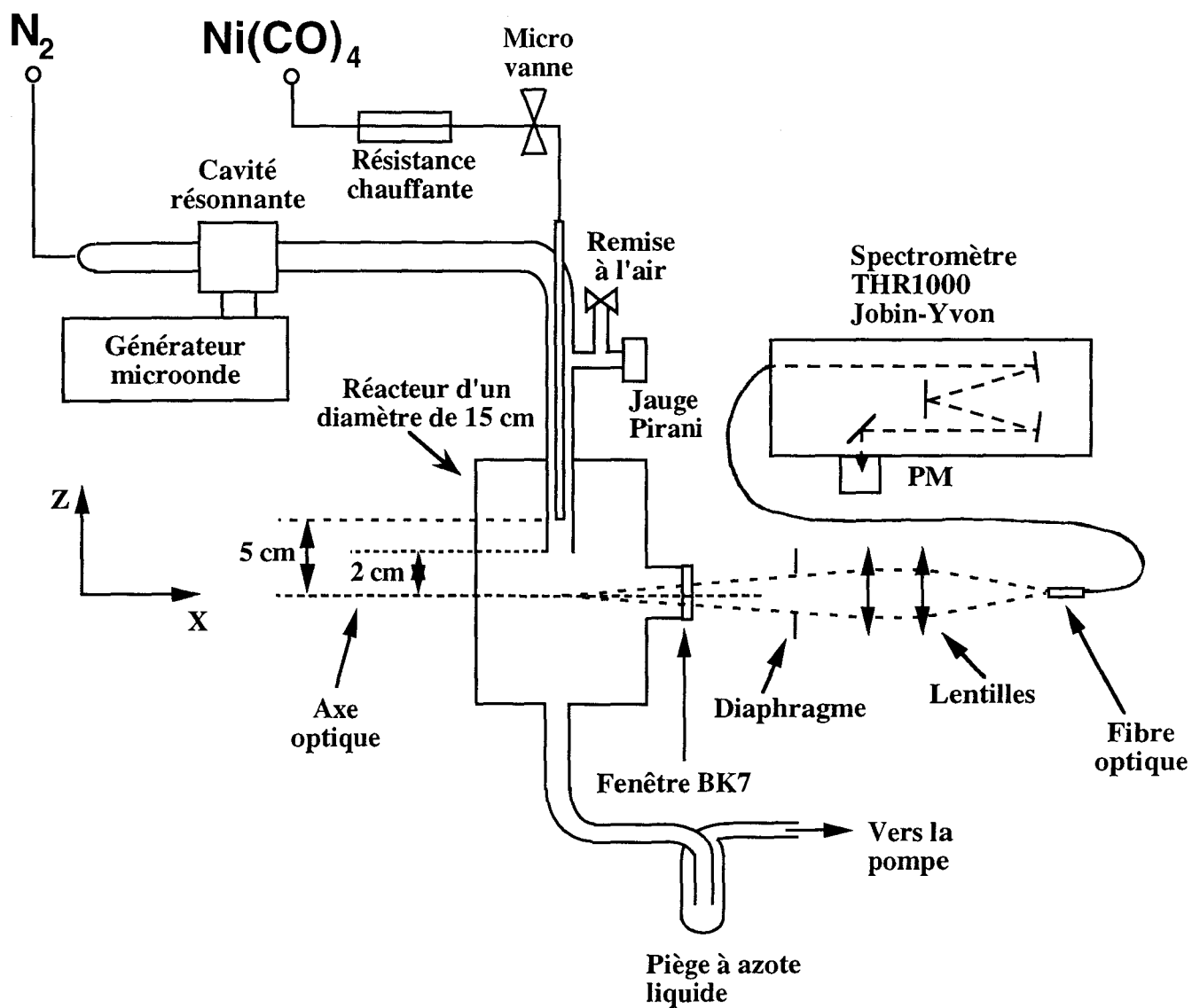


Fig. 4 : Montage expérimental pour l'étude spectroscopique de la phase gaz

lamelle permet de collecter un dépôt en perturbant le moins possible le flux dans la zone du cône de réaction.

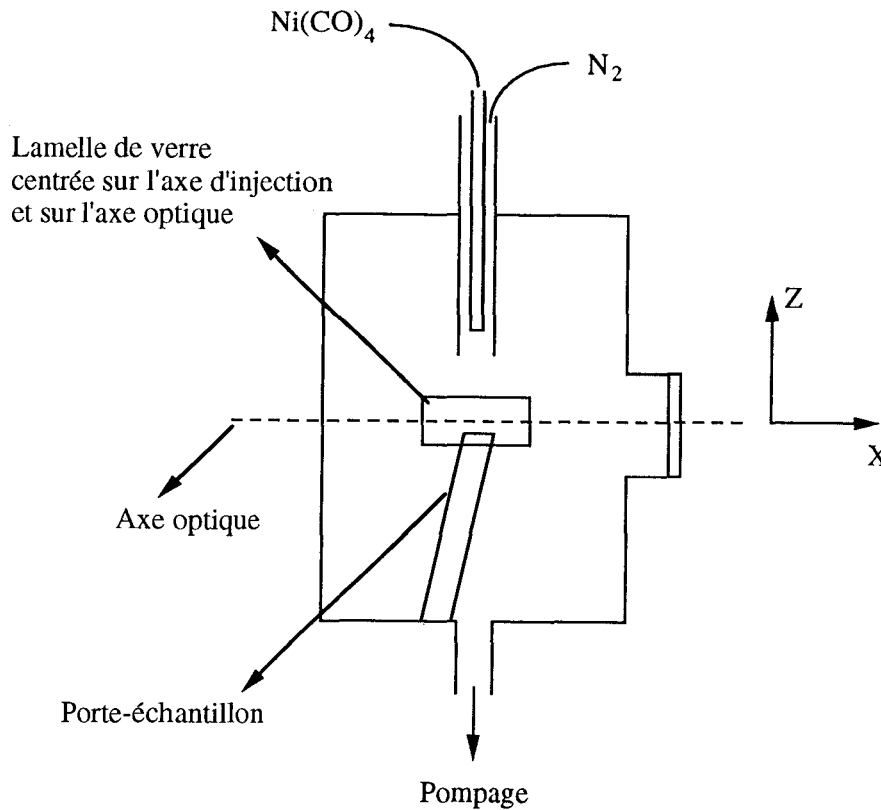


Fig. 5 : Schéma du positionnement du substrat dans le dispositif d'étude spectroscopique

2.2.3. Traitement mathématique du signal émis

Un traitement mathématique appelé classiquement inversion d'Abel [6] permet de déterminer, pour chaque émetteur, la distribution radiale de l'émissivité $\epsilon_\lambda(r)$ à partir de l'intensité globale $I(y)$ mesurée suivant l'axe X (Fig. 6) :

$$\epsilon_\lambda(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{r_0} \frac{I'(y) dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \quad \text{où } I'(y) = \text{dérivée de } I(y) \quad (2)$$

Le plasma est supposé optiquement fin et l'absorption de la radiation dans le milieu est faible : dans un plasma d'azote basse pression, elle serait de moins de 0,5 % [7-8]. Cette méthode d'Abel qui, actuellement, est l'une des plus utilisées dans le diagnostic des plasmas donne accès, à partir d'une mesure intégrée latéralement, à une quantité radiale [9-11].

Les mesures d'intensité globale $I(y)$ se font à une hauteur qui correspond au plan de l'axe optique et sont enregistrées le long de l'axe Y suivant un pas de 2 mm en visant avec le dispositif d'analyse selon la direction X et sur une longueur de 4 cm centrée sur l'axe Z d'injection du nickel carbonyle (Fig. 4). Cette longueur de 4 cm permet de bien entourer le cône de réaction qui se crée au sortir de l'injecteur. L'ensemble de ces mesures $I(y)$ est alors représenté par des fonctions splines cubiques (Annexe 1).

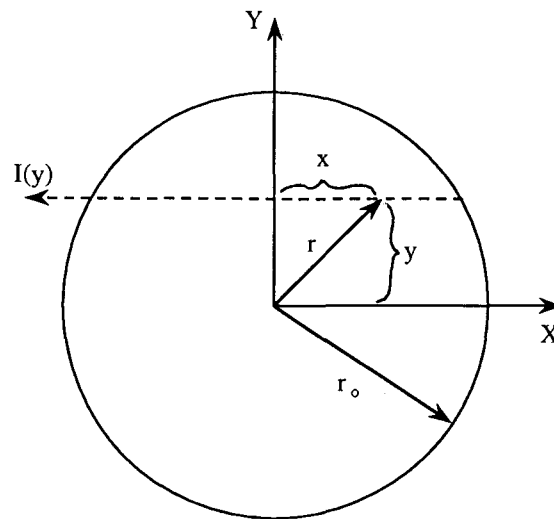


Fig. 6 : Vue schématique X-Y de l'enceinte réactionnelle

Dans la recherche, pour chaque émetteur, de la distribution radiale de l'émissivité, il est nécessaire de tenir compte de la concentration locale relative de chacun d'entre eux : il faut donc rapporter la quantité mesurée $I(y)$ à la probabilité de transition à la longueur d'onde λ fixée, à la réponse spectrale et au rendement quantique du THR-1000 (équation 1). La quantité calculée $\varepsilon_\lambda(r)$ peut alors être considérée comme la concentration locale relative d'un émetteur considéré, notée [Emetteur].

L'inversion d'Abel suppose une symétrie cylindrique. Or, cette condition n'est pas toujours strictement remplie, de petites dissymétries dont l'origine est liée à la prise de mesure peuvent apparaître sur le profil. Un profil moyen calculé sur le rayon et noté $\langle I(y) \rangle$ permet d'atténuer ces défauts et de retrouver la symétrie. L'inversion d'Abel est ensuite effectuée à partir de ces valeurs moyennes $\langle I(y) \rangle$.

3. Méthodes d'analyse de surface utilisées dans cette étude

3.1. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

3.1.1. Principe

Connue dans la littérature anglo-saxonne sous l'appellation X-Ray Photoelectron Spectrometry (XPS), la spectroscopie de photoélectrons est l'exploitation expérimentale de l'effet photoélectrique. Elle consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons photoémis depuis les niveaux de coeur ou de la bande de valence des atomes présents dans le solide sous l'effet de l'irradiation de l'échantillon par un faisceau de photons X d'énergie $h\nu$ (Fig. 7) [12]. Suivant le principe de conservation de l'énergie, cette mesure de l'énergie cinétique du photoélectron E_c permet d'obtenir l'énergie de liaison de l'orbitale K, $E_l(K)$:

$$E_l(K) = h\nu - E_c \quad (3)$$

Si $h\nu$ se situe dans le domaine des rayons X c'est-à-dire d'environ $200 \text{ eV} < h\nu < 1500 \text{ eV}$, il s'agit de la spectroscopie XPS. Mais si $h\nu$ est inférieur à 50 eV , on parle de spectroscopie de photoélectrons induits par rayonnement ultra-violet (Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy - UPS). Un spectre obtenu par UPS révèle uniquement les

états électroniques de la bande de valence. En effet, les niveaux de valence sont occupés par des électrons de faible énergie de liaison (0 - 20 eV) impliqués dans les orbitales liantes ou délocalisées. Le spectre de ces régions comprend plusieurs niveaux très proches les uns des autres, qui finissent par former une bande, la bande de valence [13]. La technique UPS n'a pas été utilisée dans ce travail, mais l'acquisition d'un spectre de valence est également possible par XPS avec toutefois une moins bonne résolution.

Par XPS, tout électron des couches électroniques de coeur dont l'énergie est inférieure à $h\nu$ peut être extrait. Le spectre des énergies de liaison des électrons de coeur est propre à un atome et conduit à son identification et à son dosage dans l'échantillon. Tous les éléments du tableau périodique peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium qui n'ont que des électrons de valence et dont les niveaux électroniques présentent des sections efficaces très faibles.

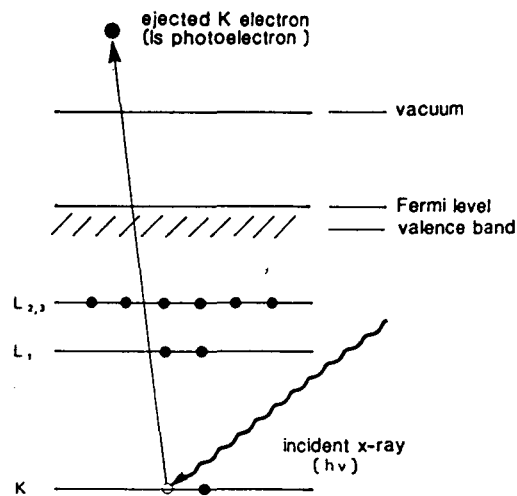


Fig. 7 : Processus de photoémission

3.1.2. Caractéristiques du spectromètre utilisé

Les analyses ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène (USTL - Villeneuve d'Ascq). Le spectromètre utilisé dans cette étude est le Leybold LHS 10 dont les caractéristiques sont reprises dans le tableau 3.

Tableau 3 : Description du spectromètre LHS 10

Source	Radiation X non monochromatisée Al K α (1486,6 eV)
Taille du spot	1 cm ² = taille de l'échantillon
Analyseur	Hémisphérique
Détecteur	Channeltron : multiplicateur d'électrons
Acquisition des données	Mode analogique : table X-Y Mode digital : PC
Système de pompage	Pompes turbomoléculaires : pression de l'ordre de 10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷ Pa
Décapage de surface et profil de concentrations	Canon à ions (Ar ⁺) de type Penning

La sensibilité de la technique permet une profondeur d'investigation de l'ordre de 50 à 100 Å variant en fonction du libre parcours moyen des électrons dans l'échantillon. Dans cette étude, l'XPS a été utilisée sous 13 kV et 20 mA d'émission de courant et avec un angle de détection des électrons de 90° par rapport à la surface de l'échantillon.

3.1.3. Energie de liaison : référence et effet de charge

Pour la plupart des techniques d'analyse utilisant un faisceau de particules chargées, il est important de prendre en compte les effets de charge. Lors de l'étude d'échantillons isolants, l'accumulation de charges en surface induit un déplacement des énergies de liaison mesurées et provoque l'élargissement des pics. Les charges positives, créées dans l'échantillon à la suite de la photoionisation, ne sont pas entièrement neutralisées par les électrons présents au sein de l'échantillon et par les électrons qui le bombardent. En conséquence, la surface de l'échantillon se porte à un potentiel positif qui peut atteindre quelques dizaines de volts et diminue l'énergie cinétique des photoélectrons. Différentes méthodes permettent de corriger cet effet, sont uniquement présentées les techniques utilisées dans le cadre de ce travail.

Lorsque l'échantillon d'ABS est isolé du spectromètre, les énergies de liaison des différents éléments analysés sont référencées par rapport au pic C 1s du carbone aliphatique provenant du polymère observé et auquel est assignée la valeur de 285,0 eV. Cette méthode de calibration est donc basée sur une référence interne qui permet de calculer toutes les énergies de liaison du spectre par rapport à celle-ci [14].

Mais lorsque l'échantillon est conducteur et connecté à la terre (comme dans le cas des films de nickel étudiés par décapage ionique, Ch. 3 § 2.3.2 ③), la référence est basée sur :

$$h\nu = E_c + E_1^F(K) + \Phi_{\text{spec}} = 1486,6 \text{ eV} \quad (4)$$

où E_c = énergie cinétique mesurée expérimentalement

$E_1^F(K)$ = énergie de liaison d'une orbitale K par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon

Φ_{spec} = travail d'extraction pour le spectromètre. Cette constante est calibrée grâce au niveau $4f_{7/2}$ de l'or situé à 84,0 eV.

1486,6 eV = énergie de la radiation de la source Al K α

En outre, il faut ajouter le travail d'extraction du métal Φ_s à $E_1^F(K)$ pour obtenir l'énergie de liaison par rapport au vide $E_1^V(K)$. En effet, le photoélectron issu de l'échantillon subit une différence de potentiel lorsqu'il entre dans le spectromètre car les niveaux du vide relatifs à l'échantillon et au spectromètre sont différents (Fig. 8) [15]. L'équation (3) se transforme alors en l'équation (4).

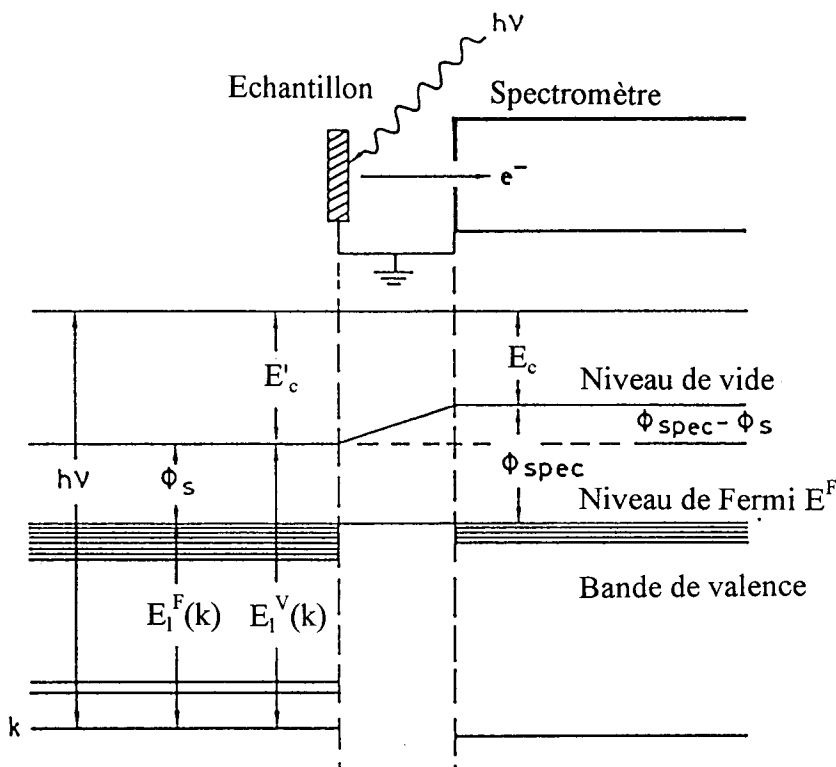


Fig. 8 : Diagramme énergétique représentant la photoémission d'un électron issu d'un niveau k

3.1.4. Energie de liaison et déplacement chimique

L'énergie de liaison des électrons de coeur dépend de l'environnement chimique de l'atome considéré, un changement de cet environnement peut se traduire par une variation de l'énergie de quelques dixièmes à quelques eV. L'analyse d'un pic photoélectrique permet donc de distinguer les différentes formes chimiques de l'atome émetteur et de les identifier par comparaison aux déplacements chimiques de composés de référence. Pour les composés polymériques, les déplacements sont généralement étudiés en référence au carbone aliphatique C-H à 285,0 eV. La figure 9 [16] présente un spectre C 1s obtenu sur un polyéthylène téréphtalate (PET), on y distingue cinq composantes : C_1 désigne le carbone de la liaison $\underline{C}H$ (285,0 eV), C_2 le carbone de la fonction ester $\underline{C}-CO_2$ (285,7 eV), C_3 le carbone de type $\underline{C}H_2-O$ (287,0 eV), C_4 le carbone de type $O-\underline{C}=O$ (289,0 eV) et enfin C_5 correspondant à une structure satellite de type shake-up due aux électrons π délocalisés dans les cycles aromatiques (291,0 eV).

L'énergie de liaison d'un électron provenant d'une orbitale K comprend un terme relatif à l'énergie de l'orbitale $\varepsilon(K)$ qui peut être obtenu par la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs électrons et un terme correctif représentant l'énergie de relaxation E_R . Cette énergie traduit la transition de l'atome entre son état initial et final : les $(n-1)$ électrons restant dans la structure de l'atome sont influencés par la vacance du photoélectron émis et modifient l'énergie finale du système atomique par leur relaxation. L'énergie de relaxation E_R peut être dissociée en deux contributions, l'une

intra-atomique exprimant la relaxation mise en jeu dans le cas de l'atome libre, l'autre extra-atomique présentant la modification de la relaxation lorsque l'atome est placé dans un environnement chimique. Comme le terme intra-atomique est, par définition, indépendant de l'environnement de l'atome, on obtient :

$$\Delta E_R = \Delta E_R^{\text{extra}}$$

La variation d'énergie de liaison ou le déplacement chimique peut alors s'écrire :

$$\Delta E_l(K) = -\Delta\varepsilon(K) - \Delta E_R^{\text{extra}}$$

Les spectres XPS reflètent, outre les pics photoélectriques principaux, d'autres structures dont les origines sont très variées. Parmi ces structures, on compte les pics satellites que l'on a déjà observé sur le PET (Fig. 9), l'effet multiplet bien visible sur certains spectres 2p des métaux de transition (Fig. 10) [12], les pics de pertes d'énergie appelés également les plasmons, les électrons Auger et la bande de valence. Toutefois, dans ce travail, on ne s'est pas attaché à étudier ces trois dernières structures.

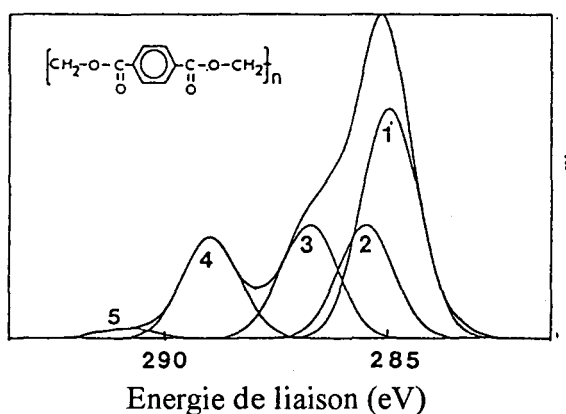


Fig. 9 : Décomposition du spectre C 1s du PET

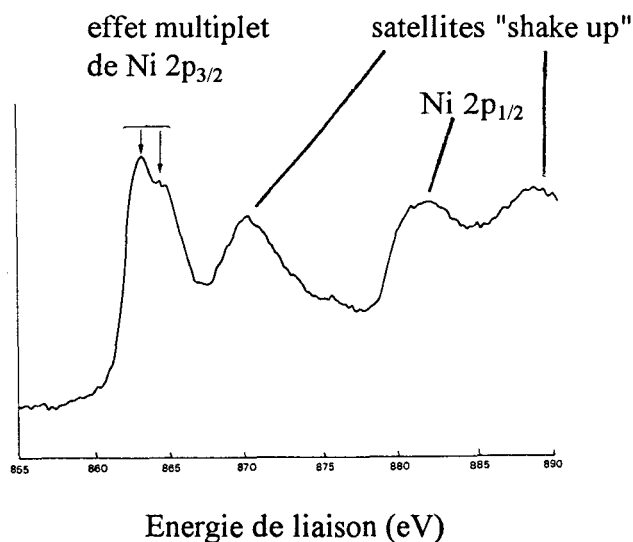


Fig. 10 : Spectre Ni 2p de NiO

3.1.5. Analyse quantitative

En spectroscopie de photoélectrons, les paramètres ne dépendent pas uniquement de l'échantillon mais également du spectromètre. En effet, l'intensité d'un pic photoélectrique provenant d'un niveau de coeur et couvrant une épaisseur z depuis la surface de l'échantillon est proportionnelle à la concentration atomique N de l'élément considéré, à la section efficace de photoionisation σ , au flux de photons incidents F , au facteur de transmission du spectromètre T , au libre parcours moyen du photoélectron λ et à l'angle entre la surface de l'échantillon et la direction d'analyse θ [17]:

$$I_z = N\sigma FT\lambda \left[1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin\theta}\right) \right] \quad (5)$$

avec $N\sigma FT\lambda = I^\infty =$ intensité du signal intégrée sur une épaisseur infinie vis-à-vis du libre parcours moyen

Il résulte de cette équation (5) que 63 % du signal proviennent d'une profondeur égale au libre parcours moyen, selon l'angle utilisé dans cette étude (90° par rapport au plan de l'échantillon), et que plus de 95 % des électrons contribuant au photopic sont issus d'une profondeur inférieure ou égale à 3λ [18]. En outre, le libre parcours moyen des photoélectrons dépend de la nature de l'échantillon traversé ainsi que de leur énergie cinétique. Pour une énergie cinétique supérieure à 100 eV, λ varie parfois avec la racine carrée de E_c , mais plus généralement, des corrélations statistiques montrent que $\lambda \sim E_c^n$ [15].

La composition chimique d'un échantillon ne peut être obtenue que par le rapport d'intensités d'éléments présents car différents facteurs comme la valeur exacte du flux de photons X qui varie avec le temps par suite du vieillissement de la source ou encore le facteur de transmission dépendant de l'énergie cinétique peuvent ainsi être éliminés. Si les deux éléments A et B sont répartis de manière homogène dans l'échantillon sur une profondeur suffisante pour être considérée comme infinie vis-à-vis des libres parcours moyens, leur composition relative peut alors s'écrire :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A N_A T_A \lambda_A}{\sigma_B N_B T_B \lambda_B} \cong \frac{\sigma_A N_A}{\sigma_B N_B} \left(\frac{E_{cA}}{E_{cB}} \right)^{\pm 1+n} \quad (6)$$

En effet, T est proportionnel à E_c suivant le mode de travail que nous avons utilisé sur le spectromètre. La détermination du rapport N_A/N_B demande donc de mesurer les intensités $I_{A,B}$ ainsi que les énergies cinétiques $E_{cA,B}$ et de connaître les sections efficaces $\sigma_{A,B}$ qui ont été calculées par Scofield [19].

3.1.6. Procédure de décapage ionique

Soumis à un bombardement ionique, un échantillon est modifié physiquement et chimiquement. Les modifications sont variées, nous en citerons quelques unes concernant les polymères ainsi que les oxydes métalliques. Mais à part ces transformations chimiques induites, les conséquences les plus marquantes pour l'analyse de surface sont l'érosion ionique de l'échantillon. A proximité de la surface, l'énergie cinétique des ions incidents, si elle est suffisamment importante pour rompre l'énergie de liaison et conférer une quantité de mouvement peut être transférée à des atomes ou groupes d'atomes qui sont

alors émis vers l'extérieur de la surface. Cette émission permet ainsi de décaper la surface de l'échantillon et d'établir des profils de concentration [15]. Généralement, les énergies de liaison des atomes de l'échantillon sont faibles par rapport à l'énergie transférée par les ions, les ruptures de liaison se produisent alors de manière non sélective.

Toutefois, les effets provoqués par la rupture locale de liaisons chimiques doivent être examinés avec précaution. Un profil de concentration peut en effet être perturbé par le décapage préférentiel d'un élément. On peut également remarquer que certains oxydes comme NiO sont réductibles sous l'effet d'ions Ar^+ alors que d'autres tels que SiO_2 ou Al_2O_3 ne sont pas modifiés. En outre, une rugosité de surface peut apparaître à la suite d'un bombardement ionique.

Le premier type d'interaction à considérer lorsqu'un ion s'approche de la surface d'un solide est la possibilité pour cet ion d'échanger sa charge avec la surface du solide. Dans le cas des ions de gaz nobles, ces mécanismes d'échange de charge ont des probabilités très importantes de se produire à des distances de l'ordre de quelques Å de la surface.

Le second type d'interaction est la modification chimique des échantillons. Durant leur parcours dans le solide, les ions transfèrent leur énergie cinétique aux atomes du solide suite à des collisions élastiques et au système électronique du solide suite à des collisions inélastiques. Pour les polymères par exemple, les collisions élastiques donnent lieu généralement à des ruptures de liaison au niveau du squelette des macromolécules (rupture de chaînes) ou au niveau de groupes fonctionnels (pertes d'hétéroatomes H, O, N, F, Cl...) et à la formation de radicaux. Les collisions inélastiques induisent également des réactions de dégradation souvent classées en trois catégories : (1) rupture de liaisons chimiques et émission de différentes espèces volatiles, (2) formation de liaisons inter et/ou intramoléculaires et formation d'un réseau tridimensionnel insoluble et (3) formation et/ou élimination de groupements insaturés (doubles liaisons) [20].

Une procédure de décapage ionique a été effectuée sur des échantillons recouverts d'un film de nickel épais. Les conditions suivantes ont été choisies : 2000 eV pour le voltage d'accélération du canon Penning et 560 V et 7 mA pour la décharge, l'estimation du courant ionique sur l'échantillon est d'environ $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La durée du décapage varie d'un échantillon à l'autre et sera alors précisée.

3.1.7. Traitement des spectres

L'analyse semi-quantitative est effectuée à partir de l'aire des pics photoélectriques des différents éléments analysés, à savoir C 1s, N 1s, O 1s et Ni 2p. Chaque spectre enregistré est lissé pour diminuer le bruit et le fond induit par les électrons qui ont perdu une partie de leur énergie cinétique par collisions inélastiques au cours de leur parcours vers la surface est soustrait.

Pour tous les échantillons d'ABS non traités, prétraités et métallisés, l'intensité du photopic C 1s a été mesurée et une normalisation des intensités C 1s enregistrées sur les échantillons prétraités et métallisés a été effectuée à partir de l'intensité enregistrée sur l'ABS non traité, elle est notée I dans ce travail. Cette procédure permet de suivre l'efficacité du nettoyage du polymère durant son prétraitement par plasma, d'étudier son recouvrement lors du dépôt de nickel et d'avoir une idée du taux de carbone au sein du

dépôt. Cette normalisation n'est représentative que si tous les paramètres d'acquisition des spectres sont identiques, ce que nous avons vérifié.

Une décomposition spectrale a été effectuée sur les spectres N 1s et O 1s quelque soit l'épaisseur du dépôt, mais aucune décomposition n'a été entreprise sur les spectres C 1s du fait de la multitude d'environnements possibles dans un intervalle d'énergie de liaison assez faible. Une approche méthodique a été utilisée pour limiter les sources d'erreur, elle a été réalisée à partir des énergies de liaison faibles car il s'agit de la partie du spectre la moins affectée par la soustraction du bruit de fond. La procédure de décomposition en composantes individuelles est une gaussienne. La largeur à mi-hauteur a été fixée à environ 2 eV pour les pics N 1s et O 1s. Cependant, pour les dépôts épais, la largeur à mi-hauteur de O 1s a été ajustée à 1,5 eV.

3.2. La diffraction et la réflectométrie rayons X à incidence rasante

3.2.1. Principe

Les travaux de Compton en 1923 ont montré que l'indice de réfraction d'un solide pour les longueurs d'ondes X, c'est-à-dire au voisinage de 1 Å, est légèrement inférieur à 1. Aussi, un rayon X arrivant avec un angle d'incidence très faible (de l'ordre de quelques dixièmes de degrés) est totalement réfléchi et la propagation du faisceau transmise dans le solide n'est plus qu'une onde évanescente très rapidement atténuée. Sa pénétration est de l'ordre de 20 à 50 Å selon le composé et la longueur d'onde X. Si l'échantillon est un composé cristallin, l'onde transmise est diffractée pour différentes positions : ces réflexions de Bragg sont donc sensibles aux propriétés cristallographiques de l'échantillon dans la couche irradiée [21]. Les *spectres de diffraction* enregistrés dans cette condition d'incidence rasante reflètent donc la qualité cristallographique (monocristallin, polycristallin ou amorphe) de la couche d'extrême surface de l'échantillon et permettent la détermination des phases présentes dans la composition du matériau ainsi que la taille des grains.

L'indice de réfraction pour les rayons X peut s'écrire sous la forme :

$n = 1 + n' + i n''$ avec n' et $n'' < 0$ et de l'ordre de $\sim 10^{-6}$ selon l'absorption du matériau.

Si une onde plane incidente arrive sur une surface selon une direction faisant un angle α avec la surface, l'onde transmise se propage dans le solide selon une direction située à l'angle α_s de la surface (Fig. 11). Ces angles sont reliés par la loi de Descartes :

$$\sin(\pi/2 - \alpha) = n \sin(\pi/2 - \alpha_s)$$

Si nous nous limitons au cas de l'incidence très rasante, la polarisation de l'onde incidente n'intervient pas et l'on obtient, pour des α et α_s faibles :

$$\sin \alpha_s \approx \frac{1}{n} \sqrt{\alpha^2 + 2n' + 2in''} = \frac{1}{n} [R(\alpha) - iJ(\alpha)]$$

où $R(\alpha)$ et $J(\alpha)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire. On peut alors calculer que l'onde transmise pour une incidence très rasante est une onde évanescente qui s'atténue en $\exp(-z / 2 \tau(\alpha))$ où z est la profondeur et $\tau(\alpha)$ représente la profondeur de pénétration = $\lambda/4\pi J(\alpha)$. La direction de propagation de cette onde transmise se fait à un angle $\alpha_s \sim R(\alpha)$ par rapport à la surface.

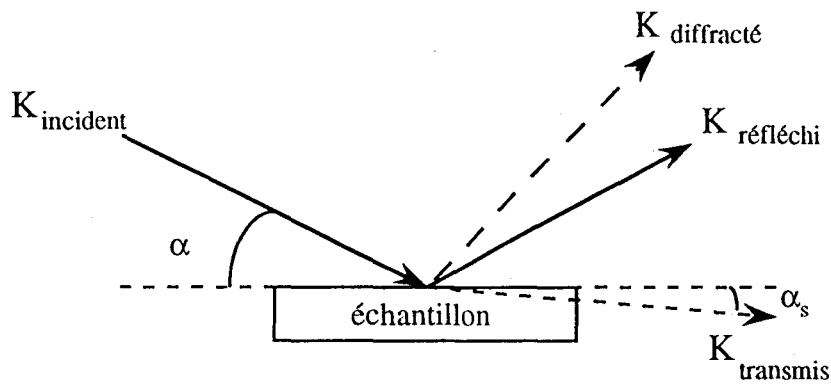


Fig. 11 : Principe de la diffraction rayons X à incidence rasante

Quand l'angle d'incidence $\alpha = \alpha_c = (-2n')^{1/2}$ et $n''=0$, le faisceau est totalement réfléchi. Pour $\alpha < \alpha_c$, la partie imaginaire $J(\alpha)$ augmente, $\tau(\alpha)$ décroît et l'onde transmise se propage presque parallèlement à la surface [22].

Les composantes n' et n'' sont reliées par des relations complexes [22] à la densité électronique du matériau mais qui peuvent être résumées ainsi : $\alpha_c^2 = K \rho_{el} = \Sigma y Z_y$

où K = facteur numérique

ρ_{el} = densité électronique moyenne du matériau

y = concentration atomique

Z_y = numéro atomique de l'atome y

La précision obtenue pour la détermination de la densité électronique moyenne est estimée à 2 %, principalement imposée par la mesure de l'angle critique α_c . Généralement, les mesures de l'intensité réfléchie en *reflectométrie* sont effectuées pour un balayage de $0,15^\circ$ à $0,45^\circ$. Dans ces conditions, on estime que les rayons X sondent une épaisseur d'environ 200 Å. L'angle critique est mesuré à mi-hauteur de l'intensité réfléchie (Fig. 12) [23].

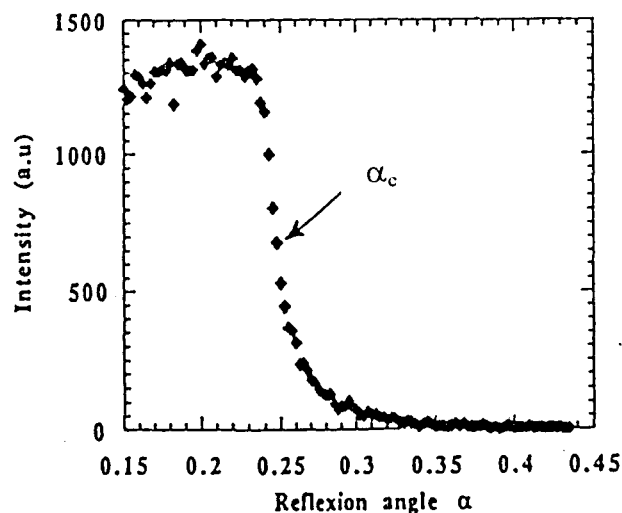


Fig. 12 : Spectre obtenu par réflectométrie rayons X à incidence rasante

3.2.2. Conditions d'utilisation de l'appareillage

Les enregistrements ont été effectués au Laboratoire de Cristallographie (CNRS - Grenoble). Les spectres de diffraction ont été réalisés avec un détecteur INEL et à 25 kV et 200 nA avec une anode rotative en cuivre (λ Cu $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$). Les angles d'incidence ont été fixés à $0,5^\circ$ et 1° . Pour les mesures de réflectométrie, les conditions expérimentales choisies sont 40 kV et 20 ou 50 nA, le balayage angulaire étant de $0,15^\circ$ à $0,45^\circ$.

3.3. La microscopie à force atomique

3.3.1. Principe

Ce type de microscopie est basé sur le balayage d'une surface de matériau conducteur ou isolant à l'aide d'une pointe sonde très fine et permet de caractériser la structure et la rugosité de la surface étudiée.

Le principe de fonctionnement est d'approcher une pointe près de la surface et de mesurer localement les interactions entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon, ces interactions sont dépendantes des forces interatomiques. La pointe sonde est fixée à un microlevier caractérisé par une constante de force k . Lorsque ce microlevier s'approche de la surface de l'échantillon, une force d'interaction répulsive ou attractive va l'influencer et la déflexion induite est proportionnelle à cette force d'interaction. L'observation topographique de l'échantillon est réalisée en maintenant constante la déflexion du microlevier. Ce dernier garde donc une position fixe alors que l'échantillon, placé sur un tube piézoélectrique peut se déplacer dans les trois directions X, Y et Z. Un premier mode est d'enregistrer le déplacement en Z nécessaire pour conserver la déflexion du microlevier constante, il est appelé mode à *force constante*. Un second mode est de mesurer les variations de déflexion du microlevier à *une hauteur constante* au-dessus de l'échantillon. Ceci revient donc à étudier les variations des forces interatomiques en fonction des coordonnées X et Y de la surface.

Ce travail a été effectué dans un domaine où la pointe sonde approchée de la surface est légèrement repoussée. Les interactions intervenant alors entre la pointe et l'échantillon sont essentiellement coulombiennes et permet ainsi d'obtenir une résolution presque atomique.

3.3.2. Appareillage utilisé

Les images ont été prises au Service de Chimie des Matériaux nouveaux (Université de Mons-Hainaut - Belgique) sur un Nanoscope III (Digital Instrument) opérant sous condition ambiante. Le tube piézoélectrique utilisé a permis l'obtention d'une résolution élevée : $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Pour un échantillon donné, 5 à 7 plages de cette dimension ont été enregistrées afin de s'assurer d'une représentation adéquate et homogène de la surface de l'échantillon.

3.4. La microscopie électronique à balayage

En microscopie électronique à balayage (MEB), une image peut être formée à partir des électrons émis du côté de la surface exposée au faisceau électronique incident, à savoir les électrons secondaires, les électrons Auger et les électrons rétrodiffusés. Dans cette étude, on s'est uniquement attaché aux images données par les électrons secondaires qui privilégient le contraste topographique sur le contraste du nombre atomique caractérisé essentiellement par les électrons rétrodiffusés. Le grossissement que l'on peut généralement atteindre avec les électrons secondaires est de l'ordre de 10^2 à 10^3 . Les images ont été obtenues sur un appareil Cameca au Laboratoire de Chimie Analytique.

4. Mesures macroscopiques d'adhérence, d'épaisseur et de résistivité

Pour étudier l'adhérence du film de nickel sur son support polymérique d'ABS, deux types de tests ont été effectués : d'une part, le test de l'adhésif associé au test de la rayure (cf. Ch.1 § 4.3.4) et d'autre part l'électrolyse dans une cellule de Hull avec une densité de courant de $0,2 \text{ A/dm}^2$ (cf. Ch.1 § 4.3.8).

Les mesures d'épaisseur ont été réalisées à l'aide d'un stylet piézoélectrique dont la précision des mesures est de l'ordre de 50 \AA (Tencor Instruments).

Quant à la résistivité, elle a été mesurée par une sonde à quatre pointes (Fig. 13) soit sur le film de nickel tel qu'il a été déposé sur son support d'ABS, soit sur un serpentín résultant de l'attaque à l'acide nitrique du film de nickel initial. Cette technique du serpentín est couramment utilisée en microélectronique et notamment à l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord (Villeneuve d'Ascq). On fait circuler par les deux électrodes extérieures un courant I , on mesure par les électrodes intérieures la tension V et on en déduit la résistance R (Annexe 2). La résistivité ρ est alors calculée selon: $\rho = R \times S / e$ où S et e représentent respectivement la surface et l'épaisseur du dépôt, avec une précision de $500 \mu\Omega \times \text{cm}$.

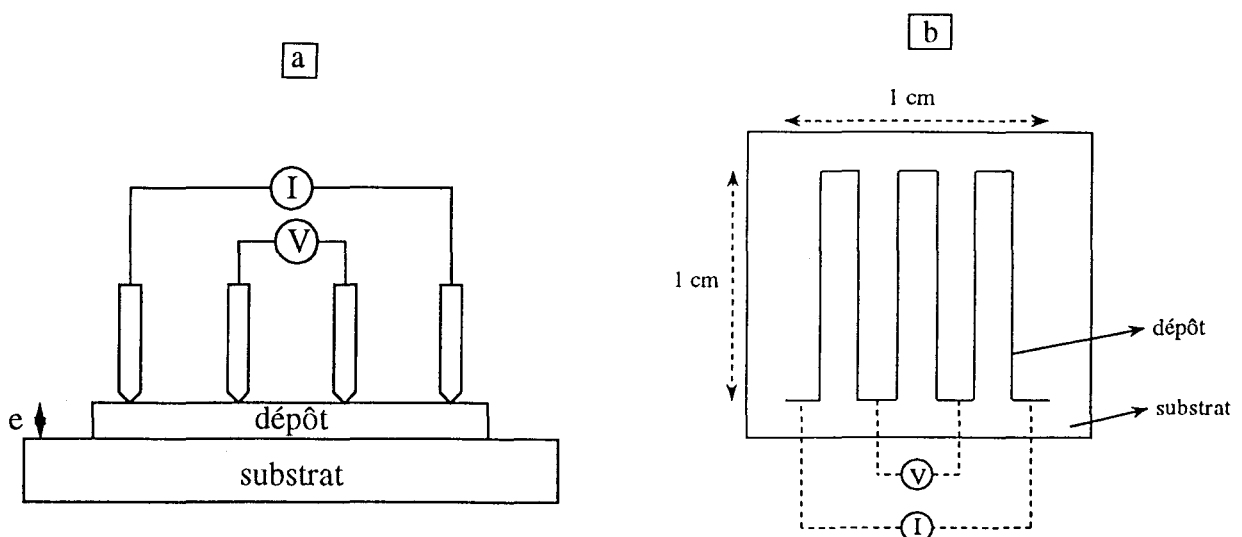


Fig. 13 : Schéma des mesures de résistivité : (a) mesures directes sur le dépôt - (b) mesures sur un serpentín microscopique de 1 cm de côté

Références bibliographiques du chapitre 2 : Appareillages et techniques utilisés

- [1] Encyclopédie des gaz, Ed. par Air Liquide, Elsevier, Amsterdam (1976)
- [2] Catalogue commercial de Goodfellow
- [3] O. Dessaux, C. Dupret, P. Goudmand et C. Hoyez, Pat. EP 91 402057-3 (1991)
- [4] C. Dupret, P. Supiot, O. Dessaux et P. Goudmand, Rev. Sci. Instrum., 65, 3439 (1994)
- [5] P. Supiot, Thèse n°1200, Lille I (1993)
- [6] I.H. Hutchinson, Principles of Plasma Diagnostics, Ed. par Cambridge University Press, Cambridge (1992)
- [7] C. Ferreira, M. Touzeau, L. Hochard et G. Cernogora, J. Phys. B : At. Mol. Phys., 17, 4429 (1984)
- [8] G. Cernogora, C. Ferreira, L. Hochard, M. Touzeau et J. Loureiro, J. Phys. B : At. Mol. Phys., 17, 4439 (1984)
- [9] J. Pender, M. Buie, T. Vincent, J. Holloway, M. Elta et M.L. Brake, J. Appl. Phys., 74, 3590 (1993)
- [10] A. Chelouah, E. Marode et G. Hartmann, J. Phys. D : Appl. Phys., 27, 770 (1994)
- [11] E. Bluem, S. Bechu, C. Boisse-Laporte, P. Leprince et J. Marec, J. Phys. D : Appl. Phys., 28, 1529 (1995)
- [12] J.F. Watts, Vacuum, 45, 653 (1994)
- [13] A. Ringenbach, Thèse n°132, Claude-Bernard, Lyon I (1995)
- [14] S. Nowak, M. Collaud, G. Dietler, P. Gröning et L. Schlappbach, J. Vac. Sci. Technol., A 11, 481 (1993)
- [15] J. Grimblot, L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques, Ed. par Masson, Paris (1995)
- [16] B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, Surf. Interf. Anal., 20, 283 (1993)
- [17] D. Briggs et M.P. Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. par J. Wiley and sons, Chichester (1990)
- [18] P. Snauwaert, Thèse, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur (1992)
- [19] J.H. Scofield, J. Electr. Spect., 8, 129 (1976)
- [20] Y. De Puydt, Thèse, UCL-Facultés des Sciences Appliquées, Louvain-la-Neuve (1991)
- [21] M. Brunel et F. de Bergevin, Acta Cryst., A 42, 299 (1986)
- [22] M. Brunel, Encyclopedia of Analytical Science, Ed. par Harcourt Brace (1995)
- [23] J.C. Bruyère, C. Savall, B. Reynes, M. Brunel et L. Ortega, J. Phys. D:Appl. Phys., 26, 713 (1993)

Chapitre 3 : Dépôt de films de nickel

1. Caractérisation spectroscopique des zones de dépôt

Une étude spectroscopique préliminaire du plasma d'azote dans les conditions de dépôt a permis de caractériser le milieu réactionnel et de comparer les deux zones où ont été effectués les dépôts, à savoir à $d = 130$ et 230 cm qui est la distance décharge-réacteur ou encore à 158 et 258 cm de la décharge. Comme nous l'avons mentionné au ch. 2 § 2.1, l'état stationnaire du plasma et plus précisément de l'ionisation secondaire n'est atteint qu'après 15 minutes de fonctionnement de la décharge. Les analyses par spectroscopie optique d'émission ont alors été effectuées après un délai de 25 à 30 minutes.

1.1. Température vibrationnelle de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ à 158 et 258 cm de la décharge

La distribution vibrationnelle de l'état $N_2(B^3\Pi_g, v \leq 12)$ déduite des séquences $\Delta v = -3$ et -4 constitue une caractérisation thermodynamique de la zone observée. En effet, dans la zone de décharge comme dans la zone d'ionisation secondaire, la distribution des niveaux vibrationnels suit approximativement la relation de Boltzmann tandis que dans la post-décharge lointaine (PDL), l'influence de la recombinaison des atomes d'azote se traduit par une surpopulation des niveaux 10, 11 et 12 [1].

La figure 1 présente la distribution vibrationnelle expérimentale de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ pour les niveaux $3 \leq v \leq 12$ où $[N_2(B^3\Pi_g)]$, ordonnée du graphique, représente la concentration des émetteurs de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$. Cette dernière est proportionnelle au rapport de l'intensité $I(\lambda)$ de la transition $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sur la probabilité de transition $A(\lambda)$ multiplié par le rendement quantique du détecteur $RQ(\lambda)$ et le facteur de transmission $T(\lambda)$ (cf. Ch.2 § 2.1.2). On remarque bien la surpopulation des niveaux $v = 10, 11$ et 12 , quelque soit la région observée. Mais la différence entre les coefficients angulaires des droites calculées pour les niveaux $3 \leq v \leq 9$ sur le graphique semi-logarithmique traduit une différence de température vibrationnelle entre les deux régions étudiées : à 158 cm de la décharge, elle est évaluée à 7200 K alors qu'elle n'est que de 4800 K à 258 cm. Notons que la précision de ces mesures de température est relative au coefficient de corrélation de la droite calculée par régression linéaire, les coefficients de corrélation sont de l'ordre de 0,9 et permettent d'estimer l'erreur à environ 500 K.

La température obtenue à 158 cm de la décharge après une demi-heure de fonctionnement est relativement élevée et semble caractériser une ionisation secondaire plutôt qu'une PDL [1]. Toutefois, dans les conditions de dépôt c'est-à-dire avant 15 minutes de fonctionnement à 158 cm de la décharge et après 30 minutes à 258 cm, seule l'intensité de la transition $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$ du premier système positif de l'azote a pu être enregistrée, l'intensité des transitions du premier système négatif de N_2^+ étant sous

le seuil de détection du THR 1000. La non-détection de cette transition confirme que le critère $\alpha = [N_2(B, v=11)] / [N_2^+(B, v=0)] > 10^3$ caractéristique de la PDL est satisfait : la présence d'ions est donc négligeable dans les deux zones de dépôt pour les temps de fonctionnement définis.

En conclusion, ces observations nous ont amenés à travailler à 258 cm de la décharge pour effectuer des dépôts nécessitant un temps de fonctionnement de la décharge supérieur à 15 minutes.

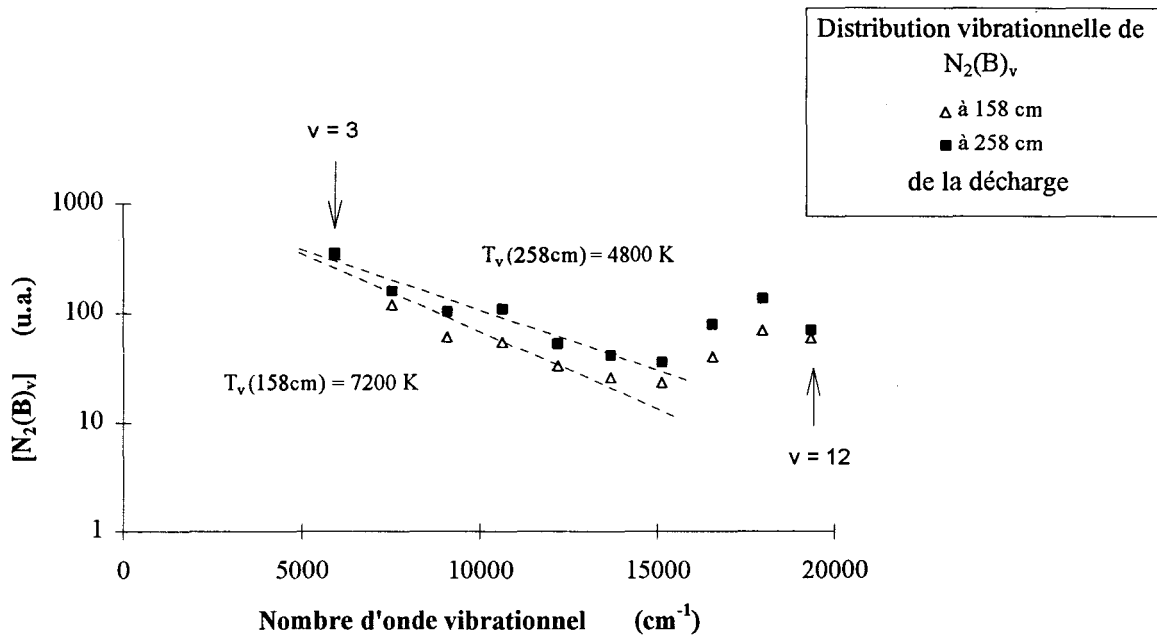


Fig. 1 : Mesures expérimentales de la distribution vibrationnelle de l'état $N_2(B)_v$ pour les niveaux $3 \leq v \leq 12$ (puissance microonde = 800 W, pression = 6 hPa)

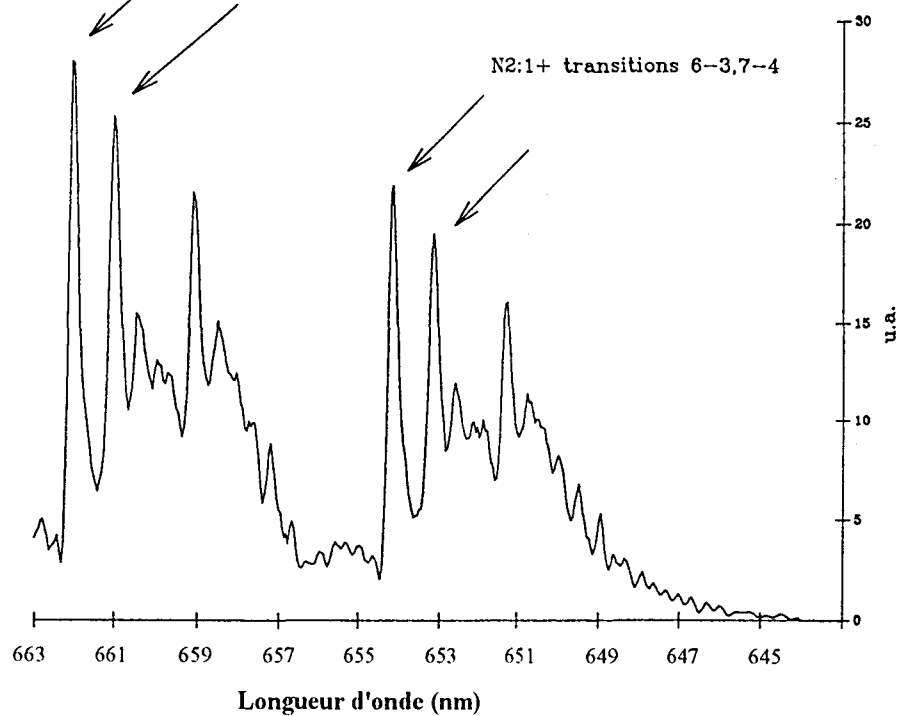
1.2. Température rotationnelle de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ à 158 et 258 cm de la décharge

La complexité de la structure de rotation de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$ ne permet qu'une approche semi-quantitative de la température rotationnelle. En effet, basé sur une distribution de Boltzmann des différents niveaux rotationnels, un spectre est reconstitué numériquement pour une valeur fixée de la température [2]. Celui-ci est alors comparé au spectre enregistré expérimentalement.

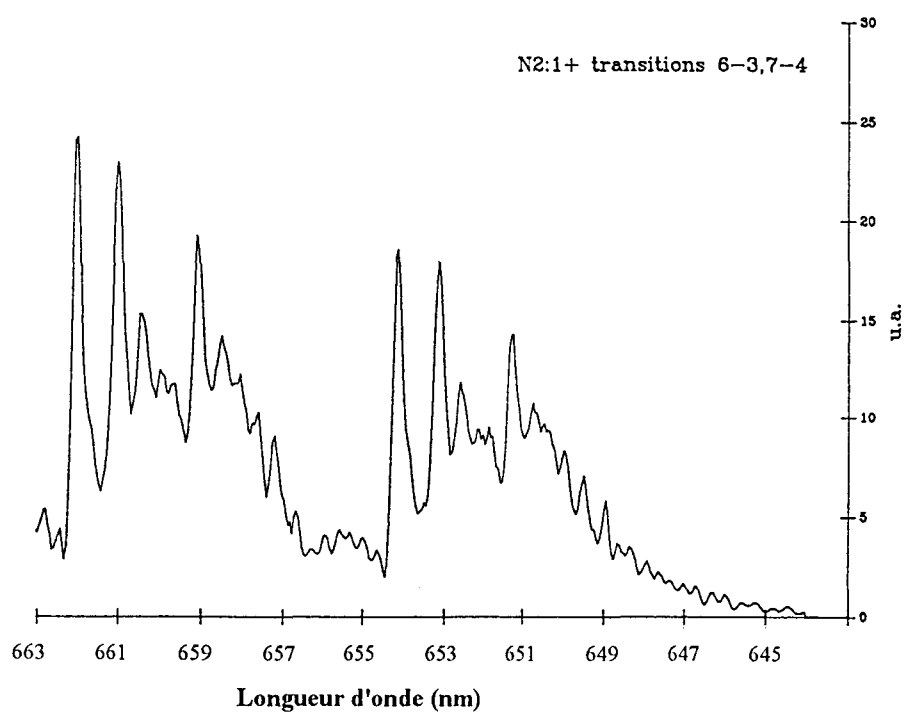
La figure 2 présente, pour les températures rotationnelles de 400, 500 et 600 K, les variations des intensités des transitions $v'=7 \rightarrow v''=4$ et $v'=6 \rightarrow v''=3$ du premier système positif de l'azote. Nous nous servirons des deux principales têtes de chacune des transitions pour affiner la comparaison avec les spectres expérimentaux enregistrés à 158 et 258 cm de la décharge (Fig. 3). Le rapport d'intensité de ces différentes têtes nous permet de déterminer une température proche de 600 K à 158 cm de la décharge et de 500 K à 258 cm. Comme cela a été mentionné au chapitre 1 § 2.3.2.Ⓞ, la température rotationnelle donne une évaluation de la température du gaz dans les zones de dépôt.

Température
rotationnelle de

400 K



500 K



600 K

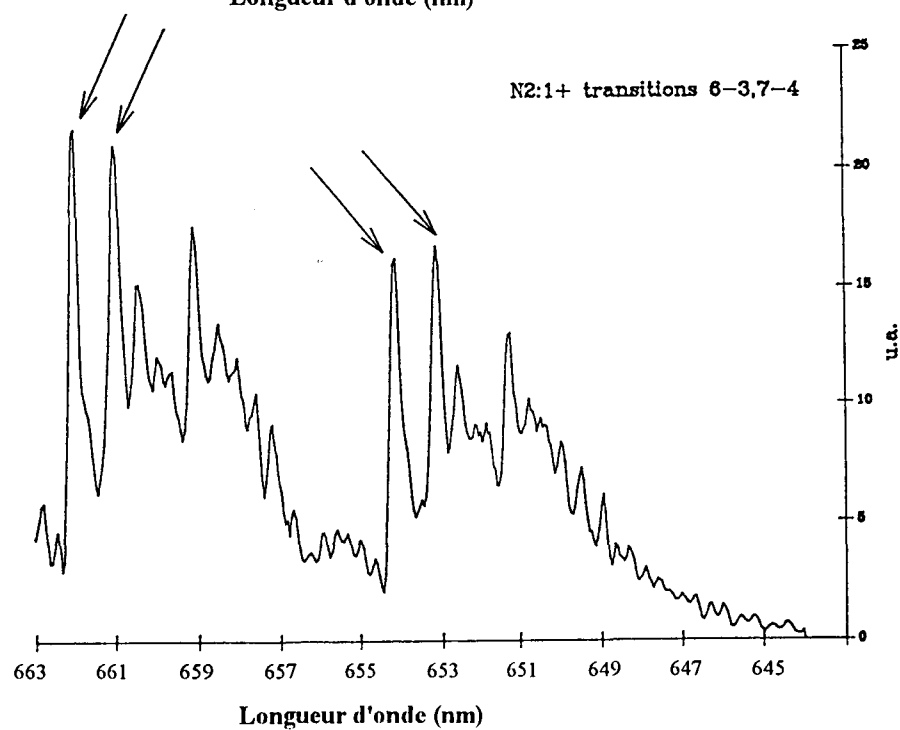


Fig. 2 : Spectres de la transition $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$ reconstitués numériquement

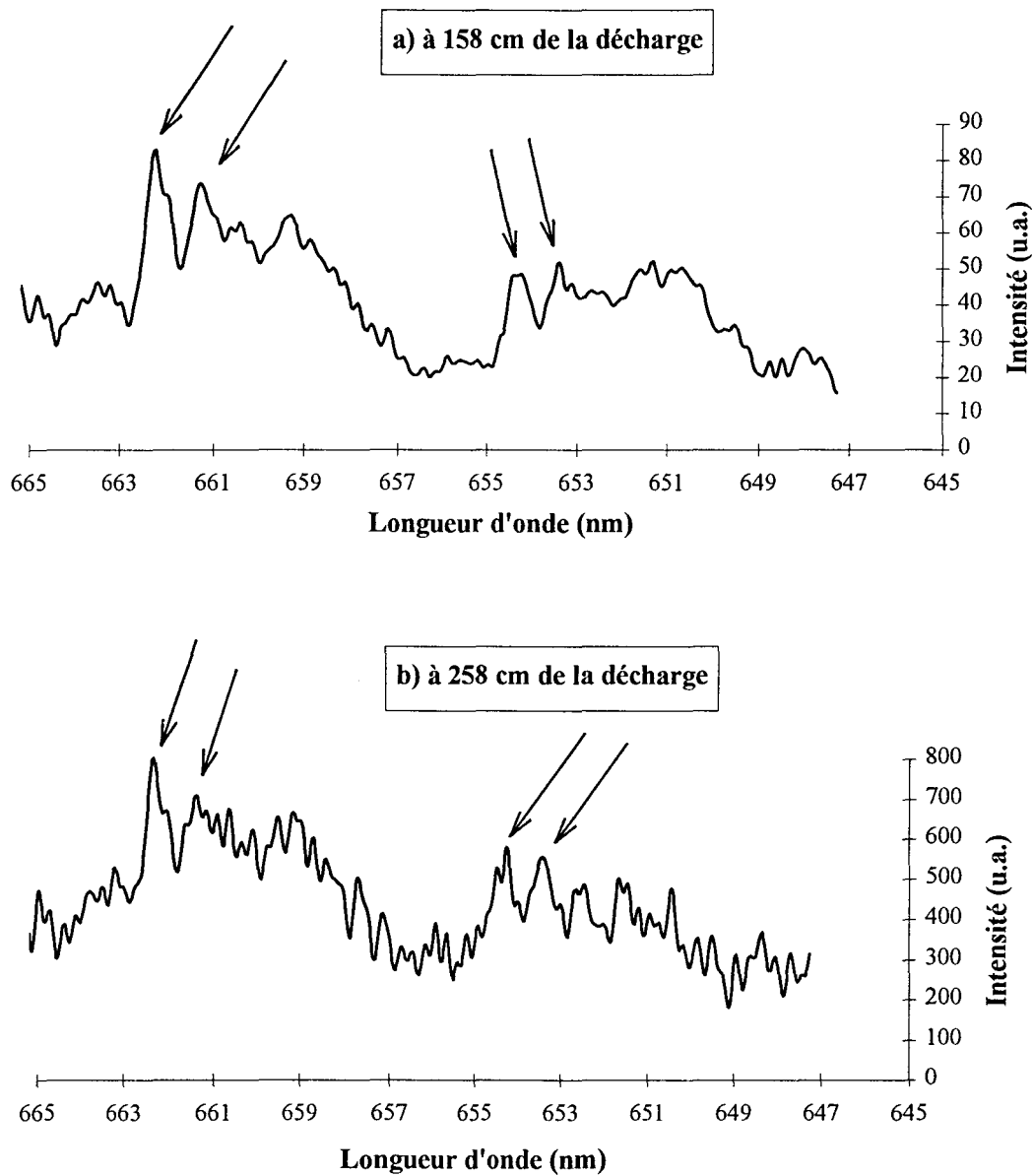


Fig. 3 : Spectres expérimentaux de la transition $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$ à deux distances différentes de la décharge

2. Résultats expérimentaux de l'étude XPS

En avant-propos de cette présentation des résultats expérimentaux, il est important de préciser l'objectif industriel du procédé de métallisation mis au point dans le cadre de ce travail. Sous cette contrainte, les conditions opératoires induisent intrinsèquement des sources d'oxydation qui peuvent être listées comme suit : les premières sources sont les impuretés résiduelles riches en oxygène et dépendantes du procédé plasma utilisé. Il s'agit en fait des réactions du plasma avec les parois de verre de la chambre réactionnelle où peuvent s'adsorber oxygène et humidité ou encore des impuretés provenant du gaz plasmagène et du système de pompage qui ne met en oeuvre qu'un vide primaire suffisant pour le procédé de métallisation. La seconde source possible est la nature commerciale du substrat d'ABS qui peut contenir des teneurs plus ou moins importantes d'eau et d'oxygène comme nous l'étudierons dans le paragraphe suivant ; sous vide, ces éléments peuvent être désorbés facilement. La dernière source est la nécessaire exposition à l'air des substrats après leur métallisation. Les résultats que nous exposerons ci-après doivent toujours être considérés à la lumière de ces sources potentielles d'oxydation.

2.1. ABS non traité

L'acrylonitrile-butadiène-styrène est un polymère exempt d'oxygène au regard de sa formule chimique (cf. Ch.1 - Fig. 10). Mais les mesures XPS confirment bien la sensibilité de l'ABS à l'oxygène dont l'origine provient soit de l'humidité, soit du gaz dissous dans le polymère lors de sa fabrication ou de son stockage. Cette teneur en oxygène peut varier d'un échantillon à l'autre tandis que la teneur en azote se montre stable (Tableau 1). Cependant, le spectre C 1s qui est collecté deux fois, au début et à la fin des enregistrements des spectres XPS, affiche un résultat très voisin dans les deux cas et démontre ainsi une bonne stabilité de l'échantillon durant l'analyse dans le spectromètre. Ce spectre montre, outre le pic principal qui se situe à 285,0 eV et représente les fonctions C-H et C-C, un léger épaulement vers les énergies de liaison plus élevées (Fig. 4). Ce dernier est attribué à diverses fonctions comme C=O, C-OH, C-NO ou encore C≡N. On observe également vers 291,5 eV une structure satellite, de type shake-up, caractéristique du noyau aromatique présent dans le polymère.

La détection de l'oxygène par XPS sur la surface de polymères qui n'ont été soumis à aucun traitement et qui ne contiennent théoriquement pas d'oxygène dans leur formule est un problème très fréquemment mentionné dans la littérature. Yasuda l'observe sur le polyéthylène, le polystyrène et l'acrylonitrile [3]. De même, Lub détecte près de 1,5 % d'oxygène atomique sur la surface d'un polystyrène [4] et Morra en trouve 2,7 % [5]. Sur la surface d'un ABS, Burkstrand enregistre quelques 7,6 % d'oxygène en pourcentage poids [6].

D'autres impuretés ont été détectées à l'état de trace par XPS sur les différents échantillons, il s'agit de Na et Ca qui sont très probablement utilisés comme charge dans la fabrication du polymère.

La décomposition des spectres de N 1s et O 1s suggère deux composantes pour chaque élément (Fig. 4). Le spectre de N 1s révèle sa composante principale à 400,0 eV : cette position est induite par les espèces nitriles C≡N présentes dans le squelette du polymère. Le second pic apparaît comme un petit épaulement à 402,0 eV et résulte

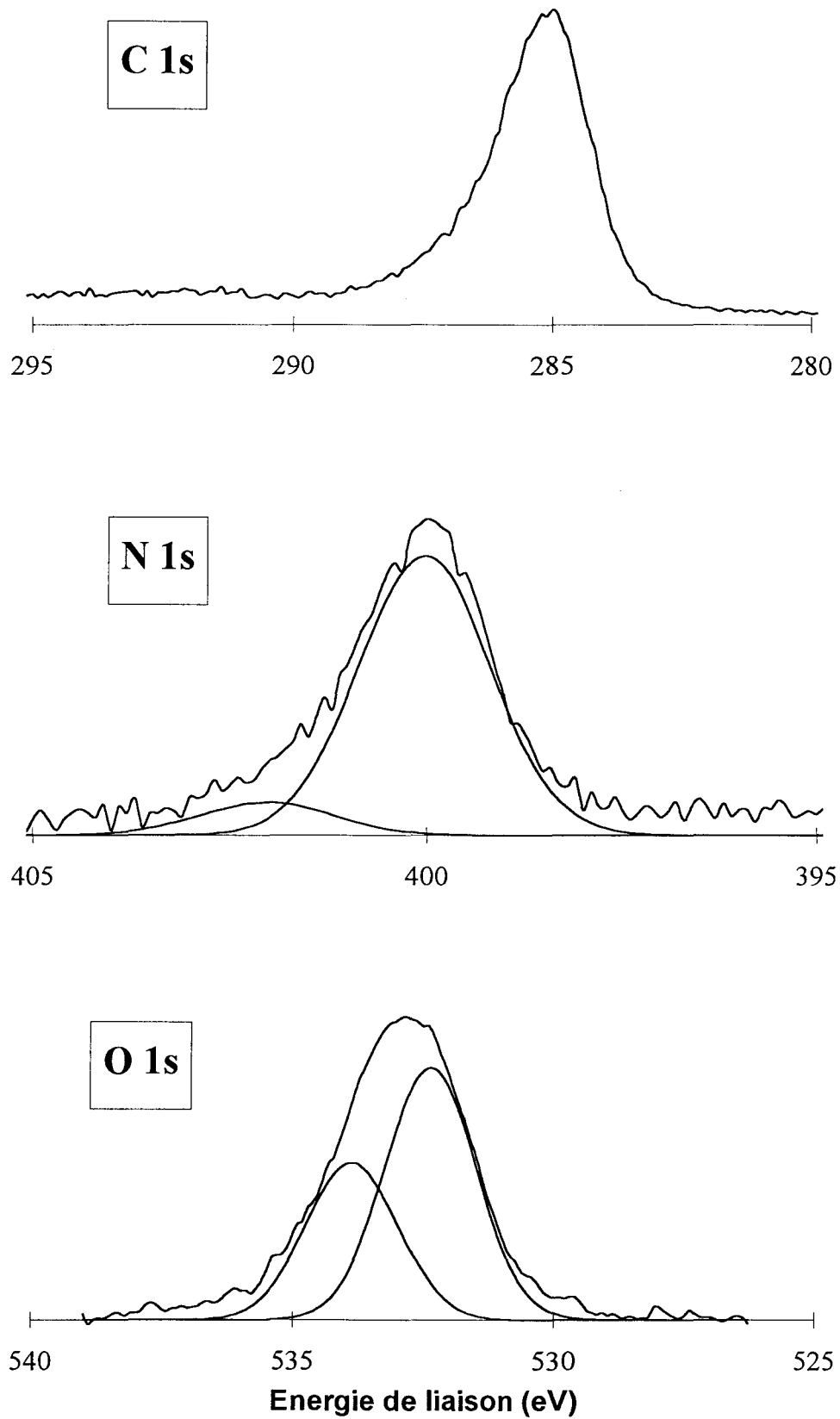


Fig. 4 : Spectres C 1s, N 1s et O 1s d'un ABS non traité

probablement de l'oxydation de la précédente fonction nitrile. Les pourcentages respectifs de ces espèces sont de 90 % pour la fonction nitrile et 10 % pour la fonction nitrile oxydée (Tableau 2). Ces pourcentages sont à considérer sous un aspect semi-quantitatif ou approximatif, la décomposition des spectres par gaussienne étant un modèle. Mais ils permettent de suivre plus explicitement l'évolution des enveloppes globales de N 1s ainsi que de O 1s suite au traitement plasma subi par les échantillons.

Tableau 1 : Analyses XPS de l'ABS avant et après le prétraitement par plasma froid différé

Enveloppe globale		ABS non traité	ABS prétraité		
			Plasma N ₂		Plasma N ₂ +H ₂
			<i>d</i> = 130 cm	<i>d</i> = 230 cm	<i>d</i> = 130 cm
C 1s	E _c (eV)	1200,7	1200,7	1200,9	1200,8
	I	1	0,87	0,63	0,86
	LMH (eV)	1,9	2,1	2,1	2,2
N 1s	N/C (×10 ⁺²)	4	16	12	19
	E ₁ (eV)	400,0	400,1	400,0	400,0
	LMH (eV)	2,0	2,7	2,5	2,5
O 1s	O/C (×10 ⁺²)	8 → 13	18	28	18
	E ₁ (eV)	532,8 → 533,0	532,6	532,5	532,4
	LMH (eV)	2,7 → 2,8	2,9	2,8	2,8

N.B. : E_c = énergie cinétique - E₁ = énergie de liaison - I = intensité normalisée - LMH = largeur à mi-hauteur - d = distance de l'échantillon vis-à-vis de la décharge

Tableau 2 : Décomposition des enveloppes de N 1s et O 1s

		N 1s			O 1s		
ABS non traité	E ₁ (eV)	-	400,0	402,0	532,4	533,9	
	% surf	-	90	10	62	38	
ABS prétraité	Plasma N ₂ <i>d</i> = 130 cm	E ₁ (eV)	398,9	400,1	401,8	532,1	533,6
		% surf	16	65	19	62	38
	<i>d</i> = 230 cm	E ₁ (eV)	398,9	400,1	401,8	532,1	533,6
		% surf	21	65	14	65	35
Plasma N ₂ +H ₂ <i>d</i> = 130 cm	E ₁ (eV)	398,8	400,1	401,8	532,0	533,5	
	% surf	18	70	12	65	35	

N.B. : % surf = % de l'aire de chaque composante dans l'enveloppe globale

L'examen du spectre O 1s montre deux pics à 532,4 et 533,9 eV. La position à 532,4 eV relève d'une région où différentes espèces telles que C=O, C-NO ou encore C-OH montrent des énergies de liaison très proches et ne peuvent être réellement

différenciées dans ce spectre. Le pic à 533,9 eV serait dû à l'eau présente en surface et au sein du polymère. Le premier pic comprend près de 62 % de l'enveloppe globale et le second pic 38 % (Tableau 2).

2.2. ABS prétraité par le plasma

L'investigation XPS des échantillons d'ABS prétraités inclut deux étapes : le prétraitement de l'échantillon par plasma durant une période de 5 minutes et la remise à l'air de ce dernier pour son transfert dans le spectromètre. Ce prétraitement de l'ABS, dont les conditions expérimentales ont été décrites au Ch. 2 § 2.1, est examiné en fonction de deux types de plasma N_2 ou $N_2 + 0,5 \% H_2$ utilisés dans cette étude (Tableaux 1 et 2). Les résultats présentés concernent le prétraitement d'un échantillon positionné à 130 cm de la décharge. On précisera l'incidence d'une augmentation de d de 130 à 230 cm dans le cas d'un prétraitement par plasma d'azote. Une étude sur le vieillissement de l'ABS prétraité par plasma d'azote a également été réalisée ($d = 130$ cm).

2.2.1. Plasma N_2

L'augmentation, par rapport à l'ABS non traité, des rapports atomiques N/C et O/C enregistré sur l'ABS prétraité suppose la création de nouvelles fonctions chimiques sur sa surface. Le prétraitement de l'ABS par un plasma froid diffusé d'azote favorise en effet l'incorporation d'azote et d'oxygène (Tableau 1).

La présence d'oxygène sur les surfaces polymériques durant ou après un traitement avec un plasma d'azote est un phénomène commun comme cela a été signalé au Ch. 1 §4.2.4.⑥ [4,7-9]. Les radicaux ou groupements fonctionnels créés à la surface du polymère par le traitement plasma peuvent être rapidement oxydés ou hydroxylés. En outre, la teneur en oxygène enregistrée sur l'ABS prétraité a une triple origine que nous avons déjà signalée précédemment.

La largeur à mi-hauteur de l'enveloppe globale du spectre N 1s analysé après le prétraitement augmente par rapport à l'ABS non traité. La décomposition spectrale de l'enveloppe de N 1s suggère la présence d'un nouveau pic à 398,9 eV : la formation de cette nouvelle espèce azotée émergeant du côté des plus faibles énergies de liaison par rapport à la fonction nitrile suggère une réduction de cette fonction nitrile positionnée à 400,0 eV (Fig. 5). Cette réduction s'opère peut-être par un transfert d'hydrogène arraché à l'ABS suite au traitement plasma, induisant la formation d'une fonction imine $C=NH$. Au Ch. 1 §4.2.4.⑥, la figure 11 présente un mécanisme d'arrachage d'hydrogène sur un polypropylène traité par un plasma d'azote conduisant, dans ce cas, à une réticulation [9]. Une autre étude sur le traitement plasma du polyéthylène et du polystyrène suggère également l'extraction d'hydrogène de différents sites sur la surface du polymère permettant alors la formation de liaisons $C=N$ et $C\equiv N$ à partir des premières fonctions C-N formées [8]. En outre, les deux pics précédemment identifiés sur l'ABS non traité sont toujours présents aux mêmes énergies de liaison, ce qui indique que le réseau initial du polymère n'est pas trop perturbé par ce traitement.

Le spectre O 1s ne montre aucune composante nouvelle et la largeur à mi-hauteur de l'enveloppe globale reste constante : ce spectre résulte encore des mêmes composantes observées sur l'ABS non traité. Toutefois, la croissance du rapport O/C indique que ces contributions sont renforcées sur la surface de l'ABS à la suite du traitement plasma.

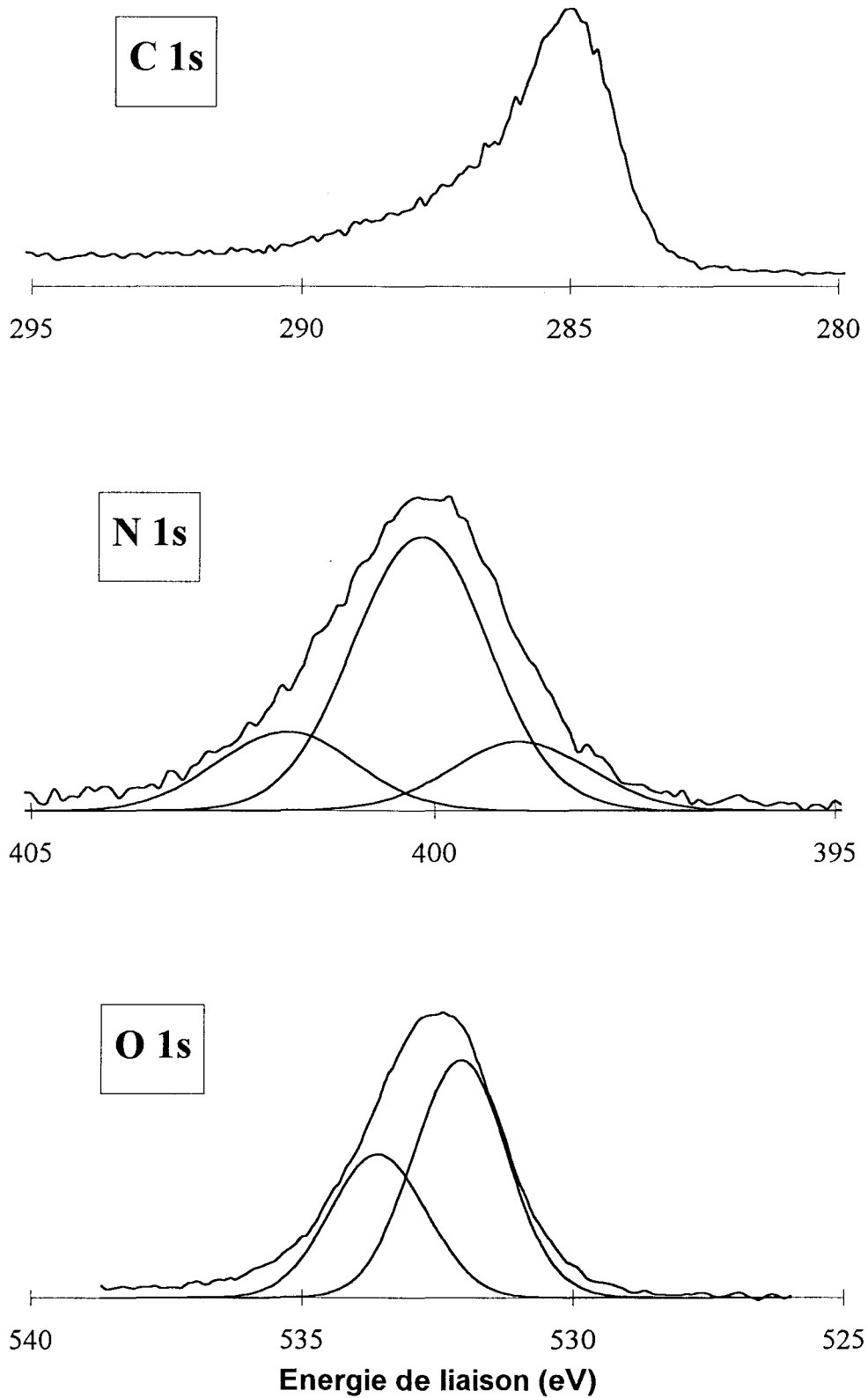


Fig. 5 : Spectres C 1s, N 1s et O 1s d'un ABS prétraité durant 5 minutes par un plasma N₂

Sur le spectre C 1s, on constate une intensification de l'épaule adossé au pic principal vers les énergies de liaison plus élevées jusqu'à rejoindre la structure satellite du noyau aromatique (Fig. 5)

Par augmentation de la distance de l'échantillon vis-à-vis de la décharge, on observe une augmentation du rapport O/C et une faible diminution de N/C (Tableau 1). En d'autres termes, plus l'échantillon se situe loin de la décharge, plus l'incorporation d'oxygène est privilégiée par rapport à celle de l'azote. Ce résultat expérimental a déjà été observé avec le polypropylène [10]. Différentes hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce fait. Une possibilité est la présence d'une plus haute concentration en oxygène lorsque l'échantillon est situé à 230 cm de la décharge : la surface des parois soumises au plasma étant plus importante, leur désorption constitue une source d'oxygène plus efficace. Une autre hypothèse est une création plus importante de radicaux sur l'échantillon positionné à 230 cm, induisant lors de la remise à l'air de l'échantillon la réaction de l'oxygène avec les radicaux. Sur le spectre O 1s, la composante 532,1 eV qui représente les fonctions C=O, C-NO et C-OH est en effet renforcée en position 230 cm par rapport à l'autre position. On constate également une intensification de la composante 398,9 eV sur le spectre de N 1s à 230 cm, cette dernière serait également la conséquence indirecte de la création de radicaux avec arrachage de groupes H, comme nous l'avons précédemment expliqué. Cependant, la justification de cette dernière hypothèse est difficile, peut-être aurions-nous eu un indice avec le dosage des atomes d'azote et d'oxygène dans le plasma selon la distance de l'échantillon à la décharge.

Pour étudier l'effet du vieillissement de l'ABS prétraité, un second enregistrement des spectres C 1s, O 1s et N 1s a été effectué après une remise à l'air d'une durée de 5 heures. Aucune variation importante n'a été détectée en comparaison des résultats obtenus après les 30 minutes d'exposition nécessaires pour le transfert dans le spectromètre. Les rapports N/C et O/C ne sont pas affectés par un phénomène de vieillissement étudié pour une période située au-delà de 30 minutes jusqu'à 5 heures. D'autres études réalisées au laboratoire ont conduit à des conclusions semblables : après un traitement par plasma froid différé d'azote (PFDA), l'incorporation d'azote sur la surface d'un polyéthylène téréphtalate n'a pas été modifiée à la suite d'un vieillissement à l'air ambiant de 84 jours et aucune nouvelle fonction oxygénée n'a été détectée [11]. Sur le polypropylène également traité par PFDA, les rapports N/C et O/C restent constants après 15 jours d'exposition à l'air [10]. Toutefois, pour ces deux références bibliographiques et le présent travail, un effet rapide n'est pas exclu durant les premières minutes de contact avec l'atmosphère nécessaires au transfert des échantillons vers le spectromètre.

2.2.2. Plasma N₂+H₂

L'addition de 0,5 % d'hydrogène dans le plasma d'azote n'induit pas la formation de nouvelles fonctions mais influence les pourcentages respectifs de celles déjà observées après un traitement plasma à l'azote pur. Cette addition d'hydrogène dans le plasma semble réduire la croissance induite par le traitement plasma de la composante oxydée de la fonction nitrile à 401,8 eV ± 0,2 eV. Par rapport à l'ABS non traité, celle-ci ne progresse en effet que de 2 % dans le plasma N₂+H₂ alors que son augmentation est de 9 % dans le plasma N₂. La contribution de la composante imine à 398,8 eV augmente

légèrement par addition d'hydrogène au plasma d'azote, confortant ainsi le rôle réducteur de l'hydrogène.

Quant au spectre O 1s, l'action de l'hydrogène semble favoriser la désorption de l'eau dont on voit le pourcentage de la surface de cette composante diminuer.

2.3. La métallisation

En premier lieu est présentée une étude XPS sur un échantillon massif de nickel pur, les résultats de ces investigations sont comparés aux nombreuses données sur le système Ni-O disponibles dans la littérature et utilisés comme référence pour les attributions des pics dans nos conditions de travail. Ensuite, la métallisation d'échantillons d'ABS est étudiée dans les deux plasmas N_2 et N_2+H_2 .

2.3.1. Le nickel massif

Les échantillons de nickel massif ont été étudiés selon deux situations différentes : ils sont analysés tels qu'ils ont été reçus, ou bien après un traitement de 60 min dans un plasma N_2 à une distance de 230 cm de la décharge (Tableau 3). Dans les deux cas, un décapage ionique à l'argon a été effectué.

Tableau 3 : Energies de liaison en eV mesurées sur le nickel massif non traité et traité par plasma (60 min, d = 230 cm)

Nickel massif	Non traité		Traité plasma	
	Tel quel	Après décapage ionique (15 min)	Tel quel	Après décapage ionique (5 min)
Ni 2p _{3/2}	853,0 ± 0,1 856,7 ± 0,2	853,1 ± 0,1 -	853,0 ± 0,1 854,8-856,4 ± 0,2 855,0 (large)	853,1 ± 0,1 -
O 1s	532,2 ± 0,2 530,1 ± 0,2	531,6 ± 0,2	531,7 ± 0,2 530,0 ± 0,2	530,9 ± 0,2
N 1s	-	-	399,4 ± 0,2 (faible)	-
C/Ni	1,86	0,18	0,20	0,05
O/Ni	1,19	0,01	0,93	0,05

Sur le *nickel tel qu'il a été reçu*, la position en énergie de liaison de la composante principale Ni 2p_{3/2} apparaît à 853,0 ± 0,1 eV, cette position qui représente l'espèce métallique est en accord avec les données de la littérature (Tableau 4). Le second maximum apparent de Ni 2p_{3/2} positionné à 856,7 ± 0,2 eV révèle la présence d'espèces oxydées et hydroxylées. En outre, la très large enveloppe du spectre O 1s suggère deux composantes : la plus importante en intensité se situe à 532,2 ± 0,2 eV et correspond à l'espèce OH et peut-être aussi à une autre espèce adsorbée comme (CO₃)²⁻, la seconde composante apparaît comme un épaulement sur le premier pic à 530,1 ± 0,2 eV et

représente l'espèce O^{2-} . Ces énergies de liaison sont également compatibles avec les valeurs trouvées dans la littérature où différentes études ont analysé l'oxydation de films ou de poudres métalliques (Tableau 4).

Sur la surface de l'échantillon, l'oxygène est détecté comme le carbone. Les rapports atomiques moyens sont assez élevés : 1,86 pour C/Ni et 1,19 pour O/Ni. Mais, le décapage ionique sur la surface du nickel massif permet de réduire les intensités de C 1s et O 1s. Il élimine aussi la composante oxydée du spectre de Ni 2p où n'émerge plus que la seule espèce métallique à 853,1 eV.

Tableau 4 : Energies de liaisons (eV) des contributions de Ni 2p_{3/2} dans différents états d'oxydation ainsi que celles de O 1s observées dans les systèmes nickel-oxygène publiés dans la littérature

Ni ⁰	NiO	Ni ³⁺ (défaut de surface)	Ni(OH) ₂	Références
852,6	854,6-856,5		856,3-857,6	[12]
852,6	854,6	856,5		[13]
852,2	854,1	855,6		[14]
853,0	855,2		856,1	[15]
852,5	854,0		855,6	[16]
852,7	853,7	855,8		[17]
853,1 ± 0,1	854,8 ± 0,2		856,7 ± 0,3	présent travail
Eau(*) ou oxygène adsorbé	OH	O ²⁻ associé aux cations Ni ^{δ+}		Références
		δ+ = +3	δ+ = +2	
532,8*	531,6		529,8	[12]
533,4*		531,2	529,4	[14]
	531,4	531,0	529,6	[13]
533,1*				[18]
532,0			530,0	[19]
	531,8	531,2	529,5	[17]
532,1 → (CO ₃) ²⁻	531,3		529,7	[15]
533,0 → O-C-O				[15]
532,2 ± 0,2			530 ± 0,2	présent travail

Le traitement plasma du nickel massif induit une nette décroissance des rapports atomiques C/Ni et O/Ni car le traitement plasma a une réelle action de nettoyage de la surface. Quel que soit la position de l'échantillon vis-à-vis de la décharge, la teneur en carbone est diminuée de 90 % de sa valeur initiale, ainsi on peut constater que 60 minutes de traitement plasma sont aussi efficaces que 15 minutes de décapage ionique sur l'échantillon non traité par plasma.

Le pic de Ni 2p_{3/2} comprend deux ou trois composantes : la première apparaît clairement à 853,0 ± 0,1 eV et les autres sont soit simple et large (855,0 ± 0,2 eV), soit double (854,8 et 856,4 ± 0,2 eV). Ces composantes sont attribuées aux espèces oxydées et

hydroxylées, l'importance de leurs contributions varie en fonction de l'état d'oxydation du film lui-même. Le spectre O 1s montre deux maxima bien définis ($531,7 \pm 0,2$ eV et $530,0 \pm 0,2$ eV) qui sont les mêmes contributions que celles déjà identifiées sur le nickel massif non traité par plasma. Suite au traitement plasma, une structure N 1s est aperçue avec une faible intensité et à différentes énergies de liaison selon les échantillons. Mais l'importante largeur à mi-hauteur de cette structure N 1s implique une incertitude élevée pour la détermination de l'énergie de liaison. Le spectre N 1s révèle simplement la présence d'atomes d'azote adsorbés sur (et/ou incorporés dans) la surface du nickel massif à la suite du traitement plasma.

Après le décapage ionique faisant suite au traitement plasma, le pic Ni $2p_{3/2}$ montre une composante unique à $853,1 \pm 0,1$ eV, le profil du spectre et la séparation entre les niveaux Ni $2p_{3/2}$ et Ni $2p_{1/2}$ de 17,2 eV sont typiques de l'espèce métallique. Mais une faible quantité d'oxygène persiste encore après 5 minutes de décapage.

2.3.2. Films de nickel déposés sous plasma N₂

L'influence du temps de dépôt t_b est examinée selon l'évolution des différents spectres photoélectroniques et selon les rapports atomiques enregistrés sur les échantillons d'ABS métallisés. Les rapports atomiques ont été calculés par rapport au nickel car leurs variations permettent de mieux prendre en compte le taux de recouvrement de l'échantillon par le nickel. Une étude sur l'influence de la durée du post-traitement t_c a également été effectuée. Enfin, le paragraphe se termine par une analyse comparative sur la variation de la composition du film au sein du dépôt et à proximité de l'interface avec le substrat après une procédure de décapage effectuée sur les films de nickel déposés sur deux substrats différents : ABS et silicium.

● Dépôt sur ABS

Dès les premières minutes du dépôt du nickel sur le substrat, le photopic de Ni $2p_{3/2}$ montre deux composantes ainsi qu'une structure satellite de type shake-up (Fig. 6). Les signaux XPS de Ni 2p révèlent une structure très complexe induite par les différentes composantes dues à l'effet multiplet et aux satellites shake-up qui compliquent la décomposition spectrale [12]. Aucun essai de décomposition n'a alors été tenté sur le spectre de Ni 2p, mais la contribution de chaque composante est clairement mise en évidence par l'évolution de l'enveloppe globale de spectre du nickel. La composante «a» apparaît à environ $854,0 \pm 0,2$ eV et progresse en intensité durant le processus de métallisation. La seconde composante «b» se situe vers $857,0 \pm 0,2$ eV pour une durée de dépôt $t_b \leq 10$ min et vers $856,1 \pm 0,2$ eV pour des valeurs de t_b plus importantes (Tableau 5). En comparaison avec la première composante «a», son intensité diminue durant le recouvrement de nickel. Cette composante «b» d'énergie de liaison plus importante sur le spectre de Ni 2p est une composante de surface, apparaissant essentiellement à la remise à l'air des échantillons et facilement éliminée par une procédure douce de décapage ionique à l'argon. Cette composante est attribuée à une combinaison d'hydroxyde et d'oxyde de nickel dont les proportions peuvent varier : la position de 856,1 eV correspondrait à une combinaison plus riche en espèces oxydées et la valeur de 857,0 eV à une autre plus abondante en hydroxydes. Ces énergies de liaisons peuvent en effet être comparées à celles relevées dans la littérature et surtout à celles que nous avons identifiées, dans nos

conditions d'analyse, sur le nickel massif (Tableau 4). En outre, on remarque spontanément la croissance de la composante «a» avec la durée de dépôt du film, elle évolue donc comme une composante de volume. Sa position en énergie de liaison enregistrée à la surface du film est de 854,0 eV et correspond à une association d'une contribution oxydée du nickel NiO et de l'espèce métallique Ni⁰.

Concernant l'analyse du carbone, l'évolution des spectres C 1s et notamment de l'épaule des différentes composantes du côté des énergies de liaison élevées n'est pas suffisamment explicite sur les modifications subies par le film durant la métallisation (Fig. 7). Ceci est dû au fait de la très faible différence en énergie entre les multiples possibilités de fonctions oxydées, hydroxylées et azotées dans une plage d'énergie de liaison réduite. Aucune décomposition spectrale n'a donc été tentée sur les spectres C 1s. Toutefois différentes observations sont à noter : l'intensité normalisée du spectre C 1s (I) ainsi que le rapport C/Ni décroissent globalement durant la métallisation : un dépôt épais de nickel masque davantage le polymère et réduit ainsi les possibilités de détection du carbone. On constate également un déplacement vers les énergies cinétiques plus faibles du maximum du spectre C 1s et un élargissement du pic jusqu'à une durée de 10 min de métallisation. (Rappelons que les énergies cinétiques de C 1s sont mesurées expérimentalement par le spectromètre et ne sont corrigées d'aucun effet.) Ensuite, le maximum du spectre C 1s retourne vers de plus importantes énergies cinétiques et sa largeur à mi-hauteur diminue. Ces différents faits observés parallèlement sont provoqués par le dépôt du nickel sur la surface de l'ABS. En effet, dans les analyses XPS, à l'effet de charge dû à la nature isolante du polymère, il faut ajouter un effet induit par les îlots métalliques déposés. Ainsi, au début du dépôt de nickel, probablement sous forme d'îlots, l'effet de charge apparaît plus important que sur le polymère initial et influence l'énergie cinétique mesurée. Mais lorsque les îlots sont en nombre suffisant pour former une couche continue, la conductivité du film permet l'évacuation des charges à la surface de l'échantillon et diminue l'effet de charge. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature [20-21] et a également été mentionné dans le premier chapitre de ce travail (Ch. 1 § 4.5.2.①).

L'examen des spectres de N 1s donne également différentes informations sur l'évolution de l'azote durant le processus de dépôt. Jusqu'à 10 min de métallisation, l'enveloppe globale du spectre s'élargit et pour les temps de dépôt plus longs, le spectre montre alors une forme plus effilée : la largeur à mi-hauteur après une durée t_b de 27 min est égale à 2,5 eV. La décomposition spectrale de l'enveloppe globale met en évidence 4 composantes (Fig. 8 - Tableau 6). Celles-ci sont globalement stables en énergie de liaison mais leurs pourcentages de surface respectifs changent avec le temps de dépôt et induisent une modification de la largeur à mi-hauteur de l'enveloppe globale. Au regard de ces surfaces respectives, la composante de plus faible énergie de liaison ($397,6 \pm 0,2$ eV), pas très importante au début de la métallisation, devient dominante pour les longs temps de dépôt. Elle serait attribuée à une espèce de type nitrure liée au nickel. La seconde composante en importance selon les pourcentages de surface lors des longs temps de métallisation est localisée à $399,2 \pm 0,2$ eV. Celle-ci est la composante majeure pour les temps de dépôt faibles, c'est-à-dire pour une durée allant jusqu'à 6 min. Elle apparaît comme une forme oxydée de la composante précédente. L'oxydation est plus marquée lorsque le film de nickel est de faible épaisseur : elle peut provenir de la désorption de l'eau du polymère ainsi que de l'exposition à l'air de la surface du film. Les deux autres

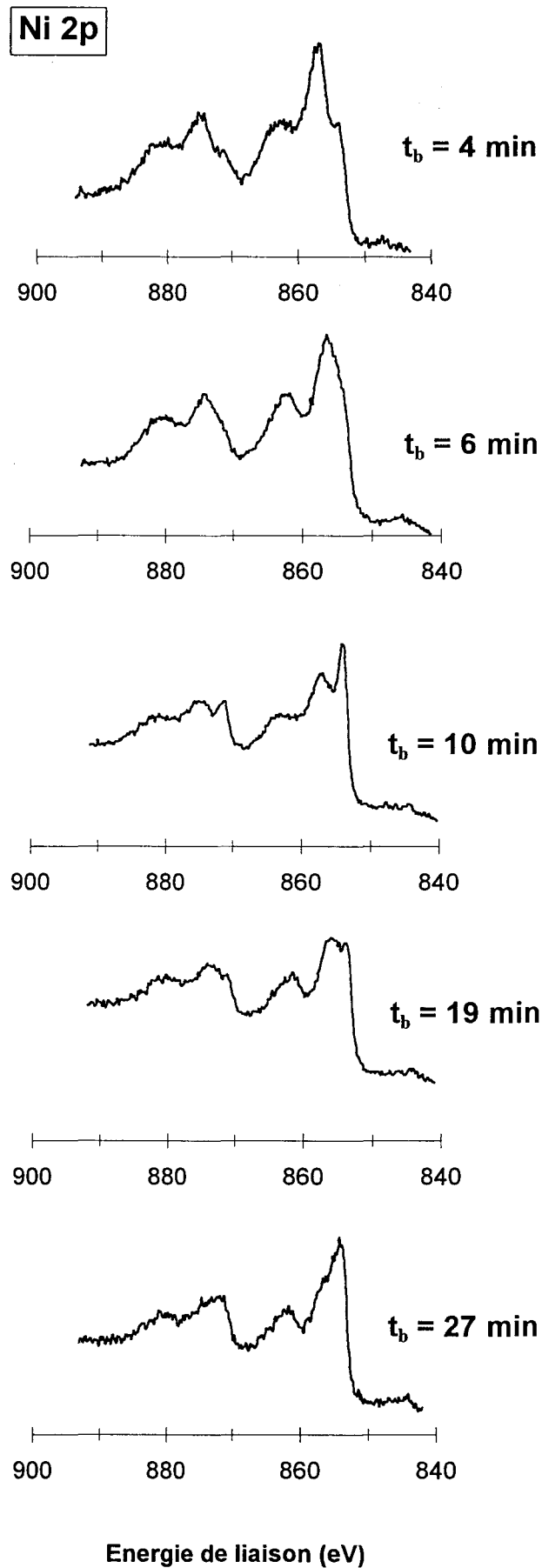


Fig. 6 : Evolution en fonction du temps de dépôt t_b du spectre Ni 2p d'un film de nickel déposé sur ABS sous plasma N_2

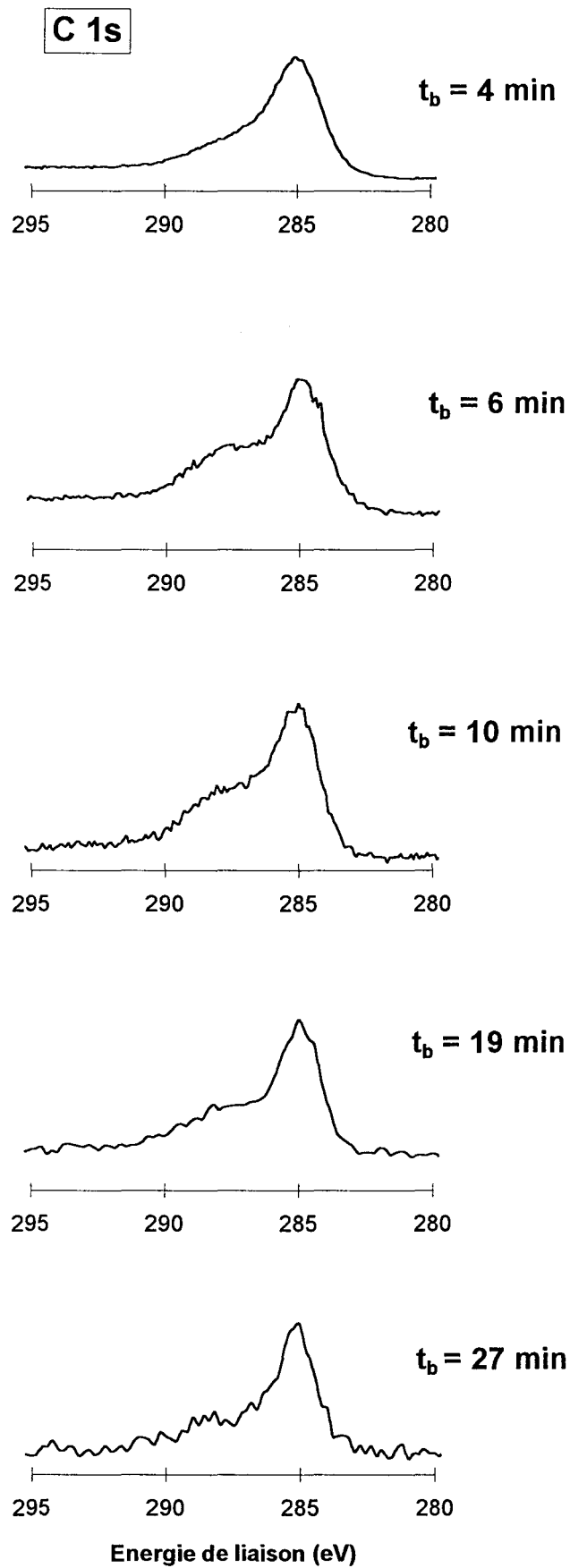


Fig. 7 : Evolution du spectre C 1s en fonction du temps de dépôt t_b d'un film de nickel déposé sur ABS sous plasma N_2

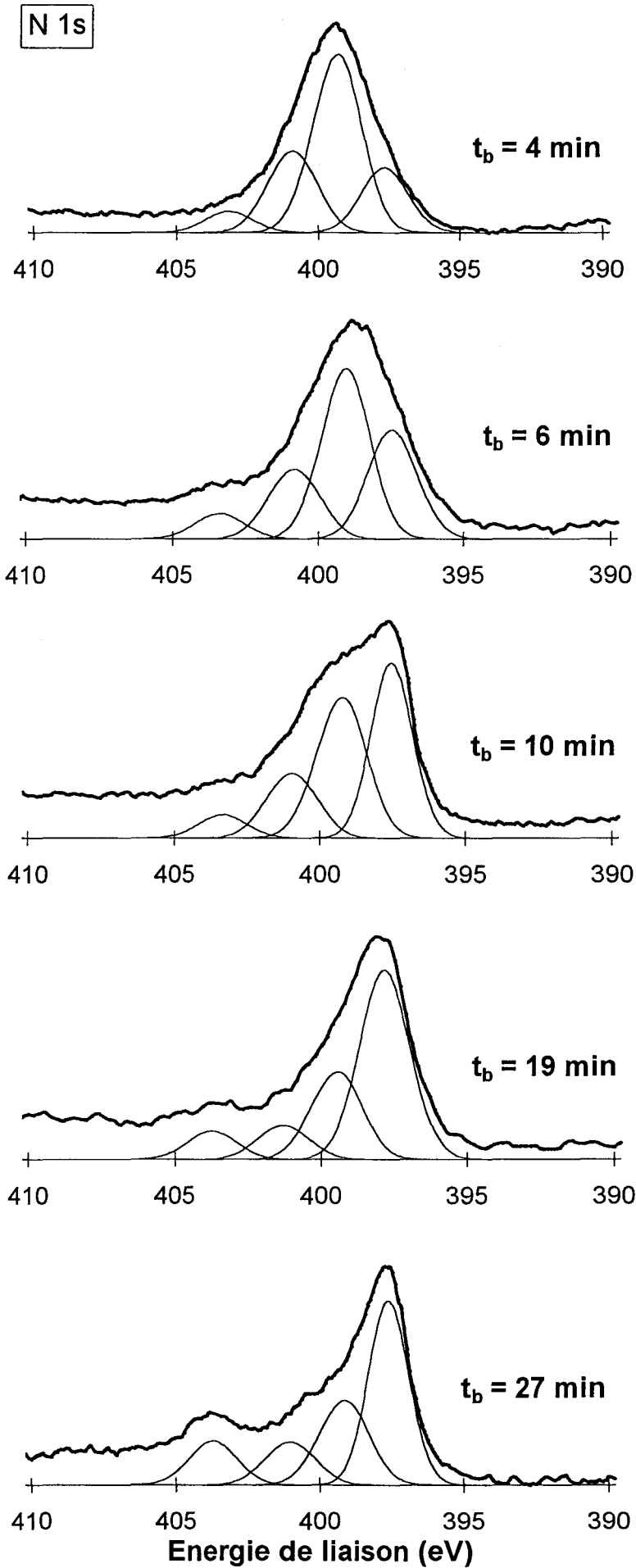


Fig. 8 : Evolution en fonction du temps de dépôt t_b du spectre N 1s d'un film de nickel déposé sur ABS sous plasma N_2

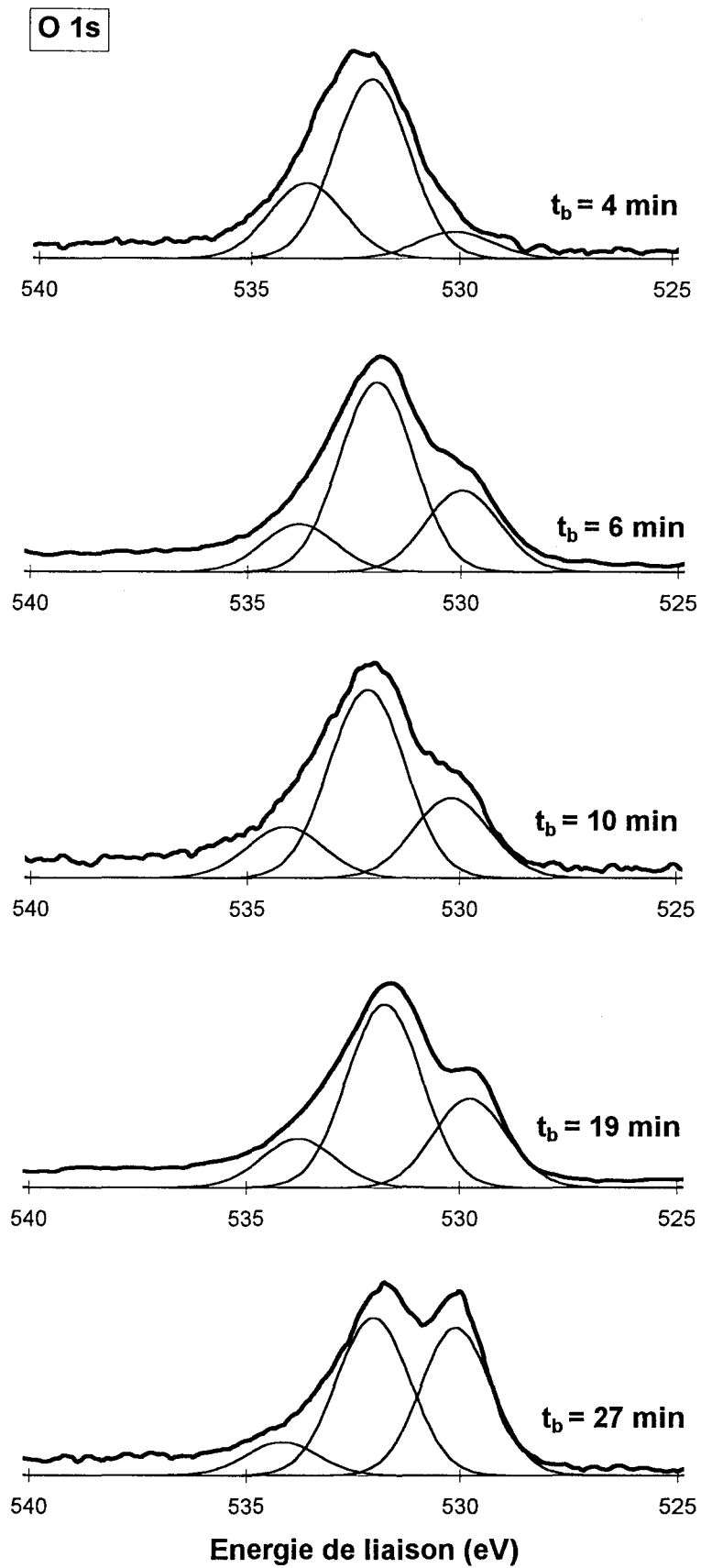


Fig. 9 : Evolution en fonction du temps de dépôt t_b du spectre O 1s d'un film de nickel déposé sur ABS sous plasma N_2

composantes ($401,0 \pm 0,2$ eV et $403,4 \pm 0,3$ eV) peuvent être différents états d'oxydation des composantes préalablement citées ou bien de l'azote sûrement oxydé, adsorbé à la surface du film métallisé. De plus, les différentes fonctions identifiées sur les spectres N 1s des échantillons d'ABS non traité et prétraité par plasma ne sont plus réellement détectées car elles sont petit-à-petit masquées par le film déposé. En effet, le rapport N/Ni décroît globalement en fonction du temps de dépôt qui induit le masquage du polymère. Mais, on remarque une légère croissance à $t_b = 10$ min car le polymère toujours exposé au plasma sur une partie de sa surface peut s'enrichir de quelques fonctions azotées, le film de nickel déposé n'étant pas encore une couche continue.

L'évolution des spectres O 1s durant le processus de dépôt enrichit encore l'argumentation sur l'oxydation du film. La largeur à mi-hauteur de l'enveloppe globale augmente avec le temps de métallisation t_b , trois composantes résultent alors de la décomposition spectrale de O 1s (Fig. 9 - Tableaux 5 et 6). La principale pour tous les temps de dépôt apparaît à $532,0 \pm 0,3$ eV, il s'agit d'une combinaison entre une espèce OH⁻ liée au nickel (Tableau 4) et des fonctions associant N et O. La plus faible composante en énergie de liaison est localisée à $530,0 \pm 0,2$ eV et se rapproche, comme sur l'échantillon de nickel massif, de O²⁻ lié à Ni²⁺. Et enfin, la plus importante composante en énergie de liaison ($533,9 \pm 0,2$ eV) proviendrait de l'eau adsorbée à la surface du film ou extraite du polymère lui-même (Tableau 4).

Le rapport atomique O/Ni décroît lorsque le temps de métallisation t_b augmente de 4 à 10 min à la distance $d = 130$ cm et de 19 à 27 min pour la distance $d = 230$ cm. Les valeurs du rapport O/Ni obtenues pour $t_b = 27$ min à $d = 230$ cm et pour $t_b = 10$ min à $d = 130$ cm sont approximativement équivalentes. Ce fait peut être expliqué par l'augmentation de la distance de la décharge dont la seule conséquence est la croissance de l'incorporation d'oxygène comme ceci a déjà été signalé au ch. 3 § 2.2.1. sur le prétraitement de l'ABS.

Tableau 5 : Enveloppes globales des différents éléments analysés sur l'ABS métallisé dans le plasma N₂

Temps de dépôt t_b (min)		4	6	10	19	27
Ni 2p _{3/2}	E ₁ a (eV)	854,1	854,1	854,0	854,0	854,1
	E ₁ b (eV)	856,9	857,0	857,1	856,0	856,2
C 1s	C/Ni ($\times 10^{+2}$)	234	70	53	59	30
	I	0,5	0,3	0,2	0,2	0,1
	E _c (eV)	1199,1	1197,4	1196,2	1196,8	1198,0
	LMH (eV)	2,5	2,5	2,7	2,0	1,8
N 1s	N/Ni ($\times 10^{+2}$)	74	35	40	30	32
	LMH (eV)	3,3	3,6	3,9	3,0	2,5
O 1s	O/Ni ($\times 10^{+2}$)	102	95	55	82	58
	LMH (eV)	3,0	3,1	3,3	3,7	3,7

Tableau 6 : Décomposition des enveloppes N 1s et O 1s en fonction du temps de dépôt dans un plasma N₂ (E₁ en eV - % surf)

t _b (min)	N 1s				O 1s		
4	397,6 19	399,3 52	400,9 23	403,1 6	530,1 9	532,1 64	533,7 27
6	397,4 29	399,0 45	400,8 19	403,3 7	530,0 25	532,0 60	533,8 15
10	397,5 39	399,2 38	400,9 17	403,3 6	530,2 25	532,2 59	534,1 16
19	397,8 56	399,4 26	401,2 10	403,7 8	529,8 27	531,7 58	533,8 15
27	397,6 47	399,1 26	401,0 14	403,7 13	530,1 43	532,0 47	534,1 10

② Influence de la durée du post-traitement

Pour la destruction de traces résiduelles de nickel carbonyle, une purge des canalisations est nécessaire, l'échantillon métallisé est alors maintenu dans le plasma pour une quinzaine de minutes après le processus de dépôt. Cependant, pour comprendre l'influence du plasma sur l'ABS métallisé, une analyse simple a été effectuée : après une métallisation de 27 min, deux échantillons ont été maintenus sous le plasma pour deux temps t_c différents de 15 et 150 minutes. On observe alors sur les deux échantillons des rapports atomiques différents (Tableau 7). Un long séjour dans le plasma induit une chute de l'intensité de C 1s et donc une faible décroissance du rapport C/Ni. Le rapport O/Ni augmente légèrement alors que N/Ni diminue. De plus, la composante de plus haute énergie de liaison du spectre Ni 2p (856,2 eV) semble prépondérante sur l'autre composante (854,1 eV). On remarque encore une inversion en importance d'intensité entre les deux composantes du spectre O 1s.

Ces différentes observations comme la décroissance de l'intensité de C 1s en corrélation avec celle du rapport C/Ni attestent d'une réduction du taux de contamination du carbone sur le dépôt métallique au fur et à mesure que progresse le post-traitement plasma. De la même manière, il a également été noté une importante décroissance de la teneur en carbone sur l'échantillon de nickel massif traité par plasma. Simultanément, un renforcement de la composante O²⁻ a été observé sur la surface de l'échantillon conduisant à une inversion d'intensité entre les deux composantes sur le spectre O 1s.

Cette analyse du post-traitement sur les films de nickel déposés sur l'ABS est à rapprocher des observations faites sur les échantillons de nickel massif traité par plasma. Elles se caractérisent par une adsorption d'atomes d'azote ainsi qu'une oxydation de la surface renforcée par le traitement plasma, mais aucune nitruration de la surface de l'échantillon n'a été remarquée. En effet, les procédés de nitruration développés en régime de post-décharge montent leur efficacité maximale dans des mélanges Ar-N₂-H₂ et pour un substrat chauffé de 840 à 880 K [22-23] : ces conditions opératoires sont bien éloignées de

celles appliquées dans ce travail. Même en régime de décharge, il s'avère nécessaire de chauffer le substrat ($t \geq 450^\circ\text{C}$) pour en observer sa nitruration [24].

Tableau 7 : Influence de la durée du post-traitement après un temps de dépôt $t_b = 27$ min dans le plasma N_2

Durée du post-traitement (min)	15	150
Intensité de C 1s	13	10
C/Ni ($\times 10^{+2}$)	30	22
N/Ni ($\times 10^{+2}$)	32	21
O/Ni ($\times 10^{+2}$)	58	65

③ Décapage ionique à l'argon des films de nickel

Deux types de substrats ABS et silicium ont été recouverts d'un film de nickel durant une période de 15 min, dans une configuration symétrique d'injection (cf. Ch. 2 § 2.1.1). Cette configuration d'injection permet d'obtenir une meilleure homogénéité d'épaisseur sur le substrat, l'épaisseur du film mesurée sur le silicium est de 3200 Å (cf. Ch. 3 § 3.2).

Une décomposition spectrale de N 1s et O 1s a été réalisée sur les deux substrats avant la procédure de décapage, elle permet de remarquer que le film de nickel dans les deux cas montre des caractéristiques tout-à-fait similaires à celles discutées dans le paragraphe précédent (Fig. 10). De plus, les composantes de l'azote mises en évidence par la décomposition spectrale sur les deux substrats sont uniquement dues au processus de métallisation et sans relation avec le substrat lui-même.

Un décapage ionique a été effectué pour suivre la variation de la composition du film de nickel en relation avec le substrat sur lequel il est déposé (Fig. 11). Cette procédure doit être considérée sous un aspect qualitatif et comparatif, on ne peut examiner chaque cas séparément car le décapage ionique peut induire divers phénomènes comme l'érosion préférentielle des éléments ou la réduction de la surface...

Jusqu'à dix minutes de décapage, l'évolution de l'intensité des différents éléments est réellement comparable sur les deux substrats et témoigne de l'influence de la remise à l'air. Durant cette période de dix minutes, l'intensité du pic Ni 2p augmente progressivement avec la durée du décapage tandis que l'intensité des autres éléments décroît globalement. L'observation du comportement de C 1s est également intéressante au commencement de cette procédure : l'intensité de C 1s atteint une valeur minimale après deux minutes et ensuite croît graduellement vers une valeur asymptotique. Ce minimum représente, sous la couche superficielle oxydée à l'air, l'intensité du carbone obtenue à la suite du «nettoyage» par le post-traitement plasma.

Cependant, la grande différence entre les profils de composition des films de nickel sur les deux substrats est la variation du taux d'oxygène sous la couche de contamination due à la remise à l'air. Sur le substrat de silicium, l'intensité du spectre O 1s garde une valeur constante alors que sur l'ABS, elle passe par un maximum. Ce phénomène enregistré sur l'ABS, est induit par la proximité de la surface du polymère qui est atteinte après environ 120 min de décapage, comme le confirme la décroissance de l'intensité de

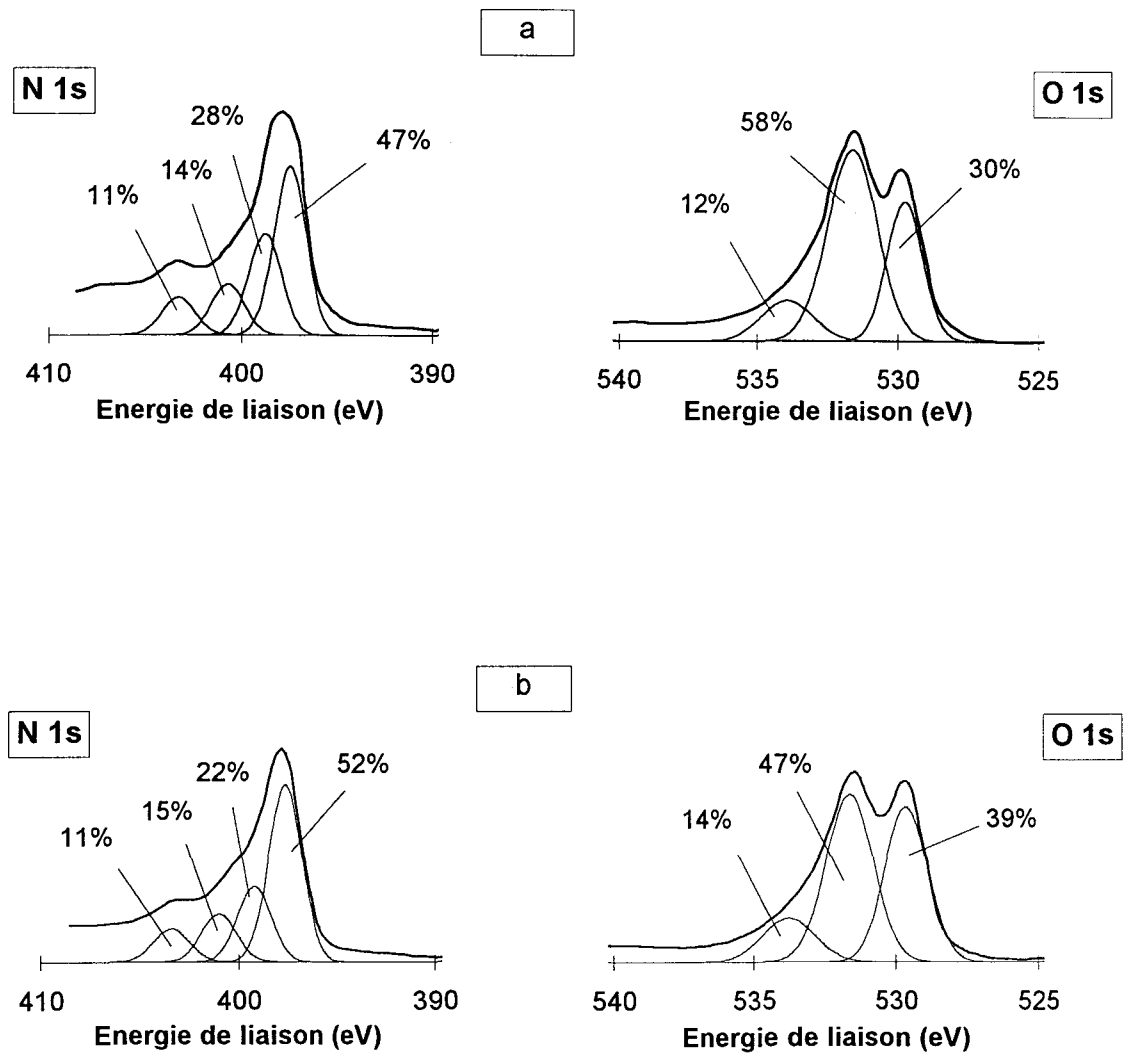


Fig. 10 : Décomposition des spectres N 1s et O 1s d'un ABS (a) et d'un silicium (b) métallisés sous plasma N_2 avant le décapage ionique

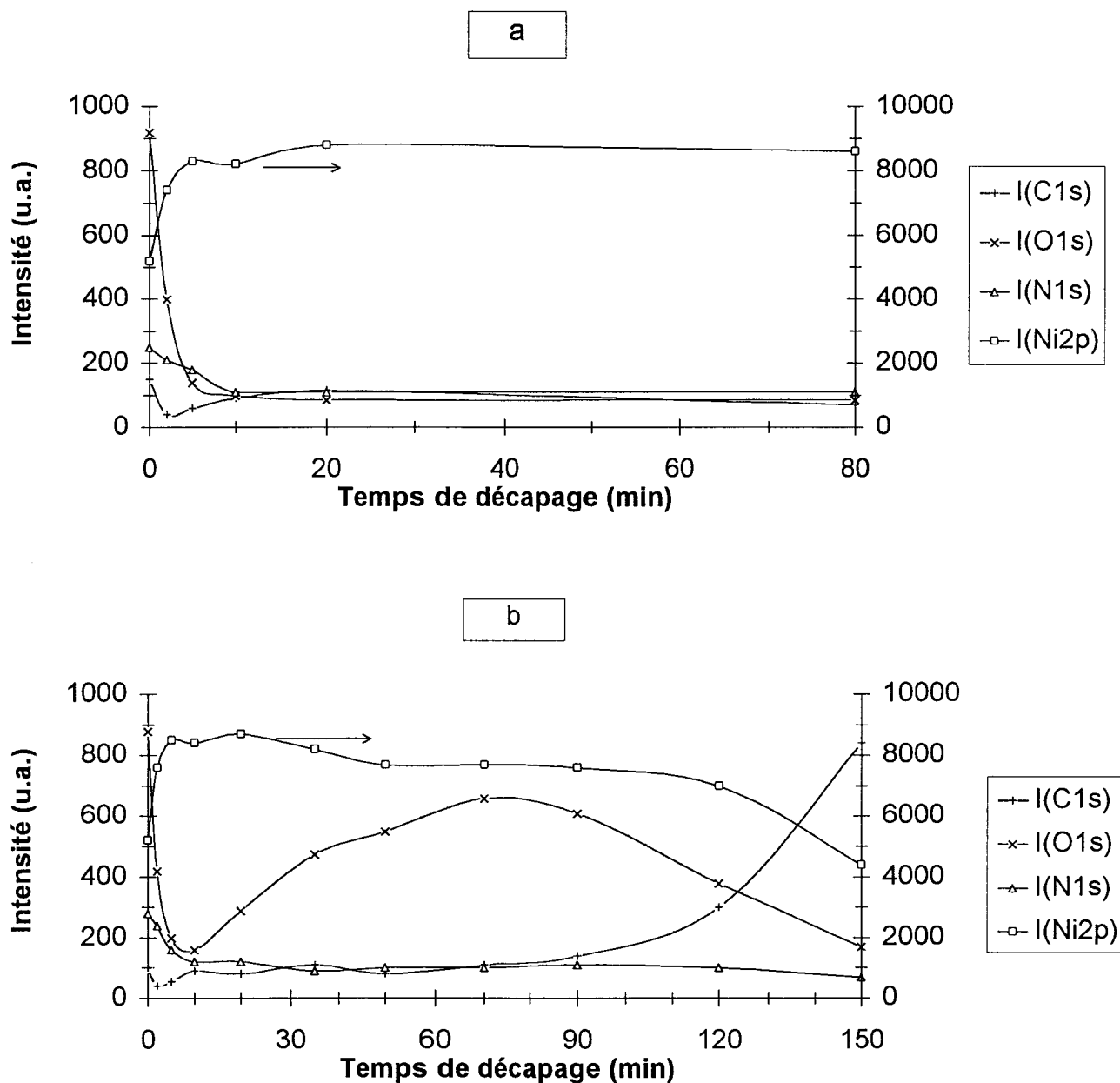


Fig. 11 : Evolution des intensités des pics C 1s, O 1s, N 1s et Ni 2p en fonction du temps de décapage ionique d'un dépôt effectué sur silicium (a) et sur ABS (b)

Ni 2p et l'augmentation de celle de C 1s. En outre, après 150 min de décapage sur le film déposé sur l'ABS, les rapports atomiques N/C et O/C sont similaires à ceux trouvés sur l'ABS non traité : N/C = 0,05 et O/C = 0,10. Ces différentes observations et comparaisons entre les deux substrats laissent à penser que la surface du polymère est une source d'oxydation pour le nickel qui se dépose lors des premières minutes du processus de métallisation. En fait, le prétraitement de l'ABS par le plasma augmente, à la surface du polymère, la teneur en oxygène dont l'origine est diverse. Comme la procédure de décapage revient à « remonter dans le temps », elle permet de découvrir les premières minutes de dépôt : au début du dépôt, le film de nickel ne recouvre pas totalement le substrat d'ABS car il se dépose par petits îlots, il laisse ainsi apparaître les valeurs importantes de O 1s. Ensuite, l'intensité de O 1s décroît suite au recouvrement complet de l'ABS par les îlots qui forment finalement une couche continue. Ce phénomène d'oxydation à l'interface du film et du substrat est particulier à la nature du substrat choisi et n'est pas observée sur le silicium.

Ces observations permettent également de suggérer une hypothèse quant à la nature probable des liaisons entre le film de nickel et son substrat polymérique, il pourrait s'agir de liens (métal-O-polymère). Ceci ne pouvait être réellement affirmé au vu des seules analyses du film suivant le temps de dépôt (ch. 3 § 2.3.2.①). Mais à la lumière de ces profils d'intensité, on comprend mieux pourquoi la composante «b» du nickel est prépondérante pour les temps de dépôt peu importants et diminue progressivement avec la métallisation : cette composante «de surface» est également une composante d'interface, et plus le film s'épaissit, plus son pourcentage relatif diminue par rapport à la composante «de volume» riche en nickel métallique Ni⁰. Toutefois, ces liens oxygénés n'excluent pas la présence additionnelle de liens azotés, la détection d'espèces de type nitrure liée au nickel le laisse présager mais dans une mesure bien plus faible.

Les hypothèses avancées semblent rejoindre celles émises dans la littérature (cf. Ch. 1 § 4.5.3), à savoir que dans les ensembles ABS-métal, l'élaboration de complexes métal-O-C à l'interface joue un rôle significatif dans l'adhésion du film métallique. Dans un problème quelque peu différent, puisqu'il concerne un semi-métal, les explications proposées sur l'analyse de l'interface soulignent encore l'influence de l'oxygène : ainsi, André [25-27] a mis en évidence le fait qu'un prétraitement plasma N₂ oxydait la surface d'un polypropylène, induisait la formation d'espèces azotées, augmentait la fragmentation et l'insaturation de groupements polymériques avec une possible réticulation mais surtout qu'il favorisait l'adhésion ultérieure de l'aluminium. De plus, dans ces travaux, il a été relevé par spectroscopie Auger la présence, dans la zone interfaciale, d'aluminium oxydé, d'oxygène et de carbone. La mesure des intensités des pics oxygène et aluminium par XPS ont permis de conclure à la présence d'un oxyde sous-stoechiométrique Al₂O_{3-x} appauvri en oxygène.

En outre, le taux de contamination dû au procédé peut être évalué sur le substrat silicium. En effet, sous la couche superficielle oxydée par l'air, les intensités des différents éléments ainsi que leurs rapports atomiques restent constants durant la progression du décapage au sein du dépôt : les valeurs moyennes de ceux-ci sont 0,06 pour C/Ni et N/Ni et 0,04 pour O/Ni. Ces résultats qui ne sont à considérer que comme des estimations sont faibles par rapport à ceux publiés pour d'autres procédés : par exemple, sur un dépôt obtenu par DCV photochimique à partir du nickel carbonyle, un pourcentage de 9 à 10 % de carbone est trouvé dans le film déposé [28].

2.3.3. Films de nickel déposés sous plasma N₂+H₂

L'influence du temps de dépôt t_b est également étudiée dans le plasma N₂+H₂ suivant l'évolution des spectres et des rapports atomiques relevés sur les échantillons d'ABS métallisés. Une comparaison entre les résultats obtenus dans les deux plasmas expliquera la raison du choix du plasma N₂.

Le spectre de Ni 2p montre les mêmes caractéristiques que celui du nickel déposé sous plasma N₂ : deux composantes localisées à $854,0 \pm 0,1$ eV et $857,0 \pm 0,2$ eV pour des dépôts réalisés jusqu'à une durée de 5 minutes et 853,8 et 856,2 eV pour un dépôt d'une durée de 32 minutes, la structure satellite de type shake-up est toujours présente (Fig. 12 - Tableau 8). Cependant, une exception est confirmée pour le temps de dépôt le plus faible $t_b = 1$ min : une seule composante apparaît sur le spectre à 857,2 eV, le dépôt est complètement oxydé du fait de sa finesse et ne forme pas encore une couche continue. Comme dans le plasma N₂, cette composante d'énergie de liaison élevée est attribuée aux fonctions oxydées et hydroxylées du nickel dont les positions varient suivant l'état d'oxydation.

L'évolution de C 1s dans le plasma N₂+H₂ est également similaire à celle observée dans le plasma N₂ (Fig. 13 - Tableau 8) : lorsque le temps de métallisation t_b augmente, C 1s perd en intensité et le rapport atomique C/Ni diminue. En outre, la largeur à mi-hauteur de l'enveloppe de C 1s augmente jusqu'à 5 minutes de métallisation pour diminuer ensuite lors de temps de dépôt plus importants et l'énergie cinétique du maximum apparent du spectre C 1s décroît avec la durée de métallisation. Le taux de recouvrement de l'ABS est progressif et la couche continue obtenue par un assemblage contigu des îlots de nickel n'est apparemment réalisée qu'à partir d'un dépôt de 32 minutes sous le plasma N₂+H₂. Ce n'est donc que pour cette valeur importante du temps de dépôt que disparaît l'effet de charge relatif à l'isolement des îlots. Une première observation pénalisante pour le plasma N₂+H₂ est la nécessité d'un temps de dépôt beaucoup plus long pour l'obtention d'une couche de nickel continue par rapport au plasma N₂ : dans le cas N₂+H₂, le dépôt obtenu après 32 min montre des caractéristiques sur C 1s liées aux effets de charge (énergie cinétique et largeur à mi-hauteur) semblables à celles atteintes après 19 min dans le plasma N₂ où la vitesse de dépôt est donc plus rapide.

En considérant les données sur l'azote, on remarque une diminution du rapport atomique N/Ni durant la métallisation et une variation des pourcentages respectifs des différentes composantes issues de la décomposition spectrale de N 1s. Elles sont au nombre de quatre et leurs énergies de liaison sont proches de celles trouvées sur le spectre N 1s dans le plasma N₂ : excepté pour la composante de plus faible énergie de liaison à un temps de dépôt d'1 min, leurs valeurs moyennes sont $397,7 \pm 0,3$ eV, $399,1 \pm 0,2$ eV, $400,7 \pm 0,1$ eV et $402,8 \pm 0,4$ eV (Fig. 14 - Tableau 9). Ainsi, les deux types de plasmas testés conduisent aux mêmes créations et comportements des fonctions azotées durant la croissance du film. Seul, le cas du dépôt d'une minute est particulier : l'épaisseur du dépôt est très faible et le substrat d'ABS est loin d'être caché complètement. C'est la raison pour laquelle les deux composantes de plus faible énergie de liaison (398,5 et 399,8 eV) adoptent des positions intermédiaires entre celles pointées sur l'ABS prétraité par plasma (398,8 et 400,1 eV) et celles notées sur les échantillons métallisés dans les deux plasmas.

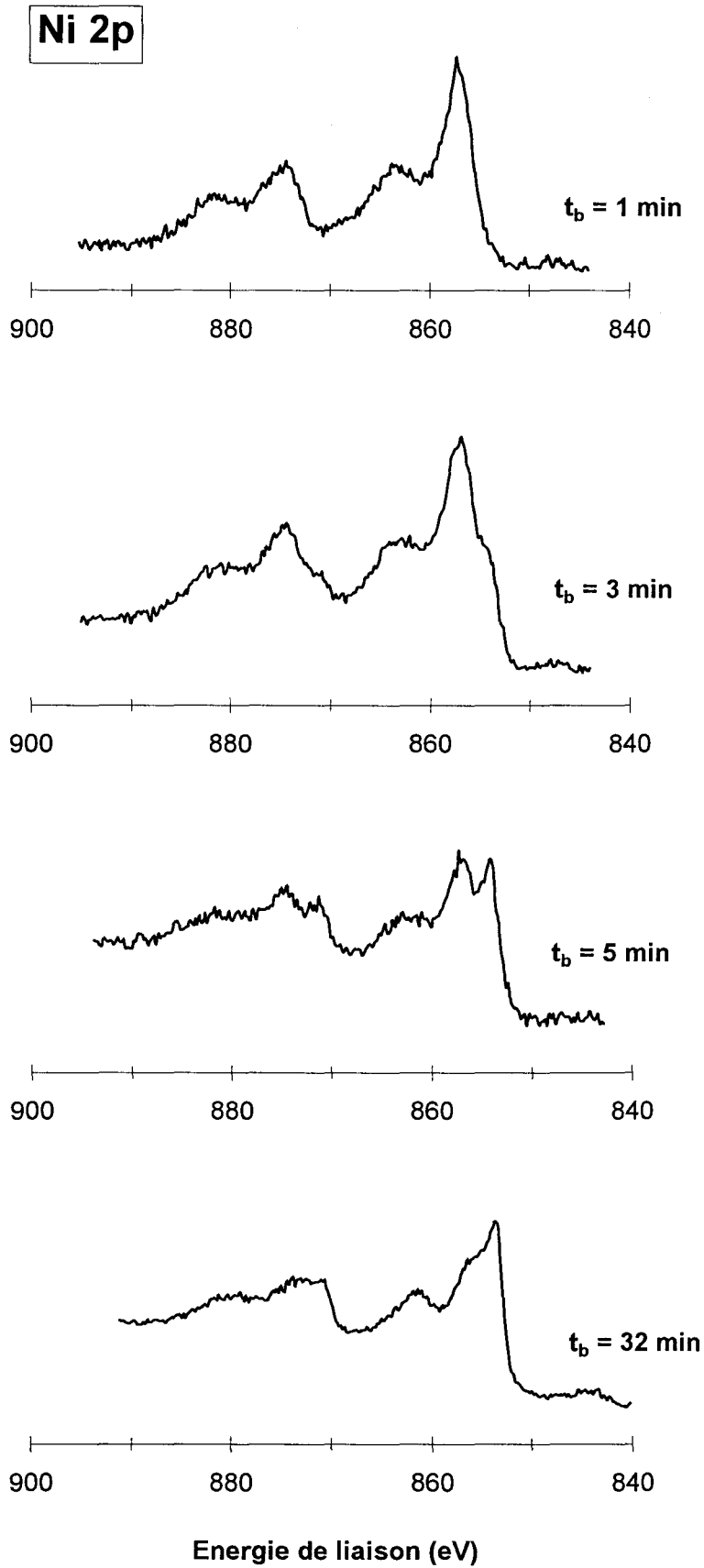


Fig. 12 : Evolution en fonction du temps de dépôt t_b du spectre Ni 2p d'un film de nickel déposé sur ABS sous plasma N_2+H_2

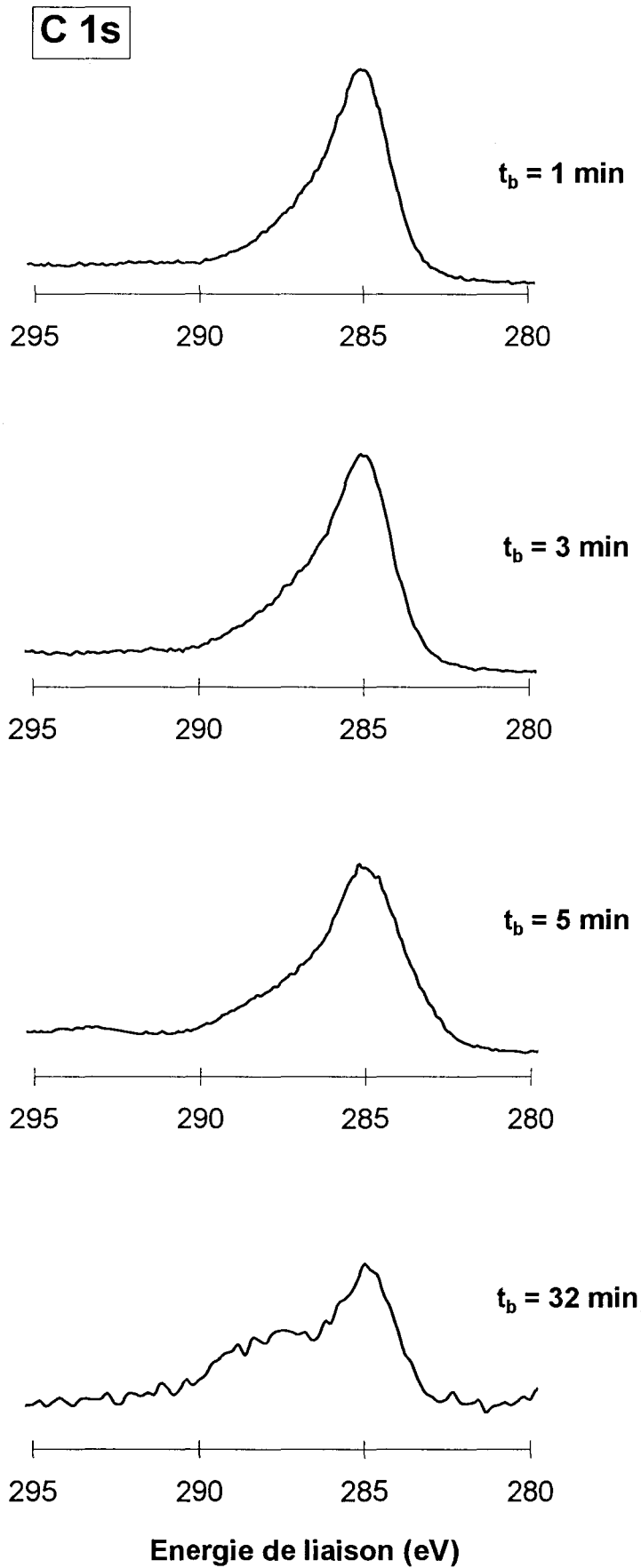


Fig. 13 : Evolution du spectre C 1s en fonction du temps de dépôt t_b d'un film de nickel déposé sur ABS sous plasma N_2+H_2

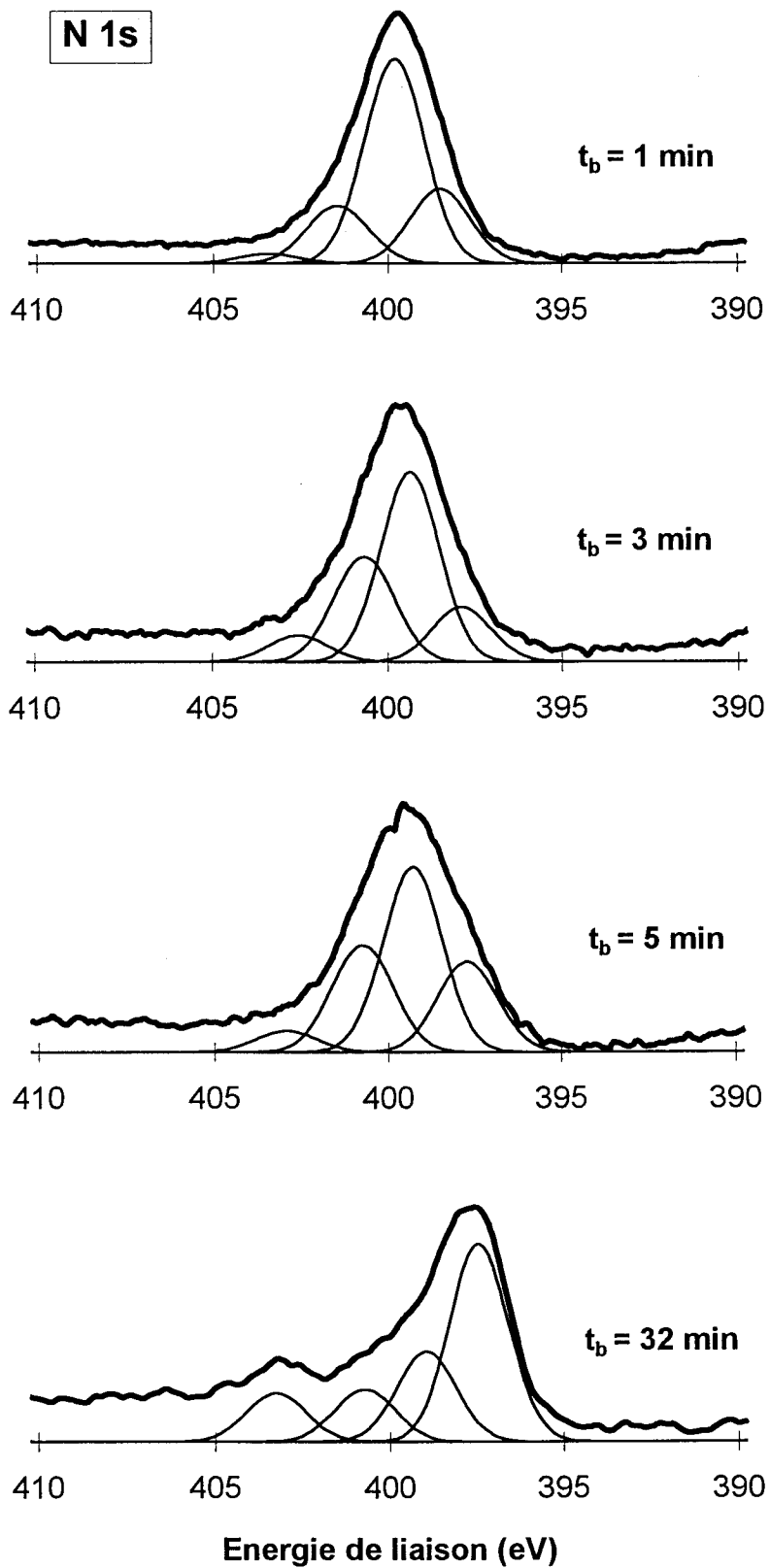


Fig. 14 : Evolution en fonction du temps de dépôt t_b du spectre N 1s d'un film de nickel déposé sur ABS sous plasma N_2+H_2

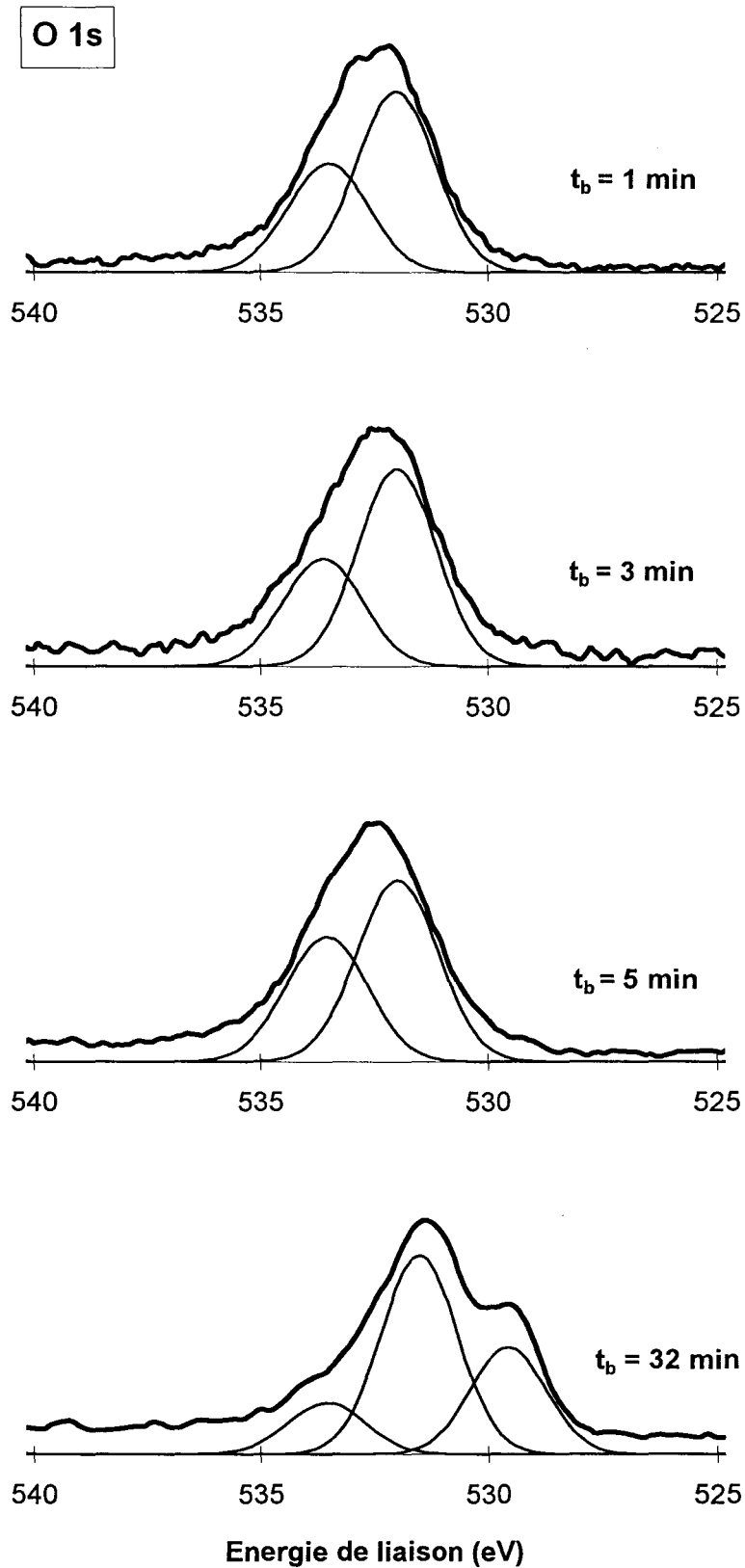


Fig. 15 : Evolution en fonction du temps de dépôt t_b du spectre O 1s d'un film de nickel déposé sur ABS sous plasma N_2+H_2

Temps de dépôt t _b (min)		1	3	5	32
Ni 2p _{3/2}	E ₁ a (eV)	-	854,0	854,1	853,8
	E ₁ b (eV)	857,2	856,9	856,9	856,2
C 1s	C/Ni (×10 ⁺²)	755	561	467	36
	I	0,7	0,6	0,5	0,1
	E _c (eV)	1200,2	1200,0	1198,9	1196,2
	LMH (eV)	2,4	2,6	2,9	2,1
N 1s	N/Ni (×10 ⁺²)	209	157	95	33
	LMH (eV)	2,9	3,0	4,0	3,0
O 1s	O/Ni (×10 ⁺²)	109	99	164	64
	LMH (eV)	2,9	3,0	3,0	3,7

Tableau 9 : Décomposition des enveloppes N 1s et O 1s en fonction du temps de dépôt dans le plasma N₂+H₂ (E₁ en eV - % surf)

Temps de dépôt (min)	N 1s				O 1s		
1	398,5	399,8	401,4	403,4	-	532,0	533,5
	21	59	17	3		63	37
3	397,9	399,3	400,6	402,5	-	532,0	533,6
	15	50	28	7		65	35
5	397,7	399,3	400,7	402,9	-	532,0	533,6
	22	46	27	5		59	41
32	397,4	398,9	400,7	403,2	529,5	531,5	533,6
	50	23	14	13	30	56	14

C'est sur le spectre O 1s que l'influence de l'hydrogène du plasma est la mieux mise en évidence (Fig. 15 - Tableau 9). Les trois contributions pointées sur les échantillons métallisés dans le plasma N₂ sont seulement relevées sur l'échantillon recouvert durant 32 minutes. La composante située à 529,5 eV confirme bien la présence de NiO sur cet échantillon de t_b = 32 min, mais son absence pour les temps de dépôt plus faibles suggère que l'hydrogène du plasma inhibe sa formation pour les dépôts peu épais. Toutefois, en regardant le pourcentage relatif, l'espèce hydroxylée semble être privilégiée : elle se localise à 532,0 ± 0,0 eV pour des temps de métallisation courts (t_b ≤ 5 min) et se déplace vers 531,5 eV quand l'espèce oxydée apparaît à 529,5 eV à t_b = 32 min. Cette composante hydroxylée est, comme dans le plasma N₂, liée à des fonctions azotées et au nickel. La dernière contribution (533,5 ± 0,1 eV) est induite par la présence d'eau sur la surface.

En outre, les rapports atomiques C/Ni, O/Ni et N/Ni sont plus élevés dans le plasma N_2+H_2 que dans le plasma N_2 après 4 ou 5 minutes de métallisation mais ils se rapprochent pour des temps de métallisation de 27 ou 32 minutes (Tableaux 5 et 8). La divergence notée entre les rapports pour les temps t_b faibles est également due à la plus faible vitesse de dépôt lorsqu'on admet de l'hydrogène dans le plasma. Ce fait nous a alors poussé à abandonner le plasma N_2+H_2 qui ne montre par ailleurs aucune autre caractéristique réellement attrayante pour le processus de métallisation.

3. Caractéristiques macroscopiques du dépôt

Seuls les échantillons réalisés à partir d'un plasma N_2 sont étudiés dans ce paragraphe.

3.1. Adhérence

Les facultés d'adhérence du film métallique ont été analysées sur des échantillons d'ABS métallisés dans la géométrie non symétrique d'injection (cf. Ch. 2 § 2.1.1) pour un temps de métallisation de 35 minutes. Deux tests différents ont été réalisés. Le premier et le plus simple est le test de la rayure qui donne un résultat satisfaisant : le pourcentage de surface arrachée suite à la rayure et au décollement induit par l'adhésif est de 0 à 5 %. Ces valeurs encourageantes nous ont conduit à un second test beaucoup plus sévère pour l'adhérence : la cellule de Hull (cf. Ch.1 § 4.3.8).

Un dépôt d'une épaisseur minimale est nécessaire pour assurer une bonne conduction du courant et empêcher ainsi son lessivage par la solution acide du bain. Les échantillons testés ont une épaisseur d'environ 7000 Å. Ils ne laissent voir aucun écaillage après le revêtement de cuivre déposé dans la cellule. Toutefois ils ne montrent une surface cuivrée homogène qu'après un temps plus important par rapport à un échantillon de surface équivalente recouvert de nickel par le procédé de galvanoplastie. Ce fait est induit par le mode de conduction du courant sur l'échantillon métallisé obtenu par plasma par rapport à celui réalisé par galvanoplastie. Ce dernier montre, dans la cellule de Hull, une progression uniforme du front du cuivre sur l'échantillon avec la partie la plus proche de l'anode de cuivre recouverte en premier lieu. Mais dans le cas du dépôt obtenu par plasma, le dépôt de cuivre ne se fait qu'à partir d'îlots dispersés sur la surface de l'échantillon, préférentiellement sur la zone plus épaisse de l'échantillon. La progression du dépôt s'effectue ensuite de manière concentrique à partir de ces îlots qui finissent par se rejoindre. Dans ce cas, la conduction du courant ne se fait pas de manière rectiligne mais relativement aux îlots et à l'homogénéité en épaisseur de la couche déposée.

3.2. Epaisseur et surface métallisée

Au vu des résultats précédents, nous nous sommes intéressés au problème de répartition du dépôt suivant la configuration d'injection utilisée (cf. Ch. 2 § 2.1.1). La géométrie non symétrique d'injection entraîne un important gradient dans l'épaisseur du

dépôt, les différences d'épaisseur peuvent atteindre quelques 80 %. Mais ce mode d'injection permet aussi de recouvrir des surfaces plus importantes. Avec un petit tube d'injection d'un diamètre de 7 mm, il est possible selon nos conditions opératoires d'obtenir des surfaces métallisées de 70 cm² face à l'injecteur et également de recouvrir le verso de ces substrats sur une aire d'environ 30 cm².

En géométrie symétrique, la surface métallisée est réduite à 20 cm² mais montre une meilleure homogénéité en épaisseur qui ne varie plus que de 8 %. Cette configuration d'injection permet alors de déduire plus précisément par un stylet piézoélectrique la vitesse de dépôt sur un échantillon parfaitement plat de silicium, elle s'élève à 200 Å/min.

3.3. Résistivité

Les mesures de résistivité ont été effectuées sur des échantillons d'ABS métallisés en configuration symétrique. Les films épais de 3300 Å montrent une résistivité de 3100 $\mu\Omega \times \text{cm}$, la résistivité de films légèrement plus épais (4000 Å) est de 1300 $\mu\Omega \times \text{cm}$. Ces données confirment bien la conductivité électrique des films de nickel obtenus par plasma. Cependant, ces valeurs qui sont 200 à 400 fois plus élevée que la résistivité du nickel massif (6,8 $\mu\Omega \times \text{cm}$) sont bien la conséquence des caractéristiques structurales et chimiques des films. Les grains de nickel qui forment les dépôts sont assemblés d'une manière moins compacte que dans un nickel massif (cf. Ch. 3 § 4.4) et la percolation du courant ne s'effectue que par les joints entre les grains de nickel. De plus, la conductivité électrique est encore diminuée par la présence d'espèces nitrurées et oxydées dans la composition du film.

4. Caractéristiques structurales et morphologiques du dépôt de nickel

Les différentes techniques d'analyse dont les résultats sont commentés dans ce paragraphe ont été présentées et développées d'un point de vue théorique au second chapitre. Tous les dépôts étudiés dans ce paragraphe ont été réalisés suivant la configuration symétrique d'injection.

4.1. Microscopie électronique à balayage

L'examen des films de nickel par microscopie électronique à balayage a été effectué en fonction du temps de dépôt. Les premières observations ont été réalisées sur un dépôt très peu épais ($t_b = 1$ min). Dans ce cas, le film semble être constitué par de petits grains d'une dimension inférieure ou proche de 0,5 μm dispersés sur toute la surface de l'ABS, aussi bien sur les parcelles planes que dans les cavités qui sont le fait de la coexistence des deux phases composant l'ABS, une composante thermoplastique le styrène-acrylonitrile et une composante élastomérique le butadiène. La granulométrie des grains de nickel paraît régulière (Fig. 16).

Un film déposé durant 15 minutes dans la même configuration symétrique d'injection a également été observé. On constate alors une forte atténuation du relief du substrat d'ABS, la plupart des cavités est masquée par le dépôt. Une grande disparité

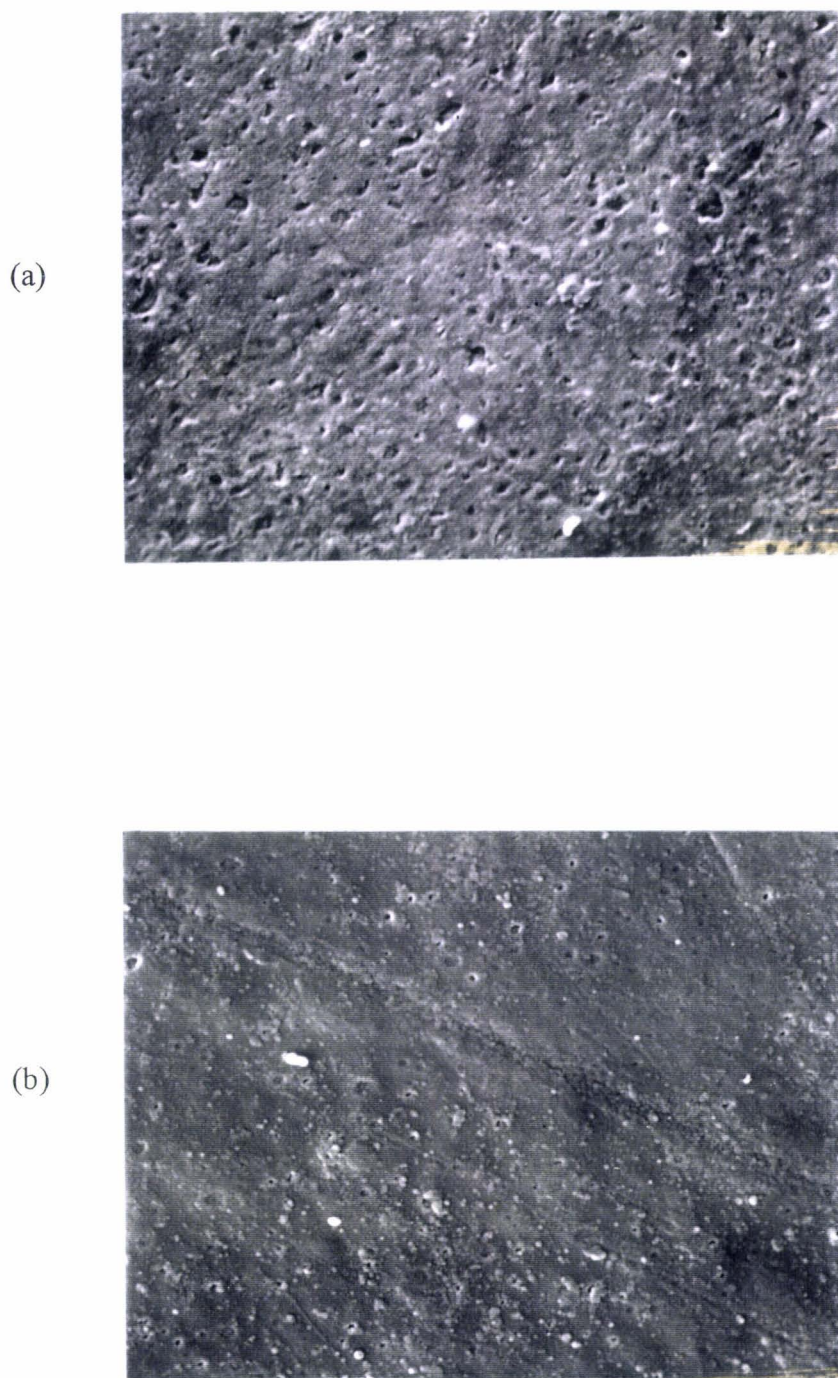


Fig. 16 : Photographies MEB d'un film de nickel déposé sur ABS (agrandissement = 2000 ×) :
(a) $t_b = 1$ min, (b) $t_b = 15$ min

dans l'arrangement des grains apparaît : soit ils sont disposés de manière isolée, soit ils forment des assemblages plus ou moins importants. Cette inhomogénéité dans la dispersion des grains crée des vides au sein même du film.

4.2. Diffraction rayons X à incidence rasante

Deux films de nickel déposés sur des substrats différents ont été analysés selon la technique de diffraction rayons X, le film déposé sur l'ABS a subi une métallisation de 27 min et le film déposé sur silicium a été constitué en 50 min. Sur ces deux échantillons, un seul pic de Bragg ressort et est localisé à $\theta = 21,12^\circ$ sur l'ABS et $21,78^\circ$ sur le silicium (Fig. 17). La largeur de ce pic de Bragg est importante, environ de 3° : cette observation signifie que les grains constitutifs du film sont réellement de petite taille. La formule de Scherrer $L = \lambda (\beta \cos \theta)^{-1}$ où L est la taille du grain, λ (Cu $K\alpha$) = $1,54 \text{ \AA}$ et β = la largeur du pic de Bragg en 2θ , donne donc pour ces grains une dimension moyenne de $L \sim 16 \text{ \AA}$. En outre, la position de ce pic ne donne aucune information sur l'état de surface du film. En effet, les valeurs calculées de d ($2,14$ et $2,08 \text{ \AA}$) sont proches des réflexions principales publiées dans les tables JCPDS du nickel métallique ($d = 2,03 \text{ \AA}$, $hkl = 111$, réf. 4-850) et de l'oxyde de nickel ($d = 2,09 \text{ \AA}$, $hkl = 200$, réf. 4-855). Mais l'absence d'autres raies de diffraction ne permet aucune conclusion sur l'état d'oxydation de la surface.

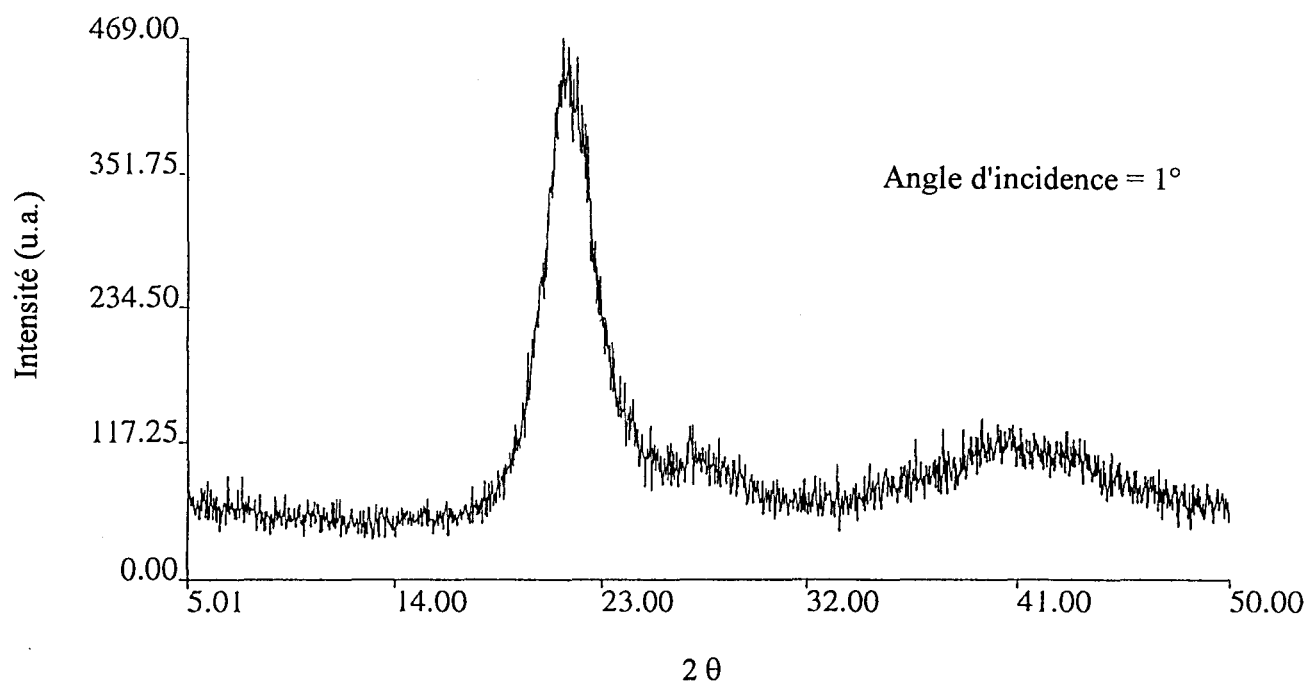


Fig. 17 : Spectre de diffraction rayons X d'un film de nickel déposé sur silicium

4.3. Réflectométrie rayons X

Comme une bonne planéité du substrat est nécessaire pour cette technique, la rugosité « naturelle » de l'ABS a limité les analyses aux dépôts effectués sur silicium.

L'angle critique obtenu sur le film déposé ($0,344^\circ$) (Fig. 18) est plus faible que l'angle déterminé sur un échantillon de nickel massif ($0,398^\circ$). Cet angle critique est relié à la densité électronique « n » à la surface du matériau analysé selon la loi $(n)^{1/2}$ (cf. Ch. 2 § 3.2.1). Aussi, cette technique met également en évidence la structure poreuse du film déposé dont la densité électronique est plus faible que celle du nickel massif dans un rapport d'environ 75 % = $(0,344^\circ / 0,398^\circ)^2$.

Deux autres mesures ont été effectuées sur des substrats de verre métallisés durant 4 et 27 minutes. Pour l'échantillon de 4 min, l'angle critique est de $0,276^\circ$ alors que pour le dépôt de 27 min, il est de $0,343^\circ$. Ces résultats en fonction du temps de dépôt signifient que la densité du film évolue avec ce dernier : dans un premier temps, les îlots de nickel étant très clairsemés sur la surface du substrat, la densité est faible. Mais au fur et à mesure que le film s'épaissit, il se tasse et sa densité augmente.

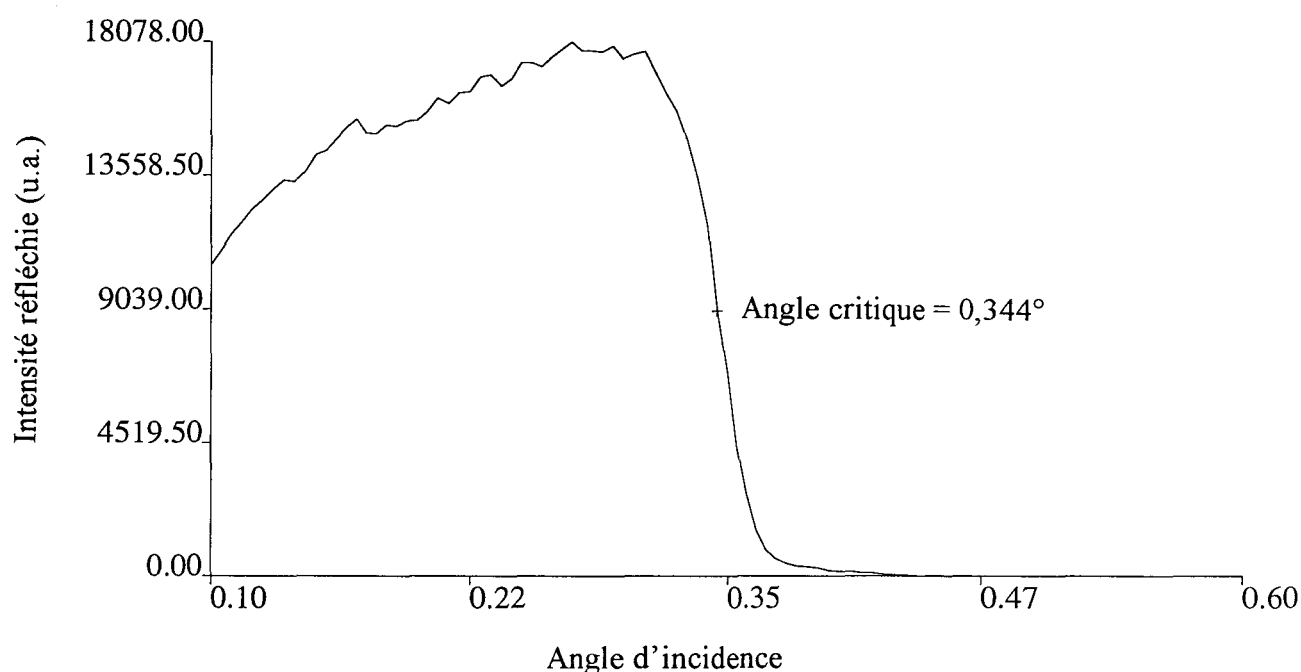


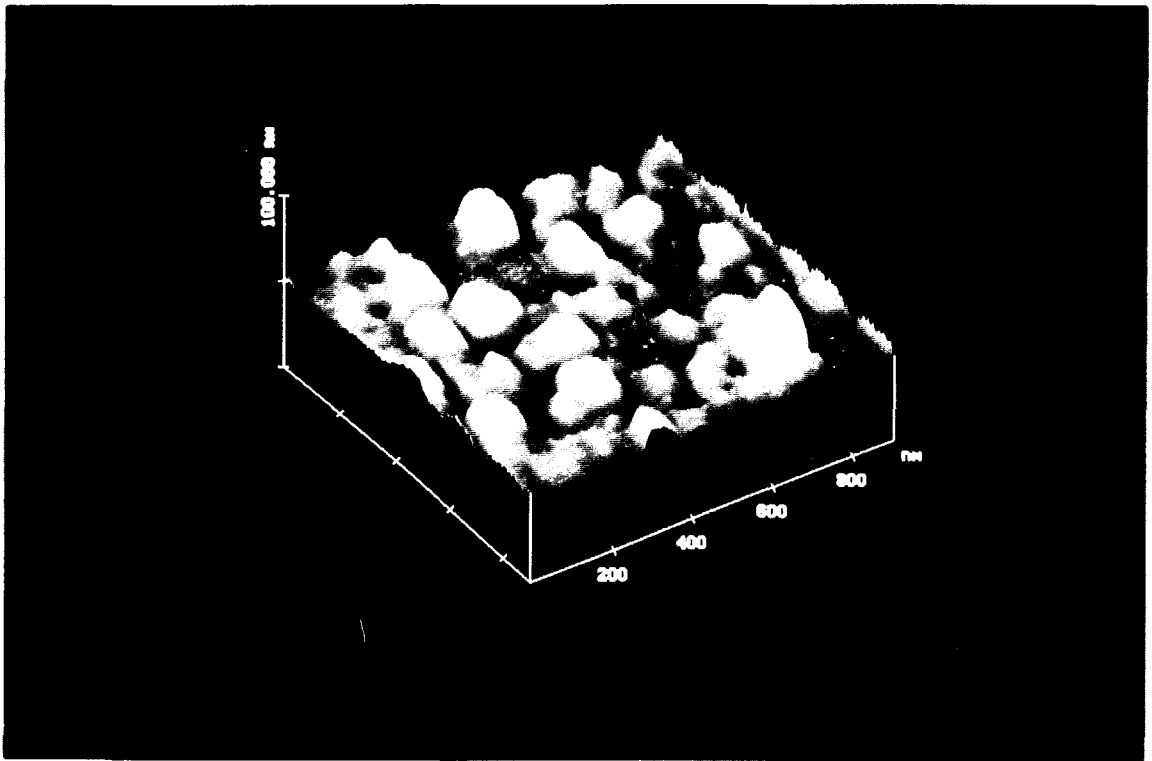
Fig. 18 : Réflectométrie sur un film de nickel déposé sur silicium

4.4. Microscopie à force atomique

Les images obtenues des films de nickel déposés sur silicium montrent un motif reproductible composé de grains rectangulaires bien définis dont les surfaces sont planes et les côtés bien nets : il s'agit de petits cristaux de nickel (Fig. 19). La majorité des grains est d'une taille de $110 \times 80 \text{ nm}^2$. Toutefois, des grains plus importants ($\sim 200 \times 150 \text{ nm}^2$) sont parfois détectés : cette observation correspond probablement à un assemblage de cristallites plus petits, la valeur de 16 \AA obtenue par la technique de diffraction rayons X se rapporterait à la taille moyenne de ces petits cristallites.

La morphologie du film déposé est semblable à celle observée sur la surface d'un échantillon de nickel massif après un traitement corrosif doux. Ce type de traitement induit une corrosion intercrystalline et révèle ainsi la présence de cristaux rectangulaires

(a)



(b)

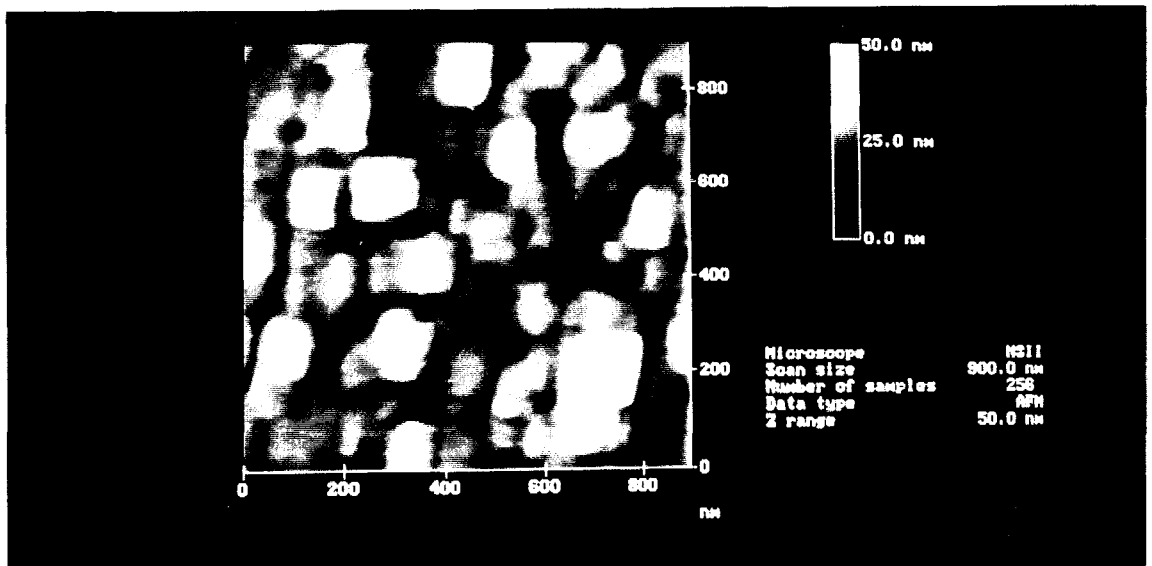


Fig. 19 : Photographies MFA d'un film de nickel déposé sur silicium :
 (a) vue en Z, (b) vue X-Y

similaires à ceux des films obtenus. Cependant, la différence majeure avec le nickel massif est le compactage des grains qui donne ce caractère dense de l'échantillon massif. Or, de nombreux vides apparaissent autour des grains, sur la figure 19, ils sont représentés par les aires de couleur brune. Ces images confirment donc ce que la microscopie électronique et la réflectométrie ont démontré, mais cette structure lâche du film n'empêche pas sa conductivité.

La surface du film de nickel est quasiment plane, la rugosité mesurée sur des surfaces de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ est faible, typiquement de 6-7 nm.

5. Conclusion

Un processus de métallisation basé sur la décomposition du nickel carbonyle dans un plasma froid différé de N_2+H_2 ou N_2 a été étudié pour déposer un film de nickel sur un copolymère d'ABS de qualité commerciale. Mais il s'est avéré que le plasma N_2+H_2 entraîne une plus faible vitesse de dépôt que le plasma d'azote pur, cette alternative a donc été abandonnée.

Un examen du film de nickel a été effectué par XPS, il a montré que sous la couche de contamination induite par l'exposition à l'air et formée d'espèces oxydées et hydroxylées du nickel, le film est essentiellement composé de nickel métallique Ni^0 . La présence de cette phase explique la bonne conductivité électrique du film. D'autres contributions ont également été identifiées, il s'agit d'espèces azotées et oxygénées liées au nickel. Toutefois, le contenu en impuretés au sein même du film est faible. Il a également été démontré que le post-traitement du dépôt par le plasma réduit sur sa surface le taux de contamination du carbone. En outre, une procédure qualitative de décapage ionique a mis en évidence le mode de liaison du film de nickel sur le substrat d'ABS, il serait principalement assuré par l'oxygène selon le schéma polymère-O-film. Mais, la détection d'espèces de type nitrure liées au nickel n'exclue pas la présence additionnelle de lien azoté entre le film et le polymère. L'adhérence du film est tout-à-fait satisfaisante : durant le pré-traitement de l'ABS, le plasma crée de nouvelles fonctions azotées et renforce les contributions oxygénées sur la surface du substrat. Ces fonctionnalités favorisent l'adhérence du film, notamment les fonctions de l'oxygène pour lequel le nickel a une bonne affinité.

L'observation du film par différentes techniques telles que la microscopie électronique ou à force atomique, la diffraction rayons X et la réflectométrie révèle une structure de dépôt lâche : les grains de nickel croissent par assemblages de petits cristallites mais cette croissance ne permet pas de combler complètement les vides interstitiels aperçus entre les amas de grains. Mais les propriétés d'adhérence et de conductivité du film sont telles qu'un recouvrement de cuivre a pu être réalisé sur le film de nickel à partir d'un bain acide dans une cellule de Hull.

Références bibliographiques du chapitre 3 : Dépôt de films de nickel

- [1] P. Supiot, O. Dessaux et P. Goudmand, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 28, 1826 (1995)
- [2] C. Normand-Chave, Thèse n°2210, Paris XI (1991)
- [3] H. Yasuda, H.C. Marsh, S. Brandt et C.N. Reilley, *J. Polym. Sci.*, 15, 990 (1977)
- [4] J. Lub, F.C. van Vroonhoven, E. Bruninx et A. Benninghoven, *Polymer*, 30, 40 (1989)
- [5] M. Morra, E. Occhiello et E. Garbassi, *Angew. Makromol. Chem.*, 189, 125 (1991)
- [6] J.M. Burkstrand, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 223 (1978)
- [7] R. Foerch, *Le Vide, les Couches Minces*, 246, 213 (1989)
- [8] R. Foerch, N.S. McIntyre, R.N. Sodhi et D.H. Hunter, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 1903 (1990)
- [9] F. Poncin-Epaillard, B. Chevet et J.C. Brosse, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 8, 455 (1994)
- [10] C. Hoyez, Thèse n°1265, Lille I (1994)
- [11] B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, *Surf. Interf. Anal.*, 20, 283 (1993)
- [12] H.W. Hoppe et H.H. Strehblow, *Surf. Interf. Anal.*, 14, 121, (1989)
- [13] A.R. Gonzalez-Elipe, J.P. Holgado, R. Alvarez et G. Munuera, *J. Phys. Chem.*, 96, 3080 (1992)
- [14] S. Uhlenbrock, C. Scharfschwerdt, M. Neumann, G. Illing et H.J. Freund, *J. Phys. : Condens. Matter*, 4, 7973 (1992)
- [15] D.B. Mitton, J. Walton et G.E. Thompson, *Surf. Interf. Anal.*, 20, 36 (1993)
- [16] N.S. McIntyre et M.G. Cook, *Anal. Chem.*, 47, 2208 (1975)
- [17] C.L. Bianchi, M.G. Cattania et P. Villa, *Appl. Surf. Sci.*, 70/71, 211 (1993)
- [18] J.C. Fuggle, *Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Ed. D. Briggs, Heyden, London (1977)
- [19] G. Deniau, P. Viel, G. Lecayon et J. Delhalle, *Surf. Interf. Anal.*, 18, 443 (1992)
- [20] J.M. Burkstrand, *Phys. Review B*, 20, 4853 (1979)
- [21] A. Ringenbach, Thèse n°132, Claude-Brenard, Lyon I (1995)
- [22] H. Malvos, H. Michel et A. Ricard, *J. Phys D : Appl. Phys.*, 27, 1328 (1994)
- [23] A. Ricard, *le Vide*, 275, 1 (1995)
- [24] P. Saillard, Thèse n°6310, Pierre et Marie Curie, Paris VI (1990)
- [25] V. André, F. Arefi, J. Amouroux et G. Lorang, *Surf. Interf. Anal.*, 16, 241 (1990)
- [26] V. André, Y. De Puydt, F. Arefi, J. Amouroux, P. Bertrand et J.F. Silvain, *Metallization of Polymers*, Ed. par E. Sacher, J.J. Pireaux et S.P. Kowalczyk, ACS Symposium Series, Washington, 423 (1990)
- [27] V. André, Thèse n°6376, Pierre et Marie Curie, Paris VI (1990)
- [28] P.A. Dowben, J.T. Spencer et G.T. Stauff, *Mater. Sci. Eng. B*, 2, 297 (1989)

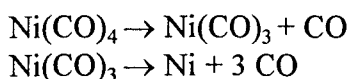


Chapitre 4 : Etude spectroscopique de la phase gaz

1. Introduction

La molécule de nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a été l'objet de plusieurs recherches sur ses conditions de décomposition. Différents mécanismes ont été présentés et, selon les conditions expérimentales, est obtenu soit un nickel métallique, soit un nickel poudreux. Ce n'est pas tant la composition chimique mais plutôt la structure qui distingue ces deux dépôts : le nickel métallique se dépose en un film compact de petits cristallites (cf. Ch. 3 Fig. 19) tandis que le nickel poudreux est composé de nombreux agglomérats de grains de toutes dimensions et mal cristallisés (cf. Ch. 1 § 3.5). Les conditions de décomposition mentionnées dans la littérature varient suivant le mode opératoire utilisé tel que le procédé thermique [1-2], la technique laser de dépôt chimique en phase vapeur (DCV laser) [3-7] ou encore le dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma de décharge [8-9] ou de post-décharge lointaine dans l'azote comme le décrit ce travail. Pour expliquer la chimie de la décomposition dans chaque procédé, différents modèles cinétiques ont été proposés, ils prennent en compte l'étude du dépôt ou des propriétés spectroscopiques de la phase gaz. Cette introduction nous permet ainsi de relever quelques uns de ces mécanismes variant selon le procédé utilisé.

L'analyse du procédé thermique dans une gamme de pression de 27 à 270 hPa et de température de 100 à 225°C a mis en évidence aussi bien des réactions homogènes qu'hétérogènes [1-2]. Le mécanisme réactionnel en phase homogène proposé implique la formation de molécules $\text{Ni}(\text{CO})_3$ comme espèce intermédiaire dans la phase gazeuse. Le taux de réaction est du premier ordre en fonction de la pression de $\text{Ni}(\text{CO})_4$:



Le mécanisme en phase hétérogène suppose une compétition sur les sites d'adsorption entre $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et CO. Dans ce cas, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ serait physiquement adsorbé et mobile, mais CO serait plus fermement lié et serait plutôt chimisorbé que physisorbé. Cette étude indique également que l'énergie d'activation de la décomposition homogène (80 kJ/mole) est plus élevée que celle de la réaction hétérogène (60 kJ/mole).

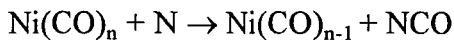
Une étude cinétique a également été effectuée sur le procédé DCV laser [7] et démontre que la vitesse de dépôt du nickel ne dépend pas du mode d'irradiation par des photons émis soit par un laser Ar^+ dont le domaine s'étend de 488 à 514 nm, soit par un laser CO_2 travaillant à la longueur d'onde de 10,59 μm . Dans ce type de procédé, le mécanisme de décomposition serait purement pyrolytique et les photons émis serviraient uniquement à chauffer la surface de dépôt. Cette étude examine également l'énergie

d'activation déduite de l'étude cinétique du dépôt obtenu et constate que sa valeur est proche de celle d'une décomposition hétérogène. Une remarque mentionne aussi que la cinétique de dépôt peut être limitée par la désorption des molécules de CO qui proviendraient de la décomposition séquentielle de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, comme dans les réactions hétérogènes issues du procédé thermique.

Dans les travaux concernant le procédé plasma, seule l'interaction de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ avec les métastables de Ne, Ar et He [8] et avec N_2 [9] a été étudiée par spectroscopie optique d'émission mais laisse encore apparaître de grandes zones d'ombre dans la compréhension du mécanisme de décomposition. Dans la première de ces études, Hartman [8] indique que l'émission du nickel atomique à partir de $\text{Ar}^* + \text{Ni}(\text{CO})_4$ a une dépendance du premier ordre avec la concentration de Ar^* et affirme que l'émission de Ni née des collisions de Ar^* avec $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est induite par un transfert bimoléculaire d'énergie dissociative suivant un processus :



Brennen [9] donne une interprétation de ses résultats expérimentaux par une dégradation séquentielle du nickel carbonyle :



Il émet également l'hypothèse que les atomes de nickel sont excités dans des collisions avec les molécules d'azote $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$. Il a en effet remarqué que l'intensité de l'émission de la flamme produite lors de la réaction du nickel carbonyle avec l'azote activé est proportionnelle au carré de la concentration en atomes d'azote mais note que l'excitation des atomes métalliques serait fortement improbable dans une collisions à trois corps avec deux atomes d'azote. En effet, la concentration des atomes métalliques ne représente que 10^{-2} à 10^{-3} de la concentration de l'ensemble et leur section efficace pour la recombinaison atomique devrait être anormalement grande pour expliquer l'intensité observée de la flamme. Brennen suggère alors que l'excitation des atomes de nickel soit due à leur collision avec un produit de la recombinaison à trois corps très probable dans un plasma d'azote comme $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$. Comme le présent chapitre étudie l'interaction d'un plasma froid différé d'azote avec $\text{Ni}(\text{CO})_4$ par une caractérisation de la phase gaz, une attention toute particulière sera réservée à cette dernière analyse.

Dans cette étude spectroscopique, nous présenterons différentes données sur la structure spatiale de la flamme résultant d'un enregistrement de quelques émissions spécifiques. En outre, nous discuterons d'un schéma réactionnel rendant compte de nos observations et comparerons nos résultats à ceux de Brennen. Enfin, nous corrélons les résultats spectroscopiques avec les caractéristiques structurales du dépôt.

2. Description générale des émissions observées

Les conditions expérimentales que nous avons utilisées ont été précisées au chapitre 2 § 2.2.

Les émissions enregistrées dans le cône réactionnel, en sortie de l'injecteur, sont principalement générées par les émetteurs du nickel. Les nombreuses raies d'émission du

nickel couvrent un domaine assez important en énergie : de 3,30 eV ($z^5D^0 \equiv 26666 \text{ cm}^{-1}$) à 6,72 eV ($g^3F \equiv 54251 \text{ cm}^{-1}$). L'émission du premier système positif de N_2 ($B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$) et les systèmes violet et rouge du CN ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$; $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$) apparaissent également. Toutefois, aucune émission de NO ou CO ou encore le continuum de $Ni(CO)_3$ [10] n'ont été significativement détectés dans nos conditions opératoires.

Les transitions enregistrées pour l'étude spatiale sont présentées dans le tableau 1, elles ont été sélectionnées dans des régions spectrales bien discriminées et dispersées en énergie de manière à couvrir le domaine le plus large possible.

Emetteur	Transitions	Longueur d'onde (nm)	Energie (eV)	Probabilité de transition (10^8 s^{-1})
Ni	$e^5F \rightarrow z^5G^0$	471,4	6,01	0,46
	$z^1D^0 \rightarrow a^3P$	631,6	3,90	0,0057
N_2	$B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$ (seconde tête de bande de la transition (11,7))	579,7	9,70	0,001

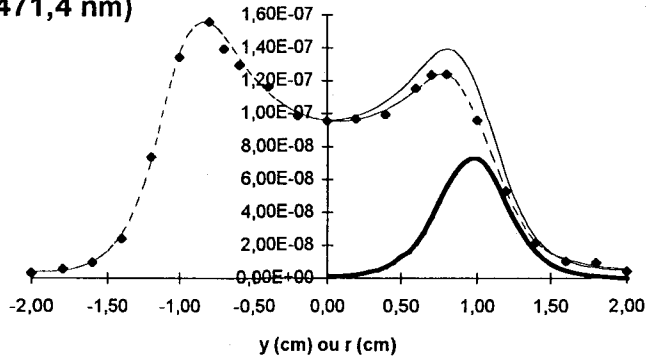
3. Inversion d'Abel et parallèle avec d'autres méthodes de déconvolution

L'enregistrement des intensités des trois transitions choisies a été réalisé en parcourant le diamètre de la chambre réactionnelle selon la direction Y et en intégrant le signal suivant la ligne de visée X (cf. Ch. 2 § 2.2.3 Fig. 4). Les profils ainsi enregistrés pour chacune des transitions sont représentés sur la figure 1a par un trait discontinu passant par les différents points expérimentaux symbolisés par des petits losanges : il s'agit, selon la transition analysée, de l'intégration du signal émis par les différents émetteurs dispersés le long de la ligne de visée. On constate alors que ce profil expérimental n'est pas parfaitement symétrique sur chaque moitié du diamètre. Pour pallier à ces incertitudes de mesure, une moyenne des intensités sur les deux rayons a été calculée et dessinée en un trait fin et continu. La condition nécessaire de symétrie cylindrique étant ainsi remplie, l'inversion d'Abel a donc pu être calculée et figure en trait épais et continu. Ainsi a-t-on pu accéder à la distribution locale des émetteurs d'une transition donnée grâce à une déconvolution spatiale à une dimension comme l'inversion d'Abel. Son application est malgré tout réduite à une géométrie simple et lorsque la géométrie se complexifie, une technique plus fine telle que la tomographie s'impose.

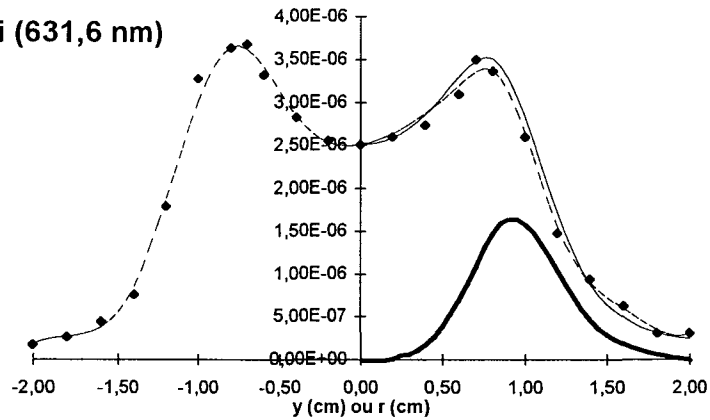
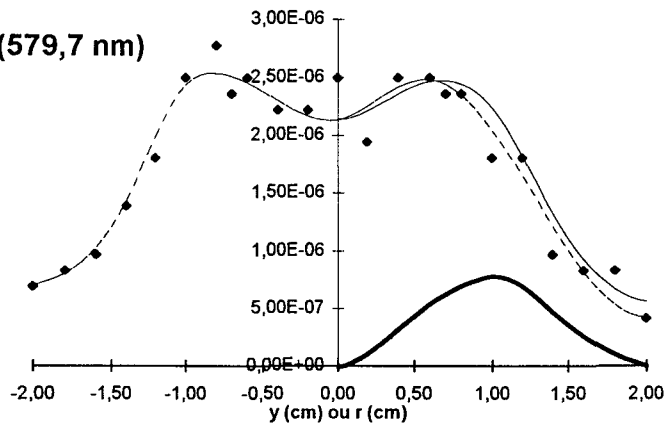
Les caractéristiques du dispositif optique nécessaire pour effectuer une tomographie du plasma sont similaires à celles du dispositif que nous avons employé. Toutefois, ce dispositif optique doit être double afin d'intégrer le signal émis par le plasma selon deux lignes de visée perpendiculaires (Fig. 2) [10]. D'un point de vue mathématique, l'inversion tomographique est une déconvolution spatiale en deux dimensions qui met en

a

Ni (471,4 nm)



Ni (631,6 nm)

N₂ (579,7 nm)

b

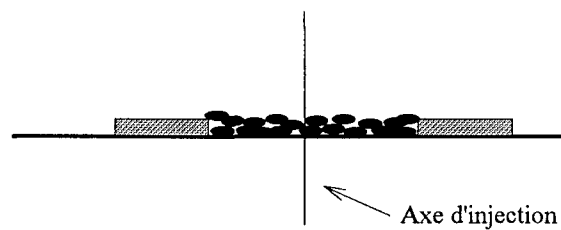




Fig. 1 : (a) Profils de l'intensité expérimentale $I(y)$ (losanges et trait pointillé), de l'intensité moyenne $\langle I(y) \rangle$ (trait continu) et de l'émissivité $\epsilon_\lambda(r)$ (trait continu épais) observés le long du diamètre du réacteur

(b) Structure du dépôt :  nickel métallique  nickel poreux

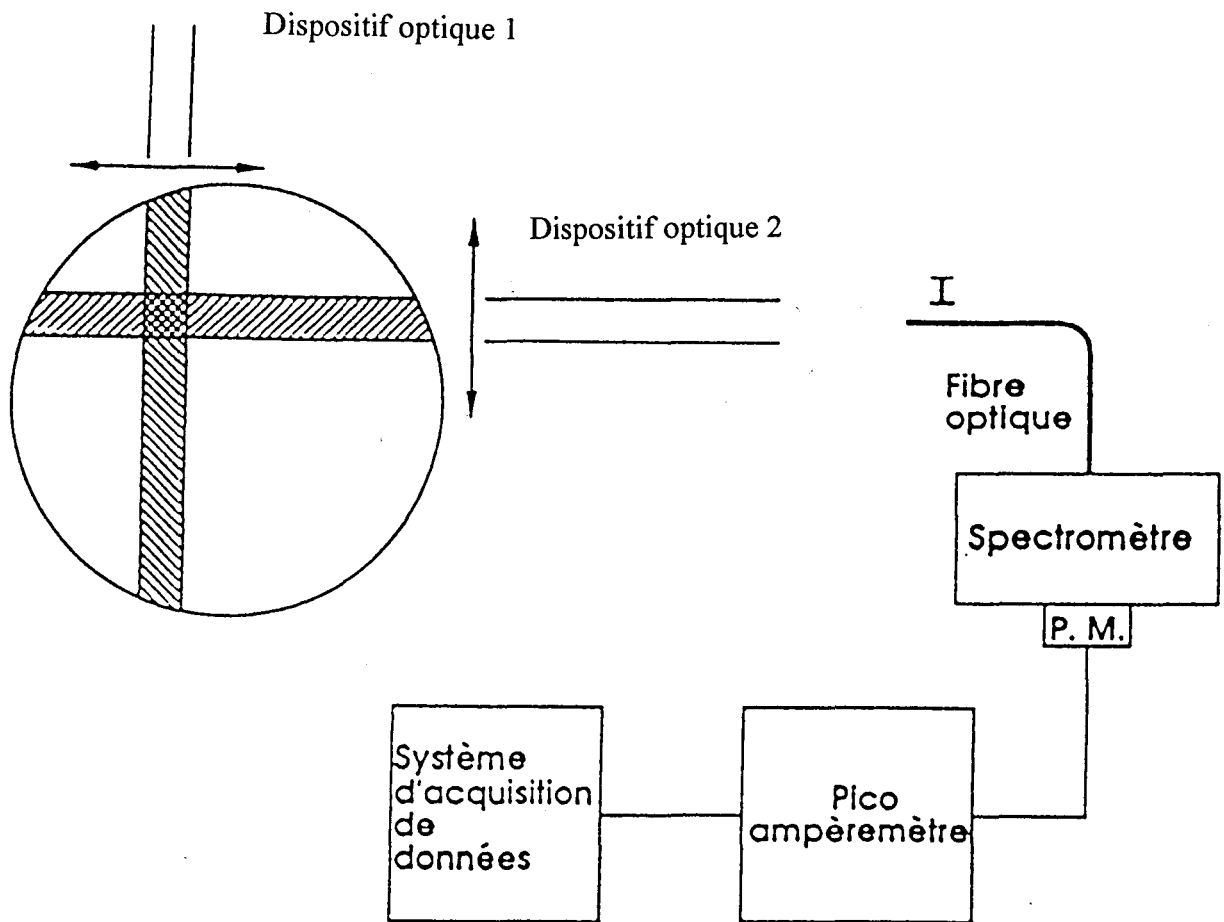


Fig. 2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la tomographie optique du plasma

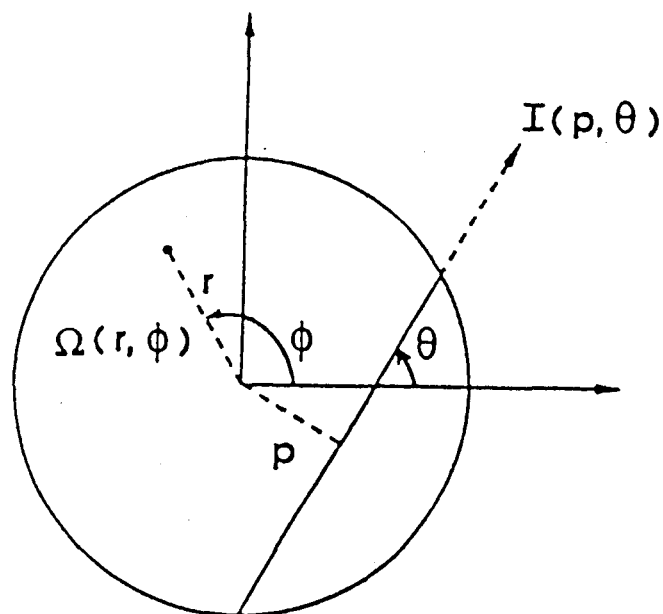


Fig. 3 : Schéma illustrant la géométrie d'une section du réacteur pour l'étude tomographique du plasma

jeu un traitement numérique complexe. Toutefois, pour des systèmes dont le degré de symétrie peut être représenté par un développement en série de Fourier limité à quelques termes, des méthodes numériques simples peuvent être appliquées.

Si nous considérons un plasma caractérisé en tout point de coordonnées (r, Φ) par une émissivité locale $\varepsilon(r, \Phi)$, l'intensité totale observée le long d'une corde Ω (Fig. 3) s'exprime alors par :

$$I(p, \theta) = \int_{\Omega(p, \theta)} \varepsilon(r, \phi) d\Omega \quad (a)$$

où p et θ sont appelés respectivement paramètre et angle d'impact. Le principe de la méthode consiste à inverser la relation (a) pour reconstruire, à partir des mesures expérimentales, $I(p, \theta)$ en fonction de $\varepsilon(r, \Phi)$. Ce problème bidimensionnel peut être ramener à une seule dimension en développant $I(p, \theta)$ et $\varepsilon(r, \Phi)$ en harmoniques de Fourier:

$$\varepsilon(r, \phi) = \sum_0^{\infty} [\varepsilon_n(r) \cos(n\phi) + \varepsilon_n'(r) \sin(n\phi)]$$

$$I(p, \theta) = \sum_0^{\infty} [I_n(p) \cos(n\theta) + I_n'(p) \sin(n\theta)]$$

Notons que l'emploi de seulement deux systèmes d'analyse optique (Fig. 2) limite le développement en harmoniques de Fourier à $n=2$ [10]. Ainsi n'est-il possible de reconstruire des distributions spatiales de l'émission que pour un plasma présentant une symétrie cylindrique. Pour l'analyse d'une symétrie plus élaborée, des dispositifs optiques supplémentaires sont nécessaires à d'autres positions angulaires que celles présentées sur la figure 3.

En utilisant pour la position radiale et le paramètre d'impact des variables normalisées $R=r/a$ et $P=p/a$, on peut alors calculer pour chaque composante de Fourier I_n :

$$I_n(P) = 2 \int_P^1 \frac{\varepsilon_n(R) T_n(P/R)}{\sqrt{R^2 - P^2}} dR$$

où $T_n(x) = \cos(n \cos^{-1}(x))$ est un polynôme de Tscheycheff. Il a été démontré [11-12] que la solution de cette équation est donnée par :

$$\varepsilon_n(R) = -\frac{1}{\pi} \frac{d}{dR} \int_R^1 \frac{R I_n(P) T_n(P/R)}{\sqrt{P^2 - R^2} P} dP$$

On peut noter que pour $n=0$, cette dernière équation se réduit à l'expression de l'inversion d'Abel. La résolution numérique de cette expression permet ainsi la reconstruction de la distribution spatiale de $\varepsilon(r, \phi)$. Cette méthode a été notamment utilisée pour déterminer la distribution spatiale de l'émission X dans les tokamaks [13-14].

4. Distribution spatiale des différents émetteurs analysés et comparaison avec une description radiale du dépôt

Il apparaît suite à l'inversion d'Abel que l'émissivité $\varepsilon_\lambda(r)$ est maximale à environ 1 cm de l'axe d'injection pour tous les émetteurs suivis (Fig. 1a). Ceci signifie que dans le plan d'observation et d'enregistrement des données, la densité la plus importante pour tous les émetteurs se situe sur un même anneau centré sur l'axe d'injection du nickel carbonyle.

En outre, la densité des émetteurs est proche de zéro au centre de la chambre réactionnelle et, au-delà de 2 cm de l'axe d'injection, aucun émetteur n'est plus détecté. On peut également remarquer que la largeur à mi-hauteur de l'émissivité $\varepsilon_\lambda(r)$ est légèrement plus faible pour les émetteurs du nickel par rapport à l'état $N_2(B^3\Pi)$, la distribution locale des émetteurs du nickel s'établit sur un anneau de manière plus concentrée que ne le font les émetteurs de l'azote.

Une lame de verre a été positionnée dans la chambre réactionnelle dans un plan vertical comprenant l'axe d'injection. La perturbation du cône réactionnel par ce substrat est relativement faible en terme d'écoulement gazeux. Cette lame de verre permet de localiser le dépôt de nickel métallique dans un domaine situé entre 0,5 et 1,5 cm de l'axe d'injection comme le montre la figure 1b. Mais à l'intérieur de l'aire limitée par le nickel métal, se dépose le nickel de structure poudreuse, noire et fine.

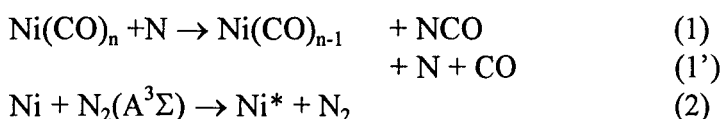
La localisation du dépôt de nickel métallique semble donc coïncider avec la position du maximum de concentration des émetteurs du nickel.

5. Interprétation des résultats

La figure 1a permet l'étude des variations de la densité des émetteurs du nickel $[Ni^*]$ par rapport à celle de $N_2(B^3\Pi)$. Par l'observation du profil de $[N_2(B^3\Pi)]$, deux zones distinctes peuvent être définies : d'une part, le centre du cône réactionnel où la densité $[N_2(B^3\Pi)]$ est minimale et d'autre part, la zone extérieure située au-delà de la position du maximum (Fig. 4). La dépendance résultante de $[Ni^*]$ par rapport à $[N_2(B^3\Pi)]$ pour les différents états e^5F et z^1D^0 est analysée dans les deux zones précédemment définies selon l'expression suivante : $[Ni^*] = a [N_2(B^3\Pi)]^n$. La valeur de n déduite de cette analyse se situe dans l'intervalle $5/2 \leq n \leq 3$ pour la zone intérieure et égale à 3 pour la zone extérieure (Fig. 5).

Si aucune désactivation significative de l'état $N_2(B^3\Pi)$ ne se produit durant la réaction avec $Ni(CO)_4$, hypothèse légitime car le nickel carbonyle est à très faible pression, l'intensité de la transition $N_2(B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma)$ est proportionnelle au carré de la concentration en atomes d'azote, $[N]$. Sur cette base, la dépendance de $[Ni^*]$ par rapport à $[N]$ varie donc de la puissance 5 à 6.

L'interaction de $Ni(CO)_4$ avec le plasma d'azote peut être expliquée par une dégradation séquentielle et par étape :



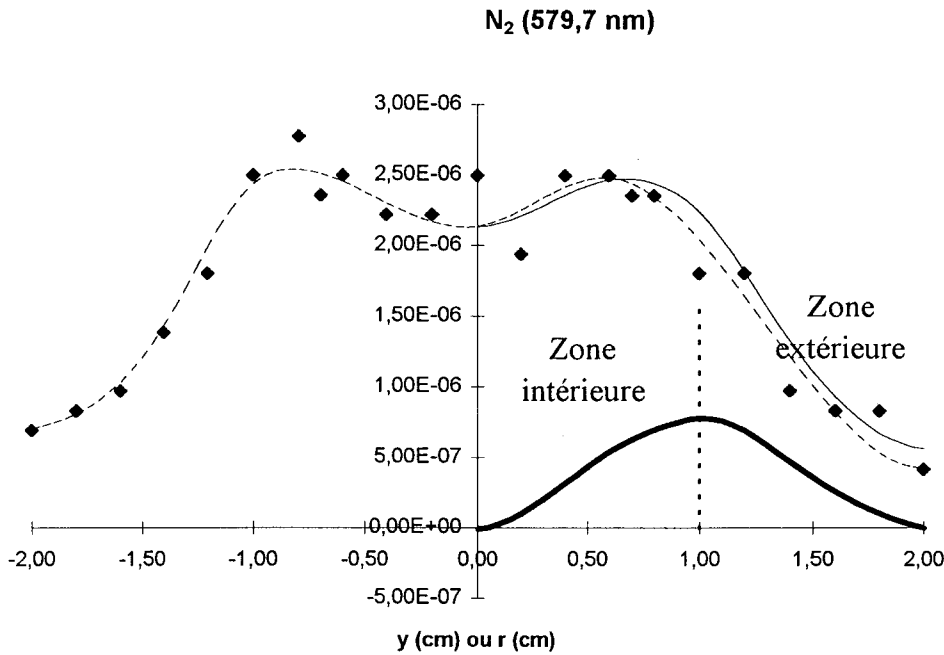


Fig. 4 : Localisation des zones intérieure et extérieure sur le profil de N₂(B³Π)

Les réactions (1) et (1') sont les deux hypothèses que les données expérimentales ne peuvent infirmer ou confirmer du fait de l'absence de preuve de la formation de NCO ou CO. Toutefois, ces réactions (1-1') mettent en jeu quatre atomes d'azote N pour la production d'un atome de nickel Ni. De plus, deux atomes d'azote supplémentaires sont nécessaires à la création de N₂(A³Σ). Ces différents constats nous conduisent à la déduction qu'une excitation d'un atome de nickel Ni* nécessite six atomes d'azote en accord avec nos conditions expérimentales. En outre, les mécanismes (1-1') et (2) supposent une stabilité relative de l'espèce intermédiaire Ni(CO)_{n-1} et un taux collisionnel élevé.

Sur la figure 1a, on peut remarquer que lorsque la concentration [N₂(B³Π)] est maximale, celle des émetteurs du nickel l'est aussi, démontrant que les émissions du nickel sont gouvernées par la concentration des atomes d'azote et non par celle de Ni(CO)₄ et témoignant ainsi que Ni(CO)₄ est en excès par rapport aux atomes d'azote dans tout le domaine d'étude. L'absence d'émission de l'azote et du nickel au centre de la zone réactionnelle s'explique par une décomposition partielle de Ni(CO)₄ et par une consommation complète des atomes d'azote dans cette zone d'injection de Ni(CO)₄. Cette dernière s'explique en particulier par une barrière à la diffusion vers le centre des atomes d'azote du fait du front de réaction dans la zone de concentration maximale des émetteurs.

Une étude analogue a été réalisée avec un flux de Ni(CO)₄ beaucoup plus faible pour la même valeur de flux de l'azote. Dans ces conditions expérimentales, on n'observe plus l'annulation de l'émissivité $\epsilon_\lambda(r = 0)$ au centre de la zone réactionnelle quelque soit l'émetteur (Fig. 6). La présence d'une émission de N₂(B³Π) au centre du cône de réaction confirme bien une concentration beaucoup plus faible en Ni(CO)₄ par rapport au cas précédent et témoigne aussi d'un excès d'atomes d'azote par rapport à la concentration de

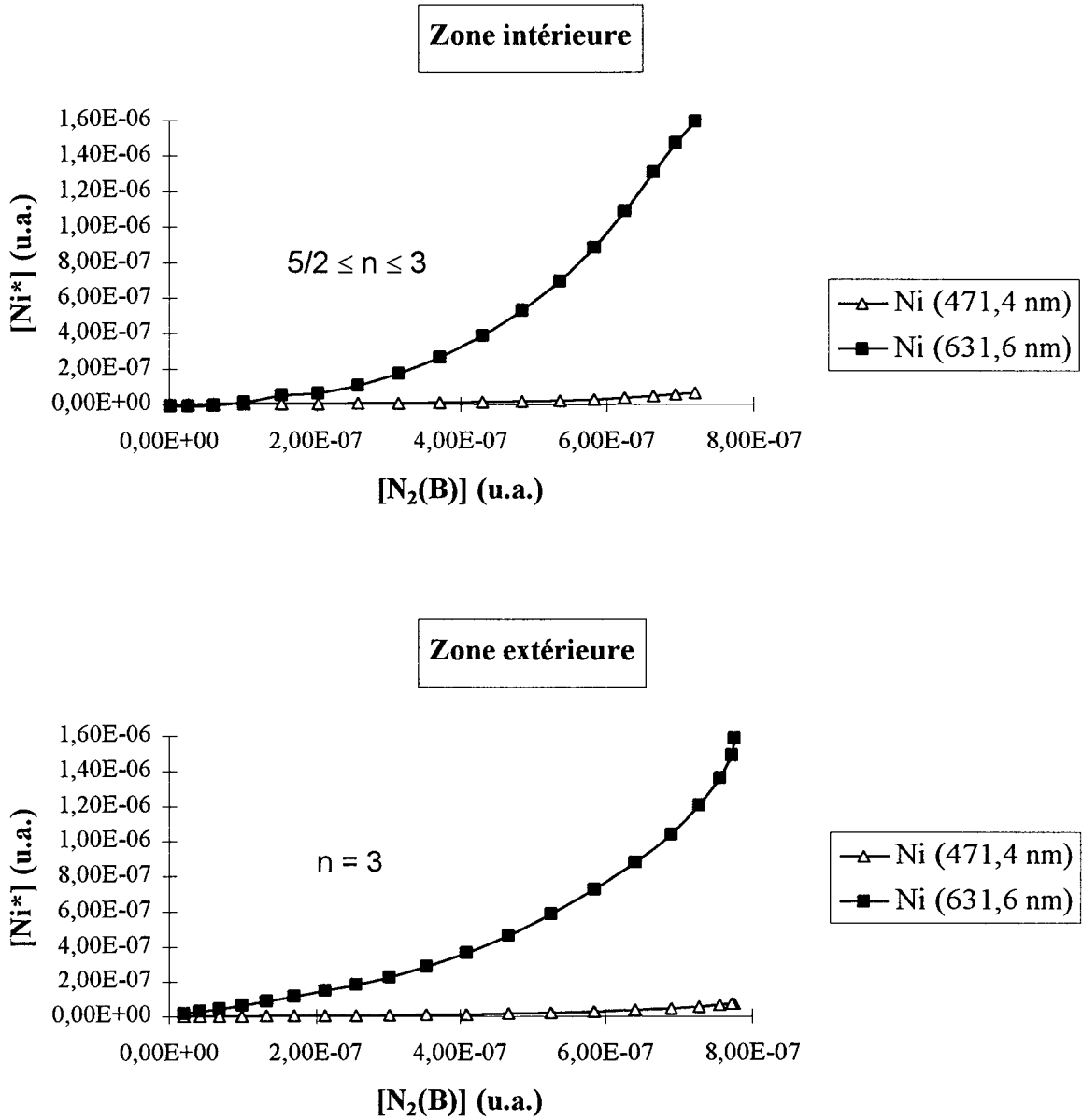


Fig. 5 : Dépendance de $[Ni^*]$ par rapport à $[N_2(B^3I)]$ pour les zones intérieure et extérieure du cône réactionnel

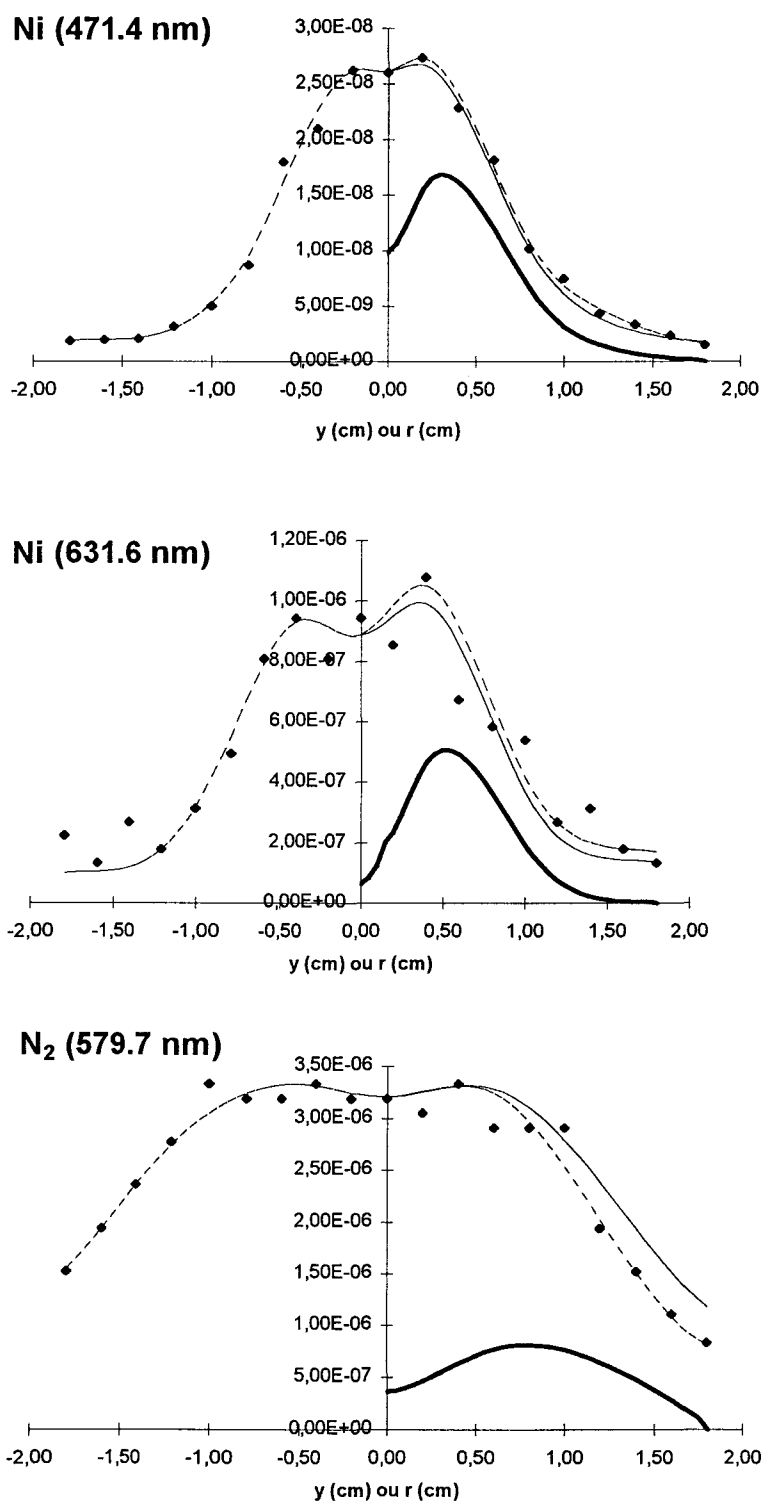


Fig . 6 : Profils de l'intensité expérimentale $I(y)$ (losanges et trait pointillé), de l'intensité moyenne $\langle I(y) \rangle$ (trait continu) et de l'émissivité $\epsilon_\lambda(r)$ (trait continu épais) - Le débit de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est diminué de 2/3 par rapport à celui de la fig. 1.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$. Cette présence des atomes d'azote à $r = 0$ permet l'excitation du nickel et explique ainsi le constat expérimental de l'émissivité non nulle du nickel à cet endroit.

Sur la figure 6, on constate que le maximum de l'émissivité se situe entre 0,25 et 0,50 cm de l'axe d'injection pour les émetteurs du nickel et vers 0,75 cm pour l'azote alors que dans le cas précédent (Fig. 1a), ce maximum confondu pour tous les émetteurs apparaît à 1 cm de l'axe d'injection. On peut également noter que la présence d'émetteurs du nickel, vers l'extérieur de la zone réactionnelle, s'affaiblit beaucoup plus vite que celle des émetteurs de l'azote : les courbes dessinées en trait épais et continu montrent en effet des évolutions différentes pour l'azote et le nickel. Ces observations, différentes de celles du cas précédent où le flux de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ était plus important, laissent supposer que, dans ce dernier cas, les émissions du nickel sont contrôlées par les concentrations des atomes d'azote et de $\text{Ni}(\text{CO})_4$. En effet, aucune relation directe et valeur de dépendance n'ont pu être établies dans ces dernières conditions entre $[\text{Ni}^*]$ et $[\text{N}]$.

Les valeurs de dépendance n , obtenues pour le premier cas que nous avons décrit (Fig. 1a), impliquent une séquence à cinq ou six étapes, cette hypothèse n'est pas dénuée de sens depuis que l'existence de fragments $\text{Ni}(\text{CO})_n$, où n est inférieur à 4, a déjà été mentionnée dans la littérature [4,15]. Cependant, la luminescence que peut émettre $\text{Ni}(\text{CO})_3^*$ et qui est décrite dans la littérature comme un continuum dont la largeur à mi-hauteur est de 150 nm et centré sur $\lambda \sim 650$ nm [15] n'est pas observée dans nos expériences, probablement à cause du taux de dégradation important de $\text{Ni}(\text{CO})_3$, dû aux collisions avec les atomes d'azote.

La dernière remarque sur la chimie réactionnelle de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ avec le plasma froid différé d'azote concerne la production de $\text{N} + \text{CO}$ (réaction 1') ou de NCO (réaction 1). Ce dernier peut être décomposé de différentes manières [9] et conduire à la naissance de fragments comme CO et NO . Cependant, l'absence d'émissions de CO et NO pourrait être expliquée par leur destruction dans le plasma selon le schéma réactionnel suivant :



La réaction (4) est très efficace ($k_4 = 2,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$) et la réaction (3) pourrait expliquer les émissions de CN observées.

Dans le cadre de cette observation, nous devons également rappeler la présence, même en faible quantité, d'impuretés telles que le carbone, l'oxygène ou l'azote dans le dépôt obtenu. Une part de celles-ci, notamment le carbone doit provenir de la décomposition du précurseur mais les seules données spectroscopiques ne nous permettent pas de progresser davantage dans le processus de décomposition.

Ces résultats constituent la première mise en évidence expérimentale d'une dépendance de $[\text{Ni}^*]$ avec $[\text{N}]^6$ qui étaye l'hypothèse d'une dégradation séquentielle de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ par les atomes d'azote. Il faut en effet rappeler que Brennen [9] observe une dépendance du second ordre entre l'intensité de la flamme et $[\text{N}]$. Ce résultat, en désaccord avec le mécanisme proposé par ce même auteur, peut s'expliquer par le fait que l'intensité considérée par cet auteur est l'intensité globale intégrée sur tout le diamètre du réacteur et ne rend donc pas compte de la concentration locale des espèces. Une étude similaire, que

nous avons menée selon un mode opératoire identique, nous a conduits à une même loi de dépendance quadratique de $[\text{Ni}^*]_{\text{moyen}}$ avec $[\text{N}]_{\text{moyen}}$.

Nous terminons cette étude spectroscopique de la zone réactionnelle par la comparaison de ces résultats avec l'observation du dépôt effectué dans la même zone, schématisé sur la figure 1b. Le nickel métallique se dépose précisément là où la concentration de Ni^* est maximale. Quant à la zone centrale, dans l'axe d'injection, elle est le lieu de dépôt du nickel poudreux. Ces différents types de dépôt sont tous deux générés à partir du nickel atomique. Le dépôt métallique apparaît sur la lamelle de verre au voisinage de la zone de création des atomes de nickel. Mais l'obtention de la poudre, qui est essentiellement formée en phase gaz et non sur le substrat, résulte de l'aggrégation d'atomes de nickel, peut-être même avec d'autres partenaires présents dans la phase gaz. Ceci signifie que la croissance de la poudre bénéficie d'un temps de transport plus long que le nickel d'aspect métallique, le dépôt poudreux de la zone centrale n'est en fait qu'une collection de grains produits en amont du substrat.

6. Conclusion

L'analyse spatiale par spectroscopie optique d'émission de l'interaction de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ avec un plasma froid diffusé d'azote permet une première approche des principaux mécanismes impliqués dans le procédé de dépôt du nickel. Les profils radiaux de concentration des émetteurs $\text{Ni}(e^5\text{F}, z^1\text{D}^0)$ et $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi, v=11)$ ont été calculés par l'inversion d'Abel à partir de données enregistrées sur le diamètre du réacteur dans la zone du cône réactionnel. Comme le dispositif expérimental engendre des données possédant approximativement un caractère de symétrie cylindrique, les conditions indispensables à l'application de l'inversion d'Abel étaient alors remplies et n'ont donc pas nécessité le recours à une méthode plus complexe comme la tomographie pour la localisation des émetteurs au sein de la zone réactionnelle du plasma. Ainsi, une loi de dépendance de la concentration des émetteurs du nickel par rapport à la concentration de $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi, v=11)$ a pu être déduite des précédents profils, elle conduit à un ordre 6 vis-à-vis de la concentration locale des atomes d'azote. Cette loi confirme donc l'hypothèse d'une décomposition de $\text{Ni}(\text{CO})_n$ en $\text{Ni}(\text{CO})_{n-1}$ ($1 \leq n \leq 4$) par les atomes d'azote et d'un processus d'excitation de Ni d'ordre 2 par rapport à $[\text{N}]$, $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ étant un responsable possible de cette excitation.

Une corrélation spatiale des profils de concentration a pu être effectuée avec le caractère poudreux ou métallique du dépôt : le maximum en concentration du nickel excité coïncide avec le lieu de croissance du nickel métallique. Cette observation donne un bon diagnostic pour évaluer et donc optimiser la position du substrat pour un dépôt exclusivement métallique.

Références bibliographiques du chapitre 4 : Etude spectroscopique de la phase gaz
--

- [1] H.E. Carlton et J.H. Oxley, *A.I.Ch.E. J.*, 13, 86 (1967)
- [2] R.K. Chan et R. McIntosh, *Can. J. Chem.*, 40, 845 (1962)
- [3] E. Borsella, K.L. Kompa, H. Reiner et H. Schröder, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1279 (*Laser-Assisted Process. 2*), 160 (1990)
- [4] H. Reiner, C. Wittenzellner, H. Schröder et K.L. Kompa, *Chem. Phys. Letters*, 195, 169 (1992)
- [5] S. Boughaba et G. Auvert, *Appl. Surf. Sci.*, 69, 79 (1993)
- [6] D. Tonneau, G. Auvert, et Y. Pauleau, *J. Appl. Phys.*, 64, 5189 (1988)
- [7] D. Tonneau, G. Auvert, et Y. Pauleau, *J. de Physique C5*, 50, 647 (1989)
- [8] D.C. Hartman, W.E. Hollingsworth et J.S. Winn, *J. Chem. Phys.*, 72, 833 (1980)
- [9] W.R. Brennen et G.B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.*, 44, 2695 (1966)
- [10] J. Margot-Chaker, Thèse n°2197, Paris XI (1989)
- [11] A.M. Cormach, *J. Appl. Phys.*, 34, 2722 (1963)
- [12] A.M. Cormach, *J. Appl. Phys.*, 35, 2908 (1964)
- [13] R.S. Granetz et J.F. Camacho, *Nucl. Fusion*, 25, 727 (1985)
- [14] R. Decoste et P. Noël, *Proc. SPIE*, 661, *Optical Testing and Metrology*, 50(1986)
- [15] N. Rösch, M. Kotzian, H. Jörg, H. Schröder, B. Rager et S. Metev, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 4238 (1986)
- [16] A.T. Stair, J.P. Kennealy et R.E. Murphy, *J. Chem. Phys.*, 64, 52 (1967)
- [17] K. Sugawara, Y. Ishikawa et S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 53, 3159 (1980)

Conclusion

L'objectif préliminaire de cette étude a été motivé par les pressions de la collectivité incitant de plus en plus les industriels à intégrer au coût propre de la production, la gestion de leurs rejets. Cette exigence a donc stimulé la recherche d'un procédé de substitution à la galvanoplastie et a conditionné notre travail par un cahier des charges comprenant le choix du substrat et des impératifs économiques imposant par exemple la qualité industrielle des gaz, le système de pompage...

Dans le cadre de ce défi industriel, le premier but atteint a été la mise au point d'une technique permettant le recouvrement d'un copolymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) par un film de nickel métallique suivant un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Si, dans un premier temps, le film a pu être déposé sur des substrats plans ou de forme complexe, sa conductivité électrique et son adhérence à l'ABS ont favorisé, dans un second temps, un dépôt supplémentaire de cuivre par électrolyse, autorisant ainsi une large gamme de métaux pour l'élaboration de structures multicouches. De plus, les conditions de métallisation voisines de la température ambiante au sein de la zone de dépôt permet d'envisager le traitement de tout substrat sensible thermiquement. Les caractéristiques de cette zone de dépôt, qui est en fait la post-décharge lointaine d'un plasma d'azote (PDL), excluent également la présence, parfois destructrice pour le substrat polymérique, d'ions, électrons ou photons énergétiques.

Ce procédé de métallisation compte de nombreux avantages. Le système de pompage de vide primaire, la qualité industrielle des gaz, l'absence de chauffage du substrat ou de l'enceinte réactionnelle pour initier la métallisation en font une technique peu onéreuse d'obtention d'un film conducteur et adhérent sur matériaux polymériques. La richesse des espèces actives dans la PDL permettant une activation superficielle homogène a déjà été mise à profit aux laboratoires LPCEP/LEFEMO dans la réalisation de réacteurs de plusieurs mètres cubes et laisse entrevoir la possibilité de métalliser de grandes surfaces, les solutions techniques étant diverses comme la multiplication des injecteurs du précurseur métallique au sein de la PDL ou le déplacement des substrats à métalliser. Toutefois, pour renforcer la perspective d'avenir de cette technique prometteuse, il faut s'orienter vers un précurseur métallique moins toxique que le nickel carbonyle utilisé dans ce travail. Une optimisation de la vitesse de dépôt actuelle (200 Å/min) ainsi qu'une amélioration de la géométrie du réacteur sont également souhaitables dans l'optique de l'application industrielle.

Par ailleurs, le développement de ce premier objectif nous a conduit vers une recherche plus fondamentale revêtant un double aspect, d'une part l'analyse du dépôt et de son interface avec l'ABS et d'autre part l'étude de la phase gaz dans la zone de dépôt.

L'examen des *propriétés structurales du film de nickel* par microscopie électronique à balayage et à force atomique, par diffraction et réflectométrie rayons X a mis en évidence une structure poreuse : les grains de nickel croissent en petits cristallites

parallélépipédiques bien définis laissant apparaître, entre les amas de grains, des vides interstitiels qui ne nuisent pas pour autant à la conductivité électrique du film lui-même mais justifient la différence de résistivité électrique avec le nickel massif.

L'analyse de la *composition chimique du film* par spectrométrie de photoélectrons a montré que sous la couche de contamination induite par l'exposition à l'air et formée d'espèces oxydées et hydroxylées du nickel, le film est essentiellement constitué de nickel métallique Ni⁰. D'autres éléments ont aussi été identifiés tels l'oxygène, l'azote ou le carbone mais en faible teneur. Il est également apparu que le post-traitement du dépôt par le plasma permettait de réduire sur sa surface le taux de contamination en carbone. En outre, la caractérisation des liaisons chimiques à *l'interface nickel/ABS* a été effectuée par une procédure de décapage ionique à l'argon, la liaison étant assurée par l'oxygène suivant le schéma polymère-O-film métallique. Cependant, elle n'élimine pas l'hypothèse de liaisons azotées sous-entendues par l'identification d'espèces de type nitrure liées au nickel. Enfin, l'adhérence satisfaisante du film sur l'ABS trouve son origine dans le prétraitement du polymère par le plasma qui crée, sur sa surface, de nouvelles fonctions azotées et renforce les contributions oxygénées déjà présentes.

Bien-sûr, une étude XPS menée «*ex situ*» comporte toujours le handicap de la remise à l'air des échantillons et son lot de réactions annexes. Une étude «*in situ*» faciliterait l'analyse progressive de la formation du dépôt et de son interface avec le substrat polymérique. De plus, d'autres techniques sensibles à l'extrême surface comme le SIMS ou l'HREELS permettraient de préciser exactement les sites d'accrochage du nickel sur l'ABS. De même, le choix d'un polymère de composition moins sophistiquée comme celui d'un précurseur moins nocif constitueraient des conditions d'étude plus judicieuses.

Le dernier thème abordé dans ce travail est *l'étude spatiale de la phase gaz* au niveau de la zone de dépôt. Elle nous a permis de développer une première approche des mécanismes réactionnels impliqués dans ce procédé. L'identification et la localisation des émetteurs dans la zone réactionnelle ont été réalisées par spectroscopie optique d'émission (SOE), les conditions indispensables au traitement mathématique des données par inversion d'Abel étant justifiées par la symétrie cylindrique du dispositif expérimental utilisé. S'appuyant sur ces résultats, une hypothèse mécanistique cohérente a pu être développée : elle suggère une décomposition séquentielle du nickel carbonyle suivie d'une excitation du nickel par les atomes d'azote, l'ensemble du mécanisme nécessitant un total de six atomes d'azote pour une molécule de Ni(CO)₄. Enfin, le rapport qui a été établi entre la nature du dépôt effectué et la répartition des émetteurs du nickel fait de la SOE un outil de contrôle idéal, car non perturbateur, facilitant l'optimisation du positionnement du substrat en fonction de la zone de dépôt du nickel métallique.

Un aspect non développé mais directement lié à l'analyse de la phase gaz est le rôle éventuellement joué, dans le procédé de dépôt, par une des espèces actives les plus abondantes dans la PDL avec les atomes d'azote, N₂(X,v) la molécule d'azote à l'état fondamental vibrationnellement excitée. L'action des atomes d'azote ainsi que celle des molécules d'azote électroniquement excitées à l'état triplet N₂(A) intervenant dans la décomposition du nickel carbonyle et dans l'excitation du nickel devraient également être confirmées. Une fabrication sélective de ces espèces pourrait apporter un élément supplémentaire de compréhension.

Néanmoins, ce travail qui a mis en oeuvre le plasma froid différé d'azote pour assister des dépôts métalliques laisse entrevoir un champ d'application du procédé très étendu. Les films métalliques peuvent, d'une part, être élaborés à partir d'un ensemble de précurseurs très diversifié, aussi a-t-on expérimenté au laboratoire des films à base de zinc et d'autre part, les substrats de verre, céramique ou silicium qui ont été recouverts par ce procédé élargissent encore la gamme des matériaux susceptibles d'accepter une couche superficielle déposée par cette technique.

Annexe 1 : Fonctions Splines

Le problème est le suivant : la valeur d'une fonction $f(x)$ est connue pour un ensemble de points x_1, x_2, \dots, x_n avec $x_1 < \dots < x_n$, mais l'expression analytique de $f(x)$ est inconnue. Dans notre cas, il s'agit des mesures d'intensité $I(y)$.

Nous allons alors interpoler $f(x)$ par une fonction spline cubique [1-2], les fonctions splines tendant à être plus stables que les polynômes avec moins de possibilités d'oscillations sauvages entre les points tabulés x_1, x_2, \dots, x_n . La méthode consiste à approximer la courbe expérimentale $f(x)$ par intervalles $[x_i, x_{i+1}]$ et à raccorder les résultats en imposant des conditions aux limites de ces intervalles, limites choisies selon la forme de la fonction $f(x)$ à interpoler. Les conditions sont de donner une fonction d'interpolation lisse pour sa dérivée première et continue pour sa dérivée seconde, à la fois dans l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$ et sur ses bornes mêmes.

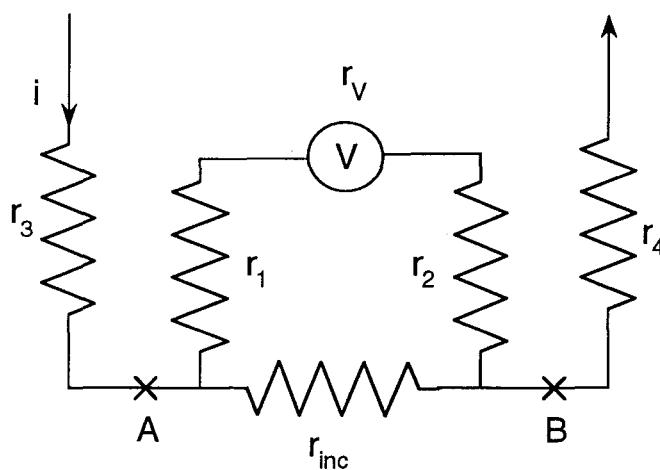
Les avantages de cette technique de calcul numérique sont que d'une part la méthode est globale : l'interpolation du dernier point de la courbe x_n influence l'interpolation du premier point x_1 , et d'autre part elle permet un contrôle permanent et donc le choix optimal de l'interpolation.

Cette interpolation par splines cubiques a été effectuée grâce à la collaboration du Centre de Ressources Informatiques de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

- [1] J.H. Ahlberg, E.N. Nilson et J.L. Walsh, The Theory of Splines and their Applications, Academic Press, New York (1967)
- [2] C. De Boor, A Practical Guide to Splines, Springer-Verlag, New York (1978)

Annexe 2 : La sonde à quatre pointes

Le circuit équivalent de la figure 13 du chapitre 2 est le suivant :



r_1 , r_2 , r_3 et r_4 représentent les résistances de contact des pointes, r_{inc} la résistance du dépôt qu'on désire mesurer, r_v la résistance interne du voltmètre et i le courant. Entre les points A et B, on a donc :

$$\frac{1}{R_{Total}} = \frac{1}{r_{inc}} + \frac{1}{r_1 + r_v + r_2}$$

La résistance du voltmètre étant très élevée, le second terme peut être négligé et on obtient:

$$R_{Total} = r_{inc}$$