

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 juin 2018 (14.06.2018)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/104685 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C23C 18/04 (2006.01) C23C 18/38 (2006.01)
C23C 18/18 (2006.01) C23C 18/08 (2006.01)
C23C 18/20 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/053476

(22) Date de dépôt international :

08 décembre 2017 (08.12.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1662261 09 décembre 2016 (09.12.2016) FR

(71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
[FR/FR] ; 25, rue Leblanc, Bâtiment « Le Ponant D », 75015
PARIS (FR). GENES'INK [FR/FR] ; 39 avenue Gaston
Imbert, ZI de Rousset, 13790 ROUSSET (FR).

(72) Inventeurs : VIEL, Pascal ; 93, rue de Paris, 92190 MEU-
DON (FR). BARRAL, Geoffrey ; 77 avenue Paul Vaillant
Couturier, 94250 GENTILLY (FR). HANIFI, Nassim ; 7
rue de Gentilly, 92120 MONTROUGE (FR). BERTHE-
LOT, Thomas ; Résidence Les Vignes de Bures, Bât A6
Appt 611, Avenue de Champagne, 91940 LES ULIS (FR).

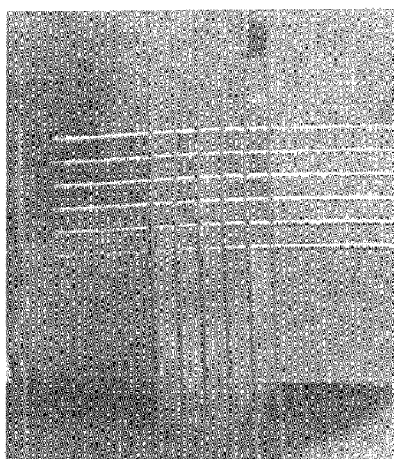
(74) Mandataire : GEVERS & ORES ; Sonia DIAS, 41 avenue
de Friedland, 75008 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,

(54) Title: METHOD FOR METALLISING A SURFACE OF A SOLID SUBSTRATE

(54) Titre : PROCEDE DE METALLISATION D'UNE SURFACE D'UN SUPPORT SOLIDE

Figure 3



(57) Abstract: The invention relates to a method for metallising at least one surface of a solid substrate, said method comprising the steps of: i) placing said surface in contact with a solution comprising: at least one vinyl pyridine polymer; and a solvent; ii) eliminating the solvent from the solution in contact with said surface; iii) fixing the polymer to said surface by radiative treatment with a light source by exposing said surface to an exposure energy of 0.1 to 100 J.cm⁻², to obtain a solid substrate in which the surface is functionalised with at least one layer of said polymer; and iv) metallising the functionalised surface of said solid substrate in order to obtain a solid substrate in which the surface is metallised.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour métalliser au moins une surface d'un support solide, ledit procédé comprenant les étapes de : i) mise en contact de ladite surface avec une solution comprenant : - au moins un polymère de vinyl pyridine; et - un solvant; ii) élimination du solvant de la solution en contact avec ladite surface; iii) fixation du polymère sur ladite surface par traitement radiatif avec une source lumineuse en exposant

[Suite sur la page suivante]



WO 2018/104685 A1

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

PROCEDE DE METALLISATION D'UNE SURFACE D'UN SUPPORT SOLIDE

La présente invention concerne un procédé pour métalliser au moins une
5 surface d'un support solide organique ou inorganique par l'intermédiaire d'au moins
une couche de polymère, les substrats susceptibles d'être obtenus par ce procédé, et
leur utilisation pour l'électronique imprimée, pour les interconnexions en
photovoltaïque, pour la protection électrique, pour la fabrication de tissus
connectables, pour la métallisation complète ou localisée de surfaces de verre, de
10 plastiques ou de composites.

A l'heure actuelle, il existe plusieurs procédés permettant la métallisation :
par voie physique (procédé par voie sèche) ou par voie chimique (procédé par voie
humide) à la surface d'un support solide ou flexible.

La métallisation par voie physique (dépôt chimique en phase vapeur (CVD),
15 dépôt physique en phase vapeur (PVD)) consiste à exposer un substrat à un composé
métallique gazeux sous vide qui va se déposer à la surface du substrat par
condensation. Cependant, cette méthode est lourde et onéreuse à mettre en œuvre
industriellement. Les méthodes dites humides sont plus adaptées à l'industrialisation.

La métallisation la plus usuelle par voie humide, utilisée notamment pour les
20 plastiques, comprend une étape d'attaque chimique (par exemple satinage d'acide
sulfo-chromique) afin de préparer la surface d'un substrat à une accroche mécanique,
et une étape de métallisation en bain (cuivre, nickel,...) pour former une couche
métallique sur le substrat. Cette voie a cependant des désavantages, car elle se limite à
certains types de plastiques seulement, gravables par l'attaque acide. De plus, elle
25 requiert l'utilisation de certains produits dangereux pour la santé et pour
l'environnement, comme l'utilisation du chrome hexavalent, qui, du fait de la
réglementation, vont être interdits. En outre, ce procédé n'est pas adapté à une
métallisation localisée comme le requiert la fabrication de circuits électriques. Il est à
remarquer que les bains de métallisation electroless utilisés sont très dépendants du
30 type de substrat et du type de préparation du substrat. De fait, il existe une gamme très
large de bains electroless adaptés à chacune des situations et seulement un faible
nombre de substrats métallisables (ABS, ABS-PC, PC). Il y a donc peu de latitude
dans le choix des substrats et des bains electroless qui fonctionnent ensemble.

Des solutions alternatives de métallisation sont apparues, permettant elles aussi la métallisation des plastiques en pleine surface.

Le procédé décrit dans la demande internationale WO2010012810 met en œuvre une solution pulvérisable de sels métallique, qui au contact de la solution de réduction elle-même pulvérisée à la surface du substrat va former la couche métallique. Cette métallisation est réalisable à l'aide d'un flammage (1200°C-1700°C) préalable de la surface du substrat pour permettre une accroche chimique du métal à la surface. Ce procédé n'est pas adapté à une métallisation localisée comme le nécessiterait la fabrication de circuits électriques, ni à la métallisation de substrats sensibles à la chaleur, comme par exemple des plastiques.

L'électronique souple requière des procédés de localisation de l'apport métallique. Cette localisation peut être obtenue par des méthodes soustractives en utilisant les procédés photolithographiques pour la fabrication de circuits imprimés (*Organic Electronics* **2006**, 7, 22–28). Toutefois, cette approche génère de nombreux déchets et solutions contaminées par du métal ou des composés organiques (*Chem. Rev.* **2010**, 110, 3–24). Des solutions additives où le métal est déposé directement aux endroits utiles sont aujourd'hui préférées (*J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 8446-8453). Les procédés issus des métiers de l'impression comme la sérigraphie ou le jet d'encre sont ceux généralement retenus. Le jet d'encre est un procédé digital qui permet de réaliser des circuits prototypes ou des petites séries par simple changement de fichiers d'impression. La méthode la plus utilisée aujourd'hui pour l'impression jet d'encre de circuit électrique est l'utilisation de solutions de nanoparticules d'argents imprimables sur substrats souples ou rigides. Toutefois, cette méthode peut requérir un traitement thermique du substrat pour fixer les nanoparticules, ce qui limite l'utilisation de substrats d'intérêt à faible résistance thermique. En outre, les conductivités métalliques obtenues après ces post-traitements thermiques ou des post-traitements photoniques restent éloignées de la conductivité maximale d'un métal, et sont insuffisantes pour certaines applications, où la conductivité doit être très élevée. Cette limitation est liée à la présence de composés organiques, stabilisant les nanoparticules, qui sont mal ou insuffisamment éliminés au cours du procédé (*J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 8446-8453). En outre, l'argent représente un coût financier important et l'utilisation de cuivre est préférée. Cependant, les nanoparticules de cuivre sont très

difficiles à stabiliser (*Materials* 2010, 3, 4626-4638) et demandent des conditions de recuits complexes et défavorables à l'utilisation de polymères fragiles thermiquement (*Scripta Materialia* 2010, 62, 258-261). Cette voie n'est pas encore optimisée pour répondre aux contraintes industrielles. Par ailleurs, le procédé d'impression d'encre à nanoparticules ne permet pas de contrôler l'adhésion réelle du film métallique sur la surface sauf à appliquer un traitement thermique élevé, lequel ne favorise pas généralement l'utilisation de substrats à faible coût. Enfin, pour des applications utilisant des substrats souples et fortement sollicités mécaniquement (pliages importants et fréquents), cette voie n'est pas adaptée.

Le procédé MOD (Metal Organic Decomposition) (US2015004325, US7691294, WO2013128449) met en œuvre une solution dédiée à l'impression jet d'encre qui permet de déposer un métal sous forme ionique et de le décomposer à la surface par chauffage ou par irradiation afin d'évaporer les solvants, et de réduire le métal. Ce procédé permet d'obtenir des pistes possédant une conductivité élevée avec de l'argent à des températures inférieures à 100°C mais ne permet pas d'obtenir des pistes conductrices de cuivre à des températures inférieures à 190°C. Or en électronique souple, les substrats souples ont des Tg (température de transition vitreuse) basses (70°C environ). Pour le cuivre, le procédé nécessite en outre un balayage sous azote et l'utilisation d'un gaz réducteur. Comme pour les encres à nanoparticules, l'adhésion des couches métalliques produites par le procédé MOD n'est pas satisfaisante car il n'y a pas réellement de contrôle ou de mise en place de phénomène physique ou chimique d'accrochage du métal sur le substrat.

D'autres procédés comprennent une démarche en deux étapes où un film organique est déposé sur la surface pour localiser une métallisation electroless et/ou pour améliorer les propriétés d'adhérence évoquées au-dessus. Le principe consiste à déposer un film mince de polymère qui accueillera la croissance métallique electroless. Les procédés electroless permettent de créer une couche métallique pure de très bonne conductivité. L'interpénétration de la couche polymère et métallique doit conduire à renforcer l'adhésion et par conséquent l'adhérence de la couche métallique.

Ainsi, le procédé Graftfast® (WO2008078052) est un procédé de revêtement de surface de substrats conducteurs, semiconducteurs et isolants, par une couche

mince de polymère organique, via l'activation redox de sels d'aryldiazonium en présence de monomères vinyliques, en milieu aqueux acide (Mévellec et al. Chem. Mater. 2007, 19, 6323-6330). Typiquement, selon ce procédé, les sels d'aryldiazonium sont réduits avec une poudre de fer pour former des radicaux aryles réactifs vis-à-vis de la surface, conduisant (i) à la formation de films de type polyphénylène à la surface du substrat et (ii) à l'initiation de la polymérisation du monomère vinylique en solution. Les chaînes macromoléculaires terminées par un radical formées en solution sont ensuite capables de réagir avec la couche primaire à base de polyphénylène pour former un film organique très mince et homogène à la surface. Toutefois, ce procédé, réalisé en bain, requiert la mise en œuvre d'une quantité importante de monomère en solution, dont seule une fraction extrêmement faible sera utilisée pour former le film organique à la surface du substrat. Ce procédé est donc peu économe et produit des déchets contenant de grandes quantités de matière organique. En outre, le procédé Graftfast n'est pas adapté à une utilisation en jet d'encre.

La demande WO2012/126943 décrit une amélioration du procédé précédent en permettant à la polymérisation de l'acide acrylique de n'être amorcée qu'une fois la solution appliquée sur la surface. La démarche utilisant un photoréducteur a permis l'adaptation du procédé Graftfast® au dépôt par jet d'encre. Mais de nouveau, la polymérisation est difficile à contrôler et l'épaisseur des films de primaire de métallisation est, après élimination des parties de polymères non greffées à l'aide d'un solvant approprié (une solution alcaline), de moins de 60 nm. Ce point est limitant pour les propriétés d'adhésion.

Le procédé décrit dans le document brevet US8231811 est un procédé de métallisation dédié à l'impression jet d'encre, où une résine photo activable par UV, comprenant en particulier un triméthylolpropane acrylate alkoxylé et du N-vinyle acétamide, et contenant en outre des activateurs, permet de localiser la croissance métallique du substrat dans un bain de cuivrage électroless connu de l'homme de l'art. Toutefois, les propriétés d'adhésion sont obtenues par une approche complexe de microstructuration engageant différentes phases de monomères et d'oligomères et par un contrôle fin des phases de recuits et de séchages. De la même façon que pour la demande WO2008078052, les procédés engageants des mécanismes de

polymérisation comme c'est ici le cas restent délicats à contrôler et à reproduire en couche mince et sous atmosphère ordinaire.

Un procédé de greffage de l'acide polyacrylique comme primaire de métallisation est décrit dans la demande WO2015151070 et permet d'obtenir par traitement thermique ou radiatif par VUV une couche mince de polymère greffé sur le substrat plastique jouant le rôle de primaire d'adhésion et de métallisation. A la différence des deux procédés précédents ce procédé permet de s'affranchir de la croissance du polymère sur la surface et des problèmes inhérents. Il s'agit dans ce procédé d'utiliser directement un polymère qui sera immobilisé dans sa totalité. Ce procédé est capable de créer des mécanismes de réticulation interchaînes et de greffer le polymère sur la surface. Il permet donc de contrôler aisément l'épaisseur du film polymère. Il est décrit comme pouvant immobiliser préférentiellement des films de moins de 200 nm d'épaisseur. La couche de PAA greffée thermiquement ou par irradiation VUV peut ensuite être métallisée par des bains chimiques. Ce procédé est décrit avec une lampe VUV centrée sur 172 nm avec un éclairage continu. A cette longueur d'onde, de l'ozone est produit compte tenu des temps d'exposition de plusieurs minutes, et un balayage sous azote gazeux est indispensable afin de limiter la production d'ozone, dangereux pour la santé. De plus l'ozone produit sur une durée de plusieurs minutes attaque chimiquement le film polymère qui perd alors ses propriétés de gonflement utiles pour l'étape de métallisation, en particulier pour la pénétration du bain électroless.

S'agissant du verre, le procédé de loin le plus utilisé industriellement pour métalliser en phase liquide est celui des agents de couplage silane. Les silanes sont des composés capables en même temps de se greffer sur le verre et de capter les métaux catalytiques des procédés électroless. Leurs inconvénients est, d'une part, le caractère hydrolysable des couches déposées. En effet la liaison siloxane Si-O-Si est très polaire, donc très hydrolysable. Par exemple la lixiviation d'un vitrage en façade est de 1 µm par an c'est-à-dire plusieurs nanomètres par jour. En conséquence, avec les couches silanes un risque de décollement est observé. D'autre part, les solutions de silane utilisées pour réaliser les revêtements ne sont pas stables chimiquement dans le temps. Des mécanismes de condensation se produisent lorsqu'on prépare les solutions à l'avance. Il faut donc refaire en permanence les solutions avant application.

La métallisation de matériaux composites, notamment de composites carbonés présente un intérêt grandissant dans le domaine de l'aéronautique.

En effet, afin de permettre aux avions de subir la foudre sans détérioration de l'électronique embarquée, les éléments de fuselage ou voilure des avions sont généralement constitués de matériaux conducteurs de l'électricité. L'industrie
5 aéronautique tend de plus en plus à substituer ces matériaux conducteurs par des composites de carbone, qui ont un caractère isolant et qu'il est donc nécessaire de métalliser. Cette métallisation se fait actuellement par ajout de tissus de cuivre ou ajout de fils de cuivre dans les composites carbonés. Toutefois, cette métallisation est
10 très coûteuse et lourde à mettre en œuvre.

Un autre procédé consiste à projeter des particules métalliques sur le matériau composite de manière à incruster physiquement ces particules dans le matériau. La continuité de la couche et les propriétés de conduction résultantes ne sont toutefois pas satisfaisantes.

15 Il a maintenant été mis au point un procédé de métallisation d'un substrat, notamment des plastiques ou du verre, comprenant notamment une étape de fixation d'un polymère de vinyl pyridine par un traitement radiatif spécifique, et une étape de métallisation du primaire d'adhésion ainsi formé, permettant avantageusement de remédier aux inconvénients précités.

20 De façon surprenante, il a été montré que l'irradiation de ce polymère de vinyl pyridine de façon spécifique, par des sources lumineuses permettant une énergie d'exposition spécifique, en particulier par des sources lumineuses de haute puissance, permet une excellente fixation dudit polymère, sans que ce dernier ne soit dégradé: le polymère de vinyl pyridine est ainsi photo résistant et constitue un excellent primaire
25 d'adhésion pour la métallisation. A contrario, les inventeurs ont pu montrer que, dans ces mêmes conditions d'irradiation, d'autres polymères comme l'acide polyacrylique (PAA), ne se greffent pas, l'étape de métallisation ne pouvant plus alors être réalisée.

Le polymère de vinyl pyridine irradié selon le procédé permet ainsi de produire de l'adhésion et de renforcer l'adhérence de la couche métallique. En effet, le
30 primaire de métallisation renforce les propriétés d'adhésion en étant greffé chimiquement sur le substrat et en permettant une interpénétration de la couche de polymère primaire et de la couche de métal.

Ce procédé offre en outre plusieurs avantages.

En premier lieu, les temps d'irradiation nécessaires selon ce procédé pour greffer chimiquement le polymère de vinyl pyridine à la surface du substrat sont très faibles, ce qui limite la quantité d'ozone produite lors de l'irradiation, et rendent le
5 procédé facilement industrialisable. Le procédé selon l'invention ne requiert donc pas l'évacuation de l'ozone, et est ainsi compatible avec une production en continu de type « roll-to-roll ».

En outre, il permet d'obtenir des conductivités métalliques proches des valeurs maximales.

10 De plus, le procédé selon l'invention peut être appliqué à la métallisation d'une très large gamme de plastiques, plus large que celle aujourd'hui réalisée par des procédés classiques, notamment de substrats réputés inertes chimiquement, comme le PTFE, ainsi qu'à la métallisation du verre, des tissus, des fils et des fibres non tissées. Il constitue ainsi un primaire de métallisation unique, « universel », pouvant être
15 appliqué sur une grande diversité de substrats, ce qui permet avantageusement, du point de vue industriel, de n'utiliser qu'une gamme très réduite de bains électroless.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet une excellente adhésion au primaire de la couche métallique formée lors de l'étape de métallisation, même lorsque celle-ci est produite par le procédé MOD.

20 Le dépôt de polymère agissant comme primaire de métallisation peut se faire en pleine surface et également de façon localisée, notamment *via* un procédé jet d'encre, sérigraphique, flexographie, héliogravure ou toutes autres techniques d'impression connues de l'homme de l'art.

Le procédé peut être avantageusement réalisé à basse température
25 (notamment à température ambiante pour l'étape de fixation du polymère de vinyl pyridine, et notamment au maximum à 50°C pour l'étape de métallisation du primaire d'adhésion, en particulier lorsque la métallisation se fait par bain électroless). En outre, il est chimiquement simple et nécessite peu d'étapes. En particulier, il implique l'utilisation d'un polymère, plutôt que d'un monomère qu'il faut polymériser avec les
30 risques afférents. Il ne requiert pas l'utilisation de photo réticulants ou de photo amorceurs dans la formulation du primaire, ni de produits toxiques comme le chrome

VI, l'acide acrylique et les autres monomères acryliques, dangereux pour la santé et l'environnement.

Ainsi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet un procédé pour métalliser au moins une surface d'un support solide, ledit procédé comprenant les

5 étapes de :

i) mise en contact de ladite surface avec une solution comprenant :

- au moins un polymère de vinyl pyridine ; et

- un solvant ;

- optionnellement au moins un catalyseur de métallisation;

10 ii) élimination du solvant de la solution en contact avec ladite surface ;

iii) fixation du polymère sur ladite surface par traitement radiatif à au moins une longueur d'onde comprise de 100 à 300 nm avec une source lumineuse en exposant ladite surface à une énergie d'exposition comprise de 0,1 à 100 J.cm⁻², pour obtenir un support solide dont la surface est fonctionnalisée avec au moins une couche dudit polymère ; et

15

iv) métallisation de la surface fonctionnalisée dudit support solide pour obtenir un support solide dont la surface est métallisée.

Par « énergie d'exposition », on entend l'irradiance (ou éclaircissement énergétique), multipliée par le temps d'exposition. Par « irradiance », on entend la quantification de la puissance d'un rayonnement frappant par unité de surface. Ainsi,

20

l'énergie d'exposition correspond à une énergie reçue par unité de surface.

Par « surface fonctionnalisée », on entend une surface sur laquelle le polymère est fixé, en particulier par greffage covalent ou non covalent, *via* notamment des interactions non covalentes entre noyaux aromatiques, et/ou des interactions polyélectrolytiques, du polymère sur la surface du support solide.

25

Par « catalyseur de métallisation », on entend tout composé permettant de catalyser l'étape iv) de métallisation, ladite étape iv) de métallisation étant en particulier effectuée par voie électroless. Le catalyseur de métallisation est notamment un complexe métallique dans lequel le métal est à un degré d'oxydation positif, en particulier un complexe de palladium (II), plus particulièrement de l'acétate de palladium ou du dichlorure de tétraaminepalladium(II).

30

Avant que ne soit effectuée l'étape iv) de métallisation, les étapes i) à iii) sont éventuellement répétées. Dans ce cas, la surface du support solide est fonctionnalisée par plusieurs couches de polymère pouvant ou non comprendre le au moins catalyseur de métallisation.

- 5 En particulier, la surface du support solide peut être fonctionnalisée, à partir de ladite surface, avec au moins une couche de polyvinyl pyridine PVP comprenant au moins un catalyseur de métallisation, puis avec une couche de PVP dépourvue de catalyseur de métallisation.

Etape i)

- 10 Le support solide mis en œuvre à l'étape i) peut être un support organique ou inorganique, notamment conducteur, semiconducteur ou isolant. Il peut être notamment choisi parmi les métaux tels que l'or, le cuivre, le nickel, l'inox, l'aluminium, le fer, le titane ; les oxydes métalliques, tels que le dioxyde de titane (TiO₂), les oxydes de fer, ou les oxydes d'aluminium ; les oxydes minéraux,
15 notamment ceux à base d'oxyde de silicium communément appelés verres ; les plastiques ; les papiers, en particulier les papiers cellulosiques, les papiers synthétiques tels que le Teslin® ; les cuirs ; les matériaux carbonés. Ces supports pourront avoir des formes compatibles avec une exposition directe au rayonnement ou des formes complexes présentant notamment un faible taux d'ombrage comme des
20 tissus, des fils ou des fibres non tissées, des pièces 3D, des grillages, ou encore des stents vasculaires en inox.

Lorsque l'étape iv) fait intervenir un bain electroless, le support n'est pas, de préférence, l'aluminium ou un oxyde d'aluminium.

- 25 Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape o), préalable à l'étape i), consistant à soumettre le support solide à un prétraitement de surface de type oxydatif, notamment chimique et/ou radiatif, de manière à accroître l'affinité du support solide avec la solution contenant le polymère. Ce traitement peut comprendre une étape d'exposition à un plasma oxygène, à une activation UV-Ozone ou une oxydation chimique avec des acides.

- 30 Le polymère de vinyl pyridine mis en œuvre à l'étape i) est susceptible de complexer des sels de métaux lourds et les complexes de ces métaux à leur valence zéro. Ainsi, lorsque par exemple la métallisation de l'étape iv) est une métallisation

electroless, ce sont notamment les sels ou colloïdes métalliques insérés dans le film polymère de vinyl pyridine qui catalysent la croissance métallique.

En outre, ce polymère de vinyl pyridine est gonflable en milieu aqueux, c'est-à-dire qu'il laisse l'eau le pénétrer sans perdre sa structure ou se dissoudre. Ainsi, lorsque par exemple la métallisation de l'étape iv) est une métallisation electroless, cela permet l'imprégnation par la solution electroless et par conséquent l'amorçage de la métallisation à l'intérieur du film de vinyl pyridine, ce qui améliore les propriétés d'adhésion puis d'adhérence.

Tel qu'on l'utilise ici, la « métallisation par voie electroless » désigne un procédé de métallisation par voie chimique c'est-à-dire sans électricité ou bain anélectrolytique, via un processus de réduction autocatalytique contrôlée des ions métalliques conduisant à la formation d'une couche métallique uniforme.

De façon avantageuse, tout ou partie des groupes pyridyle du polymère vinylpyridine sont sous forme pyridinium.

Selon un mode de réalisation particulier, la solution de l'étape (i) est dépourvue de tensioactif.

Par « dépourvue de tensioactif », on entend que la solution de l'étape (i) comprenant au moins un polymère de vinyl pyridine, un solvant et optionnellement au moins un catalyseur de métallisation, ne comprend pas en outre un surfactant.

Tout ou partie des groupes pyridyle du polymère vinylpyridine peuvent être convertis en pyridinium par des techniques bien connues de l'homme du métier, notamment par mise en contact du polymère vinylpyridine avec un acide, par exemple l'acide chlorhydrique.

La formation de la structure pyridinium permet une bonne solubilisation du polymère dans un solvant tel que l'eau ou un solvant organique polaire comme un alcool, et ainsi une bonne homogénéité du dépôt de polymère sur la surface du substrat. En conséquence, la couche de métal obtenue à l'issue de l'étape iv) à la surface dudit substrat est d'excellente qualité optique.

Ledit au moins un polymère est notamment un polymère de 4-vinylpyridine (P4VP), de 3-vinylpyridine (P3VP) ou de 2-vinylpyridine (P2VP), en particulier un polymère de 4-vinylpyridine (P4VP).

Le polymère de vinyl pyridine mis en œuvre à l'étape i) peut être un homopolymère de vinyl pyridine ou un copolymère, notamment un copolymère à blocs ou à greffons, comprenant au moins un homopolymère de vinyl pyridine.

Ce polymère de vinyl pyridine est notamment un homopolymère de vinyl
5 pyridine, en particulier un homopolymère de 4-vinylpyridine (P4VP), de 3-vinylpyridine (P3VP) ou de 2-vinylpyridine (P2VP), plus particulièrement un homopolymère de 4-vinylpyridine (P4VP).

La masse moléculaire du au moins un polymère de vinyl pyridine peut varier dans une large mesure, notamment de 2 000 g.mol⁻¹ à 1 000 000 g.mol⁻¹.

10 De préférence, la masse moléculaire moyenne du au moins un polymère de vinyl pyridine est comprise de 50 000 g.mol⁻¹ à 300 000 g.mol⁻¹, en particulier de 60 000 g.mol⁻¹ à 160 000 g.mol⁻¹, ces masses molaires permettent une réticulation et un greffage efficaces et rapides réalisés durant l'irradiation, sans perte des propriétés de gonflement du polymère.

15 Le solvant est de préférence un solvant capable de solubiliser le polymère de vinyl pyridine, c'est-à-dire permettant d'obtenir une solution limpide et homogène de polymère et ainsi de réaliser un dépôt par émersion-immersion (ou spray, impression) homogène et reproductible (dip-coating). Le solvant peut être aqueux, organique, notamment polaire, ou mixte selon les conditions d'applications. A titre d'exemple, le
20 polymère de vinyl pyridine est solubilisé dans un alcool. Lorsque le solvant est de l'eau, un traitement de la surface du support solide à l'UV-O3 se révèle bénéfique pour le mouillage de la solution et ainsi la qualité optique du dépôt.

Le solvant est en particulier un alcool choisi parmi l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.

25 La solution mise en œuvre à l'étape i) peut comprendre en outre des adjuvants tels que des agents mouillants, des fluidifiants, des émulsifiants ou des pigments, des agents complexants, des tensioactifs, des fluorophores, un ou plusieurs autres polymères, non aromatiques, comme par exemple l'acide polyacrylique.

La solution peut être appliquée ou enduite sur la surface du support solide
30 selon les différentes méthodes bien connues de l'homme du métier, notamment par trempage (immersion-émersion, dite « dipping »), centrifugation (tournette), aspersion ou pulvérisation (spray), projection (jet d'encre, pistolage), sérigraphie (pochoirs),

transfert ou peinturage (pinceau, rouleau, brosse feutre, tampon, héliogravure, clichés (flexographie)), imprégnation, ensimage. D'autres procédés d'application avec ou sans contact sont utilisables.

Le procédé dans son application jet d'encre est digital et permet du prototypage et de la petite série. Un simple changement de fichier modifie le dessin. C'est un avantage important par rapport aux procédés utilisant du masquage physique ou photolithographique, de la sérigraphie, etc. Ledit dépôt de polymère est adaptable en épaisseur et l'étape de métallisation s'adapte à des variations d'épaisseur. Cela est un bénéfice important, notamment dans le procédé jet d'encre, où la « piste » de primaire n'a pas nécessairement une forme rectangulaire parfaite liée au séchage.

Pour des grandes et très grandes séries de production, le dépôt de polymères pourrait se faire avantageusement par sérigraphie.

L'épaisseur de la couche de polymère obtenue à l'étape iii) est aisément ajustable *via* la concentration du polymère dans la solution de l'étape i) et/ou *via* le dépôt successif de couches de polymères sur la surface du support, c'est-à-dire *via* la répétition des étapes i) à iii), l'étape iii) de fixation étant optionnelle entre deux dépôts successifs.

Selon un mode de réalisation particulier, la concentration en polymère dans la solution de l'étape i) est comprise de 0,001% à 1%.

Selon un mode de réalisation particulier, les étapes i) à ii) sont répétées, puis l'étape iii) est réalisée pour obtenir un support solide dont la surface est fonctionnalisée avec au moins deux couches de polymères.

Selon un autre mode de réalisation particulier, les étapes i) à iii) sont répétées pour obtenir un support solide dont la surface est fonctionnalisée avec au moins deux couches de polymères.

La concentration de la solution est choisie afin d'obtenir des films d'épaisseur de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

A titre d'exemple, sur une surface plane, typiquement une lame de verre ou une surface métallique polie miroir, une concentration de polymère de vinyl pyridine dans l'éthanol de 2% en poids permet d'obtenir une couche de polymère de vinyl pyridine typiquement de 1000 nm d'épaisseur ; une concentration de l'ordre de 0,5% en poids de polymère de vinyl pyridine dans l'éthanol, une épaisseur

typiquement de 70 nm et une concentration de l'ordre de 0,2% en poids de polymère de vinyl pyridine dans l'éthanol, une épaisseur typiquement de 17 nm.

Etape ii)

L'étape ii) consiste en l'élimination du solvant de la solution de l'étape i)
5 déposée à la surface du support solide, selon les méthodes habituelles connues, pour conduire à la formation d'un film homogène ou structuré.

L'élimination du solvant peut être réalisée par toutes techniques adéquates bien connues de l'homme de l'art telles que le simple séchage à l'air, en particulier pour les solutions à base de solvants alcooliques, par exemple avec l'éthanol, ou
10 encore l'évaporation sous pression réduite et/ou par chauffage pour les solvants ayant une température d'ébullition plus élevée.

Etape iii)

L'étape iii) est une étape permettant la fixation du polymère à la surface du support solide par traitement radiatif de la surface obtenue à l'étape précédente, c'est-
15 à-dire à l'étape ii).

Par « fixation », on entend notamment un greffage covalent ou non covalent, *via* notamment des interactions polyélectrolytiques, du polymère sur la surface du support solide. Lors de cette étape, le dépôt obtenu à l'étape ii) subi un traitement radiatif pour le rendre adhérent à cette surface. Ce traitement crée en effet des
20 mécanismes chimiques de durcissement grâce aux dégâts d'irradiations, *via* notamment l'homo-réticulation du polymère, qui rendent la couche de polymère insoluble, difficile à dissoudre et mécaniquement difficile à arracher.

En outre, l'étape de fixation du polymère iii) peut aussi permettre la réduction du catalyseur de métallisation, lorsque ce dernier est présent, notamment s'il
25 s'agit d'un complexe métallique dans lequel le métal est à un degré d'oxydation positif.

De façon surprenante, ce procédé permet d'obtenir une adhérence de la couche de polymère sur tout type de matériaux, en particulier les métaux, notamment l'or, le cuivre, le nickel, l'incox, l'aluminium, le fer, le titane ; les oxydes métalliques,
30 notamment le dioxyde de titane (TiO₂), les oxydes de fer, ou les oxydes d'aluminium ; les oxydes minéraux, notamment ceux à base d'oxyde de silicium communément appelés verres ; les plastiques ; les papiers, en particulier les papiers cellulosiques, les

papiers synthétiques tels que le Teslin® ; les cuirs ; les matériaux carbonés. Cette adhérence découlerait de différents phénomènes chimiques, notamment de la formation de liaisons interfaciales entre le polymère irradié et la surface elle-même irradiée *via* la réaction de groupements radicalaires entre eux. Ces mécanismes qui se produiraient au niveau de l'interface avec un substrat organique ou minéral, sont
5 similaires à ceux observés habituellement en volume dans un polymère.

Ainsi, sans vouloir être limité à une théorie particulière, le traitement radiatif permettrait notamment de générer des espèces radicalaires réactives qui vont conférer des propriétés cohésives, de par la réticulation entre les chaînes polymères entre elles,
10 et/ou des propriétés adhésives, de par la réaction des espèces radicalaires avec le support solide. En effet, l'irradiation permettrait la création d'états chimiques excités de type radicalaire (des dégâts d'irradiation) dans les polymères. Ces états ou groupements radicalaires peuvent alors donner lieu à des réactions chimiques qui permettent de « cicatrifier » ces états excités. Des mécanismes de réticulation sont
15 alors observés. Ils se produisent dans le volume de la couche afin de la rendre cohésive. Ils se produisent également à l'interface avec le substrat plastique qui lui-même peut subir ces dégâts d'irradiation et par conséquent se réticuler avec le polymère supérieur. On parle alors de greffage adhésif.

Ce traitement est particulièrement adapté aux surfaces planes ou de forme
20 permettant une exposition à la lumière, notamment aux supports solides choisis parmi les couches d'or, le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène téréphthalate (PET), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), et le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les matériaux composites, le polyuréthane (PU), les époxy, le Kapton, le polyéthylène Naphtalate (PEN).

25 Selon un mode de réalisation avantageux, l'étape de fixation iii) se fait à l'aide d'un masquage physique ou photolithographique.

Ceci permet une irradiation localisée, et donc une immobilisation du PVP localisée, et en conséquence une métallisation localisée.

Par « à au moins une longueur d'onde comprise de 100 à 300 nm », on
30 entend notamment une irradiation à une longueur d'onde UV donnée, par exemple à une longueur d'onde d'environ 172 nm, 254 nm ou 266 nm, à l'aide d'une source lumineuse monochromatique, ou une irradiation continue se faisant sur tout ou partie

d'un intervalle de longueur d'onde, l'une au moins de ces longueurs d'onde étant comprise de 100 à 300 nm, par exemple l'intervalle de longueur d'onde 100 à 1000 nm, à l'aide d'une source lumineuse polychromatique.

Selon un mode de réalisation, le traitement radiatif de l'étape (iii) est réalisé à l'aide d'une source lumineuse monochromatique ou à spectre continu, ledit spectre continu étant notamment constitué d'un intervalle continu de longueur d'ondes comprises de 100 à 1000 nm, en particulier de 200 à 1000 nm.

De préférence, le traitement radiatif de l'étape (iii) est réalisé à au moins une longueur d'onde comprise de 200 à 300 nm, en particulier à l'aide d'une source lumineuse monochromatique, ou d'une source lumineuse polychromatique dont le spectre d'émission couvre, de manière continue ou non l'intervalle 200 à 1000 nm.

Le fait d'irradier à une longueur d'onde comprise de 200 à 1000 nm permet de ne pas générer d'ozone lors du traitement radiatif de l'étape (iii).

Le traitement radiatif UV, centré sur une longueur d'onde préférentiellement comprise entre 100 et 300 nm, permet avantageusement d'immobiliser des films minces de polymère sur des substrats fragiles thermiquement.

De préférence, l'énergie d'exposition, lors du traitement radiatif de l'étape (iii), est comprise de 0,1 à 50 J.cm⁻², plus préférentiellement de 1 à 50 J.cm⁻².

De préférence, la durée totale du traitement radiatif est comprise de 0,0001 seconde à 120 minutes, plus préférentiellement de 0,0001 seconde à 60 minutes, 30 minutes, 15 minutes, 10 minutes, 5 minutes, 2 minutes, 1,5 minutes, 1 minute, 30 secondes, 15 secondes, 10 secondes ou 5 secondes.

La durée totale du traitement radiatif est typiquement :

- Pour une lampe de type excimer XERADEX 172 nm dont l'irradiance est de l'ordre de 0,02W/cm², à 4 cm du support solide, d'environ 4 minutes (soit une énergie d'exposition de l'ordre de 4,8 J/cm²);
- Pour une lampe de type Xenon (Sinteron S1000) 100 ou 200 – 1000 nm dont l'irradiance est de l'ordre de 5 W/cm², à 10 cm du support solide, d'environ: 10 secondes (soit une énergie d'exposition de l'ordre de 50 J/cm²);
- Pour une lampe UV continue moyenne pression de type Heraeus 200 – 300 nm dont l'irradiance est de l'ordre de 0,6W/cm², à 4 cm du support, d'environ 10 s (soit une énergie d'exposition de l'ordre de 6 J/cm²);

- Pour une lampe pulsée de type Novacentrix Pulse forge 3200, à 4 cm du support solide, selon l'un des entrées 1-3 telles qu'indiquées ci-après :

	Voltage(V)	Pulse(μ S)	E(J/cm ²)	Nombre flash	Durée totale du traitement radiatif (s)
1	200	4560	2,42 (2hz)	5	0,028
2	390	100	6,130	10	0,001
3	200	4560	2,42	7	0,032

5 - Pour un laser 266 nm (SNU-02P-100), dont l'irradiance moyenne est de l'ordre de 0,028 W/cm², de 5 secondes (soit une énergie d'exposition de l'ordre de 0,14 J/cm²).

La « durée totale du traitement radiatif » signifie la durée totale de l'irradiation de la source lumineuse. Ainsi, si le traitement radiatif est constitué de
10 plusieurs irradiations séparées par un moment pendant lequel la source lumineuse n'émet pas de radiation, la durée totale du traitement radiatif est la somme des durées desdites irradiations.

Le fait d'utiliser notamment des lampes ou des lasers de forte irradiance permet d'appliquer des durées d'irradiation très courtes inférieures à la seconde, voire
15 même inférieures à la milliseconde.

Ainsi, si l'intervalle de longueur d'onde couvert par la source lumineuse couvre les longueurs d'ondes qui produisent de l'ozone (environ 172 nm), la production d'ozone est négligeable du fait de ces durées d'irradiation très courtes.

De manière avantageuse, ledit traitement radiatif est réalisé à l'aide d'une
20 lampe.

De manière particulièrement avantageuse, ledit traitement radiatif est réalisé par une lampe continue.

Par « lampe continue », on entend une lampe permettant une irradiation continué dans le temps.

De manière également particulièrement avantageuse, ledit traitement radiatif est réalisé par un ou plusieurs flashes de ladite lampe.

Par « flash », on entend une irradiation dont la durée est comprise de 0,1 à 400 ms.

5 Dans ce cas, ces flashes sont séparés par un moment pendant lequel la lampe n'émet pas de radiation.

De préférence, le traitement radiatif est réalisé au moyen d'une lampe UV ou d'une lampe de durcissement flash (« flash curing »). Les lampes UV sont des sources lumineuses quasi monochromatiques qui présentent une certaine distribution de
10 longueurs d'onde autour d'une valeur de rayonnement, par exemple 254 nm. Les lampes de « flash curing » permettent d'élargir le spectre de façon continue, de 100 à 1000 nm, avec de fortes intensités, ce qui permet un temps de greffage court. L'homme du métier pourra sélectionner les lampes de « flash curing » et les temps d'irradiation de manière à ce que l'énergie d'exposition soit comprise de 0,1 à 100
15 J.cm⁻², par exemple la lampe pulsée XENON S-1000 de la marque POLYTEC de 4,9 J/cm² à 2 cm du support solide.

De manière avantageuse, ledit traitement radiatif est réalisé à l'aide d'un laser.

Il peut s'agir de tout laser émettant à une longueur d'onde comprise de 100 à
20 300nm, en particulier à 266nm ou 255nm.

A titre d'exemple, le laser peut être un microlaser à modulation du facteur Q, en particulier un laser PowerChip PNU 266nm (Teem Photonics).

En particulier, le traitement de radiatif iii) à l'aide dudit laser se fait par balayage, notamment à une vitesse comprise de 1 à 10 cm.s⁻¹.

25 Selon un mode de réalisation avantageux, le traitement radiatif de l'étape iii) se fait à une température comprise de 15°C à 50°C, en particulier de 15°C à 30°C.

A titre d'exemple, le rayonnement de 254 nm d'une lampe UV selon la présente invention permet de casser les liaisons du polymère de vinyl pyridine et de créer des espèces excitées, notamment des radicaux et/ou des ions pour permettre son
30 greffage sur la surface. Cette excitation peut conduire à la formation de radicaux via une ouverture homolytique de la liaison chimique, ou à la formation d'ions via une rupture hétérolytique de la liaison. Ces mécanismes d'excitation conduisent à une

recombinaison aléatoire, notamment à une recombinaison interchaîne du polymère (réticulation du polymère) et selon les mêmes mécanismes à la création de liaisons chimiques avec le substrat (tel que PVC, PET, PVDF, PTFE) sur lequel le polymère est déposé (Cf. Schémas 1). En effet, le substrat étant lui-même irradié, des radicaux peuvent se former à sa surface et ainsi réagir avec les radicaux du polymère de revêtement, conduisant ainsi à la formation d'une liaison interfaciale. Le traitement radiatif permet donc de conférer des propriétés cohésives (réticulation) et adhésives (greffage de surface).

De nouveau, il est tiré profit des dégâts d'irradiation qui permettent i) de créer des défauts moléculaires réticulants dans le volume du film et ii) lorsque ces défauts sont créés à l'interface entre le film et le substrat, d'obtenir l'adhésion du film sur le substrat.

Avec ce type d'irradiation, l'épaisseur du film est de préférence inférieure ou égale à environ 500 nm pour assurer l'adhésion de la couche sur le support. En effet, en raison de la forte absorption du rayonnement par le dépôt, si celui est trop épais (> 500 nm), il peut empêcher le rayonnement d'atteindre l'interface, inhibant ainsi les réactions interfaciales responsables de l'adhésion du film sur le support.

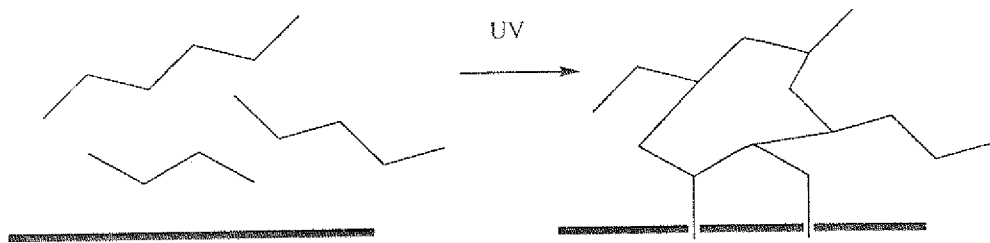


Schéma (1)

Les radicaux créés par l'insolation vont conférer au film des propriétés cohésives (couplage réticulation inter chaînes) et adhésives (réaction radicaux avec le substrat).

L'adhésion de la couche de polymère sur la surface implique que le rayonnement parvienne jusqu'à l'interface film-substrat. L'épaisseur de la couche peut ainsi être ajustée en fonction des règles de décroissance d'absorption du rayonnement, de la durée et/ou de la puissance d'irradiation.

Ce procédé est d'une large utilisation car les films organiques de polyvinyl pyridine peuvent être irradiés sur un large éventail de substrats, pour autant que ceux-ci soient accessibles au rayonnement, la nature du rayonnement, l'intensité et/ou la durée d'irradiation pouvant être ajustées en fonction notamment de l'épaisseur du polymère de vinyl pyridine que l'on souhaite immobiliser.

La couche de polymère immobilisée à la surface du support solide a généralement une épaisseur comprise de 3 nm à 500 nm, notamment de 3 nm à 300 nm, plus particulièrement de 50 nm à 200 nm.

De façon avantageuse, la couche de polymère immobilisée à la surface du support solide selon le procédé décrit ci-dessus résiste à des lavages prolongés, même dans les solvants habituels du polymère, notamment dans celui qui a été utilisé lors de l'étape i), lors de la mise en contact du polymère avec la surface du support solide. Par résistance à des lavages prolongés, on entend que l'intensité du signal d'absorption infrarouge des bandes caractéristiques du polymère immobilisé (intensité directement reliée à l'épaisseur de la couche de polymère) soit stabilisée. De même, cette couche de polymère immobilisée à la surface du support solide résiste de façon avantageuse aux solvants habituels du polymère, tels que mentionnés ci-avant, sous ultrasons.

Il peut se produire une perte de matière durant l'irradiation (consécutives aux mécanismes de scission de chaînes) puis une autre perte de matière liée au lavage des chaînes non réticulées (selon la dose d'irradiation). Ce qui est important c'est que l'intensité des bandes IR soit stabilisée après ces différentes opérations. La matière stable est alors considérée comme greffée.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre deux étapes subséquentes à l'étape iii) de :

iii₁) rinçage à l'eau ou avec un solvant approprié de la surface du support solide obtenue à l'étape ii) ; et

iii₂) éventuellement, séchage de ladite surface.

L'étape iii₁) permet d'éliminer le polymère non immobilisé à la surface du support solide à l'issue de l'étape iii) si l'on emploie un solvant dans lequel le polymère non immobilisé est soluble, notamment celui qui a été utilisé lors de l'étape i), lors de la mise en contact du polymère avec la surface du support solide.

Cette étape iii₁) est particulièrement avantageuse lorsque le traitement radiatif a été effectué à l'aide d'un masquage physique ou photolithographique, ou encore lorsque la source lumineuse est un laser, afin d'éliminer le polymère non irradié et donc non immobilisé à la surface du support solide.

5 Etape iv)

L'étape iv) de métallisation consiste à recouvrir ladite au moins une surface fonctionnalisée dudit support solide à l'aide d'une couche de métal.

Par « couche de métal », on entend un ensemble d'atomes de métal, notamment une étendue uniforme d'atomes de métal, ledit ensemble ayant une
10 conductivité électrique comprise de 1 à 100% de la conductivité métallique théorique pour un métal donné, en particulier de 10, 20, 30, 40, 50 60, 70, 80 ou 90% à 100% de la conductivité métallique théorique pour un métal donné.

La couche de métal peut être obtenue par toute technique connue de l'homme du métier.

15 Cette couche de métal est adhérente au primaire de métallisation et donc au substrat. En effet, comme indiqué plus haut, le primaire de métallisation renforce les propriétés d'adhésion en étant greffé chimiquement sur le substrat et en permettant une interpénétration de la couche de polymère primaire et de la couche de métal.

Par « couche de métal adhérente », on entend notamment une couche de métal
20 n'étant pas décollée du substrat lors du test d'adhésion normalisé au scotch ASTM D3359 (test dit « des carrés » avec un peigne de quadrillage 6 lames), à l'issue d'un ou plusieurs tests successifs.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre une étape subséquente à l'étape iv) de :

25 iv₁) séchage de la surface obtenue à l'issue de l'étape iv).

Cette étape de séchage se fait selon les techniques bien connues de l'homme du métier, notamment en fonction de la technique de métallisation utilisée. Il s'agit par exemple de séchage sous flux d'air ou sous atmosphère ambiant par lampe infrarouge, adaptés à tout type de technique de métallisation. Selon un mode de
30 réalisation, la métallisation à l'étape iv) se fait par voie électroless.

Avantageusement, le procédé de métallisation selon l'invention permet de métalliser à moindres coûts, superficiellement, en couches continues et minces, de tels

composites, notamment des composites de fibres de carbone-résine époxy, pour les rendre conducteurs. En outre, ce procédé est facile à mettre en œuvre, et permet de métalliser des éléments directement sur site.

Le procédé est ainsi particulièrement utile pour métalliser les constituants de la cellule d'un avion, notamment le fuselage ou la voilure, constitués de matériaux composites polymère, en particulier à renfort fibre de carbone.

Le procédé selon l'invention est également particulièrement utile pour métalliser les polymères thermorésistants, difficiles à traiter superficiellement. A titre d'exemple, le procédé permet de métalliser le kevlar, notamment sous forme de tissu pour des applications de textile intelligents, ou encore le polyimide pour des applications d'électronique souple imprimée.

La métallisation par voie electroless peut se faire par toute technique connue de l'homme du métier, en particulier par mise en contact avec une solution d'activation puis immersion dans un bain electroless.

Les bains electroless sont notamment disponibles dans le commerce, par exemple auprès de la société Pegastech ou de la société Dow Chemical.

Typiquement, la métallisation par voie electroless peut se faire en trois ou quatre étapes :

a) Mise en contact du support solide dont la surface est fonctionnalisée avec au moins une couche de PV4P avec une solution d'activation comprenant un catalyseur de métallisation, en particulier du palladium (II), plus particulièrement du dichlorure de palladium (II) tétraamine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) ;

b) Réduction du catalyseur de métallisation, en particulier du palladium (II), notamment par voie chimique, par exemple par mise en contact du support obtenu à l'étape a) avec un bain comprenant un réducteur, en particulier NaBH_4 , ou par toute autre méthode connue de l'homme du métier ;

c) Eventuellement, rinçage du support solide obtenu à l'étape b) ;

d) Mise en contact du support solide obtenu à l'étape b) ou c) avec un bain electroless, en particulier un bain electroless de cuivre, par exemple un bain Dow Circuposit.

Lorsque la surface est mise en contact à l'étape i) avec une solution comprenant au moins un polymère de vinyl pyridine, un solvant et au moins un catalyseur de métallisation, et que la métallisation se fait par voie electroless, seules les étapes b) à d) telles que définies ci-dessus peuvent être effectuées pour métalliser le support, permettant ainsi de s'affranchir de l'étape a).

En outre, l'étape de fixation du polymère iii) peut aussi permettre la réduction b) du catalyseur de métallisation, notamment s'il s'agit d'un complexe métallique dans lequel le métal est à un degré d'oxydation positif, ce qui correspond en fait, à la réduction photonique de l'ion métallique, appelée également recuit photonique, bien connue de l'homme du métier, et décrite notamment par Borgarello et al. (*Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4499-4503).

Selon un autre mode de réalisation, la métallisation à l'étape iv) se fait par décomposition d'un précurseur organométallique.

L'homme du métier connaît notamment cette technique sous le nom « metal-organic decomposition » (MOD).

Par « précurseur organométallique », on entend un précurseur comprenant un métal à un degré d'oxydation positif et un composé organique donnant, par décomposition, notamment thermique, le métal (0) (dont le degré d'oxydation est nul).

Au cours ou à la suite de la décomposition dudit précurseur organométallique, le métal à un degré d'oxydation positif, en particulier un cation métallique, est réduit en métal zérovalent correspondant.

Dans un mode de réalisation particulier, ledit métal à un degré d'oxydation positif est réduit à l'aide d'un réducteur extérieur, par exemple une atmosphère réductrice.

Dans un autre mode de réalisation particulier, le précurseur organométallique est auto-réductible, c'est-à-dire réductible thermiquement, sans l'aide d'une atmosphère réductrice. En particulier, le précurseur organométallique est un acétate de métal, plus particulièrement un acétate d'argent, par exemple le composé Reactive silver ink (Aldrich). Ce procédé est particulièrement utile pour une métallisation selon la technique jet d'encre.

Dans le cas du composé Reactive silver ink, la dégradation de l'acétate d'argent conduit à la formation de formiate, puis de dihydrogène et de dioxyde de carbone, le dihydrogène permettant alors la réduction des ions Ag^+ en argent Ag^0 .

5 Selon un mode de réalisation particulier, l'étape de métallisation à l'étape iv), en particulier par voie electroless ou par décomposition d'un précurseur organométallique, est suivie d'une méthode de métallisation galvanique ou par voie electroless.

Par « métallisation galvanique », on entend le dépôt d'une couche de métal par voie électrochimique. Cette métallisation galvanique peut être effectuée par toute
10 technique connue de l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'étape iv) de métallisation se fait à une température comprise de 15°C à 50°C.

Selon un autre aspect, l'invention a pour objet les substrats susceptibles d'être obtenus par le procédé tel que défini ci-dessus.

15 Selon un autre aspect, l'invention a pour objet l'utilisation des substrats susceptibles d'être obtenus selon le procédé de l'invention, et/ou l'utilisation du procédé selon l'invention pour:

- la réalisation de circuits électriques sur verre, plastique ou papier (de type Teslin® par exemple) tels que les circuits antennes RFID,
- 20 - l'électronique imprimée,
- le photovoltaïque,
- la réalisation de surfaces réfléchissantes et/ou conductrices,
- la métallisation de tissus ou de matériaux composites comprenant des fibres de verre, des fibres de carbone ou des fibres naturelles.

25 Selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation du procédé selon l'invention pour métalliser des verres et /ou des plastiques, par exemple pour la fabrication de miroirs rigides ou souples, pour des applications d'électronique imprimée souple ou non.

De façon avantageuse, ledit procédé peut être utilisé pour métalliser des
30 supports de façon localisée, en particulier en électronique imprimée RFID ou pour la fabrication d'interconnexions.

Dans un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de métallisation, de façon localisée, dans lequel la mise en contact i) est réalisée de façon localisée, notamment par impression jet d'encre.

Dans ce cas, la métallisation est en particulier réalisée par voie électroless.

5 Dans un autre mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de métallisation, de façon localisée, dans lequel la métallisation iv) est réalisée de façon localisée, notamment par impression jet d'encre, en particulier à l'aide du composé Reactive silver ink (MOD).

10 Dans ce cas, la mise en contact i) est en particulier réalisée en pleine surface ou de façon localisée par jet d'encre.

De façon également avantageuse, ledit procédé peut être utilisé pour métalliser des supports en pleine surface.

15 Ledit procédé est notamment utilisé pour métalliser des supports, notamment des plastiques, et des oxydes métalliques ou minéraux, en particulier des plastiques ou du verre. Cette métallisation peut être localisée ou de pleine surface, en particulier localisée.

20 Ledit procédé peut également être utilisé pour métalliser des matériaux composites à renfort fibre de carbone, notamment utiles dans l'aéronautique. Cette métallisation peut être localisée ou de pleine surface, en particulier de pleine surface.

FIGURES

La **figure 1** est un spectre infrarouge en transmission d'un film de PVP greffé sur un substrat PET tel qu'obtenu à l'issue de l'exemple 1 (trait plein), ou ayant été en sus mis en contact 1 minute avec de l'éthanol, sous ultrasons (pointillés).

25 La **figure 2** est un spectre infrarouge en transmission d'une film de PVP greffé sur substrat PET avant immersion (trait plein) ou après immersion dans une solution d'activation de dichlorure de palladium (II) tétraamine tel décrit dans l'exemple 2 (pointillés).

30 La **figure 3** est une photographie de la couche métallique obtenue à l'issue de l'exemple 2, et après le test normalisé d'adhésion.

La **figure 4** est une photographie d'un substrat PET recouvert de façon localisée par une couche métallique, tel qu'obtenu à l'issue de l'exemple 5.

EXEMPLES

Liste des abréviations des polymères, solvants et substrats.

PVP : Polyvinyl Pyridine

5 PAA : Acide PolyAcrylique

P4VP : poly-4-VinylPyridine

PS : PolyStyrène

EtOH: Ethanol

PE: Polyéthylène

10 PET: Polyéthylène téréphtalate

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PVC : Polychlorure de vinyle

PVDF : Polyfluorure de vinyldène

Eau DI : eau désionisée

15

Matériels et Méthodes

Dans les exemples 1 à 2, 4 à 6 et 8 à 11, le traitement radiatif a été réalisé avec une lampe pulsée XENON (Sinteron S1000) de la marque POLYTEC. Cette lampe se caractérise par un rayonnement continu de 100 à 1000 nm et par une
20 irradiance de $4,9 \text{ J.cm}^{-2}.\text{s}$ à 10 cm du support solide.

Dans l'exemple 3, le traitement radiatif a été réalisé avec une lampe pulsée pulse force 3200 (Novacentrix) dont l'énergie d'exposition est de $2,42 \text{ J cm}^{-2}$ ou de $6,13 \text{ J cm}^{-2}$.

Dans l'exemple 7, le traitement radiatif a été réalisé avec un laser dont
25 l'irradiance moyenne est de $0,028 \text{ J.cm}^{-2}.\text{s}$.

Les spectres IR ont été réalisés avec un spectromètre IR VERTEX 70 équipé d'un accessoire Miracle-ATR.

Le film de polymère à la surface du substrat peut être visualisé et son épaisseur caractérisée par profilométrie, par IR ou visuellement avec les teintes
30 interférentielles sur métal.

Les tests d'adhésion sont réalisés selon le test d'adhésion normalisé au scotch ASTM D3359 (test dit « des carrés » avec un peigne de quadrillage 6 lames).

La mesure de la conductivité de la couche de métal est notamment faite par la méthode 4 pointes, adaptée pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Quatre pointes sont placées loin des bords de la couche à caractériser, et alignées. Le courant est envoyé par un générateur de courant entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance du tronçon entre les pointes 2 et 3. Pour obtenir la résistivité de cette section, les résistances infinitésimales entre la pointe 1 et les pointes 2 et 3 sont intégrées.

Exemple 1 : Greffage de la P4VP par irradiation avec une lampe Xenon pulsée sur PET, Kapton, composite, epoxy, résine PU, Kevlar, Polyéthylène, polystyrène, polyester, Cyclolefine (COC).

Une solution de poly-4-vinylpyridine (P4VP, $M_n=60\,000\text{g/mole}$) de concentration $500\text{mg}/100\text{mL}$ (0.5%) d'éthanol (ou isopropanol), stable dans le temps, est préparée par dissolution. Est ensuite lentement rajouté $700\mu\text{L}$ d'HCl 1N. Un précipité blanc se forme et disparaît. L'ajout d'HCl permet d'obtenir une bonne homogénéité du dépôt sur la surface. La formation de la structure pyridinium permet une bonne solubilisation du polymère dans la solution alcoolique.

Le substrat est préalablement nettoyé au TFD4 (Franklab, détergeant) puis rincé à l'eau et enfin séché à l'air. Il peut aussi être nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé.

L'enduction du revêtement de P4VP est faite par contact (pinceau) ou par projection (spray). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé (il est aussi possible de le laisser sécher à l'air ambiant). Un film de P4VP mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le greffage du film se fait par irradiation avec la lampe flash S-1000. 15 flashes d'une durée de $520\mu\text{s}$ chacun, à 10 cm de hauteur sont suffisants pour irradier la surface et permettre le greffage de la P4VP. Un film mince de P4VP greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film, pas plus qu'une mise en contact avec de l'éthanol, sous ultrasons (figure 1).

Exemple 2 : Greffage et métallisation Electroless pleine surface de la P4VP par irradiation avec une lampe pulsée sur des substrats 2D (substrat plan) ou 3D ne présentant pas d'ombrage.

Une solution de poly-4-vinylpyridine (P4VP $M_n=60\,000$ g/mole) de concentration 500mg/100mL (0.5%) d'éthanol (ou isopropanol), stable dans le temps, est préparée par dissolution. Est ensuite lentement rajouté 700 μ L d'HCl 1N. Un précipité blanc se forme et disparaît. L'ajout d'HCl permet d'obtenir une bonne homogénéité du dépôt sur la surface. La formation de la structure pyridinium permet une bonne solubilisation du polymère dans la solution alcoolique, et ainsi une excellente qualité optique de la métallisation.

Le substrat est préalablement nettoyé au TFD4 puis rincé à l'eau et enfin séché à l'air. Il peut aussi être nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé.

L'enduction du revêtement de P4VP est faite par contact (pinceau) ou par projection (spray). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé (il est aussi possible de le laisser sécher à l'air ambiant). Un film de P4VP mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le greffage du film se fait par irradiation avec la lampe flash S-1000. 15 flashes d'une durée de 520 μ s chacun, à 10 cm de hauteur sont suffisants pour irradier la surface et permettre le greffage de la P4VP. Un film mince de P4VP greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film.

Pour la métallisation electroless, le substrat est plongé dans une solution d'activation de dichlorure de palladium (II) tétraamine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) fournie par Sigma-Aldrich (205826 Aldrich) de concentration 15mg/10ml d'eau DI pendant 20 minutes, puis rincé à l'eau courante. La comparaison des deux spectres de la figure 2 montre l'insertion des ions Pd dans le film de P4-VP greffé en vue de sa métallisation ultérieure. Le substrat ainsi obtenu est ensuite plongé 10 secondes dans un bain de NaBH_4 de 4g/L contenant 4g/L de NaOH afin de réduire les ions Pd^{2+} en Pd^0 . Il est alors rincé à l'eau courante.

Le substrat activé est alors plongé dans le bain electroless de cuivre (bain Dow circuposit 3350-1) pendant 5 minutes environ. Une couche métallique de cuivre

est alors obtenue, d'une épaisseur de 250nm (250nm/5min). Le substrat est ensuite rincé à l'eau et à l'éthanol puis séché. Une reprise Galvanique peut ensuite être faite.

Une résistivité de 2.1 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ est obtenue (avant reprise galvanique) par mesure 4 pointes. Par comparaison, le cuivre bulk a une résistivité de 1.7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

- 5 Un test au scotch normalisé ASTM D3359 est effectué sur la couche de cuivre après 24h de relaxation dans des conditions atmosphériques normale (temps de relaxation préconisé par DOW) et montre une bonne adhésion (figure 3).

10 **Exemple 3 : Greffage et métallisation Electroless pleine surface de la P4VP par irradiation avec une lampe pulsée NOVACENTRIX sur des substrats 2D (substrat plan) ou 3D ne présentant pas d'ombrage.**

- 15 Une solution de poly-4-vinylpyridine (P4VP $M_n=60\,000\text{g/mole}$) de concentration 500mg/100mL (0.5%) d'éthanol (ou isopropanol), stable dans le temps, est préparée par dissolution. Est ensuite lentement rajouté 700 μL d'HCl 1N. Un précipité blanc se forme et disparaît. L'ajout d'HCl permet d'obtenir une bonne homogénéité du dépôt sur la surface. La formation de la structure pyridinium permet une bonne solubilisation du polymère dans la solution alcoolique, et ainsi une excellente qualité optique de la métallisation.

- 20 Le substrat est préalablement nettoyé au TFD4 puis rincé à l'eau et enfin séché à l'air. Il peut aussi être nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé.

- L'enduction du revêtement de P4VP est faite par contact (pinceau) ou par projection (spray). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé (il est aussi possible de le laisser sécher à l'air ambiant). Un film de P4VP mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le greffage du film se fait par irradiation avec la lampe NOVACENTRIX pulse force 3200, à 4 cm du support solide. Différents conditions ont été employées comme le montre le tableau ci-dessous :

	Voltage(V)	Pulse(μS)	E(mJ/cm^2)	Nombre flash
1	200	4560	2419 (2hz)	5

2	390	100	6130	10
3	200	4560	2419	7

Un film mince de P4VP greffé est alors obtenu sur le substrat, quelles que soient les conditions décrites aux entrées 1 à 3 du tableau qui précède. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film.

- 5 Pour la métallisation electroless, le substrat est plongé dans une solution d'activation de dichlorure de palladium (II) tétraamine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) fournie par Sigma-Aldrich (205826 Aldrich) de concentration 15mg/10ml d'eau DI pendant 20 minutes, puis rincé à l'eau courante.

Le substrat ainsi obtenu est ensuite plongé 10 secondes dans un bain de
10 NaBH_4 de 4g/L contenant 4g/L de NaOH afin de réduire les ions Pd^{2+} en Pd^0 . Il est alors rincé à l'eau courante.

Le substrat activé est alors plongé dans le bain electroless de cuivre (bain Dow circuposit 3350-1) pendant minutes. Une couche métallique de cuivre est alors obtenue, d'une épaisseur de 250 nm (250nm/5min). Le substrat est ensuite rincé à
15 l'eau et à l'éthanol puis séché. Une reprise Galvanique peut ensuite être faite.

Une résistivité de $2.1 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ est obtenue (avant reprise galvanique) par mesure 4 pointes. Par comparaison, le cuivre bulk a une résistivité de $1.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$.

Un test au scotch normalisé ASTM D3359 est effectué sur la couche de cuivre et montre une bonne adhésion.

20

Exemple 4 : Greffage et métallisation Electroless pleine surface de la P4VP contenant un activateur (Pd^{2+}) par irradiation avec une lampe pulsée sur des substrats 2D (substrat plan) ou imprimé.

Une solution de poly-4-vinylpyridine (P4VP $M_n=60\ 000\text{g/mole}$) de
25 concentration 200mg/8mL (2%) de butanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. Est ensuite lentement une solution de dichlorure de palladium (II) tétraamine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) (100mg) dissout dans un mélange Eau/ Ethanol/ Alkali (1mL/1mL/2mL).

Le substrat est préalablement nettoyé au TFD4 puis rincé à l'eau et enfin
30 séché à l'air. Il peut aussi être nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé.

L'enduction du revêtement de P4VP-Pd est faite par contact (pinceau) ou par projection (spray, impression jet d'encre). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé (il est aussi possible de le laisser sécher à l'air ambiant). Un film de P4VP mince et homogène (50-150 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution et de la méthode de dépôt) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le greffage du film se fait par irradiation avec la lampe flash S-1000. 15 flashes d'une durée de 520 μ s chacun, à 10 cm de hauteur sont suffisants pour irradier la surface et permettre le greffage de la P4VP-Pd. Un film mince de P4VP-Pd greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film.

Le substrat ainsi obtenu est ensuite plongé 10 secondes dans un bain de NaBH_4 de 4g/L contenant 4g/L de NaOH afin de réduire les ions Pd^{2+} en Pd^0 . Il est alors rincé à l'eau courante.

Le substrat activé est alors plongé dans le bain électroless de cuivre (bain Dow circuposit 3350-1) pendant 5 à 10 minutes environ. Une couche métallique de cuivre est alors obtenue, d'une épaisseur de 250 nm (250nm/5min). Le substrat est ensuite rincé à l'eau et à l'éthanol puis séché.

Exemple 5 : Greffage et métallisation Electroless localisé par impression jet d'encre de la P4VP par lampe pulsée sur des substrats (2D) sur PET

Une solution de poly-4-vinylpyridine (P4VP $M_n=60\ 000$ g/mole) de concentration 400mg/20mL (2%) d'isopropanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. Est ensuite lentement rajouté 700 μ L d'HCl 1N. Un précipité blanc se forme et disparaît. L'ajout d'HCl permet d'obtenir une bonne homogénéité du dépôt sur la surface. La solution est ensuite filtrée à l'aide d'un filtre 45 μ m puis introduite dans une cartouche 10pL Dimatix. La viscosité obtenue de la solution est de 3 cP.

Le substrat PET (250 μ m) est préalablement nettoyé au TFD4 puis rincé à l'eau et enfin séché à l'air. Il peut aussi être nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé.

L'enduction du revêtement de P4VP est faite par impression Dimatix (plateau à Température ambiante) et séchage à l'air ambiant. Un film de P4VP localisé non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film.

Le greffage du film se fait par irradiation avec la lampe flash S-1000. 15
5 flashes, d'une durée de 520 μ s chacun, à 10 cm de hauteur sont suffisants pour irradier la surface et permettre le greffage de la P4VP, sans abimer le PET. Un film mince de P4VP greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film.

Le substrat est ensuite plongé dans une solution d'activation de dichlorure de
10 palladium (II) tétraamine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) de concentration 15mg/10ml d'eau DI pendant 20 minutes, puis rincé à l'eau courante.

Le substrat ainsi obtenu est ensuite plongé 10 secondes dans un bain de NaBH_4 de 4g/L contenant 4g/L de NaOH afin de réduire les ions Pd^{2+} en Pd^0 . Il est alors rincé à l'eau courante.

15 Le substrat activé est alors plongé dans le bain electroless de cuivre (bain Pegastech) pendant 5 à 10 minutes environ. Une couche métallique de cuivre est alors obtenue, d'une épaisseur comprise entre 250 et 500nm (250nm/5min). Le substrat est ensuite rincé à l'eau et à l'éthanol puis séché.

Une métallisation cuivre localisée sur le polymère imprimé est obtenue
20 (figure 4) avec la même résistivité qu'en pleine surface.

Sur un motif imprimé, nous avons effectué un test au scotch normalisé ASTM D3359. Rien ne part au test du scotch ce qui montre une bonne adhésion.

Afin de protéger le cuivre, de dernier peut être recouvert d'une résine de protection pour circuit imprimé.

25 L'impression et la métallisation peuvent être effectuées sur d'autres matériaux comme les composites, d'autres plastiques (polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polyéthylène naphthalate (PEN), Kapton ...), ou le verre.

Exemple 6 : Greffage et métallisation Electroless par impression jet d'encre de grille de la P4VP sur des substrats (2D) sur PET pour des applications films électroniques transparents
30

Une solution de poly-4-vinylpyridine (P4VP $M_n=60\ 000$ g/mole) de concentration 200mg/8mL (2%) de butanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. Est ensuite lentement une solution de dichlorure de palladium (II) tétraamine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) (100mg) dissout dans un mélange Eau/ Ethanol/ Alkali
5 (1mL/1mL/2mL).

Le substrat est préalablement nettoyé au TFD4 puis rincé à l'eau et enfin séché à l'air. Il peut aussi être nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé.

L'enduction du revêtement de P4VP-Pd est faite par impression jet d'encre. Le substrat est ensuite séché à l'aide d'un pistolet chauffant à 50°C (il est aussi
10 possible de le laisser sécher à l'air ambiant). Un film de P4VP-Pd mince et homogène (150 nm environ) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

L'impression a été modifiée pour que le diamètre d'une goutte soit de la largeur d'un trait d'impression afin d'obtenir des lignes de quelques microns.

15 Le greffage du film se fait par irradiation avec la lampe flash S-1000. 15 flashes, d'une durée de 520 μ s chacun, à 10 cm de hauteur sont suffisants pour irradier la surface et permettre le greffage de la P4VP-Pd. Un film mince de P4VP-Pd greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film.

20 Le substrat ainsi obtenu est ensuite plongé 10 secondes dans un bain de NaBH_4 de 4g/L contenant 4g/L de NaOH afin de réduire les ions Pd^{2+} en Pd^0 . Il est alors rincé à l'eau courante.

Le substrat activé est alors plongé dans le bain electroless de cuivre (bain Dow circuposit 3350-1) pendant 5 minutes. Une couche métallique de cuivre est alors
25 obtenue, d'une épaisseur de 250 nm (250nm/5min). Le substrat est ensuite rincé à l'eau et à l'éthanol puis séché au pistolet chauffant à 81°C.

Exemple 7 : Greffage et métallisation Electroless localisé par LASER de la P4VP par sur des substrats (2D) sur PET

30 Une solution de poly-4-vinylpyridine (P4VP $M_n=60\ 000$ g/mole) de concentration 100mg/10mL (1%) d'éthanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. Est ensuite lentement rajouté 700 μ L d'HCl 1N. Un précipité blanc se

forme et disparaît. Un colorant est ajouté pour faciliter la visualisation du dépôt (Erythrosine Puricolor RED FRE14 BASF).

Le substrat PET (250 μm) est préalablement nettoyé au TFD4 puis rincé à l'eau et enfin séché à l'air. Il peut aussi être nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé.

L'enduction du revêtement de P4VP est faite par contact (pinceau) ou par projection (spray, impression jet d'encre). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé (il est aussi possible de le laisser sécher à l'air ambiant). Un film de P4VP mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le greffage du film se fait par irradiation continue avec un Laser 266 nm (SNU-02P-100). Un film mince de P4VP greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol est effectué pour éliminer la partie non greffée du film de P4VP. Le laser permet d'obtenir un film greffé de quelques centaines de nanomètre de large à quelques microns de large.

Le substrat est ensuite plongé dans une solution d'activation de dichlorure de palladium (II) tétraamine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) de concentration 15mg/10ml d'eau DI pendant 20 minutes, puis rincé à l'eau courante.

Le substrat ainsi obtenu est ensuite plongé 10 secondes dans un bain de NaBH_4 de 4g/L contenant 4g/L de NaOH afin de réduire les ions Pd^{2+} en Pd^0 . Il est alors rincé à l'eau courante.

Le substrat activé est alors plongé dans le bain électroless de cuivre (bain Dow circuposit 3350-1) pendant 5 minutes. Une couche métallique de cuivre est alors obtenue, d'une épaisseur de 250nm est obtenue (250nm/5min). Le substrat est ensuite rincé à l'eau et à l'éthanol puis séché.

Exemple 8 : Greffage et métallisation par les MOD pleine surface de la P4VP par irradiation avec une lampe pulsée sur des substrats 2D (substrat plan) ou 3D ne présentant pas d'ombrage.

Une solution de poly-4-vinylpyridine (P4VP $M_n=60\,000\text{g/mole}$) de concentration 500mg/100mL (0.5%) d'éthanol (ou isopropanol), stable dans le temps,

est préparée par dissolution. Est ensuite lentement rajouté 700µL d'HCl 1N. Un précipité blanc se forme et disparaît. L'ajout d'HCl permet d'obtenir une bonne homogénéité du dépôt sur la surface. La formation de la structure pyridinium permet une bonne solubilisation du polymère dans la solution alcoolique, et ainsi une
5 excellente qualité optique de la métallisation.

Le substrat est préalablement nettoyé l'éthanol puis rincé à l'eau et enfin séché à l'air.

L'enduction du revêtement de P4VP est faite par contact (pinceau) ou par projection (spray). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé (il est aussi
10 possible de le laisser sécher à l'air ambiant). Un film de P4VP mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le greffage du film se fait par irradiation avec la lampe flash S-1000. 15
15 flashes, d'une durée de 520 µs chacun, à 10 cm de hauteur sont suffisants pour irradier la surface et permettre le greffage de la P4VP. Un film mince de P4VP greffé est alors obtenu sur le substrat. Un rinçage à l'éthanol ne permet plus d'éliminer le film.

Pour la métallisation MOD, l'encre Reactive Silver Ink (sigma Aldrich, ref 745707) est déposée sur la P4VP en film mince. Puis le substrat est chauffé à 90°C
20 pendant 5 minutes. Un film métallique conducteur se forme.

Une métallisation par réduction photonique des ions métalliques peut aussi être réalisée par irradiation de l'encre Ractive Silver Ink déposée sur la P4VP en film mince. Avec la lampe flash S-1000, 20 flashes, d'une durée de 520 µs chacun, à 10 cm de hauteur suffisent pour former un film métallique conducteur.

25 Un test au scotch normalisé ASTM D3359 ne permet pas de retirer le film. Cependant sans la couche de P4VP, un test au scotch enlève aisément la couche d'argent déposé

Par élément de comparaison, la présence du film de P4VP est nécessaire pour l'adhésion des MOD recuits.

30

Exemple 9 (contre-exemple): Non-Greffage de la P4VP par UV pour des longueurs d'onde supérieures à 300 nm

Une solution de poly-4-vinylpyridine (P4VP $M_n=60\ 000\text{g/mole}$) de concentration $500\text{mg}/100\text{mL}$ (0,5%) d'éthanol (ou isopropanol), stable dans le temps, est préparée par dissolution. Est ensuite lentement rajouté $700\mu\text{L}$ d'HCl 1N. Un précipité blanc se forme et disparaît. L'ajout d'HCl permet d'obtenir une bonne homogénéité du dépôt sur la surface. La formation de la structure pyridinium permet
5 une bonne solubilisation du polymère dans la solution alcoolique, et ainsi une excellente qualité optique de la métallisation.

Le substrat est préalablement nettoyé au TFD4 puis rincé à l'eau et enfin séché à l'air. Il peut aussi être nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé.

10 L'enduction du revêtement de P4VP est faite par contact (pinceau) ou par projection (spray). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé (il est aussi possible de le laisser sécher à l'air ambiant). Un film de P4VP mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est
15 pas greffé.

Le film est irradié avec la lampe flash S-1000 en présence d'un filtre placé entre la lampe et le support solide. 15 flashes, d'une durée de $520\ \mu\text{s}$ chacun, à 10 cm de hauteur sont suffisants pour irradier la surface. Deux filtres ayant une transmission de la lumière à certaines longueurs d'ondes ont été testés :

- 20
- Schott BG40 (2mm , $310\text{-}700\text{nm}$)
 - Schott GG 435 (3mm , $430\text{-}1100$)

Que ce soit en présence du filtre BG40 (gamme de lumière transmise $310\text{-}700\text{ nm}$ ou du filtre BG40 (gamme de lumière transmise $430\text{-}1100\text{ nm}$), le dépôt de p4VP, après irradiation dans ces conditions, ne résiste pas au rinçage à l'éthanol. Ce
25 film n'est donc pas greffé.

Exemple 10 (contre-exemple): Non-greffage du PAA

Une solution d'acide polyacrylique (PAA $M_n=130\ 000\text{g/mole}$) de concentration $500\text{mg}/100\text{mL}$ (0.5%) d'éthanol (ou isopropanol), stable dans le temps,
30 est préparée par dissolution. Le substrat est préalablement nettoyé au TFD4 puis rincé à l'eau et enfin séché à l'air. Il peut aussi être nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé.

L'enduction du revêtement de PAA est faite par contact (pinceau) ou par projection (spray). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé (il est aussi possible de le laisser sécher à l'air ambiant). Un film de PAA mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le film de PAA est irradié avec la lampe flash S-1000. 15 flashes, d'une durée de 520 μ s chacun, à 10 cm de hauteur sont suffisants pour irradier la surface, sans abimer le PET. Le film mince de PAA, après irradiation, ne résiste pas à un rinçage à l'éthanol. Il n'est donc pas greffé.

Exemple 11 (contre-exemple): NON greffage du PVA

Une solution de polyvinyle alcool (PVA $M_n=130\ 000$ g/mole) de concentration 500mg/100mL (0.5%) d'éthanol (ou isopropanol), stable dans le temps, est préparée par dissolution. Le substrat est préalablement nettoyé au TFD4 puis rincé à l'eau et enfin séché à l'air. Il peut aussi être nettoyé à l'éthanol puis séché à l'air comprimé.

L'enduction du revêtement de PVA est faite par contact (pinceau) ou par projection (spray). Le substrat est ensuite séché à l'aide d'air comprimé (il est aussi possible de le laisser sécher à l'air ambiant). Un film de PVA mince et homogène (50 nm environ – qui dépend de la concentration de la solution) non greffé est alors obtenu sur la surface. Un rinçage à l'éthanol élimine aisément ce film tant qu'il n'est pas greffé.

Le film de PVA est irradié avec la lampe flash S-1000. 15 flashes, d'une durée de 520 μ s chacun, à 10 cm de hauteur sont suffisants pour irradier la surface, sans abimer le PET. Le film mince de PVA, après irradiation, ne résiste pas à un rinçage à l'éthanol. Il n'est donc pas greffé.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour métalliser au moins une surface d'un support solide, ledit procédé comprenant les étapes de :
 - 5 i) mise en contact de ladite surface avec une solution comprenant :
 - au moins un polymère de vinyl pyridine ; et
 - un solvant ;
 - optionnellement au moins un catalyseur de métallisation;
 - 10 ii) élimination du solvant de la solution en contact avec ladite surface ;
 - 15 iii) fixation du polymère sur ladite surface par traitement radiatif à au moins une longueur d'onde comprise de 100 à 300 nm avec une source lumineuse en exposant ladite surface à une énergie d'exposition comprise de 0,1 à 100 J.cm⁻², la durée totale du traitement radiatif étant comprise de 0,0001 seconde à 2 minutes, pour obtenir un support solide dont la surface est fonctionnalisée avec au moins une couche dudit polymère ; et
 - iv) métallisation de la surface fonctionnalisée dudit support solide pour obtenir un support solide dont la surface est métallisée.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le support solide est choisi dans le groupe constitué par les matériaux conducteurs, semiconducteurs ou
20 isolants, en particulier parmi les métaux, les oxydes métalliques, les oxydes minéraux, les plastiques, les papiers et les matériaux carbonés.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel le polymère est appliqué sur la surface du support solide par trempage, centrifugation, aspersion, projection, transfert, imprégnation ou ensimage.
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le traitement radiatif de l'étape (iii) est réalisé à l'aide d'une source lumineuse monochromatique ou à spectre continu, ledit spectre continu étant notamment constitué d'un intervalle continu de longueur d'ondes comprises de 100 à 1000 nm, en particulier de 200 à 1000 nm.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la durée totale du traitement radiatif est comprise de 0,0001 seconde à 120

minutes, ledit traitement radiatif étant notamment réalisé par une lampe, en particulier par un ou plusieurs flashes de ladite lampe.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la métallisation à l'étape iv) se fait par voie electroless ou par décomposition d'un précurseur organométallique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit au moins un polymère est un polymère de 4-vinylpyridine (P4VP).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit au moins un polymère de vinyl pyridine est un polymère dont la masse moléculaire moyenne est comprise de 50 000 g.mol⁻¹ à 300 000 g.mol⁻¹, en particulier de 60 000 g.mol⁻¹ à 160 000 g.mol⁻¹.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre deux étapes subséquentes à l'étape iii) de :

iii₁) rinçage à l'eau ou avec un solvant approprié de la surface du support solide obtenue à l'étape ii) ; et

iii₂) éventuellement, séchage de ladite surface.

10. Substrat susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Utilisation du substrat susceptible d'être obtenu selon la revendication 10, pour :

- la réalisation de circuits électriques sur verre, plastique ou papier (de type Teslin® par exemple) tels que les circuits antenne RFID,
- l'électronique imprimée,
- le photovoltaïque,
- la réalisation de surfaces réfléchissantes et/ou conductrices,
- la métallisation de tissus ou de matériaux composites comprenant des fibres de verre, des fibres de carbone ou des fibres naturelles.

12. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour métalliser des supports de façon localisée, en particulier en électronique imprimée RFID ou pour la fabrication d'interconnexions.

13. Utilisation du procédé selon la revendication 12 pour métalliser des supports en pleine surface.

14. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 12 et 13 pour métalliser des supports, notamment des plastiques, et des oxydes métalliques ou minéraux, en particulier des plastiques ou du verre.

15. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, pour métalliser des matériaux composites à renfort fibre de carbone, notamment utiles dans l'aéronautique.

1/2

Figure 1

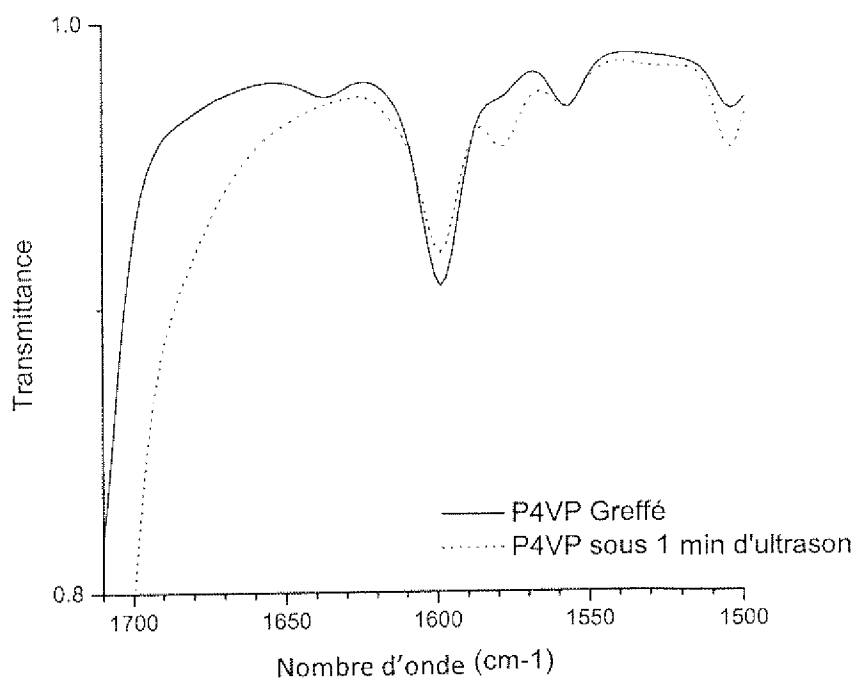
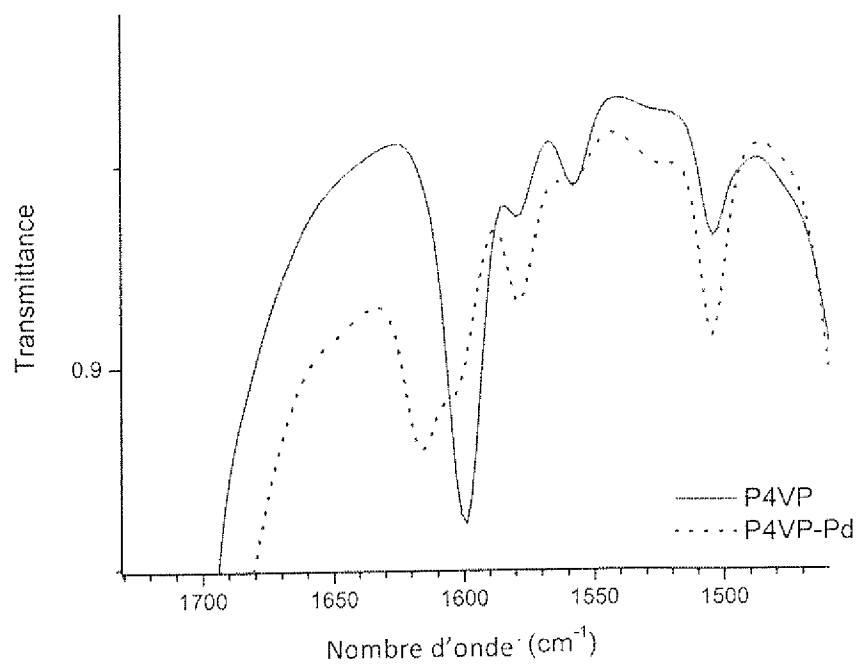


Figure 2



2/2

Figure 3

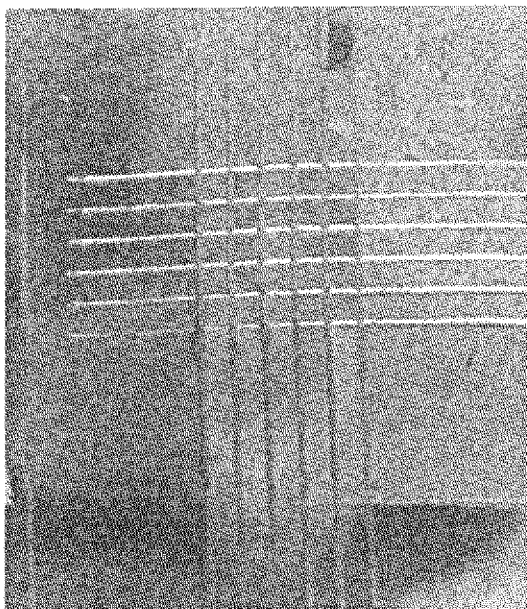
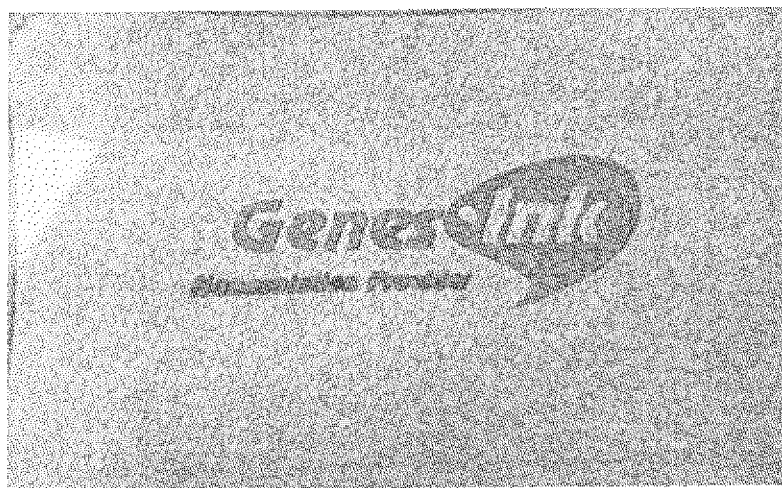


Figure 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C18/04 C23C18/18 C23C18/20 C23C18/38 C23C18/08
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MUTSUMI KIMURA ET AL: "Site-Selective Electroless Nickel Plating on Patterned Thin Films of Macromolecular Metal Complexes", ACS APPL.MATER.INTERFACES, vol. 2, no. 12, 22 December 2010 (2010-12-22), pages 3714-3717, XP055398771, ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/am100853t	1-14
Y	"experimental section"; page 3715 "Creation of Micropatterning"; page 3716 ----- -/--	15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2018

Date of mailing of the international search report

19/03/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Crottaz, Olivier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053476

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	Opsytec: "Hand-held UV lamps", 21 October 2014 (2014-10-21), XP055398780, Retrieved from the Internet: URL:https://www.exdron.co.il/images/Products/files/Hand-lamp-main-driven-switchable-version-UVA-UVC-datasheet.pdf [retrieved on 2017-08-15] -----	1
Y	WO 2015/165874 A1 (CUPTRONIC TECHNOLOGY LTD [CY]) 5 November 2015 (2015-11-05) examples 1,2 -----	15
X	WO 2006/111711 A1 (UNIV DURHAM [GB]; BADYAL JAS PAL SINGH [GB]; TEARE DECLAN OLIVER HASTI) 26 October 2006 (2006-10-26) page 2, paragraph 3 - page 3, paragraph 1 page 6, paragraph 4 page 11, paragraph 6 - page 12, paragraph 1 example 1 -----	10-15
X	WO 2012/126943 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; BERTHELOT THOMAS [FR]; VIEL PASCAL) 27 September 2012 (2012-09-27) page 7, lines 11-21 page 15, line 24 - page 17, line 5 page 17, line 21 - page 18, line 21 -----	1-14
A	YANG G H ET AL: "Electroless deposition of nickel on fluoropolymers modified by surface graft copolymerization", EUROPEAN POLYMER JOUR, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 38, no. 11, 1 November 2002 (2002-11-01), pages 2153-2160, XP004378340, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00131-3 cited in the application 2.1-2.3; page 2154 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/053476

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015165874 A1	05-11-2015	CN 106460178 A EP 3137650 A1 JP 2017520676 A US 2017044670 A1 WO 2015165874 A1	22-02-2017 08-03-2017 27-07-2017 16-02-2017 05-11-2015
WO 2006111711 A1	26-10-2006	EP 1877198 A1 GB 2437479 A US 2009318609 A1 WO 2006111711 A1	16-01-2008 24-10-2007 24-12-2009 26-10-2006
WO 2012126943 A1	27-09-2012	CN 103429672 A EP 2688963 A1 FR 2973036 A1 US 2014044884 A1 WO 2012126943 A1	04-12-2013 29-01-2014 28-09-2012 13-02-2014 27-09-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053476

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C18/04 C23C18/18 C23C18/20 C23C18/38 C23C18/08 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C23C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	MUTSUMI KIMURA ET AL: "Site-Selective Electroless Nickel Plating on Patterned Thin Films of Macromolecular Metal Complexes", ACS APPL.MATER.INTERFACES, vol. 2, no. 12, 22 décembre 2010 (2010-12-22), pages 3714-3717, XP055398771, ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/am100853t	1-14
Y	"experimental section"; page 3715 "Creation of Micropatterning"; page 3716 ----- -/--	15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 9 mars 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/03/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Crottaz, Olivier

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
T	Opsytec: "Hand-held UV lamps", 21 octobre 2014 (2014-10-21), XP055398780, Extrait de l'Internet: URL:https://www.exdron.co.il/images/Products/files/Hand-lamp-main-driven-switchable-version-UVA-UVC-datasheet.pdf [extrait le 2017-08-15] -----	1
Y	WO 2015/165874 A1 (CUPTRONIC TECHNOLOGY LTD [CY]) 5 novembre 2015 (2015-11-05) exemples 1,2 -----	15
X	WO 2006/111711 A1 (UNIV DURHAM [GB]; BADYAL JAS PAL SINGH [GB]; TEARE DECLAN OLIVER HASTI) 26 octobre 2006 (2006-10-26) page 2, alinéa 3 - page 3, alinéa 1 page 6, alinéa 4 page 11, alinéa 6 - page 12, alinéa 1 exemple 1 -----	10-15
X	WO 2012/126943 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; BERTHELOT THOMAS [FR]; VIEL PASCAL) 27 septembre 2012 (2012-09-27) page 7, lignes 11-21 page 15, ligne 24 - page 17, ligne 5 page 17, ligne 21 - page 18, ligne 21 -----	1-14
A	YANG G H ET AL: "Electroless deposition of nickel on fluoropolymers modified by surface graft copolymerization", EUROPEAN POLYMER JOUR, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 38, no. 11, 1 novembre 2002 (2002-11-01), pages 2153-2160, XP004378340, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00131-3 cité dans la demande 2.1-2.3; page 2154 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053476

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015165874 A1	05-11-2015	CN 106460178 A EP 3137650 A1 JP 2017520676 A US 2017044670 A1 WO 2015165874 A1	22-02-2017 08-03-2017 27-07-2017 16-02-2017 05-11-2015
WO 2006111711 A1	26-10-2006	EP 1877198 A1 GB 2437479 A US 2009318609 A1 WO 2006111711 A1	16-01-2008 24-10-2007 24-12-2009 26-10-2006
WO 2012126943 A1	27-09-2012	CN 103429672 A EP 2688963 A1 FR 2973036 A1 US 2014044884 A1 WO 2012126943 A1	04-12-2013 29-01-2014 28-09-2012 13-02-2014 27-09-2012