

(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
13 avril 2017 (13.04.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/060656 A2

- (51) Classification internationale des brevets :
B05D 1/18 (2006.01) **C23C 18/18** (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/052605
- (22) Date de dépôt international :
7 octobre 2016 (07.10.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1559596 8 octobre 2015 (08.10.2015) FR
- (71) Déposants : **AVENI** [FR/FR]; 15 rue du Buisson aux Fraises, Z.I. de la Bonde, 91300 Massy (FR). **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; Bâtiment Le Ponant D, 25 rue Leblanc, 75015 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : **VIEL, Pascal**; 93 rue de Paris, 92190 Meudon (FR). **SUHR, Dominique**; 60 avenue de la Division Leclerc, 92290 Chatenay-Malabry (FR). **BARRAL, Geofrey**; 77 avenue Paul Vaillant Couturier, 94250 Gentilly (FR).
- (74) Mandataires : **CHANTRAINE, Sylvie** et al.; Cabinet BEAU DE LOMENIE, 158 rue de l'Université, 75340 Paris Cedex 07 (FR).

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

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : PROCESS FOR GRAFTING A POLYMERIC THIN FILM ONTO A SUBSTRATE AND PROCESS FOR METALLIZING THIS THIN FILM

(54) Titre : PROCEDE DE GREFFAGE DE FILM MINCE POLYMERIQUE SUR SUBSTRAT ET PROCEDE DE METALLISATION DE CE FILM MINCE

(57) Abstract : One subject of the present invention is a non-electrochemical process for radical grafting of a polymer to a solid, organic or inorganic and insulating, electrically conductive or electrically semiconductive substrate, which process comprises - bringing said substrate into contact with the polymer in solution via an immersion-emersion, a contact coating, or a spray coating, and - heat treating the polymer-covered substrate obtained in the preceding step at a temperature between 70°C and 450°C; said polymer not being a polymer based on acrylic acid. The invention also relates to a process for metallizing the solid, organic or inorganic substrate coated by the polymer film, which metallizing may be carried out via a dry or wet route. This process particularly finds an application in the metallization of through vias for the manufacture of semiconductor devices.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé non électrochimique de greffage, par voie radicalaire, d'un polymère sur un substrat solide, organique ou inorganique et isolant, conducteur de l'électricité, ou semi-conducteur de l'électricité, lequel procédé comprend - la mise en contact dudit substrat avec le polymère en solution par une immersion - émergence, une enduction par contact, ou une enduction par projection, et - un traitement thermique du substrat recouvert de polymère obtenu à l'étape précédente à une température comprise entre 70 et 450 °C; ledit polymère n'étant pas un polymère à base d'acide acrylique. L'invention concerne également un procédé de métallisation du substrat solide organique ou inorganique revêtu par le film de polymère, laquelle métallisation peut être réalisée par voie sèche ou humide. Ce procédé trouve particulièrement application dans la métallisation de vias traversants pour la fabrication de dispositifs semi-conducteurs.



WO 2017/060656 A2

PROCEDE DE GREFFAGE DE FILM MINCE POLYMERIQUE SUR SUBSTRAT ET PROCEDE DE METALLISATION DE CE FILM MINCE

La présente invention concerne un procédé de greffage d'un polymère sur
5 une surface d'un support solide tel qu'un plastique, un métal ou un oxyde. L'invention
concerne également les produits susceptibles d'être obtenus par ce procédé ainsi que
leurs utilisations notamment pour la fabrication de dispositifs semi-conducteurs.

ART ANTERIEUR

10 Il existe plusieurs procédés de greffage permettant l'immobilisation de films
polymères organiques minces par création de liaisons chimiques avec des supports
plastiques, mais aussi métalliques. Dans ces procédés, le film organique mince est
formé par polymérisation de monomères en solution sur la surface d'un primaire
d'adhésion recouvrant le substrat. Ces procédés nécessitent le dépôt préalable d'une
15 couche primaire d'adhésion sur le support pour garantir l'immobilisation du film. Il est
par ailleurs nécessaire de trouver la molécule qui peut fonctionnaliser un support
donné et engager une interaction privilégiée avec ce dernier. Par exemple, les
polyuréthanes peuvent servir de primaire aux substrats époxy, et les silanes de
primaire aux oxydes de silicium.

20 Des procédés spécifiques aux substrats conducteurs de l'électricité et aux
substrats plastiques ont ainsi été développés.

Dans le document US 2008/152949 par exemple, le greffage requiert une
étape de mise en contact de la surface d'un substrat semi-conducteur de l'électricité
avec une entité radicalaire formée par réduction d'un précurseur dans des conditions
25 électrochimiques, de manière à former une couche primaire d'adhésion. Plus
précisément, des sels d'aryldiazonium sont réduits pour former des radicaux aryles
conduisant à la formation de polyphénylène. Des chaînes polymères formées *in situ* à
partir de monomères et terminées par un radical, sont ensuite capables de réagir
avec la couche primaire à base de polyphénylène et de former un film organique
30 adhérent à la surface du substrat.

Le dépôt de films polymères minces sur des plastiques a également été mis
au point, par exemple dans la fabrication de circuits imprimés (PCB) pour la
formation des réseaux conducteurs métalliques à la surface de cartes en résine
époxy. Dans cette technologie, illustrée notamment dans le document EP 2 087 942,
35 le support de résine époxy est tout d'abord fonctionnalisé par une couche dite
initiateur de polymérisation. La surface du support recouvert d'une première couche
de polymère est ensuite mise en contact avec une solution de monomères et d'un
polymère doté de groupements fonctionnels réactifs en solution. Ce polymère initie
une réaction de polymérisation conduisant au greffage d'un film comprenant un

mélange bicomposant à base de polyuréthane, à la surface du support en époxy. Le film déposé est ensuite généralement réticulé par traitement radiatif ou thermique.

Les procédés de l'art antérieur utilisés pour le dépôt de films polymères minces sur des supports solides présentent de nombreux désavantages : ils mettent
5 en œuvre un grand nombre de réactifs différents, à la chimie complexe, et nécessitent la fonctionnalisation préalable du support à revêtir pour permettre le greffage du polymère et la formation d'un film adhérent. Au surplus, les taux de réticulation du polymère dans les films obtenus par ces procédés sont souvent élevés si bien que l'épaisseur du film obtenu ne peut être ajustée par des rinçages
10 ultérieurs.

Il subsiste donc le besoin de disposer d'un procédé de dépôt de film organique mince moins coûteux, plus simple à réaliser, et qui permette d'accéder à des épaisseurs de matière très faibles.

Les polyamines ont déjà été utilisés pour le revêtement de matériaux divers
15 tels que le silicium ou la résine époxy. On mentionnera les polyéthylèneimines et les polyvinylpyridines.

Il a par exemple été proposé d'améliorer l'adhérence de deux couches diélectriques entre elles ou l'adhérence d'un matériau diélectrique et de lignes de cuivre en interposant une polyéthylèneimine. Dans le document US 4 701 351 par
20 exemple, le procédé mis en œuvre ne comprend pas une étape de traitement thermique si bien que l'adhésion des couches reste faible. Dans le document DE 37 43 744, la surface d'un film époxy est activée par une polyéthylèneimine qui doit être quaternisée par un groupement alkyle en C₁-C₈. Le document montre en effet que la polyéthylène imine non quaternisée ne donne pas une adhérence suffisante. Aucun
25 traitement thermique du dépôt de polymère n'est effectué après élimination du solvant. On note que, dans ce document, la température de séchage du dépôt est trop basse pour générer des radicaux libres et créer des liaisons covalentes entre le substrat et la polyéthylèneimine.

Il a déjà été proposé dans le document US 2008/152949 mentionné plus
30 haut de recouvrir un substrat de silicium par une couche isolante de poly-4-vinylpyridine (P4VP). Le procédé prévoit la formation d'une couche de polyphénylène pour pouvoir ensuite greffer la P4VP. Les inventeurs ont souhaité déposer un polymère isolant comme la P4VP sur d'autres substrats tels qu'un plastique ou un oxyde minéral. Ils ont découvert de façon surprenante un nouveau procédé qui
35 améliore l'adhérence du polymère ou permet d'atteindre le même niveau d'adhérence en utilisant un budget thermique bien inférieur. Ils ont également découvert un procédé qui peut être mis en œuvre aussi bien sur des substrats isolants que sur des substrats conducteurs tout en présentant les mêmes avantages.

DESCRIPTION GENERALE DE L'INVENTION

Il a été découvert dans le cadre de la présente invention qu'il est possible d'immobiliser un polymère à la surface d'un support solide par simple traitement thermique, sans qu'il soit nécessaire de fonctionnaliser au préalable la surface du support avec un composé doté de groupements réactifs.

Ce procédé offre plusieurs avantages par rapport aux procédés de greffage connus dans l'état de la technique.

Selon les applications envisagées, il permet notamment d'obtenir des films polymère homogènes dans leur épaisseur. Aussi il est rendu possible de former de façon reproductible des couches de polymère de très faible épaisseur et conformes (*i.e.* la couche suit parfaitement la topographie de la surface du matériau). Ce procédé est particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit de revêtir des substrats à géométrie complexe, par exemple des substrats présentant des arêtes tels que les géométries cubiques ou parallélépipédiques, ou encore présentant un facteur de forme élevé : c'est le cas notamment des substrats présentant une rainure ou un trou profond dont le diamètre d'ouverture est étroit, tels que les vias en microélectronique. En particulier, le caractère conforme de la couche de polymère obtenu par ce procédé, lors de la métallisation subséquente du substrat, conduit à un revêtement métallique fin, de très bonne adhésion et de très bonne conformité tout en utilisant un traitement de faible énergie, par exemple un traitement thermique à basse température.

Enfin, ce procédé n'est pas spécifique du substrat et permet de revêtir des supports solides organiques ou inorganiques de natures variées, sans application d'un courant électrique, en particulier les métaux, les aramides, les polyimides, ou encore des polymères réputés très difficiles à modifier tels que par exemple le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Ainsi, l'invention concerne un procédé non électrochimique de greffage, par voie radicalaire, d'un polymère sur un substrat solide, organique ou inorganique et isolant, conducteur de l'électricité, ou semi-conducteur de l'électricité, lequel procédé comprend la succession d'étapes suivantes :

- a1) préparation d'une solution dudit polymère dans un solvant,
- a2) mise en contact d'une surface dudit substrat avec la solution préparée précédemment;
- b) élimination du solvant de la solution pour obtenir le substrat recouvert par un dépôt de polymère;
- c) traitement thermique du substrat recouvert du dépôt de polymère obtenu à l'étape précédente, à une température comprise entre 70 et 450 °C;
- d) élimination des molécules du dépôt de polymère qui ne se sont pas greffées sur le substrat, laquelle élimination est effectuée par d1) rinçage du substrat

revêtu obtenu à l'étape c) avec un solvant du polymère, lequel solvant peut être identique ou non au solvant utilisé dans l'étape a1), puis par d2) séchage dudit substrat de manière à éliminer le solvant ;

- e) récupération du substrat rincé à l'issue de l'étape d), lequel substrat est recouvert d'un film de polymère,
- ledit polymère n'étant pas un polymère à base d'acide acrylique.

DEFINITIONS

- Au sens de la présente description, on entend par « polymère à base d'acide acrylique », un polymère comprenant le motif de répétition suivant : $-(CH_2-CX(COOH))_n-$ où X est H, ou un groupe alkyle en C_1-C_6 , notamment CH_3 ou C_2H_5 . De préférence X est H. Il peut s'agir d'un homopolymère ou d'un copolymère d'acide acrylique, ce dernier comprenant majoritairement des monomères d'acide acrylique (X=H), notamment plus de 60% en poids, en particulier plus de 75% en poids par rapport au poids moléculaire total du copolymère. A titre d'exemple de copolymère, on peut citer le copolymère d'acide acrylique et d'acide maléique.

- On entend par « procédé non électrochimique », un procédé tel que l'étape a2) de mise en contact du substrat avec la solution est conduite sans imposer une différence de potentiel électrique entre le substrat et la solution. Le substrat recouvert d'un film de polymère obtenu à l'issue de l'étape e) peut ensuite être utilisé comme support dans d'autres procédés comprenant au moins une étape de métallisation réalisée dans des conditions électrochimiques ou non électrochimiques (electroless).

- Par « greffage » ou « fixation », on entend notamment la création de liaisons chimiques entre le polymère et la surface du support solide ; on préfère que la majorité des liaisons soient des liaisons covalentes. Des liaisons ioniques ou des liaisons de Van der Waals peuvent se créer dans une moindre mesure. Les liaisons covalentes sont essentiellement créées à l'interface entre le substrat et le polymère, mais elles peuvent également résulter d'une réticulation entre les chaînes de polymère dans l'épaisseur du dépôt. Le traitement thermique peut en effet créer des mécanismes chimiques radicalaires à l'interface du polymère et du substrat, mais également dans la masse de polymère. Ce greffage rend la couche de polymère plus cohésive, moins soluble et mécaniquement plus difficile à arracher.

- Par « greffage radicalaire » ou « greffage par voie radicalaire », on entend notamment la formation de liaisons covalentes entre le substrat et le polymère, et éventuellement entre les chaînes de polymère, ces liaisons covalentes résultant de la formation de radicaux $C^\bullet$ issus du polymère.

On fera dans la description de l'invention une différence entre le « dépôt de polymère » et le « film de polymère ». Le dépôt peut désigner la masse de polymère

qui recouvre le substrat à l'issue de l'étape b) et n'ayant pas subi l'étape de traitement thermique c), ou désigner la masse de polymère qui recouvre le substrat à l'issue de l'étape c) et n'ayant pas subi l'étape de rinçage du dépôt d). Au cours de l'étape c), le polymère subit des transformations physiques et/ou chimiques, et au cours de l'étape d), les molécules du dépôt de polymère qui ne se sont pas greffées sur le substrat ou suffisamment réticulées sont éliminées par rinçage du dépôt. Au sens de l'invention, le film de polymère correspond à la masse de polymère obtenue à l'issue de l'étape de rinçage d). Par conséquent le film de polymère peut correspondre à une masse de polymère dont la structure et l'épaisseur sont totalement différentes de celles du dépôt de polymère précédemment défini.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Un premier objet de l'invention porte sur un procédé conforme à la description générale précédente, dans lequel la solution mise en œuvre à l'étape a2) ne comprend aucun composé monomère susceptible de former un polymère par réaction sur lui-même ou par réaction avec le polymère contenu dans ladite solution, lors de la mise en œuvre du procédé. En particulier la solution mise en œuvre à l'étape a2) ne comprend aucun composé monomère susceptible de réagir avec le polymère et de provoquer par exemple sa réticulation.

Selon un mode de réalisation particulier, l'étape de traitement thermique c) du procédé de l'invention provoque la formation de liaisons covalentes entre le polymère et le substrat, et éventuellement la réticulation du dépôt de polymère. La réticulation du dépôt de polymère est de préférence réalisée exclusivement par traitement thermique, éventuellement en présence d'un initiateur radicalaire qui permet d'abaisser la température à laquelle est réalisé le traitement.

Le procédé de l'invention exclut avantageusement l'usage de tout moyen de réticulation chimique tels que i) des monomères ou des pré-polymères qui réagissent avec le polymère pendant l'étape a2) ou toute autre étape postérieure à l'étape b) d'élimination du solvant.

Lorsque le polymère comprend un motif de répétition comprenant lui-même au moins une liaison C-H, l'étape c) de traitement thermique peut provoquer la formation - sur au moins une partie des chaînes de polymère - de radicaux C[•] qui forment des liaisons covalentes avec des atomes du substrat situés à l'interface entre le substrat et le film de polymère.

Le greffage radicalaire peut être réalisé avec ou sans initiateur radicalaire, en four tubulaire ou avec pistolet thermique (décapeur ou Heat gun), en présence de l'oxygène de l'air (air chaud pulsé encore mieux). Sans être lié par aucune théorie, il est possible que l'initiateur radicalaire permette d'augmenter la densité de greffage

du polymère à la surface du substrat et ainsi d'améliorer l'adhésion du film mince de polymère.

Les initiateurs radicalaires solubles dans l'eau peuvent être choisis parmi les composés suivants : hydrochlorure de 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane], sulfate de 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane], hydrochlorure de 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) (AAPH), 2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidine], hydrochlorure de 2,2'-Azobis{2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolin-2-yl]propane}, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane], hydrochlorure de 2,2'-Azobis(1-imino-1-pyrrolidino-2-ethylpropane), 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamide}, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamide], persulfate d'ammonium, de sodium ou de potassium, 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid), 4,4'-Azobis(4-cyanopentanoic acid).

Aussi, la solution de l'étape a) peut comprendre un initiateur radicalaire du polymère qui est soluble dans ladite solution et choisi dans le groupe constitué par le peroxyde de benzoyle, le persulfate d'ammonium, de sodium ou de potassium, l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et l'hydrochlorure de 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) (AAPH).

Les initiateurs radicalaires solubles dans l'éthanol peuvent être le peroxyde de benzoyle ou l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Pour obtenir une adhésion élevée sur le support, on préfère utiliser un amorceur radicalaire tel que décrit précédemment dans un ratio massique polymère/amorceur compris entre 1/10 et 1/1, de préférence entre 1/5 et 1/3, par exemple de l'ordre de 1/4. Les proportions d'initiateurs radicalaires utilisées dans le cadre de l'invention sont considérablement plus élevées que les quantités utilisées dans l'art antérieur pour la polymérisation de monomères et/ou de pré-polymères, qui sont généralement de l'ordre de 1/100. L'obtention d'une adhésion élevée entre le film polymère et le substrat est particulièrement délicate sur un substrat de SiO₂ thermique.

L'utilisation d'un initiateur radicalaire dans le cadre de l'invention permet dans certains cas de diminuer la température de traitement thermique nécessaire pour garantir une bonne adhésion entre le support et le film polymère. La température de l'étape de traitement thermique c) peut être ainsi comprise par exemple entre 100 et 300°C.

Le polymère utilisé à l'étape a1) peut être électrolyte ou non électrolyte. Le polymère peut être un polymère saturé sans double liaison et sans possibilité de recombinaison intra moléculaire. Dans un mode de réalisation, le procédé de greffage de l'invention consiste à créer des liaisons majoritairement à l'interface entre le dépôt de polymère et le substrat, en limitant les réactions de réticulation dans le dépôt de

polymère lui-même. La masse moléculaire en poids ou en nombre du polymère utilisé à l'étape a1) peut varier notamment de 100 g.mol^{-1} à $1\,000\,000 \text{ g.mol}^{-1}$.

Le polymère utilisé à l'étape a1) peut être choisi dans le groupe constitué des polymères suivants : les poly(acide lactique-co-acide glycolique), les polypropylène glycol, la polyaniline (Emeraldine), la polyvinylimidazole et ses copolymères tels que Sokalan® HP56K et HP66K (BASF), la poly(4-vinylpyridine), la poly(2-vinylpyridine), le chitosan, une polyéthylèneimine linéaire ou branchée, un poly (allylamine hydrochlorure), un poly(N-méthylvinylamine) ou un poly(vinylamine hydrochlorure).

Selon un mode de mise en œuvre particulier de l'invention, le polymère utilisé à l'étape a1) est choisi parmi les poly(acide lactique-co-acide glycolique), les polypropylène glycol et les polymères azotés, tels que les polymères polyvinylpyridines et les polyéthylèneimines. Parmi les polyvinylpyridines, on peut citer la poly(4-vinylpyridine), la poly(2-vinylpyridine).

Le polymère est de préférence choisi parmi les polymères azotés, de préférence encore parmi les polyamine. Parmi les polymères azotés, on citera les homopolymères et copolymères dont au moins un motif de répétition comprend au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou hétérocyclique, et au moins un groupement -C-H. La polyamine est de préférence non quaternisée par un groupement alkyle en C_1 - C_8 . Le polymère utilisé à l'étape a1) est par exemple une polyéthylèneimine de masse moléculaire en poids ou en nombre allant de 200 à $40\,000 \text{ g/mol}$, par exemple de 200 à 1000 g/mol . Par exemple on utilisera une polyéthylèneimine dont la masse moléculaire en poids est comprise entre 600 et 1000 g/mol , et dont la masse moléculaire en nombre est comprise entre 400 et 800 g/mol . Une telle polyéthylèneimine pourra correspondre au produit vendu sous la référence 408719 vendue par la société Sigma-Aldrich.

Le polymère utilisé à l'étape a1) peut être également une poly(4-vinylpyridine) de masse molaire en poids ou en nombre comprise entre $40\,000$ et $80\,000 \text{ g/mol}$. La polyéthylèneimine et la poly(4-vinylpyridine) donnent de très bons résultats en terme d'élasticité et d'épaisseur du film mince.

La concentration du polymère dans la solution utilisée à l'étape a1) peut être comprise entre 0,01 et 50 g/l de solvant, par exemple de 0,05 à 30 g/l ou de 1 à 20 g/l . Elle peut être ajustée en fonction de l'épaisseur du film souhaitée et/ou de la masse moléculaire du polymère.

Le procédé de l'invention présente l'avantage de greffer solidement le polymère à la surface du support sans qu'il soit nécessaire d'activer la surface du support, en ajoutant à la solution de polymère utilisée à l'étape a1) un surfactant, un catalyseur ou un promoteur d'adhésion, ou en mettant en œuvre après l'étape a1) et

préalablement à l'étape a2), une activation de la surface du substrat avec un surfactant, un catalyseur métallique ou un promoteur d'adhésion.

Aussi, la solution de polymère utilisée à l'étape a1) est avantageusement dépourvue d'un surfactant, d'un catalyseur et d'un promoteur d'adhésion destiné à
5 augmenter l'adhésion du polymère sur le substrat. De même, préalablement à l'étape a2), le substrat ne subit pas nécessairement une activation de la surface du substrat en vue d'améliorer son adhérence avec le polymère, comme cela est le cas dans les procédés de greffage d'un polymère de l'art antérieur. Parmi les promoteurs d'adhésion de l'art antérieur, on retrouve les silanes, les précurseurs de
10 polyuréthanes et les précurseurs de résines époxy.

Selon un mode de réalisation, la solution mise en œuvre à l'étape a2) ne comprend pas un composé primaire d'adhésion à base de sels d'aryle clivables, tels que des sels d'aryldiazonium.

La solution de polymère qui est mise en contact avec le support à l'étape a2)
15 est de préférence constituée du solvant, du polymère, et éventuellement d'un initiateur radicalaire et/ou d'un métal noble tel que décrit ci-après. Dans ce cas, le polymère est de préférence un homopolymère de la vinylpyridine ou un homopolymère linéaire ou ramifié de l'éthylèneimine.

La température mise en œuvre à l'étape a2) peut être inférieure à 100°C,
20 par exemple inférieure à 80°C ou même à 40°C. L'étape a2) est avantageusement réalisée à une température allant de 20 à 70°C, de préférence allant de 20 à 30°C.

De façon surprenante, le procédé de l'invention permet d'obtenir une adhérence de la couche de polymère sur un très grand nombre de matériaux. Ainsi, sans vouloir être limité à une théorie particulière, le traitement thermique permettrait
25 notamment de générer des espèces radicalaires réactives qui confèrent des propriétés cohésives de par la réticulation entre les chaînes polymères entre elles, et/ou des propriétés adhésives de par la réaction des espèces radicalaires avec le support solide.

Le support solide mis en œuvre à l'étape a2) peut être un support organique
30 ou inorganique, notamment conducteur, semi-conducteur ou isolant. Le procédé est particulièrement avantageux lorsque le support solide est inorganique et non conducteur de l'électricité.

Il peut être notamment choisi parmi les métaux tels que le cuivre, le nickel, l'inox, l'aluminium, le fer, le titane, ou leurs oxydes, tels que le dioxyde de titane
35 (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 papiers cellulosiques, les papiers synthétiques tels que le Teslin[®], les fibres de carbone, notamment tissées ou non tissées et les matériaux composites tels que les résines époxy renforcées de fibres de verre, fibres de carbone ou fibres naturelles. Le

support peut également être un plastique, mais dans un mode de mise en œuvre de l'invention, le support n'est pas un plastique organique (plastique à base de carbone) choisi parmi les catégories de polymères suivants : nylon, polyimide, polychlorure de vinyle, poly(éthylène téréphtalate), polystyrène, copolymère du polystyrène, dérivé
5 cellulosique tel que le cellulose triacétate, poly(hexahydroxylène téréphtalate), polyéthylène, polyacrylate et polycarbonate.

Selon des modes de réalisation particuliers, le substrat solide organique ou inorganique comprend un matériau choisi parmi le silicium, les oxydes minéraux dont les oxydes métalliques, les polyimides, les métaux, les mousses de polyuréthanes,
10 les polymères thermostables, les papiers et les fibres de carbone.

Le substrat peut être du dioxyde de silicium. Le procédé de l'invention permet avantageusement d'améliorer l'adhérence d'un polymère sur un support de dioxyde de silicium thermique, lequel est généralement obtenu par traitement thermique de silicium à une température comprise entre 900 et 1100°C, en présence
15 d'eau et d'oxygène. Le dioxyde de silicium thermique comprend beaucoup moins de sites réactifs que l'oxyde de silicium déposé en phase vapeur par dépôt physique (PVD) ou par dépôt chimique (CVD) à basse température (300°C environ). C'est la raison pour laquelle il est très difficile de greffer un polymère organique à la surface du dioxyde de silicium thermique.

L'étape de mise en contact a) de la solution avec la surface du substrat solide peut être mise en œuvre selon différentes méthodes, notamment par trempage (immersion-émersion), centrifugation (tournette), aspersion (spray), projection (jet d'encre, pistolement), par transfert (pinceau, brosse feutre, tampon, flexographie). Selon des modes de réalisation particuliers, l'étape de mise en contact
20 a) est effectuée selon une immersion – émersion, selon une enduction par contact, ou selon une enduction par projection.

Le solvant utilisé à l'étape a) est organique ou aqueux. Il est choisi pour dissoudre le polymère, et mouiller au mieux la surface du substrat à recouvrir.

Le solvant de l'étape a) peut être un solvant protique choisi dans le groupe
30 constitué par l'eau, les mono-alcools aliphatiques ayant 1 à 4 atomes de carbone; les éthers de glycol, les acides carboxyliques aliphatiques ayant 2 à 4 atomes de carbone et leurs mélanges. Par exemple, le solvant de l'étape a) est un solvant protique choisi dans le groupe constitué par l'eau dé-ionisée ou distillée; l'éthanol; l'acide propanoïque, l'acide formique, l'acide acétique, le diéthylène glycol monoéthyl éther
35 (EDEG) et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape préalable à l'étape a2), consistant à soumettre le substrat solide à un nettoyage de la surface à recouvrir, par exemple un traitement 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, à une oxydation chimique avec des acides, ou par trempage dans un solvant.

L'épaisseur du dépôt de polymère obtenu à l'étape b) peut être ajustée par
5 deux moyens : en faisant varier la concentration du polymère dans la solution préparée à l'étape a1) et/ou en effectuant des dépôts successifs de plusieurs couches de polymère sur la surface du support (c'est-à-dire par la répétition des étapes a2) à b).

L'étape b) consiste en l'élimination du solvant de la solution. Par exemple
10 après émergence du substrat de la solution, le substrat reste recouvert de solution déposée à la surface du support solide, généralement sous la forme d'un dépôt homogène.

L'élimination du solvant peut être réalisée par toutes techniques adéquates bien connue de l'homme de l'art telles que le simple séchage à l'air, en particulier
15 pour les solutions à base de solvants alcooliques, par exemple avec l'éthanol, l'évaporation sous pression réduite, notamment pour les solutions à base de solvants hydroalcooliques.

L'étape c) est une étape permettant la fixation ou le greffage du polymère à la surface du support solide par traitement thermique du dépôt obtenu à l'étape b).

Dans un mode de réalisation particulier, l'adhésion du polymère à la surface
20 du substrat est essentiellement obtenue par création de liaisons covalentes à l'interface entre le substrat et le polymère. D'autres mécanismes tels que la création de liaisons ioniques, la création de liaisons de Van der Waals, ou la création de liaisons covalentes dans le dépôt de polymère peuvent coexister dans une moindre
25 mesure. Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape c) de traitement thermique, est réalisée à une température comprise entre 70 et 450°C, par exemple entre 80 et 400°C, entre 100 et 350°C, entre 150°C et 300°C, et plus particulièrement à une température comprise entre 225 et 275°C ou d'environ 250°C. L'homme du métier saura ajuster la température et la durée de l'étape c) en fonction
30 de l'épaisseur du dépôt, de la nature du substrat et de la nature du polymère.

Typiquement, ce traitement thermique est réalisé sur des matériaux pouvant soutenir de telles températures, pendant une durée pouvant aller jusqu'à 60 minutes, typiquement de quelques secondes à 30 minutes, de préférence de 10 secondes à 2 minutes. Ces durées de traitement très courtes combinées à une température plus
35 basse que les températures utilisées dans l'art antérieur sont très avantageuses d'un point de vue industriel.

Le procédé comprend en outre une étape d) de rinçage de la surface du support solide obtenue à l'étape c) ; et de séchage de ladite surface. Le rinçage est de préférence réalisé à une température comprise entre 20 et 30°C.

L'étape d) permet d'éliminer le polymère qui n'a pas été greffé à la surface du substrat solide à l'issue des étapes a1) et c). Cette étape peut comprendre plusieurs rinçages successifs, jusqu'à l'obtention d'une couche conforme, c'est-à-dire d'une couche de polymère résiduelle, d'épaisseur constante, à la surface du support solide. Ainsi, l'étape d) permet avantageusement de contrôler l'épaisseur de la couche de polymère fixée sur la surface du support solide, notamment d'obtenir une couche résiduelle mince, conforme et reproductible, en éliminant par rinçage les molécules de polymères qui ne sont pas fixées sur la surface du substrat. Le faible taux de réticulation du polymère dans le dépôt obtenu à l'issue de l'étape c) du procédé de l'invention permet de faciliter le rinçage et de générer une épaisseur de polymère très faible tout en garantissant un niveau d'adhésion élevé. Lorsque le substrat comprend de évidements de facteurs de forme élevés, tels que les TSV, un rinçage sous ultra-sons peut être plus efficace et plus rapide.

Le film de polymère immobilisé à la surface du substrat solide obtenu après rinçage du dépôt de polymère a généralement une épaisseur comprise entre 1 nm et 5000 nm, notamment entre 10 nm et 1000 nm, plus particulièrement entre 20 nm et 500 nm, notamment entre 10 et 100 nm, par exemple entre 20 nm et 70 nm. Plus particulièrement, le film de polymère greffé à la surface du substrat solide a une épaisseur comprise entre 1 nm et 300 nm, notamment entre 2 nm et 100 nm, voire même entre 3 nm et 50 nm.

Le procédé de l'invention peut comprendre une étape f) dans laquelle on recouvre le film mince polymère d'une couche métallique dans des conditions electroless. Dans ce cas, l'étape f) peut comprendre deux stades : une étape f1) d'activation de la surface du film mince polymère avec un métal noble, suivie d'une étape f2) de métallisation proprement dite. L'étape f2) de métallisation est subséquente à l'étape e) décrite précédemment.

L'activation de la surface du polymère de l'étape f2) peut être réalisée en solution avec un complexe métallique, dérivé du Pd, Au, Pt, Ru, Fe, Os, Ir, par exemple un complexe H_2PdCl_4 ou $Pd(NH_3)_4Cl_2$. L'activation avec un métal noble se fait donc sur la surface du film polymère qui est opposée à l'interface entre le polymère et le substrat. Le polymère peut être doté de propriétés de gonflement et l'activateur peut dans ce cas être avantageusement présent dans le volume du dépôt de polymère : de cette façon, la métallisation peut s'amorcer dans tout le volume du polymère pour conduire à une interpénétration du polymère et du métal. Cela renforce les propriétés d'adhésion de la couche métallique.

Dans l'alternative où le sel métallique est présent dans la solution de polymère la situation du sel métallique présent dans tout le volume est réalisé.

Le complexe peut être mis au contact de la surface du film de polymère, après les étapes a) à e) de greffage du film. L'étape f) peut ainsi comprendre une

étape f1) d'immersion du substrat dans une solution aqueuse du complexe métallique, suivie d'une étape f2) de dépôt d'un métal de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Alternativement, l'étape f1) consiste à introduire un sel métallique dérivé du Pd, Au, Pt, Ru, Fe, Os, Ir dans la solution de polymère pendant l'étape a1) : dans ce cas le sel métallique dérivé du Pd, Au, Pt, Ru, Fe, Os, Ir est réduit en métal lors de l'étape de métallisation f2) grâce à un agent réducteur.

Dans les deux cas, le métal noble est réduit en métal au degré zéro lorsque le complexe ou le sel dérivé du Pd, Au, Pt, Ru, Fe, Os, Ir est mis en présence du sel métallique (par exemple le nickel ou le cobalt) et de l'agent réducteur. Le complexe ou le sel du métal noble ne remplit pas la fonction de promoteur d'adhésion ou d'agent de greffage à l'interface entre le substrat et le film polymère, lorsqu'il est introduit dans la solution préparée à l'étape a1).

Dans un mode de mise en œuvre particulier, le film de polymère immobilisé à la surface du support solide selon le procédé décrit ci-dessus résiste à des lavages prolongés, même dans les solvants habituels du polymère. 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), notamment des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions du polymère, varie de moins de 20%, avantageusement de moins de 10%, préférentiellement de moins de 5%. Selon le taux de réticulation du polymère et le taux de greffage covalent à l'interface substrat/polymère qui ont été obtenus suite au traitement thermique, l'élimination des chaînes de polymère non liées est possible.

De façon avantageuse, le film de polymère immobilisé à la surface du support solide selon le procédé décrit ci-dessus présente une adhésion mesurée par la norme ASTM 3359 comprise entre 10/16 et 16/16, de préférence entre 12/16 et 16/16, de préférence encore entre 14/16 et 16/16, de préférence égale à 16/16.

Dans un mode de réalisation particulier du procédé, le film mince de polymère permet d'assembler deux substrats solides l'un à l'autre.

L'invention a pour deuxième objet les substrats revêtus par un film de polymère susceptibles d'être obtenus par le procédé tel que défini ci-dessus conforme au premier objet de l'invention.

Un troisième objet de la présente invention concerne un procédé de métallisation d'un substrat solide organique ou inorganique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

A1) mise en œuvre du procédé décrit précédemment de façon à obtenir un substrat solide organique ou inorganique revêtu par un film de polymère;

B1) dépôt d'au moins une couche métallique par voie sèche ou humide sur le film de polymère obtenue à l'étape A1.

Ce procédé de métallisation est particulièrement avantageux, car il permet la métallisation de substrats isolants qui ne conduisent pas l'électricité, tels que les plastiques et les oxydes minéraux. Dans un mode de réalisation préféré, le substrat est isolant et minéral. Ce procédé permet de s'affranchir d'une étape de traitement de la surface qui met en œuvre un agent de couplage, souvent nécessaire pour permettre le greffage du film polymère sur le substrat comme cela est le cas dans l'art antérieur. Un tel agent de couplage est généralement un silane, le perfluorophenyl azide-disulfide ou le perfluorophenyl azide-silane. Un sel ou un complexe de métal noble tel que le palladium n'est pas un agent de couplage au sens de la présente invention.

On préfère utiliser dans l'étape a1) un polymère doté d'une élasticité suffisante pour optimiser l'adhésion du film mince polymère sur le substrat.

L'étape B1) de dépôt d'une couche métallique peut être réalisée par voie sèche ou humide ou par une combinaison des deux voies.

L'étape B1) de dépôt d'une couche métallique est avantageusement réalisée par voie humide électroless. La couche métallique déposée au contact du film de polymère peut être formée à partir d'une solution de sel métallique par un procédé non électrochimique (encore appelé autocatalytique ou « electroless »), qui ne nécessite pas la polarisation électrique du substrat dont la surface libre est celle d'un polymère organique non conducteur de l'électricité.

L'étape B1) de dépôt d'une couche métallique peut être réalisée par voie sèche, par exemple en phase vapeur (PVD, CVD, Atomic layer deposition ou ALD).

Dans le cadre de la mise en œuvre du second objet de la présente invention, l'étape c) de traitement thermique du substrat recouvert de polymère visant à former des liaisons covalentes avec des atomes du substrat situés à l'interface entre le substrat et le dépôt de polymère, peut être remplacée par une étape c') de traitement radiatif VUV, gamma ou électronique.

Lorsqu'on utilise la voie radiative pour immobiliser le polymère et former un film mince, on préfère que l'épaisseur du dépôt de polymère soit suffisamment faible pour que le rayonnement puisse traverser le dépôt et atteindre la surface du substrat.

La voie radiative VUV permet avantageusement d'immobiliser des films minces de polymère sur des substrats fragiles thermiquement.

L'adhésion et par conséquent l'adhérence du polymère peut résulter de plusieurs facteurs ou d'une combinaison de ceux-ci comme les capacités de dissipation visco-élastiques du polymère, l'éventuel caractère polyélectrolyte de ce

dernier et/ou la réticulation du polymère induite par le traitement radiatif qui justifie à elle seule l'adhérence observée.

Dans un mode de réalisation particulier, le traitement radiatif selon la présente invention consiste à soumettre le polymère à un rayonnement ultraviolet VUV (Vacuum UV), centré sur une longueur d'onde, préférentiellement comprise entre 100 et 200 nm.

De préférence, le traitement radiatif est réalisé au moyen d'une lampe ou d'un laser à excimère. La lampe ou le laser d'excimère est choisi en fonction de la source de molécule excitée employée, pour casser les liaisons cibles du polymère et créer des radicaux ou des ions.

Selon une autre variante du procédé, le traitement radiatif consiste à soumettre le polymère à un rayonnement électromagnétique de type gamma, notamment à une longueur d'onde comprise entre 1 nm et 5 nm ou ayant une énergie comprise entre 600 et 700 keV.

Les rayons gamma sont particulièrement adaptés aux supports de surface complexe qui présentent, par exemple, des cavités ou des surfaces « ombrées », car ils présentent un faible coefficient d'absorption. Cette possibilité n'est pas offerte par l'irradiation VUV qui reste plus adaptée aux surfaces accessibles à la lumière.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le traitement radiatif consiste à soumettre le polymère à un faisceau électronique issu, par exemple, d'une colonne d'un microscope électronique à balayage. Typiquement une gamme d'énergie de 0,5 et 30 keV est privilégiée.

L'adhésion du film de polymère sur la surface implique que le rayonnement parvienne jusqu'à l'interface film-substrat. On veillera à ce que l'épaisseur du dépôt polymère soit ajustée en fonction des règles de décroissance d'absorption du rayonnement. Typiquement, des films de 1 à 150 nm peuvent être immobilisés avec des temps d'irradiation VUV compris entre 2 et 15 minutes pour une puissance d'irradiation de l'ordre de 140W.

Dans ce procédé, le dépôt de polymère de l'étape a1) ou le film de polymère obtenu à l'issue de l'étape A1) peut être ou non activé par un métal noble, préalablement à la mise en œuvre de l'étape B1). L'activation du film ou du dépôt de polymère permet avantageusement de réaliser l'étape B1) de dépôt de la couche métallique sur le film de polymère, par voie humide electroless.

L'activation du film ou du dépôt de polymère avec un métal peut être réalisée de deux façons différentes ; le métal est introduit dans la solution de polymère préparée au cours de l'étape a1) sous la forme d'un sel métallique, ou bien le métal - sous la forme d'un complexe métallique en solution - est mis en contact avec le dépôt de polymère formé à l'issue de l'étape a1).

Ainsi, selon une première variante, la solution du polymère dans un solvant préparée à l'étape a1) comprend au moins un sel métallique destiné à activer, ou qui active, la surface du film polymère opposée à l'interface substrat/polymère.

Le sel métallique est par exemple le chlorure ou l'acétate de palladium.

- 5 Selon une deuxième variante, - préalablement à l'étape B1) - on réalise l'activation de la surface du film polymère opposée à l'interface substrat/polymère à l'aide d'une solution comprenant un complexe métallique.

Par exemple, on active le film de polymère en le mettant au contact d'une solution contenant un complexe métallique, de préférence un complexe de palladium
10 lorsque le polymère est un polymère azoté. Le complexe de palladium peut être par exemple le dichlorure de tétra-amino palladium (II), le dichlorure de diéthylène trimamine palladium (II), ou le tétrachlorure de palladium (II). L'activation de la surface se produit par échange de ligands entre le ligand du complexe et un groupement fonctionnalisé du polymère.

- 15 Le procédé conforme au troisième objet de la présente invention trouve notamment application dans la fabrication de dispositifs électroniques, tels que des circuits intégrés en trois dimensions.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé du troisième objet de l'invention comprend le dépôt d'une couche barrière à base de nickel ou de cobalt sur
20 la surface d'un film isolant de polymère greffé sur un substrat conducteur ou semi-conducteur, lequel film isolant est obtenu par le procédé décrit précédemment au titre de premier objet de la présente invention.

Dans un mode de mise en œuvre particulier, le substrat comporte un ensemble de cavités notamment destinées à former des vias traversants, tels que
25 ceux utilisés pour la fabrication de circuits intégrés en trois dimensions. Pour réaliser des circuits intégrés en trois dimensions (3D), les puces sont superposées et reliées entre elles par des interconnexions verticales couramment appelés vias traversants (« through silicon vias » ou TSV en anglais) remplis de cuivre conducteur de l'électricité. Lors de leur métallisation les vias sont donc fermés ou « aveugles »
30 (dénommés « blind vias » en anglais). La forme et la dimension des vias varient selon leur fonction et leur position dans la tranche de silicium. Ils peuvent être caractérisés par leur profondeur, leur diamètre à l'ouverture, et leur facteur de forme (« aspect ratio » en anglais) définissant le rapport entre la profondeur et le diamètre du via. Par exemple, un via cylindrique de facteur de forme 10:1 a un diamètre de dimension
35 dix fois inférieur à sa profondeur. Les vias ont généralement une forme cylindrique, mais il existe aussi des vias tronconiques dont l'ouverture est plus large que le fond.

L'invention trouve également application dans la fabrication de cellules photovoltaïques.

Le substrat peut être une surface plane ou une surface dotée de gravures ou de cavités, en particulier de vias traversants. Le facteur de forme des cavités - exprimé comme le rapport profondeur/diamètre d'ouverture des cavités - peut varier de 2:1 à 30:1, de préférence de 7 :1 à 20 :1.

5 La profondeur des cavités varie en fonction de la position et de la fonction du via traversant dans le wafer de silicium. Elle peut ainsi varier de 1 à 500 microns, typiquement de 10 à 250 microns. Les cavités ont par exemple un diamètre à leur ouverture allant de 200 nm à 200 microns, généralement allant de 1 à 75 microns.

10 Selon un mode de mise en œuvre de l'invention, l'ouverture des cavités va de 1 à 10 microns tandis que leur profondeur va de 10 à 100 microns.

Les structures comportant des vias traversants peuvent être métallisées selon un procédé qui comprend une succession d'étapes dont :

- la gravure des vias fermés dans la tranche de silicium;
- le dépôt ou la formation d'une couche isolante généralement constituée d'oxyde de silicium ou de nitrure de silicium ;
- 15 - le dépôt d'un film mince de polymère selon le procédé du premier objet de l'invention;
- l'éventuel dépôt d'une couche barrière servant à empêcher la migration du cuivre pendant le fonctionnement du circuit intégré (dite « barrière à la diffusion du cuivre » ou simplement « barrière »), dans le cas où le film mince de polymère ne remplit pas cette fonction,
- 20 - l'éventuel dépôt sur la couche barrière ou le film mince d'une fine couche de cuivre métallique, appelée couche de germination ("seed layer" en anglais) qui diminue la résistance électrique de la surface de la couche barrière ou du film mince,
- 25 - le remplissage des vias par électrodéposition de cuivre; et
- l'élimination du cuivre en excès à la surface de la tranche de silicium par polissage mécano-chimique de la surface du substrat.

L'étape B1) de métallisation du procédé peut comprendre

- une seule étape : l'étape de dépôt d'une couche barrière, ou l'étape de remplissage des vias avec le cuivre,
- 30 - à deux étapes, l'étape de dépôt de la couche barrière et l'étape de remplissage des cavités avec du cuivre, ou
- à trois étapes : l'étape de dépôt d'une couche barrière puis l'étape de dépôt d'une couche de germination de cuivre, puis l'étape de remplissage des cavités avec du cuivre.
- 35

Aussi, la couche métallique déposée à l'étape B1) peut être constituée d'une ou de plusieurs couches métalliques différentes.

Le procédé de métallisation peut consister à déposer du cuivre directement sur le film mince polymère. Un tel procédé est décrit dans la demande WO 2014/076431.

La couche métallique peut comprendre du cuivre, ou un des matériaux
5 suivants : cuivre, tantale (Ta), titane (Ti), nickel (Ni), cobalt (Co), alliage nickel-tungstène, alliage cobalt-tungstène, alliage nickel-bore, alliage cobalt-bore, alliage nickel-phosphore, alliage cobalt-phosphore, alliage nickel-cobalt, nitrure de tantale (TaN), nitrure de titane (TiN), alliage titane-tungstène, alliage cobalt-tungstène, alliage nickel-tungstène, carbure de tungstène (WC) ou une combinaison de ces
10 matériaux. L'apport de tungstène dans les alliages précités pourra se faire par ajout d'acide tungstique $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ ou d'un sel de tungstate tel que le tungstate d'ammonium.

Selon un mode de réalisation particulier, le substrat comprend des cavités et l'étape B1) comprend le dépôt de deux matériaux métalliques : le dépôt d'une
15 première couche métallique de nickel, de cobalt ou d'un de leurs alliages, laquelle première couche remplit une fonction de barrière à la diffusion du cuivre, et le dépôt d'une deuxième couche métallique de cuivre. Dans ce cas, le dépôt de la couche de cuivre sur la couche barrière peut être mise en œuvre par électrodéposition en mode galvano pulsé.

20 L'invention trouve un avantage particulier dans la réalisation d'un procédé de métallisation dans lequel

- la surface du substrat est recouverte d'une couche continue ou discontinue d'oxyde de silicium (obtenu par traitement thermique de silicium par exemple à une température comprise entre 900 et 1100°C, en présence d'eau et l'oxygène),

- 25 - l'étape A1) consiste à revêtir la surface du dioxyde de silicium par un film de polymère azoté, et

- l'étape B1) consiste à revêtir la surface du film de polymère azoté avec une couche métallique comprenant un matériau à base de nickel, de cobalt ou de cuivre.

Le polymère azoté est de préférence une polyvinylpyridine ou une
30 polyéthylène imine. Le traitement thermique de l'étape c) peut être avantageusement réalisé à une température comprise entre 100 et 400 °C, de préférence entre 200 et 300°C, pendant une durée allant de 10 secondes à 15 min.

Un tel procédé permet d'obtenir un film polymère dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 100 nm et dont l'adhésion sur le dioxyde de silicium thermique
35 mesurée par la norme ASTM 3359 est comprise entre 10/16 et 16/16, de préférence égal à 16/16.

Ainsi, dans un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé de revêtement d'un substrat conducteur ou semi-conducteur de l'électricité, tel qu'un substrat de silicium, recouvert d'une couche de dioxyde de

silicium elle-même recouverte d'un polymère isolant électrique selon le procédé du premier objet de l'invention, lequel substrat comportant un ensemble de cavités notamment destinées à former des vias traversants utilisés pour la fabrication de circuits intégrés en trois dimensions. Ce procédé consiste à revêtir la surface polymère isolante affleurant des cavités dudit substrat par une couche métallique formant barrière à la diffusion du cuivre comprenant un matériau à base de nickel ou de cobalt. Ce procédé, lorsqu'il est réalisé par voie humide, peut comprendre la mise en contact de ladite surface polymère isolante avec une solution aqueuse comprenant:

- 10 - au moins un sel métallique d'ions nickel ou cobalt, de préférence en une concentration comprise entre 10^{-3} M et 1 M ; de préférence entre 100 mM et 200 mM ;
- au moins un agent réducteur des ions nickel ou cobalt, de préférence en une quantité comprise entre 10^{-4} M et 1 M ; de préférence entre 400 mM et 550 mM ;
- 15 - éventuellement, au moins un agent stabilisant des ions nickel ou cobalt, de préférence en une quantité comprise entre 10^{-3} M et 1 M ; de préférence l'acide citrique en une quantité comprise entre 150 mM et 300 mM ;
- éventuellement au moins un polymère doté de fonctions amines, de préférence en une concentration allant de 1 à 250 mg/l, de préférence une poly(éthylèneimine) ramifiée ayant une masse moléculaire en nombre M_n d'environ 600 g/mol et une masse moléculaire en poids d'environ 800 g/mol, en une quantité allant de 1 à 100 mg/l, de préférence entre 1 et 50 mg/l ;
- 20 - éventuellement un agent permettant d'ajuster le pH à une valeur allant de 8,5 à 9,5.

La mise en contact de la solution de sel de nickel ou de cobalt avec la surface de polymère peut être réalisée à une température comprise entre 50°C et 90°C, de préférence comprise entre 60°C et 80°C, pendant une durée comprise entre 30 s et 30 min, de préférence entre 2 min et 20 min. L'épaisseur de la couche de nickel ou de cobalt peut être comprise entre 6 et 200 nanomètres sur l'ensemble de la surface des cavités.

Le sel métallique est par exemple le sulfate de nickel hexahydraté, et l'agent réducteur est de préférence le diméthyl-amino borane.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention est réalisé exclusivement par voie humide electroless et consiste à déposer - sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'oxyde de silicium thermique - un film mince de poly-4-vinylpyridine (P4VP), à activer la surface du film polymère, puis à déposer une couche de nickel sur le film polymère.

La solution de sels de nickel ou de cobalt est décrite plus en détail dans la demande FR 2 974 818.

D'une façon générale, la couche métallique peut être réalisée par trempage du substrat dans la solution aqueuse définie précédemment, à une température comprise entre 50 et 90°C, pendant une durée de 30 s à 30 min, selon l'épaisseur de la couche souhaitée.

Une étape préalable de prémouillage du substrat peut être réalisée avant d'exposer le substrat à la solution aqueuse selon l'invention.

Selon un mode de réalisation avantageux, cette couche peut être recuite à une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence à 250°C, pendant une durée comprise entre 1 min et 30 min, de préférence environ 10 min, sous atmosphère inerte ou réductrice.

L'étape de dépôt de la couche de nickel ou de cobalt pourra être réalisée en mettant le substrat à revêtir en rotation à une vitesse comprise entre 20 et 600 tours par minute, en imposant une recirculation de la solution aqueuse dans le réacteur, et/ou en imposant des ultrasons.

Le substrat isolant sur lequel est déposé le film polymère peut être constitué d'un matériau choisi parmi l'oxyde de silicium SiO_2 et ses dérivés tels que SiOC , SiN , SiOCH et SiC , lequel matériau peut être déposé par un procédé en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) ou par oxydation thermique.

La surface du dépôt ou du film polymère isolant peut être activée préalablement au dépôt de la couche métallique. L'activation de la surface peut être réalisée par exemple par greffage d'un métal noble comme le palladium selon l'enseignement des documents FR 2 950 063-A1 ou FR 2 950 634-A1.

Dans le cadre des applications préférées de l'invention, le procédé qui vient d'être décrit sera suivi d'une étape de remplissage des cavités avec du cuivre, éventuellement précédée d'une étape de formation d'une couche de germination du cuivre. Le dépôt du cuivre peut être réalisé par un procédé classique d'électrodéposition. Ces procédés bien connus de l'homme du métier comprennent l'application d'un courant au wafer préalablement recouvert d'une couche barrière, qui est plongé dans un bain acide ou basique d'ions cuivre.

Les cavités peuvent être remplies avec du cuivre par électrodéposition. Dans ce mode de mise en œuvre, le bain d'électrodéposition peut comprendre en solution dans un solvant :

- des ions de cuivre en une concentration comprise entre 45 et 1 500 mM ;
- un agent complexant du cuivre constitué d'au moins un composé choisi parmi les polyamines et les acides carboxyliques;
- le rapport molaire entre le cuivre et ledit agent complexant étant compris entre 0,1 et 5 ; et

- éventuellement un accélérateur tel que par exemple l'acide thiodiglycolique en une concentration comprise entre 1 et 500 mg/l.

Selon une caractéristique particulière, les ions du cuivre sont présents au sein de la composition d'électrodéposition en une concentration comprise entre 45 et 500 mM, de préférence entre 100 et 300 mM.

Parmi les polyamines aliphatiques susceptibles d'être utilisées, on peut citer l'éthylènediamine, la diéthylènediamine, la triéthylènetétramine et la dipropylènetriamine et de préférence l'éthylènediamine.

L'acide carboxylique peut être choisi parmi les acides acétique, succinique, malonique, aminoacétique, malique, citrique ou éthylène diamine tétraacétique (EDTA).

La concentration en agent complexant au sein de la composition d'électrodéposition est généralement comprise entre 45 et 1 500 mM, de préférence entre 300 et 900 mM. Le rapport molaire entre le cuivre et l'agent complexant est généralement compris entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,1 et 1 et de préférence encore entre 0,2 et 0,4.

Dans un quatrième objet, l'invention porte sur l'utilisation des substrats recouverts d'une film polymère susceptibles d'être obtenus par le procédé du premier ou du troisième objet de l'invention décrits précédemment pour la fabrication de dispositifs médicaux implantables, pour la préparation de surface de biocapteurs, dans le domaine de l'électronique imprimée et pour la protection antifoudre dans le domaine de l'aéronautique.

Un cinquième objet de l'invention concerne l'utilisation du procédé selon le troisième objet de l'invention pour métalliser des substrats isolants tels que des polymères organiques, des oxydes métalliques ou des oxydes minéraux tels que la silice (SiO_2).

L'invention est illustrée plus en détail par les exemples et les figures suivantes.

30

DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 est une image en coupe par microscopie électronique à balayage de la succession de l'empilement Si-SiO₂-NiB obtenu à l'Exemple 1B.

La Figure 2 est une image en coupe par microscopie électronique à balayage de la succession de l'empilement Si-SiO₂-NiB-Cu obtenu à l'Exemple 1B.

La Figure 3 montre que des couches uniformes sont obtenues sur le substrat SiO₂. Les images en coupe par microscopie électronique à balayage montrent la succession de l'empilement Si-SiO₂-NiB dans les vias traversants.

La figure 4 est une photo du Logo Alchimer en matière NiB obtenu par impression à jet d'encre d'un revêtement métallique de cuivre. Le greffage du revêtement métallique s'est produit uniquement sur les zones d'impression

La Figure 5 est un grossissement en microscopie optique présentant les lettres H, I et M du logo de la Figure 4.

La Figure 6 présente un détail d'une fibre Kevlar observée en microscopie électronique à balayage montrant la couche métallique NiB sur une fibre.

La Figure 7 montre l'échantillon de Fibre Kevlar entièrement recouvert de la couche métallique NiB.

La Figure 8 est une image qui montre la succession de l'empilement fibre de C -NiB sur le substrat de fibres de carbone, et la Figure 9 montre l'empilement fibre de C-NiB-Cu sur le substrat de fibres de carbone.

Les images en vue de profil par microscopie électronique à balayage montrent en Figure 10, la succession de l'empilement Si-SiO₂-NiB obtenu à l'Exemple 9.

La Figure 11 reproduit le Spectre IR de la P4VP déposée sur la surface d'INOX mais non greffé (Haut, bleu), rincé à l'éthanol (milieu, rouge) et déposée sur la surface puis greffée 2 min à 400°C au pistolet thermique puis rincée à l'éthanol (bas, rose).

L'image en Figure 12 montre la couverture métallique uniforme d'alliage de nickel sur un substrat de mousse polyuréthane/époxy obtenu à l'Exemple 11.

Les images en vue de profil par microscopie électronique à balayage montrent en Figure 13, la succession de l'empilement uniforme Si-NiB-Cu sur un substrat de silicium, obtenue selon l'Exemple 13.

Exemple 1A : Revêtement d'un substrat revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ à partir d'une solution contenant un polymère P4VP

a) Nettoyage des surfaces

Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, un coupon de silicium de 4 cm de côté (4*4cm) et de 750 µm d'épaisseur recouvert d'une couche d'oxyde thermique de silicium (SiO₂) d'une épaisseur d'environ 300 nm. L'échantillon a été placé dans une solution contenant 50 ml d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) et 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pendant 10 minutes à 80°C, l'échantillon a ensuite été rincé abondamment à l'eau dé-ionisée (18.2 MOhm/cm) et séché sous balayage d'azote avant d'être activé selon b). Une autre alternative consiste en un nettoyage à l'isopropanol de la surface, d'un rinçage à l'isopropanol et séchage sous balayage d'azote.

b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

Une solution de P4VP ($M_n=60\,000$ g/mole) de concentration typiquement de
5 10 mg dans 10 ml d'éthanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. Une agitation forte et longue peut être nécessaire pour une dissolution parfaite.

b2) Enduction du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour une métallisation de type pleine surface, l'application de la solution de P4VP est faite par trempage-retrait (immersion-émersion) de l'échantillon pendant 10
10 secondes. L'évaporation de l'éthanol, qui peut être facilitée à l'aide d'un flux d'air comprimé, fournit un film de P4VP couvrant mais non homogène. Le dépôt de P4VP se produit alors des deux côtés du substrat.

b3) Immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Le substrat plan revêtu par la P4VP est alors chauffé à 400°C au four
15 tubulaire pendant 10 minutes à pression atmosphérique et sans précautions particulières. Une fois le substrat revenu à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à pH=2,5 (ou de l'éthanol) par trempage, afin d'éliminer le polymère non greffé sur la surface. Seule une couche résiduelle de quelques nanomètres de P4VP greffée et uniforme est alors obtenue. La surface
20 devient alors légèrement hydrophile selon une appréciation visuelle.

Exemple 1B : Dépôt electroless d'une couche de Nickel et d'une couche de cuivre sur un substrat revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ et de polymère P4VP.

25 Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 1A.

c) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

Une solution d'activation de concentration de 15 mg de dichlorure de
30 palladium (II) (PdCl₂), dans 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à pH=2,5 est préparée par dissolution. Elle conduit à la formation de H₂PdCl₄. La solution est aussi trouvée sous forme commerciale chez Aveni sous le nom A100.

c2) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour l'activation de la couche de P4VP greffés, le substrat est plongé deux
35 minutes dans la solution de palladate préparée en c1). Un rinçage abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont ensuite effectués. Le substrat devient alors très hydrophile selon une appréciation visuelle.

d) Dépôt d'une couche métallique de NiB destinée à former une barrière de diffusion au cuivre par voie electroless :

Le substrat activé en c2) est plongé dans un bain électroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460 - A+B) régulé à la température de 65°C. Le substrat est ainsi trempé 3 minutes afin d'obtenir une métallisation complète et homogène. Un rinçage abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont effectués. L'épaisseur du film de nickel-bore est typiquement de 50 nm. La couche métallique ainsi obtenue a été recuite à 250°C pendant 10 minutes sous atmosphère réductrice (mélange N₂ + H₂ (4% en H₂)).

e) Formation d'une couche de germination de cuivre :

Le dépôt d'une couche de germination de cuivre sur le substrat revêtu à l'issue de l'étape d) a été réalisé en utilisant une solution commerciale (Alchimer V201). Le procédé d'électrodéposition mis en œuvre dans cet exemple comportait une étape de croissance du cuivre au cours de laquelle le substrat traité obtenu à l'issue de l'étape d) a été polarisé cathodiquement en mode galvano-pulsé et simultanément mis en rotation à une vitesse de 60 tours par minute.

Le protocole galvano-pulsé qui a été utilisé a une période totale P de 0,6 s ; un temps de polarisation Ton de 0,36 s au cours duquel on a imposé un courant par unité de surface de 2,77 mA.cm² ; un temps de repos Toff sans polarisation de 0,24 s. La durée de cette étape dépend, comme on le comprend, de l'épaisseur souhaitée de la couche de germination. Cette durée peut être facilement déterminée par l'homme du métier, la croissance du film étant fonction de la charge passée dans le circuit. Dans les conditions précitées, la vitesse de dépôt étant d'environ 1,5 nm par coulomb de charge passée dans le circuit, une durée de l'étape d'électrodéposition de l'ordre de 10 minutes a permis d'obtenir un revêtement ayant une épaisseur d'environ 200 nm. Le substrat ainsi revêtu de cuivre a été retiré de la solution d'électrodéposition à vitesse de rotation nulle en environ 2 secondes puis rincé à l'eau dé-ionisée (18.2 MOhm/cm) et séché sous balayage d'azote.

L'empilement métallique ainsi obtenu a été recuit à 250°C pendant 10 minutes sous atmosphère réductrice (mélange N₂ + H₂ (5% en H₂)).

f) Résultats :

Des couches adhérentes et uniformes sont obtenues sur le substrat SiO₂ tel que décrit en a) Les images en vue de profil par microscopie électronique à balayage montrent en figure 1, la succession de l'empilement Si-SiO₂-NiB, et en figure 2, l'empilement Si-SiO₂-NiB-Cu.

L'adhérence de l'empilement métallique est évaluée en appliquant le test au scotch normalisé ASTM D3359. Le résultat fournit une mesure de 16/16 pour l'empilement global vu sur la figure 2.

g) Etude comparative

A titre comparatif, un substrat identique à celui décrit en a) et n'ayant pas subi les étapes en b) mais celles en c) et d) ne montre aucune métallisation de ce substrat.

5 **Exemple 2A : Revêtement d'un substrat revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ à partir d'une solution contenant un polymère P4VP et un activateur**

 a) Nettoyage des surfaces

 Dans cet exemple l'échantillon utilisé et son nettoyage sont identiques à a) de l'exemple 1A.

10 b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

 b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

 Une solution de P4VP (Mn=60 000 g/mole) de concentration typiquement de 15 100 mg dans 100 ml d'éthanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. A ceci sont ajoutés 25 mg de peroxyde de benzoyle. Une agitation forte et longue peut être nécessaire pour une dissolution parfaite

 b2) Enduction du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

 Pour une métallisation de type pleine surface, l'application de la solution de 20 P4VP est faite par trempage-retrait (immersion-émersion) de l'échantillon pendant 10 secondes. L'évaporation de l'éthanol, qui peut être facilitée à l'aide d'un flux d'air comprimé, fournit un film de P4VP et de peroxyde de benzoyle couvrant mais non homogène. Leur dépôt se produit alors des deux côtés du substrat.

 b3) Immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

25 Le substrat plan revêtu par la P4VP est alors chauffé à 250°C au four tubulaire pendant 10 minutes à pression atmosphérique et sans précautions particulières. Une fois le substrat revenu à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à pH=2,5 (ou de l'éthanol) par trempage, afin d'éliminer le polymère non greffé sur la surface. Seule une couche résiduelle de 30 quelques nanomètres de P4VP greffée et uniforme est alors obtenue. La surface devient alors légèrement hydrophile selon une appréciation visuelle.

35 **Exemple 2B : Dépôt electroless d'une couche de Nickel et d'une couche de cuivre sur un substrat revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ et de polymère P4VP.**

 Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 2A.

 c) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

 c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

La préparation de cette solution est identique à l'étape c1 de l'exemple 1B.

c2) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour l'activation de la couche de P4VP greffés, cette étape est identique à c2) de l'exemple 1B.

5 d) Dépôt d'une couche métallique de NiB destinée à former une barrière de diffusion au cuivre par voie electroless :

Cette étape est identique à celle vu en d) de l'exemple 1B.

e) Formation d'une couche de germination de cuivre :

Cette étape est identique à l'étape e) de l'exemple 1B.

10 f) Résultats :

Des couches adhérentes et uniformes sont obtenues sur le substrat SiO₂ tel que décrit en a) Les profiles MEB sont identiques à ceux vus dans l'exemple 1B étape f).

g) Etude comparative

15 A titre comparatif, un substrat identique à celui décrit en a) et n'ayant pas de peroxyde de benzoyle décrit en b1) mais ayant subi toutes les étapes, ne présente pas un film mince greffé à la surface et ne métallise pas dans l'étape d).

20 **Exemple 3 A: Revêtement d'un substrat comportant des vias traversants revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ à partir d'une solution contenant un polymère P4VP**

a) Nettoyage des surfaces

Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, un coupon de silicium de 4 cm de côté (4*4cm) et de 750 µm d'épaisseur recouvert d'une couche d'oxyde thermique de silicium (SiO₂) d'une épaisseur d'environ 300 nm. Cet échantillon possède des TSV de dimensions 5x50 microns, eux-mêmes recouverts d'une couche d'oxyde thermique de silicium (SiO₂) d'une épaisseur inférieure à 300 nm continue avec la couche présente en surface. Les échantillons ont été placés dans une solution contenant 50 ml d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) et 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pendant 10 minutes à 80°C, l'échantillon a ensuite été rincé abondamment à l'eau dé-ionisée (18.2 MOhm/cm) et séché sous balayage d'azote avant d'être activé selon b). Une autre alternative consiste en un nettoyage à l'isopropanol de la surface, rinçage à l'isopropanol et séchage sous balayage d'azote.

35 b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

Une solution de P4VP (Mn=60 000 g/mole) de concentration typiquement de 100 mg dans 100 ml d'éthanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. A

ceci sont ajoutés 25 mg de peroxyde de benzoyle. Une agitation forte et longue peut être nécessaire pour une dissolution parfaite

b2) Enduction du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour une métallisation de toute la surface, y compris les parois des TSV, l'enduction de la solution de P4VP est faite par trempage pendant 15 minutes en présence d'ultrasons (fréquence=35kHz, puissance=80 watts), afin de permettre au soluté de pénétrer dans les TSV, puis par retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol aidée par un léger flux d'azote, un film de P4VP et de peroxyde de benzoyle couvrant mais non homogène. Ce dépôt se produit alors des deux côtés du substrat.

b3) Immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Le substrat revêtu par le mélange est chauffé à 250°C avec un pistolet thermique pendant 6 minutes, à 2 cm de distance et sans précautions particulières. Une fois le substrat à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à pH 2,5 (ou de l'éthanol) par trempage pendant 5 minutes avec en première phase 5 secondes d'ultrasons (fréquence=35kHz, puissance=80 watts), afin de permettre à la solution de pénétrer dans les TSV et d'éliminer le polymère non greffé de la surface. Seule une couche résiduelle greffée, conforme et uniforme de P4VP de quelques nanomètres est alors obtenue. La surface devient alors légèrement hydrophile selon une appréciation visuelle.

Exemple 3B : Dépôt électroless d'une couche de Nickel et d'une couche de cuivre sur un substrat comportant des vias traversants revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ et de polymère P4VP.

Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 3A.

c) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

La préparation de cette solution de tétrachlorure de palladium (II) (H₂PdCl₄) est identique à celle présentée en c1) de l'exemple 1.

c2) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour l'activation de la couche de P4VP greffés, le substrat est plongé cinq minutes dans la solution de palladate préparée en c1) avec en première phase 5 secondes d'ultrasons (fréquence=35 kHz, puissance=80 watts). Un rinçage abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont effectués. Le substrat devient alors très hydrophile selon une appréciation visuelle.

d) Dépôt d'une couche métallique de NiB destinée à former une barrière de diffusion au cuivre par voie électroless :

Le substrat activé en c2) est plongé dans un bain électroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460 – A+B) régulé à la température de 65°C. Le substrat est ainsi trempé pendant 4,5 minutes afin d'obtenir une métallisation complète et homogène des vias et de la partie plane du substrat. Durant ces 4.5 minutes, les
5 ultrasons (fréquence=35kHz, puissance=80 watts) sont appliqués pendant cinq secondes toutes les 15 secondes. Un rinçage abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont effectués. L'épaisseur du film de nickel-bore est typiquement de 50 nm avec un taux de conformité de 100%. La
10 couche métallique ainsi obtenue a été recuite à 250°C pendant 10 minutes sous atmosphère réductrice (mélange N₂ + H₂ (4% en H₂)).

e) Formation d'une couche de germination de cuivre :

Le dépôt d'une couche de germination de cuivre sur le substrat revêtu à l'issue de l'étape d) a été réalisé en utilisant le même protocole que celui décrit en e) dans l'exemple 1B.

15 L'empilement métallique ainsi obtenu a été recuit à 250°C pendant 10 minutes sous atmosphère réductrice (mélange N₂ + H₂ (5% en H₂)).

f) Résultats :

Des couches adhérentes et uniformes sont obtenues sur le substrat SiO₂ tel que décrit en a) Les images en vue de profil par microscopie électronique à balayage
20 montrent en figure 3, la succession de l'empilement Si-SiO₂-NiB dans les TSV.

L'adhérence de l'empilement métallique est évaluée en appliquant le test au scotch normalisé ASTM D3359. Le résultat fournit une mesure de 16/16 pour l'empilement global vu sur la figure 3.

g) Etude comparative

25 A titre comparatif, un substrat identique à celui décrit en a) et n'ayant pas subi les étapes en b) mais celles en c) et d) ne montre aucune métallisation de ce substrat.

30 **Exemple 4A : Substrat souple de polyimide (type Kapton) revêtu de polymère P4VP**

a) Nettoyage des surfaces

Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, un coupon de polyimide flexible de 4 cm de côté (4*4cm) et de 500 µm d'épaisseur. Le coupon a été nettoyé à l'isopropanol par trempage et séché sous balayage d'azote avant d'être activé selon
35 b).

b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

La préparation de cette solution de P4VP ($M_n=60\,000$ g/mole) et peroxyde de benzoyle est identique à celle présentée en b1) de l'exemple 2.

b2) Enduction du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour une métallisation de toute la surface, l'enduction de la solution de P4VP et peroxyde de benzoyle est faite par trempage pendant 2 minutes puis par retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol aidée par un léger flux d'azote. Un film de P4VP couvrant mais non homogène est obtenu. Le dépôt de P4VP et peroxyde de benzoyle se produit alors des deux côtés du substrat.

b3) Immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Le substrat revêtu par la P4VP et le peroxyde de benzoyle est chauffé à 250°C avec un pistolet thermique pendant 5 minutes, à 2 cm de distance de la source de chaleur et sans précautions particulières. Une fois le substrat à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH}=2,5$ (ou de l'éthanol) par trempage pendant 5 minutes afin d'éliminer le polymère non greffé de la surface. Seule une couche résiduelle greffée, conforme et uniforme de P4VP de quelques nanomètres est alors obtenue. La surface devient alors hydrophile selon une appréciation visuelle.

Exemple 4B : Dépôt electroless d'une couche de Nickel et d'une couche de cuivre sur un substrat revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO_2 et de polymère P4VP.

Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 4A.

c) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

La préparation de cette solution de tétrachlorure de palladium (II) (H_2PdCl_4) est identique à celle présentée en c1) de l'exemple 1B.

c2) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour l'activation de la couche de P4VP greffés, les substrats sont plongés deux minutes dans la solution de palladate préparée en c1). Un rinçage abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont effectués. Le substrat redevient alors hydrophile selon une appréciation visuelle.

d) Dépôt d'une couche métallique de NiB conductrice par voie electroless :

Le substrat activé en c2) est plongé dans un bain electroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460 - A+B) régulé à la température de 65°C . Il subit alors le même traitement que dans d) de l'exemple 1B.

e) Formation d'une couche de germination de cuivre :

Le dépôt d'une couche de germination de cuivre sur le substrat revêtu à l'issue de l'étape d) a été réalisé en utilisant le même protocole que celui décrit en e) dans l'exemple 1B.

L'empilement métallique ainsi obtenu a été recuit à 250°C pendant 10 minutes sous atmosphère réductrice (mélange $N_2 + H_2$ (5% en H_2)).

f) Résultats :

Des couches adhérentes et uniformes sont obtenues sur le substrat polyimide tel que décrit en a) L'adhérence de l'empilement métallique est évaluée en appliquant le test au scotch normalisé ASTM D3359. Le résultat fournit une mesure de 16/16 pour l'empilement global.

Exemple 5A : Revêtement d'un substrat souple de polyimide (type Kapton) à partir d'une solution contenant un polymère P4VP et un sel de palladium

15 a) Nettoyage des surfaces

Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, un coupon de polyimide flexible (type Kapton) de 4 cm de côté (4*4cm) et de 500 μm d'épaisseur. Le coupon a été nettoyé à l'isopropanol par trempage et séché sous balayage d'azote avant d'être activé selon b).

20 b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP) associé à la source de palladium

b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

Une solution comprenant 10 mg de P4VP (Mn 60 000) et 15 mg d'acétate de palladium $Pd(OAc)_2$ dissouts dans un mélange de 10 ml d'eau et 90 ml d'acide propanoïque est préparée en vérifiant la totale solubilisation des constituants.

25 b2) Enduction du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP) associé au palladium

Pour une métallisation de la surface sous forme de motif, l'enduction de la solution de P4VP et palladium est faite par impression à jet d'encre. La solution est introduite dans la cartouche de liquide alimentant l'aiguille du jet d'encre. Après impression, si nécessaire, la surface est séchée par un léger flux d'azote. Un film de P4VP couvrant mais non homogène, et suivant le motif choisi par l'utilisateur, est obtenu. Dans ce cas il s'agit du logo Alchimer. L'enduction se faisant uniquement sur la face choisie et non sur les deux faces comme dans les exemples précédents.

35 b3) Immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP) activé au palladium

Le substrat revêtu par la P4VP est traité comme dans b3) de l'exemple 3A. Un rinçage abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous

balayage d'azote sont effectués. Le substrat redevient partiellement hydrophile, qui laisse deviner le logo selon une appréciation visuelle.

Exemple 5B : Dépôt electroless d'une couche de Nickel sur un substrat polyimide revêtu d'une couche de polymère P4VP.

Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 5A.

c) Dépôt d'une couche métallique de NiB conductrice par voie electroless :

Le substrat activé en b3) est plongé dans un bain electroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460- A+B) régulé à la température de 65°C. Il subit alors le même traitement que dans d) de l'exemple 1B.

d) Résultats :

Une couche adhérente et déposée localement est obtenue sur le substrat polyimide tel que décrit en a) L'adhérence de la couche métallique est évaluée en appliquant le test au scotch normalisé ASTM D3359. Le résultat montre une excellente résistance du greffage métallique sur le substrat. Les figures 4 et 5 montrent respectivement le greffage du revêtement métallique uniquement sur les zones d'impression sur le coupon polyimide et un détail du logo observé en microscopie optique.

Exemple 6A: Revêtement d'un substrat tressé d'une aramide (Kevlar) à partir d'une solution contenant un polymère P4VP

a) Nettoyage des surfaces

Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, une toile de Kevlar. L'échantillon a été nettoyé à l'isopropanol par trempage et séché sous balayage d'azote avant d'être activé selon b).

b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

La préparation de cette solution de P4VP ($M_n=60\,000$ g/mole) est identique à celle présentée en b1) de l'exemple 1A.

b2) Enduction du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour une métallisation de toute la surface, l'enduction de la solution de P4VP est faite par trempage pendant 2 minutes puis par retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol aidée par un léger flux d'azote un film de P4VP couvrant mais non homogène. Le dépôt de P4VP se produit alors sur toutes les faces du substrat.

b3) Immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Le substrat revêtu par la P4VP est chauffé à 400°C dans un four pendant 5 minutes, sans précautions particulières. Une fois le substrat à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à pH=2,5 (ou de l'éthanol) par trempage pendant 5 minutes afin d'éliminer le polymère non greffé de la surface. Seule une couche résiduelle greffée, conforme et uniforme de P4VP de quelques nanomètres est alors obtenue. La surface devient alors hydrophobe selon une appréciation visuelle.

Exemple 6B : Dépôt electroless d'une couche de Nickel sur un substrat aramide revêtu d'une couche de polymère P4VP.

Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 6A.

c) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

La préparation de cette autre solution d'activation se fait de la façon suivante. Une masse de 15 mg de dichlorure tetraamine-palladium (II) ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) est dissoute dans 10 ml d'eau désionisée (EDI). La dissolution doit être complète. Le pH, à titre indicatif, est d'environ pH=8.5.

c2) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour l'activation de la couche de P4VP greffés, les substrats sont plongés deux minutes dans la solution de complexe de palladium préparée en c1). Un rinçage abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont effectués. Le substrat redevient alors hydrophile selon une appréciation visuelle.

d) Dépôt d'une couche métallique de NiB conductrice par voie electroless :

Le substrat activé en c2) est plongé dans un bain electroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460- A+B) régulé à la température de 65°C. Il subit alors le même traitement que dans d) de l'exemple 1B.

e) Résultats :

Des couches adhérentes et uniformes sont obtenues sur le substrat Kevlar tel que décrit en a) (Figures 6 et 7) L'adhérence de l'empilement est évaluée en appliquant le test au scotch normalisé ASTM D3359. Le résultat fournit une mesure de 16/16 pour l'empilement global. A titre comparatif, un substrat n'ayant pas été recouvert d'une couche de P4VP a été soumise à un bain d'activation puis de métallisation. Aucune métallisation ne se produit sur le substrat.

Exemple 7A: Revêtement d'un substrat de fibre de carbone dans une matrice époxy à partir d'une solution contenant un polymère P4VP

a) Nettoyage des surfaces

Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, une fibre de carbone dans une matrice époxy 5*5cm. L'échantillon a été nettoyé à l'isopropanol par trempage et séché sous balayage d'azote avant d'être activé selon b).

b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

La préparation de cette solution de P4VP ($M_n=60\,000$ g/mole) et peroxyde de benzoyle est identique à celle présentée en b1) de l'exemple 2A.

b2) Enduction du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour une métallisation de toute la surface, l'enduction de la solution de P4VP et peroxyde de benzoyle est faite par trempage pendant 2 minutes puis par retrait (immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol aidée par un léger flux d'azote un film de P4VP couvrant mais non homogène. Le dépôt de P4VP et peroxyde de benzoyle se produit sur toute la surface du substrat.

b3) Immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Le substrat revêtu par la P4VP et le peroxyde de benzoyle est chauffé à 100°C dans un four pendant 20 minutes, sans précautions particulières. Une fois le substrat à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à pH=2,5 (ou de l'éthanol) par trempage pendant 5 minutes afin d'éliminer le polymère non greffé de la surface. Seule une couche résiduelle greffée, conforme et uniforme de P4VP de quelques nanomètres est alors obtenue. La surface devient alors hydrophobe selon une appréciation visuelle.

Exemple 7B : Dépôt électroless d'une couche de Nickel et d'une couche de cuivre sur un substrat de fibre de carbone dans une matrice époxy revêtu d'une couche de polymère P4VP.

Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 7A.

c) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

La préparation de cette solution de dichlorure tétraamine-palladium (II) ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) est identique à celle présentée en c1) de l'exemple 6B.

c2) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour l'activation de la couche de P4VP greffés, les substrats sont plongés deux minutes dans la solution de palladium préparée en c1). Un rinçage abondant à

l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont effectués. Le substrat redevient alors hydrophile selon une appréciation visuelle.

d) Dépôt d'une couche métallique de NiB conductrice par voie electroless :

- Le substrat activé en c2) est plongé dans un bain électroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460- A+B) régulé à la température de 65°C. Il subit alors le même traitement que dans d) de l'exemple 1B.

e) Formation d'une couche de germination de cuivre :

- Le dépôt d'une couche de germination de cuivre sur le substrat revêtu à l'issue de l'étape d) a été réalisé en utilisant une solution commerciale (Aveni V201). Les conditions d'obtention de la couche de cuivre est identique à celles décrites en e) de l'exemple 1B.

f) Résultats :

- Des couches adhérentes et uniformes sont obtenues sur le substrat de fibres de carbone tel que décrit en a) Les images montrent en figure 8, la succession de l'empilement fibre de C -NiB, et en figure 9, l'empilement fibre de C-NiB-Cu.

L'adhérence de l'empilement métallique est évaluée en appliquant le test au scotch normalisé ASTM D3359. Le résultat fournit une mesure de 16/16 pour l'empilement global vu sur la figure 2 (?).

g) Etude comparative

- A titre comparatif, un substrat identique à celui décrit en a) et n'ayant pas subi les étapes en b) mais celles en c) et d) ne montre aucune métallisation de ce substrat. De même, une solution de P4VP comme décrit en b) mais ne contenant pas de peroxyde de benzoyle, ne permet pas après les étapes c) et d) d'avoir un greffage et une métallisation du substrat.

Exemple 8A: Revêtement d'un substrat fait d'une feuille d'aluminium à partir d'une solution contenant un polymère P4VP

a) Nettoyage des surfaces

- Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, une feuille d'aluminium d'environ 0.02 mm. L'échantillon a été nettoyé à l'isopropanol par trempage et séché sous balayage d'azote avant d'être activé selon b).

b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

- La préparation de cette solution de P4VP (Mn=60 000 g/mole) et peroxyde de benzoyle est identique à celle présentée en b1) de l'exemple 2.

b2) Enduction du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour une métallisation de toute la surface, l'enduction de la solution de P4VP et peroxyde de benzoyle est faite par trempage pendant 2 minutes puis par retrait

(immersion-émersion) afin d'obtenir après évaporation de l'éthanol aidée par un léger flux d'azote. Un film de P4VP couvrant mais non homogène est obtenu. Le dépôt de P4VP et peroxyde de benzoyle se produit sur toute la surface du substrat.

b3) Immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

- 5 Le substrat revêtu par la P4VP et le peroxyde de benzoyle est chauffé à 250°C avec un décapeur thermique pendant 2 minutes, sans précautions particulières. Une fois le substrat à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à pH=2,5 (ou de l'éthanol) par trempage pendant 5 minutes afin d'éliminer le polymère non greffé de la surface. Seule une
10 couche résiduelle greffée, conforme et uniforme de P4VP de quelques nanomètres est alors obtenue. La surface devient alors hydrophobe selon une appréciation visuelle.

15 **Exemple 8B : Dépôt electroless d'une couche de Nickel sur une feuille d'aluminium revêtue d'une couche de polymère P4VP.**

Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 8A.

c) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

- 20 La préparation de cette solution de dichlorure tetraamine-palladium (II) ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) est identique à celle présentée en c1) de l'exemple 6B.

c2) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

- Pour l'activation de la couche de P4VP greffés, les substrats sont plongés deux minutes dans la solution de complexe de palladium préparée en c1). Un rinçage
25 abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont effectués. Le substrat redevient alors hydrophile selon une appréciation visuelle.

d) Dépôt d'une couche métallique d'alliage de Nickel par voie electroless :

- Le substrat activé en c2) est plongé dans un bain electroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460- A+B) régulé à la température de 65°C. Il subit alors le
30 même traitement que dans d) de l'exemple 1.

e) Résultats :

- Des couches adhérentes et uniformes sont obtenues sur le substrat d'aluminium tel que décrit en a). A titre comparatif, un substrat identique à celui décrit en a) et n'ayant pas subi les étapes en b) mais celles en c) et d) ne montre
35 aucune métallisation de ce substrat.

Exemple 9A : Revêtement d'un substrat revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ à partir d'une solution contenant un polymère polyéthylène imine branchée (PEI)

5 a) Nettoyage des surfaces

Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, un coupon de silicium de 4 cm de côté (4*4cm) et de 750 µm d'épaisseur recouvert d'une couche d'oxyde thermique de silicium (SiO₂) d'une épaisseur d'environ 300 nm. L'échantillon a été placé dans une solution contenant 50 ml d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) et 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pendant 10 minutes à 80°C, l'échantillon a ensuite été rincé abondamment à l'eau dé-ionisée (18.2 MOhm/cm) et séché sous balayage d'azote avant d'être activé selon b). Une autre alternative consiste en un nettoyage à l'isopropanol de la surface, rinçage à l'isopropanol et séchage sous balayage d'azote.

15 b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

 b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

Une solution de PEI branchée (50% en masse dans l'eau) de concentration typiquement de 200 mg dans 100 ml d'éthanol, stable dans le temps, est préparée par dissolution. A ceci sont ajoutés 25 mg de dihydrochlorure de 2,2'-Azobis(2-méthylpropionamidine). Une agitation forte et longue peut être nécessaire pour une dissolution parfaite.

 b2) Enduction du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

L'application de la solution de PEI est faite par trempage-retrait (immersion-émersion) de l'échantillon pendant 2 minutes. L'évaporation de l'éthanol, qui peut être facilitée à l'aide d'un flux d'air comprimé, fournit un film de PEI et dihydrochlorure de 2,2'-Azobis(2-méthylpropionamidine) couvrant mais non homogène.

30 b3) Immobilisation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

Le substrat plan revêtu par la PEI et dihydrochlorure de 2,2'-Azobis(2-méthylpropionamidine) est alors chauffé à 250°C avec un pistolet thermique pendant 2 minutes, à 2 cm de distance et sans précautions particulières. Une fois le substrat revenu à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à pH=2,5 (ou de l'éthanol) par trempage, afin d'éliminer le polymère non greffé sur la surface. Seule une couche résiduelle de quelques nanomètres de PEI greffée et uniforme est alors obtenue. La surface devient alors légèrement hydrophile selon une appréciation visuelle.

Exemple 9B : Dépôt électroless d'une couche de Nickel et d'une couche de cuivre sur un substrat revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ et de polymère PEI.

5 Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 9A.

c) Activation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

La préparation de cette solution de tétrachlorure de palladium (II) (H₂PdCl₄) est identique à celle présentée en c1) de l'exemple 1B.

10 c2) Activation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

Pour l'activation de la couche de PEI greffés, les substrats sont plongés deux minutes dans la solution de palladate préparée en c1). Un rinçage abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont effectués. Le substrat devient alors plus hydrophile selon une appréciation visuelle.

15 d) Dépôt d'une couche métallique de NiB destinée à former une barrière de diffusion au cuivre par voie électroless :

Le substrat activé en c2) est plongé dans un bain électroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460- A+B) régulé à la température de 65°C. Il subit alors le même traitement que dans d) de l'exemple 1.

20 e) Formation d'une couche de germination de cuivre :

Le dépôt d'une couche de germination de cuivre sur le substrat revêtu à l'issue de l'étape d) a été réalisé en utilisant le même protocole que celui décrit en e) dans l'exemple 1B.

f) Résultats :

25 Des couches adhérentes et uniformes sont obtenues sur le substrat SiO₂ tel que décrit en a) Les images en vue de profil par microscopie électronique à balayage montrent en figure 10, la succession de l'empilement Si-SiO₂-NiB.

L'adhérence de l'empilement métallique est évaluée en appliquant le test au scotch normalisé ASTM D3359. Le résultat fournit une mesure de 16/16 pour 30 l'empilement global Si-SiO₂-NiB-Cu.

g) Etude comparative

A titre comparatif, un substrat identique à celui décrit en a) et n'ayant pas subi les étapes en b) mais celles en c) et d) ne montre aucune métallisation de ce substrat.

Exemple 10 : Revêtement d'un substrat d'inox poli à partir d'une solution contenant un polymère P4VP

a) Nettoyage des surfaces

Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, une plaque d'INOX Poli d'environ 1x4cm. L'échantillon a été nettoyé à l'isopropanol par trempage, rinçage à l'isopropanol et séché sous balayage d'azote avant d'être activé selon b).

b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

La préparation de cette solution de P4VP ($M_n=60\,000$ g/mole) est identique à celle présentée en b1) de l'exemple 1A.

b2) Enduction du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Pour une métallisation de type pleine surface, l'application de la solution de P4VP est faite par trempage-retrait (immersion-émersion) de l'échantillon pendant 10 secondes. L'évaporation de l'éthanol, qui peut être facilitée à l'aide d'un flux d'air comprimé, fournit un film de P4VP couvrant mais non homogène. Le dépôt de P4VP se produit alors des deux côtés du substrat.

b3) Immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Le substrat plan revêtu par la P4VP est alors chauffé à 400°C au pistolet thermique pendant 2 minutes sans précautions particulières. Une fois le substrat revenu à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à pH=2,5 (ou de l'éthanol) par trempage, afin d'éliminer le polymère non greffé sur la surface. Seule une couche résiduelle de quelques nanomètres de P4VP greffée et uniforme est alors obtenue. La surface devient alors légèrement hydrophile selon une appréciation visuelle.

c) Résultats :

La plaque d'INOX poli est alors caractérisée par Infrarouge FTIR (figure 11), avant et après recuit. Avant et après Rinçage.

Exemple 11A: Revêtement d'un substrat fait de mousse Polyuréthane revêtue d'une matrice époxy à partir d'une solution contenant un polymère P4VP

a) Nettoyage des surfaces

Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, une mousse polyuréthane recouverte de résine époxy. L'échantillon a été nettoyé à l'isopropanol par trempage, et séché sous balayage d'azote avant d'être activé selon b).

b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

b1) Préparation extemporanée de la solution d'enduction.

La préparation de cette solution de P4VP ($M_n=60\,000$ g/mole) et peroxyde de benzoyle est identique à celle présentée en b1) de l'exemple 2A.

b2) Enduction du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

5 Cette étape s'effectue comme l'étape b2) de l'exemple 2A.

b3) Immobilisation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

Le substrat revêtu par la P4VP et le peroxyde de benzoyle est chauffé à 100°C dans un four pendant 20 minutes, sans précautions particulières. Une fois le substrat à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH}=2,5$ (ou de l'éthanol) par trempage pendant 5 minutes afin d'éliminer le polymère non greffé de la surface. Seule une couche résiduelle greffée, conforme et uniforme de P4VP de quelques nanomètres est alors obtenue. La surface devient alors hydrophobe selon une appréciation visuelle.

15 **Exemple 11B : Dépôt electroless d'une couche de Nickel sur de la mousse Polyuréthane revêtue d'une matrice époxy puis revêtue d'une couche de polymère P4VP.**

Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 11A.

20 c) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

La préparation de cette solution de dichlorure tetraamine-palladate (II) ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) est identique à celle présentée en c1) de l'exemple 6B.

c2) Activation du revêtement de polymère poly-4-vinylpyridine (P4VP)

25 Pour l'activation de la couche de P4VP greffés, les substrats sont plongés deux minutes dans la solution de palladate préparée en c1). Un rinçage abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont effectués. Le substrat redevient alors hydrophile selon une appréciation visuelle.

d) Dépôt d'une couche métallique de NiB conductrice par voie electroless :

30 Le substrat activé en c2) est plongé dans un bain electroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460- A+B) régulé à la température de 65°C . Il subit alors le même traitement que dans d) de l'exemple 1B.

e) Résultats :

35 Une couche adhérente et uniforme d'alliage de nickel est obtenue sur le substrat de mousse polyuréthane/époxy tel que décrit en a). L'image en figure 12 montre la couverture métallique sur le substrat polymérique.

f) Etude comparative

A titre comparatif, un substrat identique à celui décrit en a) et n'ayant pas subi les étapes en b) mais celles en c) et d) ne montre aucune métallisation de ce substrat.

5 **Exemple 12A: Revêtement d'un substrat revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ à partir d'une solution contenant un polymère polyéthylène imine branchée (PEI)**

 a) Nettoyage des surfaces

 La nature des surfaces et le nettoyage de celles-ci est identique à a) de
10 l'exemple 9A.

 b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

 b1) Préparation extemporanée de la solution aqueuse d'enduction.

 Une solution de PEI branchée (Mn=1200 g/mole ; 50% en masse dans
15 l'eau) de concentration typiquement de 200 mg dans 20 ml d'eau désionisée. A ceci sont ajoutés 25 mg de dihydrochlorure de 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine). Une agitation forte et longue peut être nécessaire pour une dissolution parfaite. Enfin, 60 ml de diéthylène glycol monoéthyl éther sont additionnés à la solution aqueuse.

 b2) Enduction du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

20 Pour une métallisation de type pleine surface, l'application de la solution de PEI est faite par trempage-retrait (immersion-émersion) de l'échantillon pendant 2 minutes. L'évaporation du mélange de solvant, qui doit être facilitée à l'aide d'un flux d'air comprimé, fournit un film de PEI et dihydrochlorure de 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) couvrant mais non homogène.

25 b3) Immobilisation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

 Le substrat plan revêtu par la PEI et dihydrochlorure de 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) est alors chauffé à 250°C avec un pistolet thermique pendant 2 minutes, à 2 cm de distance et sans précautions particulières. Une fois le substrat
30 revenu à température ambiante, celui-ci est rincé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à pH=2,5 par trempage, afin d'éliminer le polymère non greffé sur la surface. Seule une couche résiduelle de quelques nanomètres de PEI greffée et uniforme est alors obtenue. La surface devient alors légèrement hydrophile selon une
appréciation visuelle.

Exemple 12B : Dépôt électroless d'une couche de Nickel et d'une couche de cuivre sur un substrat revêtu d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ et de polymère PEI.

5 Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 12A.

c) Activation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

La préparation de cette solution de tétrachlorure de palladium (II) (H₂PdCl₄) est identique à celle présentée en c1) de l'exemple 1B.

10 c2) Activation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

Pour l'activation de la couche de PEI greffés, les substrats sont plongés quatre minutes dans la solution de palladate préparée en c1). Un rinçage abondant à l'eau désionisée (18.2 MOhm/cm) et un séchage sous balayage d'azote sont effectués. Le substrat devient alors encore plus hydrophile selon une appréciation
15 visuelle.

d) Dépôt d'une couche métallique de NiB destinée à former une barrière de diffusion au cuivre par voie électroless :

Le substrat activé en c2) est plongé dans un bain électroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460- A+B) régulé à la température de 65°C. Il subit alors le même traitement que dans d) de l'exemple 1. Le temps de dépôt étant de 6 minutes dans ce cas précis.
20

e) Formation d'une couche de germination de cuivre :

Le dépôt d'une couche de germination de cuivre sur le substrat revêtu à l'issue de l'étape d) a été réalisé en utilisant le même protocole que celui décrit en e) dans l'exemple 1B.
25

f) Résultats :

Des couches adhérentes et uniformes sont obtenues sur le substrat SiO₂ tel que décrit en a) L'adhérence de l'empilement métallique est évaluée en appliquant le test au scotch normalisé ASTM D3359. Le résultat fournit une mesure de 16/16 pour l'empilement global Si-SiO₂-NiB-Cu.
30

g) Etude comparative

A titre comparatif, un substrat identique à celui décrit en a) et n'ayant pas subi les étapes en b) mais celles en c) et d) ne montre aucune métallisation de ce substrat.
35

Exemple 13A : Revêtement d'un substrat revêtu de silicium dopé P (dopage au bore) à partir d'une solution contenant un polymère polyéthylène imine branchée (PEI)

5 a) Nettoyage des surfaces

Dans cet exemple on a utilisé en tant que substrat, un coupon de silicium de 4 cm de côté (4*4cm) et de 750 µm d'épaisseur. L'échantillon a été placé dans une solution contenant 50 ml d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) et 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pendant 10 minutes à 80°C, l'échantillon a ensuite été rincé
10 abondamment à l'eau dé-ionisée (18.2 MOhm/cm) et séché sous balayage d'azote. La mouillabilité de l'échantillon est élevée selon une appréciation visuelle. Un second traitement est effectué par trempage dans l'acide fluorhydrique (2.5%) pendant 1 minute. La mouillabilité de l'échantillon est maintenant nulle selon une appréciation visuelle.

15 b) Enduction et immobilisation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

b1) Préparation extemporanée de la solution aqueuse d'enduction.

Cette étape est identique à l'étape b1 dans l'exemple 12A.

b2) Enduction du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

20 Cette étape est identique à l'étape b2 dans l'exemple 12A.

b3) Immobilisation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

Cette étape est identique à l'étape b3 dans l'exemple 12A.

25 **Exemple 13B : Dépôt électroless d'une couche de Nickel et d'une couche de cuivre sur un substrat revêtu de silicium dopé P (dopage au bore) et de polymère PEI.**

Le substrat utilisé dans cet exemple a été obtenu à l'issue de l'étape b3) de l'Exemple 13A.

30 c) Activation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

c1) Préparation extemporanée de la solution d'activation :

La préparation de cette solution de tétrachlorure de palladium (II) (H₂PdCl₄) est identique à celle présentée en c1) de l'exemple 1B.

c2) Activation du revêtement de polymère polyéthylèneimine branchée (PEI)

35 Cette étape est identique à l'étape c2 dans l'exemple 12B.

d) Dépôt d'une couche métallique de NiB destinée à former une barrière de diffusion au cuivre par voie électroless :

Le substrat activé en c2) est plongé dans un bain électroless de nickel-bore (bain commercial Aveni E460- A+B) régulé à la température de 65°C. Il subit alors le

même traitement que dans d) de l'exemple 1. Le temps de dépôt étant de 3 minutes dans ce cas précis.

e) Formation d'une couche de germination de cuivre :

- 5 Le dépôt d'une couche de germination de cuivre sur le substrat revêtu à l'issue de l'étape d) a été réalisé en utilisant le même protocole que celui décrit en e) dans l'exemple 1B.

f) Résultats :

- 10 Des couches adhérentes et uniformes sont obtenues sur le substrat silicium tel que décrit en a) Les images en vue de profil par microscopie électronique à balayage montrent en figure 13, la succession de l'empilement Si-NiB-Cu.

L'adhérence de l'empilement métallique est évaluée en appliquant le test au scotch normalisé ASTM D3359. Le résultat fournit une mesure de 16/16 pour l'empilement global Si-NiB-Cu.

g) Etude comparative

- 15 A titre comparatif, un substrat identique à celui décrit en a) et n'ayant pas subi les étapes en b) mais celles en c) et d) ne montre aucune métallisation de ce substrat.

REVENDICATIONS

1. Procédé non électrochimique de greffage, par voie radicalaire, d'un polymère sur un substrat solide, organique ou inorganique et isolant, conducteur de l'électricité, ou semi-conducteur de l'électricité, lequel procédé comprend la succession d'étapes suivantes :

- a1) préparation d'une solution dudit polymère dans un solvant,
- a2) mise en contact dudit substrat avec la solution préparée précédemment;
- 10 b) élimination du solvant de la solution pour obtenir le substrat recouvert par un dépôt de polymère;
- c) traitement thermique du substrat recouvert de polymère obtenu à l'étape précédente à une température comprise entre 70 et 450 °C;
- d) élimination des molécules du dépôt de polymère qui ne se sont pas greffées sur le substrat, laquelle élimination est effectuée par i) rinçage du substrat revêtu obtenu à l'étape c) avec un solvant du polymère qui peut être identique ou non au solvant utilisé dans l'étape a1), puis ii) séchage dudit substrat de manière à éliminer le solvant ;
- 15 e) récupération du substrat rincé à l'issue de l'étape d), lequel substrat est recouvert d'un film de polymère,
- 20 ledit polymère n'étant pas un polymère à base d'acide acrylique, et la solution mise en œuvre à l'étape a2) ne comprenant aucun composé monomère susceptible de former un polymère par réaction sur lui-même ou par réaction avec le polymère contenu dans ladite solution, lors de la mise en œuvre du
- 25 procédé.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la solution de l'étape a) comprend en outre un initiateur radicalaire qui est soluble dans ladite solution et choisi dans le groupe consisté par le peroxyde de benzoyle, le persulfate d'ammonium, de sodium ou de potassium, l'azobisisobutyronitrile et l'hydrochlorure de 2,2'-azobis(2-méthylpropionamidine).

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère est choisi parmi les poly(acide lactique-co-acide glycolique), les polypropylène glycol et les polymères azotés.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polymère azoté est choisi parmi les polyvinylpyridines et les polyéthylèneimines.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le substrat solide organique ou inorganique comprend un matériau choisi parmi le silicium, les oxydes minéraux dont les oxydes métalliques, les polyimides, les métaux, les mousses de polyuréthannes, les polymères thermostables, les papiers et les fibres de carbone.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de mise en contact a) est effectuée selon une immersion – émergence, selon une enduction par contact, ou selon une enduction par projection.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le solvant de l'étape a) est un solvant protique choisi dans le groupe constitué par l'eau, les mono-alcools aliphatiques ayant 1 à 4 atomes de carbone; les éthers de glycol, les acides carboxyliques aliphatiques ayant 2 à 4 atomes de carbone et leurs mélanges.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le traitement thermique de l'étape c) est réalisé à une température comprise entre 100 et 400°C.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film de polymère a une épaisseur comprise entre 1 et 100 nm.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film de polymère a une adhésion mesurée par la norme ASTM 3359 comprise entre 10/16 et 16/16.

11. Substrat revêtu par un film de polymère susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Procédé de métallisation d'un substrat solide organique ou inorganique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

A1) mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 de façon à obtenir un substrat solide organique ou inorganique revêtu par un film de polymère;

B1) dépôt d'au moins une couche métallique par voie sèche ou humide sur le film de polymère obtenue à l'étape A1.

13. Procédé de métallisation selon la revendication 12, caractérisé en ce que la solution du polymère dans un solvant préparée à l'étape a1) comprend au moins un sel de métallique destiné à activer la surface du film polymère opposée à l'interface substrat/polymère.

5

14. Procédé de métallisation selon la revendication 12, dans lequel

- la surface du substrat est recouverte d'une couche continue ou discontinue d'oxyde de silicium obtenu par traitement thermique de silicium,

10 - l'étape A1) consiste à revêtir la surface du dioxyde de silicium par un film de polymère azoté, et

- l'étape B1) consiste à revêtir la surface du film de polymère azoté avec une couche métallique comprenant un matériau à base de nickel, de cobalt ou de cuivre.

15 15. Utilisation d'un substrat revêtu par un film de polymère, lequel substrat est susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour la fabrication de dispositifs électroniques, pour la fabrication de dispositifs médicaux implantables, pour la préparation de surface de biocapteurs, dans le domaine de l'électronique imprimée ou pour la protection antifoudre dans le domaine de l'aéronautique.

20

16. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 pour métalliser des polymères organiques, des oxydes métalliques ou des oxydes minéraux.

25

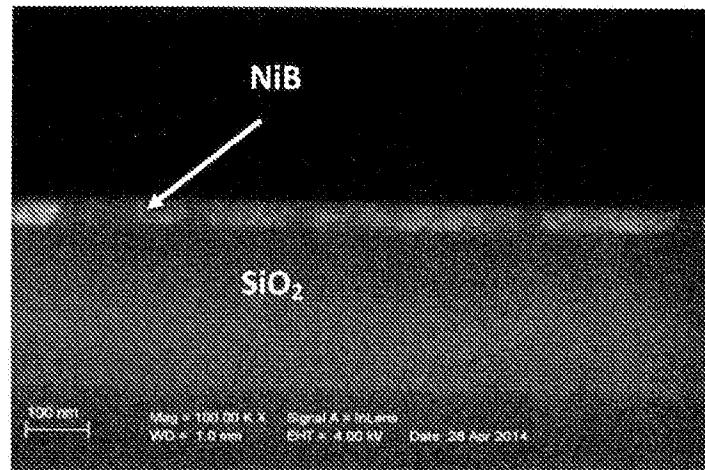


FIG. 1

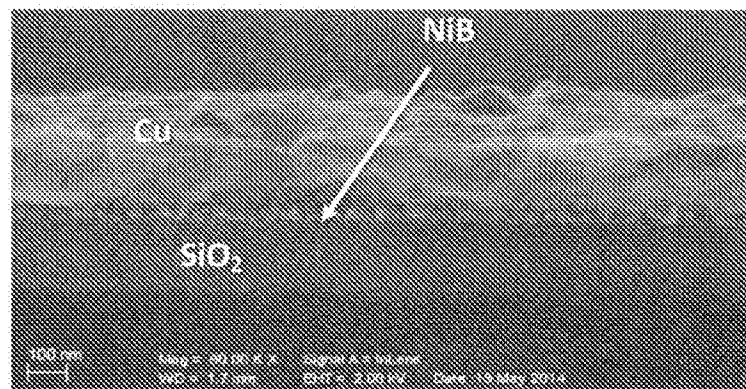


FIG. 2

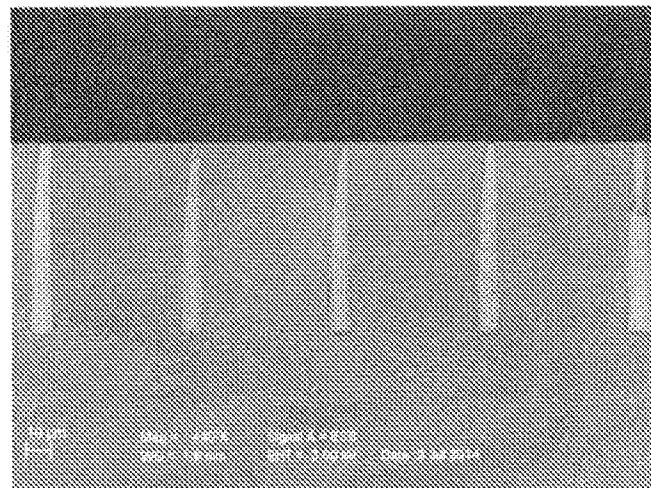


FIG. 3



FIG. 4 :

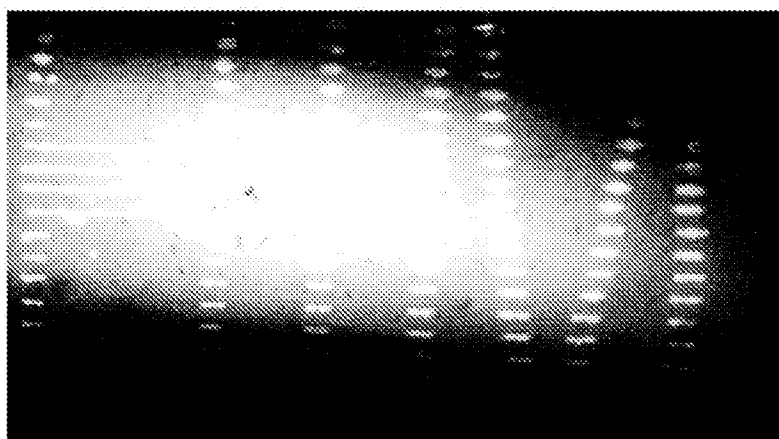


FIG. 5

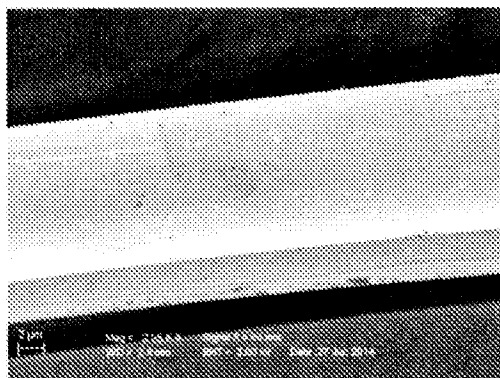


FIG. 6

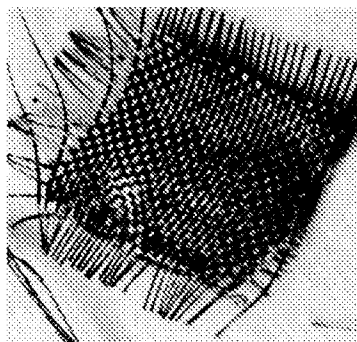


FIG. 7

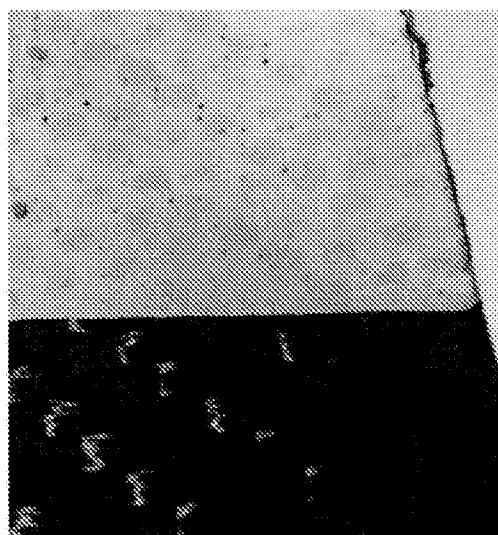


FIG. 8

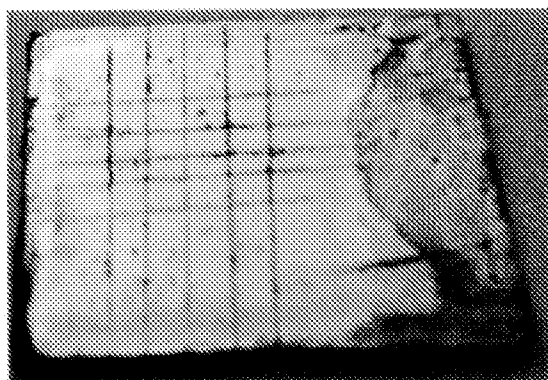


FIG. 9

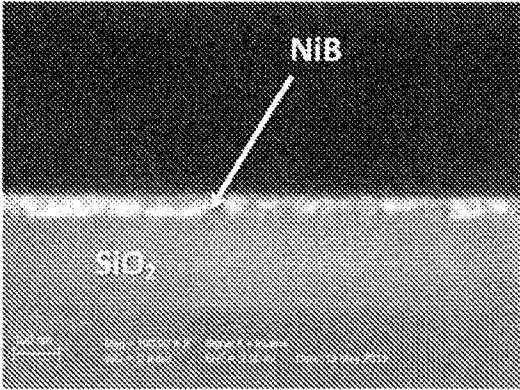


FIG. 10

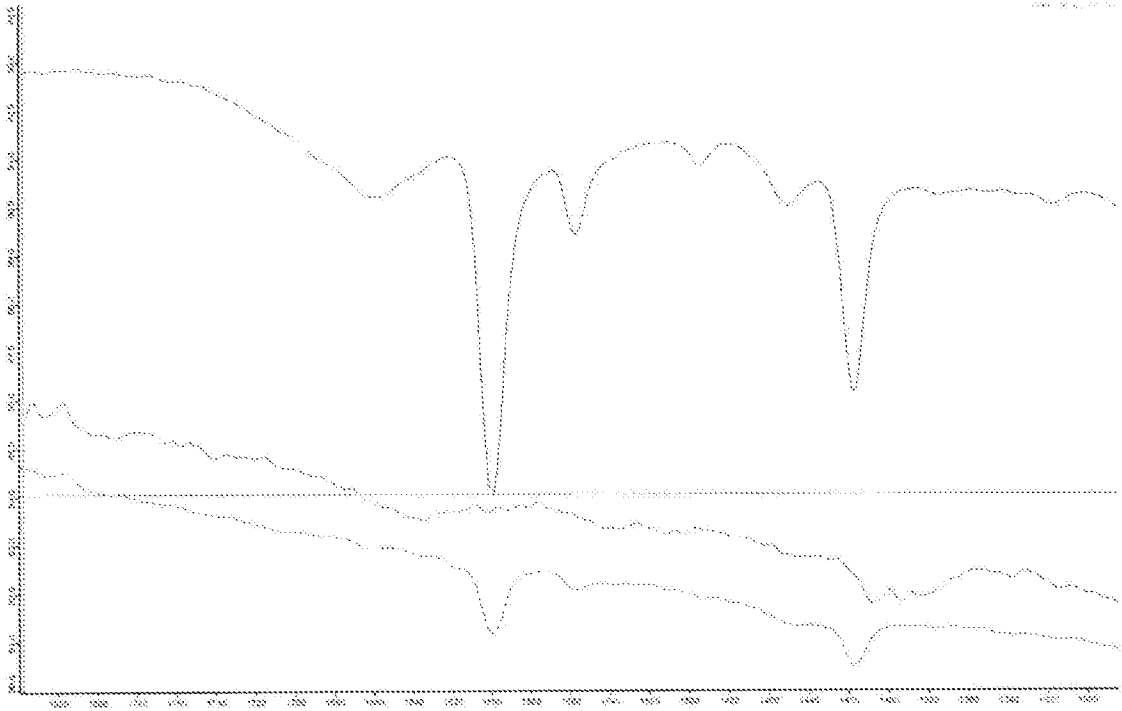


FIG. 11

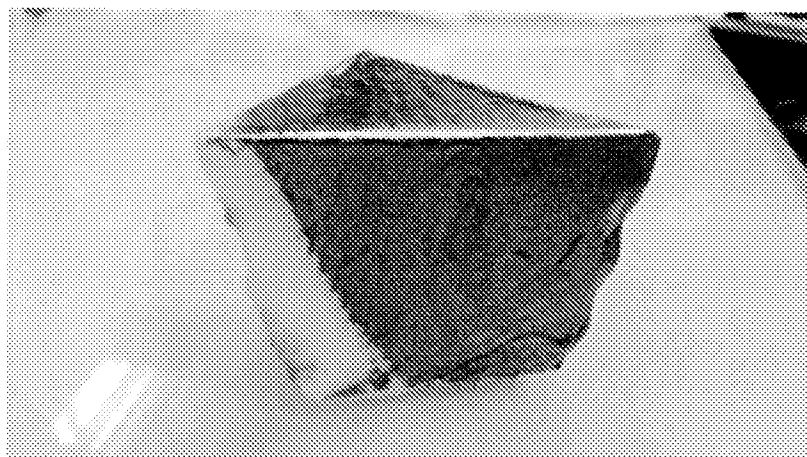


FIG. 12

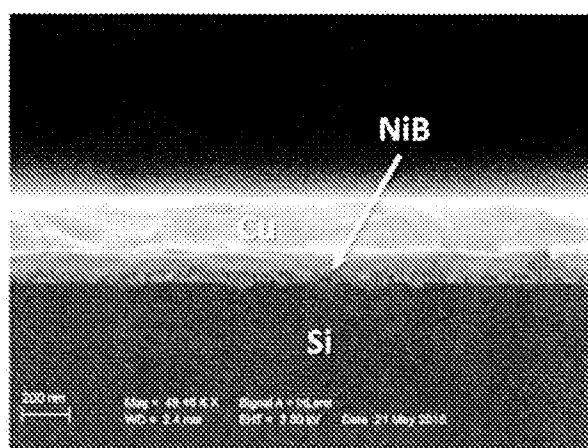


FIG. 13