



Gestion INIS
Doc. enreg. le : 26/10/96
N° TRN : FR 9603280
Destination : I,I+D,D



**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE
DE LA DIFFUSION
D'IMPURETÉS MÉTALLIQUES
DANS UN FILM POLYMÈRE (KAPTON®)
SOUS ET HORS IRRADIATION**

par

Nicolas MARIN

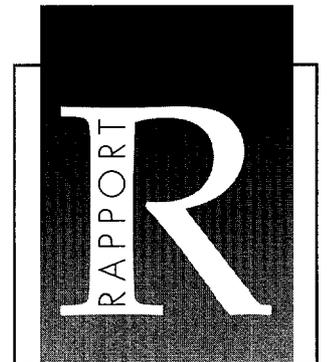
DIRECTION DES TECHNOLOGIES AVANÇÉES
CENTRE D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES
SUR LES MATÉRIAUX
DÉPARTEMENT D'ÉTUDES
DU COMPORTEMENT DES MATÉRIAUX

CEA / Saclay

VOL 28 N° 03

DIRECTION DE L'INFORMATION
SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

CEA/SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE



**RAPPORT
CEA-R-5713**

DIRECTION DES TECHNOLOGIES AVANÇÉES

1996

"CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DIFFUSION D'IMPURETES METALLIQUES DANS UN FILM POLYMERE (KAPTON®) SOUS ET HORS IRRADIATION"

Sommaire - L'objet de cette étude est le comportement de diffusion dans le film polymère Kapton, en l'absence et en présence d'irradiation aux ions, de métaux de réactivité différente (cuivre, nickel, titane) à partir de couches élaborées par pulvérisation ionique.

L'analyse des profils de diffusion est réalisée par rétrodiffusion Rutherford. Celle-ci, étroitement couplée à l'observation par microscopie électronique en coupe transversale, permet de relier le comportement de diffusion à la structure microscopique de l'interface métal/Kapton.

D'un point de vue général, l'étude sous recuit thermique montre l'importance des particularités des polymères commerciaux sur le comportement de la diffusion métallique. Notamment la présence d'additifs est susceptible de modifier les caractéristiques de la surface et donc la diffusion. Ainsi, à la différence de ce qui a été vu dans les polyimides modèles, nous montrons que les métaux même faiblement réactifs ne diffusent pas au sein du Kapton. Egalement, il existe un seuil d'énergie des ions Ar^+ utilisés pour la pulvérisation à partir duquel la couche de cuivre devient très stable et répond donc aux exigences de l'industrie.

L'étude sous irradiation met en évidence la diffusion du cuivre sous irradiation, qui se traduit par sa dispersion au sein du polymère modifié sous forme d'amas sphériques de rayon moyen 15 nm. Nous montrons que cette diffusion rapide résulte de l'effet concomitant des collisions nucléaires et de la température. Cet aspect de la question est également l'occasion de révéler les effets spectaculaires induits dans le Kapton par irradiation, notamment la perte des éléments les plus volatils (H, N, O) qui s'accompagne d'un très fort changement des propriétés mécaniques et optiques du film.

D'un point de vue méthodologique, cette étude met en évidence la forte ambiguïté dans l'interprétation des spectres RBS causée par la distorsion due à une hétérogénéité latérale, et propose un modèle donnant accès à la distribution statistique de la propriété non-uniforme de la cible.

1996 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

"CONTRIBUTION TO THE STUDY OF METALLIC IMPURITIES DIFFUSION IN A POLYMER FILM (KAPTON®) UNDER AND OUT OF IRRADIATION"

Summary - The main topic of this work is the diffusion behaviour in the polymer film Kapton, under and out of irradiation, of metallic coatings with different reactivity (copper, nickel, titanium) deposited by sputtering.

The analysis of diffusion profiles has been performed by backscattering spectrometry, which, in association with cross-section electronic microscopy, allows to connect the diffusion behaviour to the microscopic structure of the metal/Kapton interface.

Generally speaking, the study under thermal annealing shows the importance of peculiarities of commercial polymers. In particular, additional elements they contain are liable to modify their surface characteristics and, as a consequence, diffusion. So, unlike observations in model polyimides, we show that even weakly reactive metals do not diffuse inside the polymer. Besides, there exists an energy threshold of Ar^+ used for sputtering, above which copper layers become very stable and so come up to industry's expectation.

The study under irradiation gives evidence for copper diffusion under irradiation, resulting in 15 nm mean radius spherical clusters inside the modified polymer. This fast diffusion is shown to be due to the concomitant effect of nuclear collisions and temperature. This study is also the opportunity to show dramatic radiation-induced effects in Kapton, more particularly a large modification of mechanical and optical properties with the loss of more volatile elements (H, N, O).

With regard to methodology, this study shows the strong ambiguity in the RBS spectrum interpretation in the case of lateral non-uniformity, and we propose a model giving access to the statistical distribution of the non-uniform property of the target.

1996 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

ORSAY
N° D'ORDRE : 4012

THESE

Présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

Spécialité : Science des Matériaux

par

Nicolas MARIN

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DIFFUSION
D'IMPURETES METALLIQUES DANS UN FILM POLYMERE
(KAPTON[®]) SOUS ET HORS IRRADIATION**

Soutenue le 18 décembre 1995 devant la commission d'examen :

Mme	L. PRIESTER	Président
MM.	P. THEVENARD	Rapporteur
	P. TROCELLIER	Rapporteur
	F. ABEL	
	P. BERTRAND	
	G. BLAISE	
	Y. SERRUYS	

Thèse préparée au sein de la Section de Recherches de Métallurgie Physique
CEA- Centre d'études de Saclay

- Rapport CEA-R-5713 -

CEA Saclay
Direction des Technologies Avancées
Département d'Etudes du Comportement des Matériaux
Section de Recherches de Métallurgie Physique

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE LA DIFFUSION D'IMPURETES METALLIQUES
DANS UN FILM POLYMERE (KAPTON®)
SOUS ET HORS IRRADIATION**

par

Nicolas MARIN

- Janvier 1996 -

Remerciements

Je voudrais avant tout remercier Monsieur Georges MARTIN de m'avoir accueilli à la Section de Recherches de Métallurgie Physique du Centre d'Etudes de Saclay. Ses encouragements et l'intérêt constant qu'il a porté à ce sujet d'étude, ont été pour moi déterminants. Je lui en suis très reconnaissant.

Ce travail a été dirigé par Monsieur Yves SERRUYS. C'est grâce à ses explications, conseils et sa constante disponibilité que cette entreprise a été menée à son terme avec succès. Qu'il soit certain de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame le Professeur Louissette PRIESTER pour avoir accepté la présidence du jury.

Monsieur le Professeur Paul THEVENARD et Monsieur Patrick TROCELLIER m'ont fait l'honneur d'accepter la lourde tâche de rapporteur. Je les remercie vivement pour m'avoir accordé temps et attention à la lecture de ce manuscrit.

J'exprime également toute ma gratitude envers Messieurs les Professeurs Guy BLAISE et François ABEL pour leur intérêt pour ce travail.

Je tiens à remercier doublement Monsieur le Professeur Patrick BERTRAND pour sa participation au jury, et pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé dans son laboratoire afin d'y effectuer des analyses de surface par SIMS en temps de vol. Je lui en suis reconnaissant ainsi qu'à toute son équipe dont la disponibilité et la gentillesse auront rendu mon séjour en Wallonie fructueux et agréable.

Pour mener à bien cette étude, j'ai bien sûr été amené à solliciter le concours de nombreuses autres personnes extérieures au laboratoire. Je pense ici à Philippe TROUSLARD pour les analyses ERDA, à Alain RAMBOURG pour l'utilisation de son ultramicrotome que je n'aurais sans doute jamais appris à maîtriser sans l'aide de Corinne LE MOAL. Je les remercie de leur générosité.

J'associe à ce travail Loïc BOULANGER qui m'a initié à la microscopie électronique en transmission. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

J'accorderais une place toute particulière à Pascal BELLON à qui j'adresse mes remerciements amicaux les plus chaleureux. Je rends hommage à ses compétences, son dévouement, et sa patience qui semble-t-il est sans limites.

Je pense également à Jorge TIRIRA, ainsi qu'à tous les chercheurs de la SRMP, en particulier Yves LIMOGÈ, Jean Louis BOCQUET et Pierre REGNIER, qui par leurs conseils et la pertinence de leurs réflexions auront permis d'éclairer ma route quand celle-ci ne l'était que par ma modeste lanterne.

Je remercie pour leur indispensable soutien technique Messieurs Pierre TRUCHOT, Patrick BONNAILLIE, Roger PEIX, Michel RICHARD, Philippe MARLET et Bernard PERNOT, qui quand le besoin s'en est fait sentir n'ont pas été avares de leurs efforts.

Enfin, un grand merci à mes amis de la SRMP, notamment Agnès, Clara, Liliane, Daniel, Yves, Philippe, Jean-Marc, Laurent, Fabrice, René et les autres qui par leur soutien et leur bonne humeur quotidienne auront contribué à rendre ces trois années des plus agréables.

Il serait coupable d'oublier ma famille et mon entourage proche, à qui j'adresse mes sincères remerciements pour m'avoir supporté tout au long de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Contexte et objectif de l'étude	3
I.1 Rappels sur les polymères	5
I.2 Présentation du Kapton	14
I.3 Interface métal/polymère : interaction et adhésion	24
I.4 Diffusion et transport dans les polymères	37
I.5 Conclusion et objectifs de l'étude	52
I.6 Références du chapitre I	54
Chapitre II : Conditions et techniques expérimentales	61
II.1 Préparation du Kapton	62
II.2 Dépôt par pulvérisation ionique	67
II.3 Préparation des lames minces pour la microscopie électronique en transmission	71
II.4 Analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS)	74
II.6 Annexes du chapitre II	94
II.7 Références du chapitre II	99
Chapitre III : Morphologie et comportement des systèmes métal/Kapton sous traitement thermique	101
III.1 Introduction	103
III.2 Système cuivre/Kapton	104
III.3 Système titane/Kapton	128
III.4 Système nickel/Kapton	134
III.5 Conclusion et discussion	136
III.6 Annexe du chapitre III	146
III.7 Références du chapitre III	147
Chapitre IV : Comportement et diffusion des systèmes métal/Kapton sous irradiation	149
IV.1 Rappels sur les effets d'irradiation dans les polymères	150
IV.2 Evolution des systèmes métal/Kapton sous irradiation d'ions Kr^+ de 300 keV	161
IV.3 Evolution du système cuivre/Kapton sous irradiation d'ions He^+ de 450 keV	175
IV.4 Discussion	179
IV.5 Annexes du chapitre IV	183
IV.6 Références du chapitre IV	188
Conclusion générale	191

Introduction générale

Les polymères tiennent une place prépondérante dans de nombreux secteurs industriels en raison des nouvelles propriétés physiques et chimiques qu'il est possible d'obtenir à volonté. Même si leurs utilisations sont maintenant banalisées, ils continuent à susciter l'intérêt des chercheurs et des industriels qui voient en eux des matériaux d'avenir déjà utilisés dans des secteurs de pointe.

Le film polyimide Kapton est un polymère particulièrement intéressant, tant par la variété de ses applications en isolation électrique, microélectronique, électrotechnique, technique des capteurs solaires et des détecteurs de particules, aérospatial, etc., que par ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles : résistance aux agents chimiques, tenue en température, résistance mécanique. Il constitue donc un exemple de polymère organique d'usage courant et d'intérêt pratique considérable.

La diffusion des impuretés métalliques est très probablement un phénomène important quant à la conservation des propriétés diélectriques des polymères organiques. Il paraît particulièrement intéressant d'aborder ce sujet au moyen de l'exemple du Kapton, puisque les applications de celui-ci, mettant à profit son exceptionnelle tenue en température, l'exposent au contact de matériaux métalliques à des températures où la diffusion peut devenir importante. Ce point est particulièrement sensible quand, recouvert d'une couche métallique, il est utilisé comme substrat isolant en microélectronique. Au-delà de l'aspect diffusion, la stabilité de tels systèmes exposés à des conditions extrêmes d'utilisation représente un véritable enjeu technologique.

La diffusion métallique dans les polymères a été très peu étudiée aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. Les mécanismes de diffusion sont encore mal connus et les données peu abondantes. Les premiers résultats obtenus sur des polyimides « modèles » métallisés par évaporation révèlent que l'interaction métal-polymère, en fonction de la nature réactive du métal, de l'état chimique de la surface du polymère et de la technique de dépôt, joue un rôle essentiel sur la diffusion.

L'objectif de cette étude est d'étudier, à la lumière des premiers résultats exposés dans la littérature, le comportement de systèmes métal/Kapton trouvant une application directe dans l'industrie dans deux conditions : traitement thermique et irradiation. Les effets considérables produits par l'irradiation aux ions sur les propriétés des polymères laissent à penser qu'elle pourrait soit accélérer fortement la diffusion, soit même en modifier fondamentalement le mécanisme.

Nous avons choisi d'étudier le comportement de trois métaux de nature réactive différente : le cuivre, le nickel et le titane. Afin de mettre en évidence le rôle éventuel joué par la technique de dépôt, nous nous distinguons des études préalables en utilisant une technique où l'énergie cinétique des particules déposées est beaucoup plus forte que par évaporation : la pulvérisation ionique.

Ce travail sera également l'occasion de démontrer que les techniques expérimentales d'étude de la diffusion mises au point au laboratoire pour des matériaux inorganiques sont adaptées pour des polymères organiques. L'analyse des profils de diffusion sera réalisée par rétrodiffusion Rutherford, étroitement couplée à l'observation par microscopie électronique en coupe transverse, afin de relier si possible le comportement de diffusion à la structure microscopique de l'interface métal/Kapton.

Après un bref rappel sur les polymères et la description du Kapton, le premier chapitre est consacré à une revue des connaissances sur l'interaction métal-polymère et la diffusion dans les polymères et justifie le choix de notre démarche.

Le chapitre II est d'ordre méthodologique. Nous y décrivons la pulvérisation ionique, la méthode de préparation des lames minces destinées à la microscopie électronique en transmission et la technique d'analyse retenue pour ce travail : la rétrodiffusion Rutherford (RBS). La plus grande partie de ce chapitre est consacrée aux techniques d'exploitation des spectres de rétrodiffusion Rutherford mises au point au laboratoire, qui se sont révélées très bien adaptées à l'étude de la diffusion dans des cas complexes, et que nous avons eu l'occasion de perfectionner au cours de cette étude, avec notamment le développement d'un modèle permettant dans certains cas de traiter une distorsion de spectre causée par une hétérogénéité latérale.

Les chapitres III et IV exposent les résultats obtenus respectivement sous traitement thermique et sous irradiation, et nous les discutons à la lumière de l'étude bibliographique et des méthodes d'analyse développées aux chapitres I et II. Pour une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de la diffusion sous irradiation, le chapitre IV est complété par un rappel des effets induits dans les polymères par irradiation.

Chapitre I

Contexte et objectif de l'étude

I.1	Rappels sur les polymères	5
I.1.1	Généralités	5
I.1.2	Eléments de chimie organique	6
I.1.3	Interaction moléculaire et cohésion des systèmes macromoléculaires	11
I.1.4	Ordre moléculaire	12
I.2	Présentation du Kapton	14
I.2.1	Généralités	14
I.2.2	La chimie du Kapton	14
	a) Synthèse de la molécule	14
	b) Architecture des chaînes polymères	17
I.2.3	Propriétés et applications	20
I.3	Interface métal/polymère : interaction et adhésion	24
I.3.1	Mécanismes élémentaires de l'adhésion	24
I.3.2	Classification des polymères suivant leur mouillabilité	26
I.3.3	Interaction métal/polyimide PMDA-ODA	27
	a) Techniques de dépôt	28
	b) Métaux réactifs (Cr, Al, Ti, Ge)	30
	c) Métaux moyennements réactifs (Ni)	32
	d) Métaux non réactifs (Cu, Ag, Au)	32
I.3.4	Amélioration de l'adhésion par traitement de surface	33
	a) Procédés par voie humide	34
	b) Procédés par voie sèche	34
I.4	Diffusion et transport dans les polymères	37
I.4.1	Rappels élémentaires sur la diffusion	37
I.4.2	Modèles de diffusion dans les polymères	39

a) Classification des processus de transport dans les polymères	39
b) Polymère à l'état caoutchouteux ($T > T_g$)	40
c) Polymère à l'état vitreux ($T < T_g$)	45
I.4.3 Diffusion des métaux dans les polyimides	47
a) Métaux non-réactifs	47
b) Métaux réactifs	50
I.4.4 Conclusion	51
I.5 Conclusion et objectifs de l'étude	52
I.6 Références du chapitre I	54

I.1 Rappels sur les polymères

I.1.1 Généralités

Les polymères forment une classe de matériaux, qui connaît depuis plusieurs dizaines d'années un essor considérable dans les milieux industriels. Avec cent millions de tonnes, la production mondiale des polymères dépasse aujourd'hui celle de l'acier (fig. I.1). Ils sont présents dans la vie quotidienne de chacun d'entre nous sous l'appellation « plastique ». Plus encore que par leur tonnage, les polymères ont pris une place prépondérante dans de nombreux secteurs industriels en raison des nouvelles propriétés physiques et chimiques qu'il est possible d'obtenir à volonté (polymères synthétiques) : souplesse, rigidité, stabilité, esthétique, tout en gardant une masse volumique très faible (à peine plus de 1). Même si leurs utilisations sont maintenant banalisées, les polymères continuent à susciter l'intérêt des chercheurs et des industriels qui voient en eux les matériaux de l'avenir, avec notamment le développement des polymères thermostables et conducteurs. Ils sont déjà utilisés dans des domaines de très haute technologie comme la micro-électronique, le spatial, etc. C'est en partie sous forme de composites qu'ils sont les plus prometteurs.

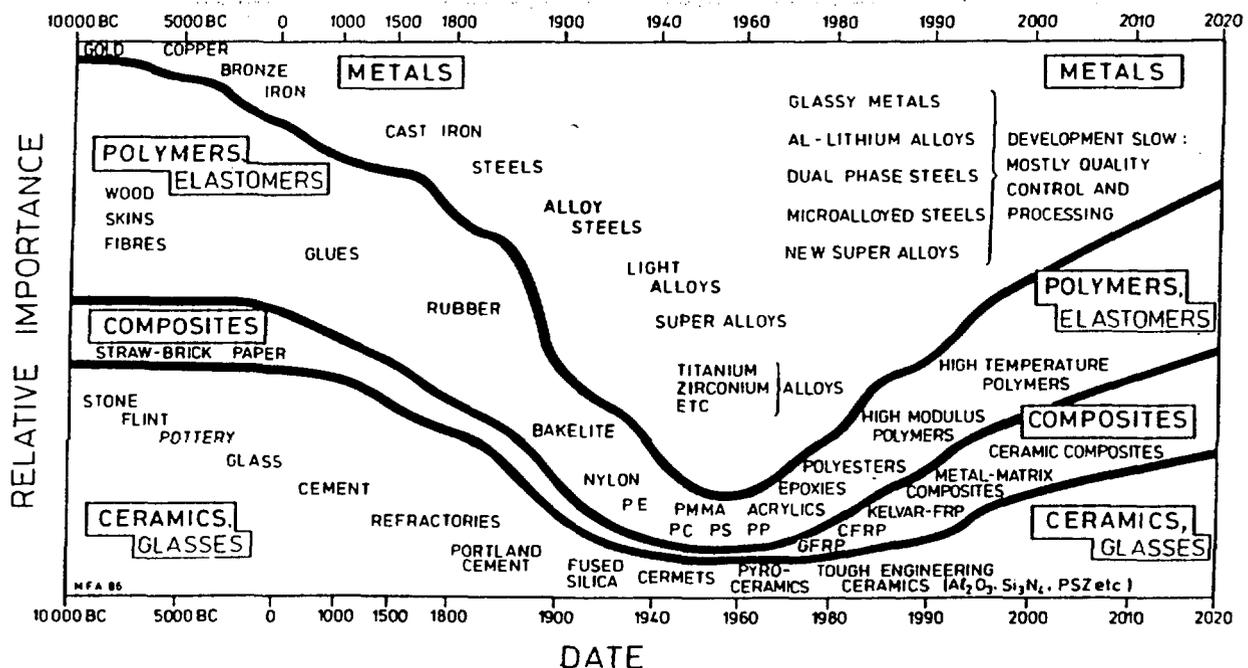


Figure I.1 : Evolution de l'importance relative de différentes classes de matériaux (MRS Bulletin/Juillet 1993).

On peut définir les polymères comme étant des macromolécules, synthétiques ou naturelles, formées par la répétition d'un même motif.

Il est difficile d'établir un classement unique des polymères. Plusieurs classifications sont possibles selon le critère choisi. Ainsi, selon leur origine, les polymères peuvent être classés comme *naturels*, *synthétiques* ou *artificiels*. La fonctionnalité du motif monomère permet de distinguer les polymères *linéaires* (*thermoplastiques*) et *tridimensionnels* (*thermodurcissables*), la structure chimique les *homopolymères* et les *copolymères*. Enfin, en fonction du comportement cinétique et du mécanisme de la réaction qui conduit à la formation du composé macromoléculaire, on distingue traditionnellement deux types principaux de réactions de polymérisation :

- la polymérisation par étapes, le plus souvent appelée polycondensation,
- la polymérisation en chaîne.

Cependant ce critère n'est pas plus sélectif, car certains polymères peuvent être obtenus par ces deux mécanismes.

Il est important de connaître les raisons qui sont à l'origine des propriétés mécaniques particulières dont font preuve les polymères, notamment lorsqu'on les compare avec celles des molécules organiques simples.

Pour cela, on est amené à considérer la nature macromoléculaire de ces composés, c'est à dire le fait qu'un même ensemble moléculaire rassemble un grand nombre de motifs constitutifs répétitifs, appelés unités monomères. Alors que les molécules organiques simples sont généralement constituées de quelques dizaines d'atomes - comme le sont aussi les unités monomères -, les polymères sont des macromolécules qui en comptent un très grand nombre (depuis quelques milliers jusqu'à l'infini). La cohésion de tels assemblages est due à l'existence de liaisons covalentes qui assurent un lien fortement énergétique entre les atomes constitutifs de la macromolécule, ainsi qu'aux interactions de plus faible énergie qui s'établissent entre les différentes chaînes polymères formant un échantillon donné.

I.1.2 Eléments de chimie organique

Le carbone, l'azote, l'oxygène et l'hydrogène sont les éléments les plus fréquemment rencontrés dans les molécules organiques. Toute la structure d'une molécule organique s'organise autour du carbone, qui représente l'armature de la molécule. Suivant leurs affinités chimiques et leurs valences, des atomes d'oxygène, d'azote ou d'hydrogène vont venir former avec le carbone des

fonctions chimiques (alcool, acide, ester, éther, etc.) qui sont la base de la chimie organique. Pour bien comprendre comment une molécule organique s'organise, nous allons revenir un court moment sur les liaisons carbone après un bref rappel sur la liaison covalente.

Une liaison covalente est une mise en commun de deux électrons (la liaison est localisée entre les deux atomes liés). On la représente par un trait —. Il s'agit d'une liaison forte dont l'énergie est de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (typiquement 70 à 700 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les orbitales moléculaires se forment par combinaison d'orbitales d'atomes voisins. Plus le recouvrement des « nuages électroniques » les représentant est important, plus la liaison ainsi constituée est forte. On distingue deux sortes d'orbitales moléculaires :

- L'orbitale moléculaire de type σ : elle est formée par un recouvrement axial de deux orbitales atomiques (deux s , une s et une p , ou bien deux p). La liaison issue de l'orbitale moléculaire σ est énergétiquement forte. Sa symétrie cylindrique permet aux groupements moléculaires de tourner autour de l'axe de la liaison. La liaison σ forme le squelette d'une molécule.

- L'orbitale moléculaire de type π : Lorsqu'entre deux atomes dans une molécule existe déjà une orbitale moléculaire σ et si des électrons sont disponibles, il peut se former une orbitale moléculaire de type π . Elle est formée par le recouvrement de deux orbitales atomiques p . La liaison π a une énergie généralement plus faible qu'une liaison σ et sa rotation est plus difficile.

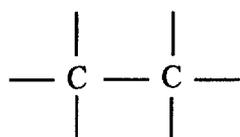
Dans une liaison covalente A—B, si B est plus électronégatif que A, il en résulte une dissymétrie de l'orbitale moléculaire qui est alors déformée. De cette dissymétrie naît un moment dipolaire permanent μ qui est le produit de la longueur d de la liaison par la charge ponctuelle q ($q = \delta \cdot e$, avec $0 \leq \delta \leq 1$). Lorsque $\delta = 0$, le moment dipolaire μ est nul, on a alors une liaison covalente pure (molécule H_2). Quand $\delta = 1$, on est dans le cas d'une liaison ionique pure (NaCl vapeur par exemple). L'interaction entre deux dipôles est d'origine électrostatique formant des liaisons beaucoup plus faibles (de l'ordre de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : les liaisons de Van der Waals.

- Les liaisons carbone :

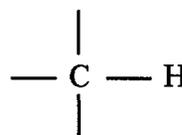
Pour expliquer la disposition spatiale des atomes dans les molécules, les seules orbitales atomiques s et p du carbone ne suffisent pas, puisqu'en les utilisant, on ne peut former entre les

atomes que des angles droits ou de 180° . Comme toute liaison s'établit dans la direction où le recouvrement des orbitales atomiques est maximal, il faut utiliser des orbitales atomiques hybrides autorisant théoriquement toutes les valeurs possibles entre 0° et 180° pour les angles de liaison. La géométrie des molécules organiques montre que certains angles particuliers ont une importance capitale, c'est le cas des angles $109^\circ 28'$, 120° et 180° issus respectivement des hybridations dites « équivalentes » sp^3 , sp^2 et sp .

L'hybridation sp^3 (hybridation tétragonale) est le résultat de l'association des quatre électrons de valence $2s^1$, $2p_x^1$, $2p_y^1$ et $2p_z^1$ du carbone, sa structure électronique s'écrit alors $1s^2 (sp^3)^4$. Le carbone présente alors quatre orbitales atomiques hybrides sp^3 s'inscrivant dans un tétraèdre (fig. I.2.a). Il peut ainsi former quatre liaisons covalentes simples σ à $109^\circ 28'$ que l'on retrouve, entre les atomes de carbone et entre atome de carbone et atome d'hydrogène :

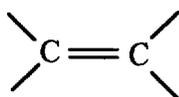


- distance : 0,154 nm
- énergie de liaison : 347 kJ.mole⁻¹



- distance : 0,109 nm
- énergie de liaison : 426 kJ.mole⁻¹

L'association des trois électrons $2s^1$, $2p_x^1$ et $2p_y^1$ forme une hybridation trigonale sp^2 . La structure électronique du carbone est dans ce cas $1s^2 (sp^2)^3 2p_z^1$. Les trois orbitales atomiques hybrides sp^2 s'inscrivent dans un plan et permettent trois liaisons σ dans trois directions équivalentes à 120° . L'orbitale pure $2p_z^1$ est orthogonale à ce plan (fig. I.2.b) et permet l'apparition d'une double liaison en formant une liaison π . Les caractéristiques de la double liaison sont les suivants :



- distance : 0,134 nm,
- énergie de liaison σ : 347 kJ.mole⁻¹,
- énergie de liaison π : 259 kJ.mole⁻¹,
- énergie totale 606 kJ.mole⁻¹.

On trouve cette configuration dans la molécule d'éthène (éthylène) (fig. I.3.a), mais avec une symétrie imparfaite au niveau des atomes de carbone (angle de 117° au lieu de 120°).

L'hybridation sp (hybridation digonale) est issue de l'association des orbitales atomiques $2s^1$ et $2p_z^1$. Le carbone est donc dans l'état électronique $1s^2 (sp)^2 2p_x^1 2p_y^1$. Les deux orbitales hybrides

sp peuvent former deux liaisons σ dans une même direction à 180° l'une de l'autre. Les orbitales atomiques pures $2p_x^1$, $2p_y^1$ orthogonales entre elles et orthogonales à la direction des deux liaisons σ (fig. I.1.c) participent avec la liaison σ à la formation d'un triple liaison (fig. I.3.b).

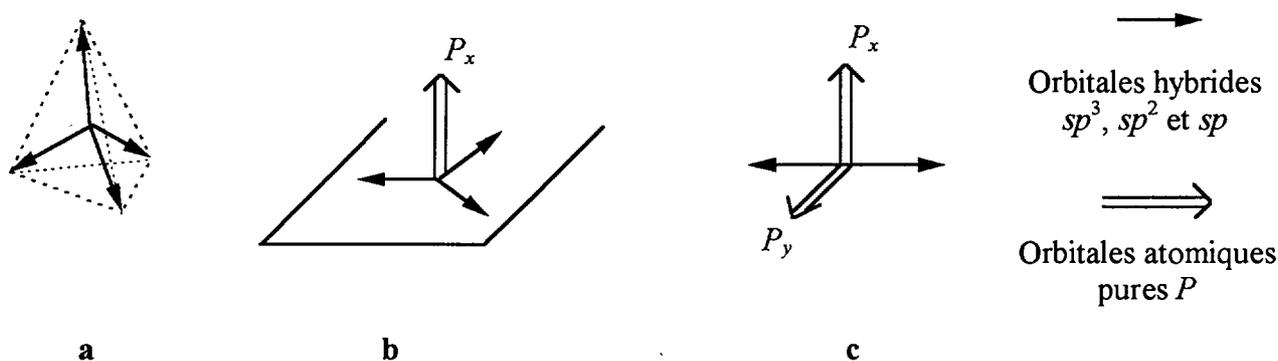


Figure I.2 : Géométrie des orbitales hybrides équivalentes du carbone. a : Tétraédrique (sp^3) ; b : Trigonaux (sp^2) ; c : Digonale (sp).

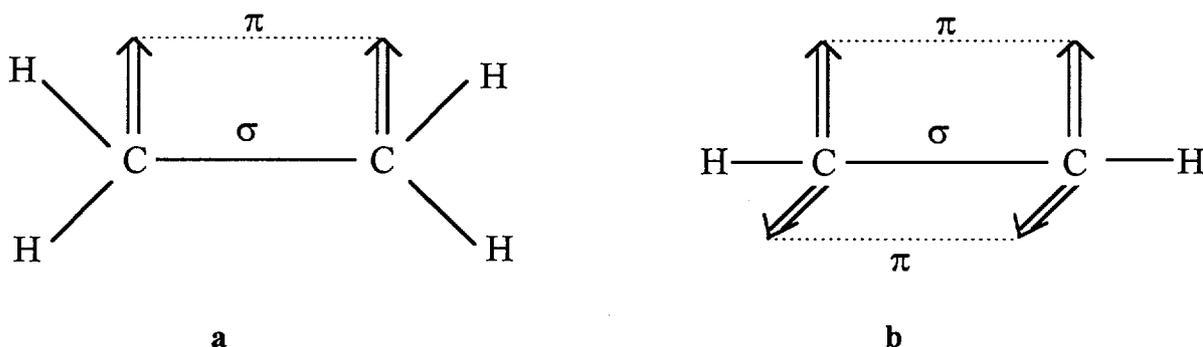


Figure I.3.a : Exemple de double liaison dans la molécule d'éthylène $H_2-C=C-H_2$; b : Exemple de triple liaison dans la molécule d'acétylène $H-C\equiv C-H$. Contrairement à ce que laisse paraître cette représentation schématique, π est symétrique dans son plan.

Ces trois cas particuliers de symétrie orbitale de l'atome de carbone sont essentiels, car ils se retrouvent dans la majorité des molécules organiques. Ils peuvent également s'appliquer aux hétéroatomes comme O, N, etc. Le squelette de la molécule est formé de liaisons σ avec parfois l'ajout de liaisons π à l'origine des doubles et triples liaisons. Le tableau I.1 regroupe les valeurs des énergies de liaison les plus communément rencontrées dans les molécules organiques. Les liaisons double et triple sont moins énergétiques que la liaison simple dans le cas de liaisons carbone-carbone. Dans le cas de liaisons carbone-carbone, les liaisons double et triple sont moins énergétiques que

leurs équivalents simples liaisons, en revanche la situation s'inverse pour d'autres liaisons (carbone-oxygène ou carbone-azote).

énergies de liaison pour des liaisons simples		énergies de liaison pour des liaisons multiples		
C-C	347 kJ.mole ⁻¹	C=C	606 kJ.mole ⁻¹	(-88)
O-O	143	O=O	402	(+124)
C-H	426	N=N	418	(+96)
O-H	463	C≡C	812	(-232)
C-N	292	C=N	615	(+31)
C-O	350	C=O	725	(+25)
N-O	175	N≡N	946	(+460)
		C≡N	890	(+15)

Tableau I.1 : énergie de liaison des liaisons simples et multiples dans les molécules organiques exprimées en kJ.mole⁻¹ (1eV≈96 kJ.mole⁻¹). Les valeurs entre parenthèses expriment : $A=B - 2(A-B)$ et $A≡B - 3(A-B)$. Une valeur positive indique qu'une structure double ou triple liaison est plus énergétique que l'équivalent simple liaison.

Comme nous l'avons vu la liaison σ est liée à deux atomes de carbone, elle est dite « localisée ». Pour interpréter les liaisons dans certaines molécules, il faut parfois considérer un nuage d'électrons π délocalisés sur l'ensemble de la molécule. C'est le cas du cycle aromatique (benzénique) qui est largement répandu dans les polymères.

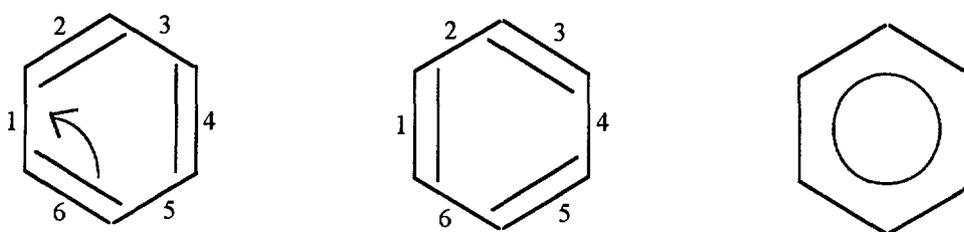


Figure I.4 : exemple d'électrons π délocalisés dans le cycle aromatique.

On voit sur la figure I.4 que les liaisons π affectées arbitrairement sur les positions 6, 2 et 4 peuvent aussi bien se situer sur les positions 1, 3 et 5. Les électrons π dans ce cas n'appartiennent pas à une liaison précise, ils forment un nuage d'électrons délocalisés, que l'on représente par un cercle.

I.1.3 Interaction moléculaire et cohésion des systèmes macromoléculaires

Les interactions moléculaires sont des forces qui interviennent entre les groupements moléculaires constitutifs de deux molécules. Ces forces sont de faible intensité, mais, dans le cas des composés macromoléculaires, elles se répètent autant de fois qu'il existe de motifs dans la macromolécule. Ainsi, l'énergie correspondant à la rupture de la totalité des forces qui lient deux chaînes macromoléculaires peut atteindre des valeurs très supérieures à celle de l'énergie d'une liaison covalente. Ces forces assurent la cohésion du polymère. On considère globalement trois catégories d'interactions dans les polymères :

- Interactions de Van der Waals :

Elle résulte d'attractions entre dipôles qui sont de trois types :

- Forces de Keesom : Elles correspondent à l'interaction de molécules possédant chacune un moment dipolaire permanent. On rencontre ce type d'interaction dans les composés macromoléculaires possédant des groupements polaires. L'énergie correspondant à la rupture de ces interactions varie de 8 à 15 kJ.mole⁻¹.

- Forces de Debye ou forces d'induction : Elles sont dues à l'interaction d'un dipôle permanent, porté par un groupement moléculaire, avec le dipôle qu'il induit sur un groupement voisin. L'énergie correspondant à ces interactions varie de 4 à 8 kJ.mole⁻¹.

- Forces de London : Elles ne sont pas dues à l'existence de dipôles permanents, mais à celles de dipôles résultant de la configuration électronique instantanée des différents groupements qui composent la molécule. Les interactions électrostatiques dipolaires correspondantes sont de faibles intensité si on les compare aux interactions de Keesom et de Debye: 2 à 4 kJ.mole⁻¹. Ces forces n'interviennent de façon importante que dans les systèmes macromoléculaires ne possédant pas de groupements polaires, le polyéthylène et le polypropylène par exemple.

L'énergie de ces interactions ont en commun de s'exprimer en fonction de r^{-6} , r étant la distance interdipolaire. Il en ressort que l'influence des distances entre macromolécules, qui dépendent, entre autres, de l'arrangement des chaînes les unes par rapport aux autres, est prépondérante dans l'expression de l'énergie de rupture.

- Liaisons hydrogène :

Ce sont, comme les précédentes, des interactions électrostatiques dipolaires. Elles se développent entre un dipôle formé par la liaison d'un atome d'hydrogène avec un atome fortement électronégatif (O, N) et un groupement polaire comportant un atome fortement électronégatif (F, O, N). Ces liaisons sont plus énergétiques que les interactions de Van der Waals car elles font intervenir des moments dipolaires importants et surtout des distances interdipolaires faibles en raison de la petite taille des atomes mis en jeu. L'énergie de liaison peut dépasser 40 kJ.mole^{-1} .

- Interactions de type ionique :

De telles interactions peuvent se développer entre macromolécules chargées électriquement (ionomères, par exemple). La tendance que manifestent ces charges à s'agréger a été mise à profit pour synthétiser des matériaux présentant une cohésion élevée.

I.1.4 Ordre moléculaire

Le comportement des polymères à l'état solide - par opposition à l'état caoutchouteux ou encore visqueux - résulte des deux formes d'organisation que peuvent adopter les chaînes macromoléculaires, à savoir celles du *cristal* et du *verre*. Dans un cristal, les chaînes du polymère sont organisées selon un ordre tridimensionnel tandis que, dans un verre, où seul un ordre à courte distance prévaut, les chaînes macromoléculaires sont par essence à l'état *amorphe*. Tous les polymères ne se prêtent pas à la cristallisation : seules les chaînes caractérisées par une organisation structurale (ou conformation) régulière et symétrique ou celles porteuses de groupes capables d'interactions moléculaires fortes sont enclines à former des zones cristallines. Les chaînes macromoléculaires s'assemblent dans ces parties cristallines selon le principe de l'encombrement minimal et de l'état énergétique le plus stable. En réalité, on compte trois niveaux d'organisation dans le processus de cristallisation :

- la maille, reflet de la conformation de la chaîne et de sa position par rapport aux chaînes voisines ;

- la lamelle cristalline, correspondant à l'état d'association supérieur, formée de chaînes repliées en forme d'accordéon, et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 à 20 nm ;

- des structures à symétrie circulaire telles que les sphérolites, issues de l'association de cristallites, dont la taille est de l'ordre du millimètre.

Un certain nombre de polymères ne peuvent cristalliser et restent totalement amorphes. A haute température, ce sont des liquides viscoélastiques, dont le mouvement des chaînes arrangées aléatoirement se ralentit et dont le volume diminue au cours du refroidissement pour cesser complètement à la température de transition vitreuse T_g (fig I.5). Au-dessous de cette température, le matériau a perdu en grande partie sa plasticité.

A l'opposé, un polymère parfaitement cristallin ne subit pas de transition vitreuse. Le polymère fond à sa température de fusion T_m pour devenir un liquide visqueux.

La majeure partie des polymères présente une morphologie semi-cristalline (fig. I.5) avec une température de transition vitreuse T_g et une température de fusion T_m . En fait, la température de fusion n'est pas strictement déterminée mais étalée en raison du spectre de distribution des longueurs de chaînes.

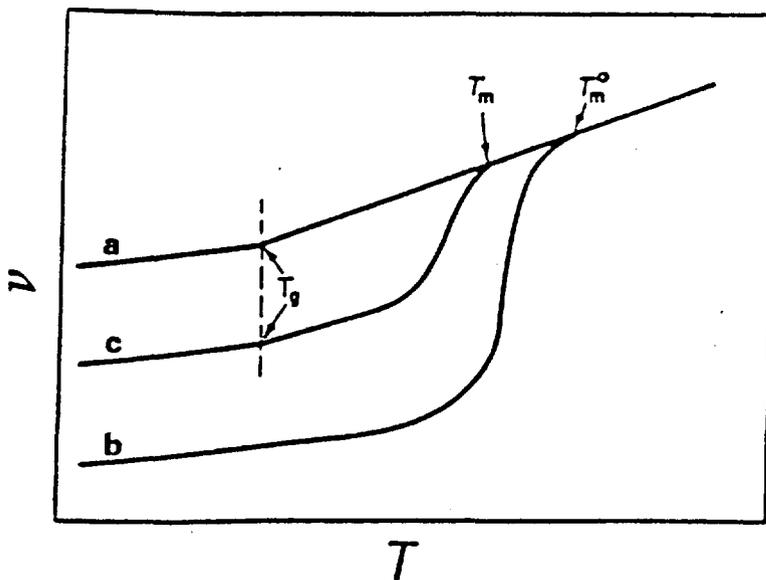


Figure I.5 : Diagramme volume massique - température de polymères : (a) parfaitement amorphe ; (b) parfaitement cristallin ; (c) semicristallin [1].

I.2 Présentation du Kapton

I.2.1 Généralités

« Kapton[®] » est le nom commercial d'un produit fini fabriqué par Du Pont de Nemours commercialisé à partir de 1966. Il s'agit d'un polymère de la famille des polyimides qui se présente sous la forme d'un film plastique transparent de couleur ambre. Il connaît un grand succès auprès des industriels grâce à ses excellentes propriétés physiques, chimiques et électriques sur un très large intervalle de températures. Du Pont fabrique principalement trois types de Kapton : Le type H, le type V et le type F. Le type H est le film polyimide de base, non-revêtu. Le type V est analogue au type H, mais avec une meilleure stabilité dimensionnelle. Enfin le type F est un film type H revêtu sur une ou deux faces de Teflon FEP qui lui confère une excellente aptitude au thermoscellage, garantit une imperméabilité satisfaisante à l'humidité et améliore la résistance chimique. Le Kapton est proposé en quatre épaisseurs de 25, 50, 75, 125 μm pour les types H et F, et trois épaisseurs de 50, 75, 125 μm pour le type V. Dans nos expériences, nous utiliserons uniquement des feuilles de Kapton H et V de 75 μm d'épaisseur pour des raisons de tenue mécanique.

I.2.2 La chimie du Kapton

a) Synthèse de la molécule

Les polyimides sont des polymères à chaînes cycliques. Ils sont caractérisés par la présence d'une fonctionnalité imide constituée de deux cycles aminés liés à deux groupes carbonyles (fig. I.6). Les groupes R et R' de la chaîne principale peuvent être aliphatiques ou aromatiques.

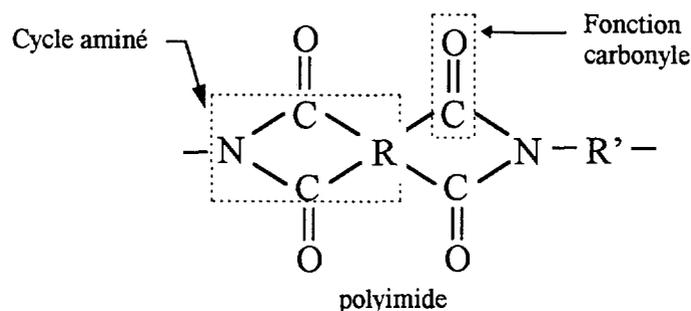
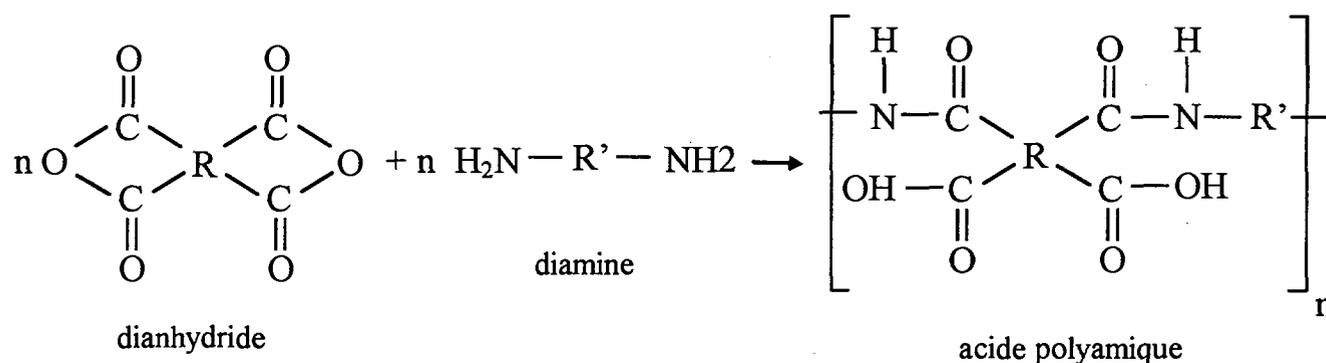
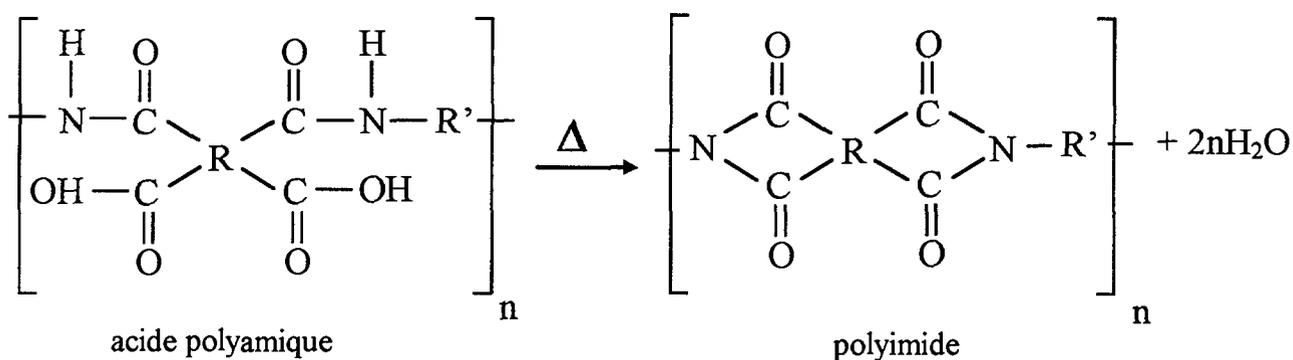


Figure I.6 : Structure chimique de l'unité répétitive d'un polyimide.

Typiquement, la synthèse des polyimides se déroule en deux étapes. Tout d'abord, un acide polyamique qui constitue la première moitié de l'imide est formé par polycondensation d'un acide dianhydride avec une base bifonctionnelle (fig. I.7.a). L'acide polyamique est facilement soluble dans des solvants organiques polaires tels que N-méthyle-2-pyrrolidone (NMP), diméthyle formamide (DMF) ou le diméthylesulfoxyde (DMSO). Une large gamme d'acides polyamiques a pu être synthétisée à partir de dianhydrides aliphatiques ou aromatiques, mais les constituants aromatiques sont les plus utilisés dans la préparation des acides polyamiques destinés à l'utilisation micro-électronique [2]. Dans la seconde étape, l'acide polyamique est converti en polyimide par échauffement à des températures suffisamment élevées pour éliminer le solvant et amorcer l'expulsion intramoléculaire de l'eau conduisant à la fermeture des cycles aminés (fig. I.7.b).



a



b

Figure I.7 : Synthèse des polyimides, avec un acide polyamique comme intermédiaire, a : Production de l'acide, b : imidisation.

Le traitement thermique qui permet l'imidisation est plus connu par le terme anglais « curing ». La température au cours de ce traitement est typiquement comprise entre 300°C et 500°C. L'imidisation est un procédé simple mais qui, mal contrôlé, peut entraîner une mauvaise polymérisation. Les conditions de la réaction (température, solvant, etc.), ainsi que la nature des groupes R et R' jouent un rôle essentiel dans sa cinétique. Une réaction incomplète peut être la conséquence d'un mauvais contrôle de ces paramètres. L'imidisation peut aboutir à des réticulations qui influenceront les propriétés mécaniques, thermiques et électriques du polyimide [3].

Grâce à son faible coût et sa relative simplicité, l'imidisation thermique est largement répandue chez les utilisateurs de polyimide. L'utilisation d'agents déshydratants tels que les acides anhydrides et les amines tertiaires peut également produire l'imidisation [4], mais la plupart des polyimides préparés en laboratoire se font par imidisation thermique d'acides polyamiques.

La synthèse de la molécule polyimide du Kapton se fait par un procédé mixte chimique et thermique [5]. Elle est l'aboutissement de l'imidisation de l'acide polyamide obtenu par polycondensation entre un dianhydride et une diamine aromatique (fig. I.8). N'ayant pu obtenir du fabricant des explications sur le mode d'élaboration, nous ne disposons pas de plus d'information.

La figure I.8 indique que le Kapton est un polyimide de type PMDA-ODA. Sa formule chimique est $C_{22}H_{10}O_5N_2$. La molécule est constituée de deux parties distinctes :

- La partie PMDA (dianhydride pyromellitique) constituée de quatre liaisons C=O, d'un cycle benzénique et de deux atomes d'azote,
- La partie ODA (oxydianiline) constituée de deux cycles benzéniques connectés par un oxygène éther.

Ces deux parties sont reliées par la fonction amine de la partie PMDA. Le polyimide PMDA-ODA est un polyéther aromatique avec une arrête centrale extrêmement rigide. La chaîne peut cependant tourner autour de la liaison phényle-éther. La longueur et son poids moléculaire sont respectivement 1,8 nm et 382.

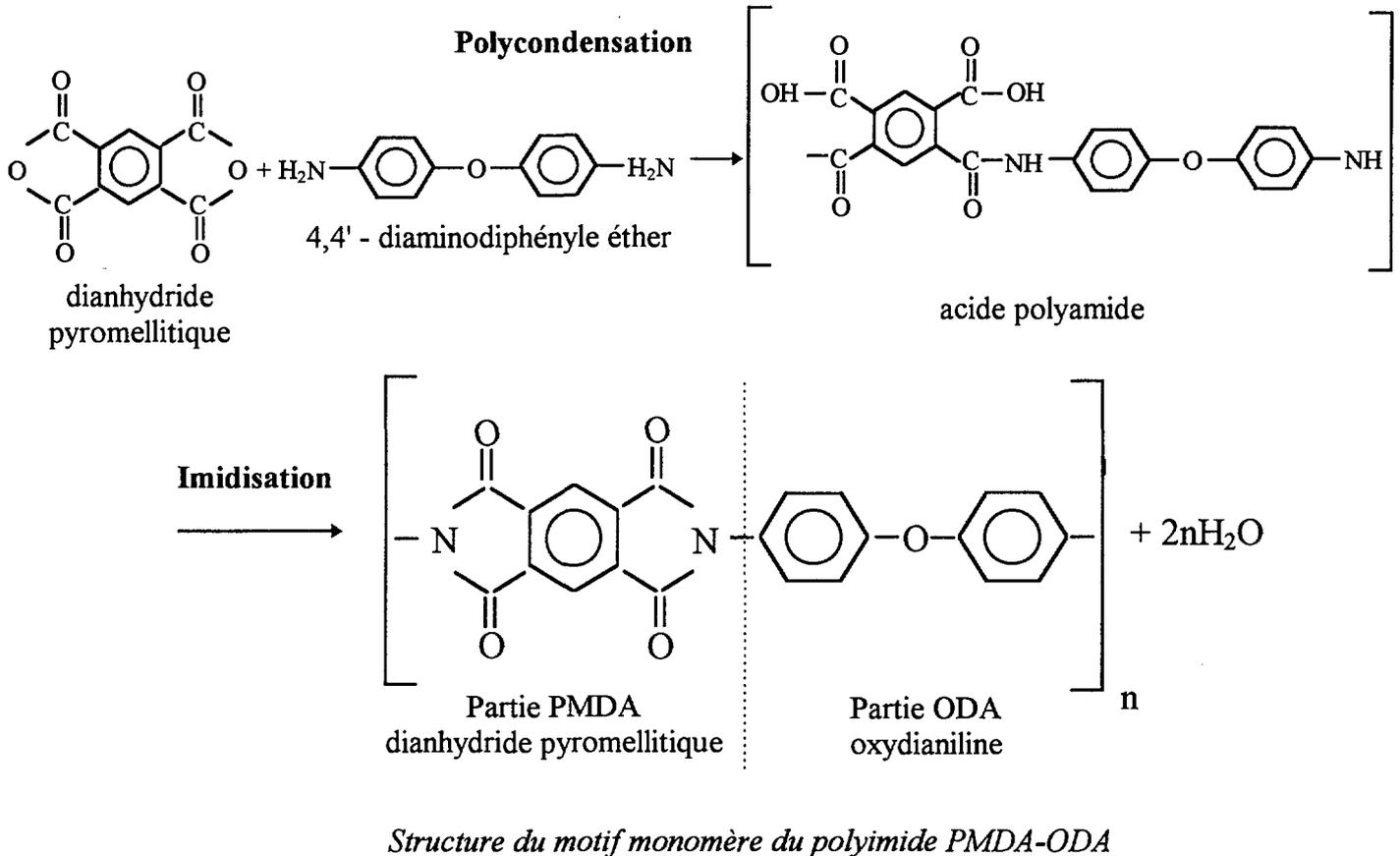


Figure 1.8 : synthèse du polyimide PMDA-ODA par imidisation d'un polyamide obtenue par polycondensation entre un dianhydride et une amine aromatiques.

b) Architecture des chaînes polymères

L'architecture des chaînes polymères (cristallinité, longueur et orientation, masse volumique, etc.) est intimement liée au mode d'élaboration du film plastique et des conditions d'imidisation. La plupart des études visant à caractériser la structure des chaînes polymères ont été faites sur des polyimides PMDA-ODA préparés en laboratoire par imidisation thermique et mise en forme par « spin coating ». Le « spin coating » est un procédé d'élaboration de film plastique par dépôt rotatif de l'acide polyamique qui permet grâce au contrôle de la vitesse de rotation et du volume de matière d'obtenir des films homogènes d'épaisseurs voulues [6,7]. Le procédé industriel permettant l'élaboration du film plastique Kapton est protégé. Il y a relativement peu d'informations publiées sur l'architecture structurale des chaînes polymères du Kapton. Il est cependant raisonnable de penser qu'elle est proche des films « spin-coated ». Il n'est toutefois pas exclu que si des différences

structurales entre le Kapton et les films « spin-coated » existent, elles jouent un rôle important dans notre étude.

Jusque dans les années 70, les quelques études menées pour déterminer la structure des polyimides donnaient des résultats contradictoires. Il apparaissait certain que les polyimides formaient des agrégats moléculaires, cependant certains auteurs [8,9] pensaient qu'ils se trouvaient dans un état amorphe, alors que d'autres [10,11] penchaient pour un état cristallin.

Grâce au développement de la diffusion X aux petits angles, Isoda et al. [12] ont étudié un film Kapton H et un film polyimide synthétisé en laboratoire par traitement thermique à différentes températures. Ils observent dans le Kapton un pic issu d'une structure à deux phases distinctes, qu'ils expliquent par un modèle à une dimension d'agrégats segmentaires arrangés périodiquement dans l'espace. Dans les films polyimides préparés en laboratoire, il faut atteindre des températures d'imidisation supérieures à 280°C pour voir apparaître un ordre des agrégats équivalent à celui observé dans le Kapton. En dessous de cette température le polyimide reste amorphe. Ils montrent alors que le degré de cristallinité du polyimide varie de 0% à 20% pour des températures d'imidisation respectivement égales à 200°C et 400°C. Ils montrent également que la densité est un paramètre fortement dépendant de la cristallinité des agrégats, et varie de 1,393 g/cm³ quand le polyimide est complètement amorphe à 1,58 g/cm³ quand il est parfaitement cristallin.

Les travaux d'Isoda et al. supposent donc qu'il y a cohabitation au sein du polyimide de deux phases à caractère parfaitement opposé, l'une complètement amorphe et l'autre cristalline. Selon Kazaryan et al. [11], les fibres et les films polyimides fortement orientés se trouvent dans une géométrie cristalline de type orthorhombique avec des paramètres de maille de $a = 6,31$, $b = 3,97$ et $c = 32$ Å.

Russel et al. [13,14] ont étudié l'influence des conditions d'imidisation sur la structure moléculaire d'un film polyimide PMDA-ODA de 75 µm épaisseur. Ils montrent que les axes des chaînes moléculaires de l'acide polyamique, qui sert de précurseur à l'imidisation, sont largement orientés parallèlement au plan du film selon un ordre moléculaire qui ressemble à l'état cristallin des liquides smectiques [15]. Cette orientation est en grande partie conservée quand l'imidisation est chimique, et peut totalement disparaître dans le cas d'une imidisation thermique, si la température d'imidisation est trop faible. A la différence d'Isoda, Russel affirme que les deux phases qui cohabitent dans le polyimide ne sont pas l'une amorphe et l'autre cristalline, mais que les deux phases sont cristallines avec un degré d'ordre plus élevé pour l'une d'entre elle. La périodicité intramoléculaire est alors de l'ordre de 14 Å.

Très récemment, Ree et al. [16] ont montré que des films minces (10 μm) de polyimide PMDA-ODA préparés par traitement thermique d'acide polyamique ne contiennent aucun ordre moléculaire. Il semble donc que l'épaisseur du film joue, avec les conditions d'imidisation, un rôle essentiel dans la structure moléculaire des polyimides. Isoda et al. n'ayant pas communiqué l'épaisseur de leurs films, il est concevable que ce soit là l'origine de leur divergence d'interprétation de la cristallinité avec Russel.

Russel [17] a également étudié par diffraction X aux petits angles (SAXS) la taille et la distribution des volumes libres présents dans la masse d'un film polyimide préparé en laboratoire par imidisation thermique et de films Kapton de différentes épaisseurs. Si on se représente un polymère comme un enchevêtrement de chaînes désordonnées, les volumes libres sont alors constitués par les espaces « vides » non occupés par les chaînes. Il est évident que les notions de volume libre et cristallinité sont intimement liées. Russel montre que les films polyimides PMDA-ODA préparés en laboratoire contiennent des vides approximativement sphériques de rayon compris entre 5 et 15 nm. Leur fraction volumique ne dépasse pas 7.10^{-4} et varie avec la température d'imidisation, ce qui influence, tout comme le degré de cristallinité, la masse volumique du film qui est de $1,4068 \text{ g/cm}^3$ pour une température d'imidisation de 200°C et $1,4268 \text{ g/cm}^3$ quand la température dépasse 400°C .

Pour les films Kapton, il montre que les volumes libres dépendent peu de leur épaisseur et que dans un film de $75 \mu\text{m}$ le rayon des vides est de l'ordre de 16 nm avec une fraction volumique de $5,42.10^{-4}$. La densité du film Kapton reste égale à $1,42 \text{ g/cm}^3$ [18] quel que soient son type (H ou V) et son épaisseur, ce qui reflète une structure relativement compacte comparé à d'autres polymères tels que le polystyrène ou le poly(éthylène-terephthalate) (PET), dont les densités sont égales respectivement à $1,05 \text{ g/cm}^3$ et $1,37 \text{ g/cm}^3$. Ceci tend à montrer que les volumes libres du Kapton sont probablement constitués en grande partie par les cavités.

Les volumes libres constituent des espaces d'accueil pour des corps étrangers (gaz, liquides ou solides) susceptibles de diffuser dans la matrice du polymère. Leur quantité dépend en grande partie du taux de cristallinité du polymère. Nous verrons dans la suite qu'ils tiennent un rôle capital dans la compréhension des mécanismes de diffusion (cf. § I.4).

Il est important d'indiquer que les propriétés structurales à la surface du polyimide ne sont pas les mêmes que dans le volume. En effet des mesures de tension superficielle montrent qu'il existe à la surface des polymères un excès d'énergie. Cet excès d'énergie contribue, dans le cas de polymérisation thermique, à rendre la réaction plus rapide et plus avancée à la surface que dans la

matrice du polymère [19]. Dans le cas des polyimides, elle permet également de promouvoir à la surface un réarrangement structural (8%) sous forme d'isoimides [20]. Suivant les conditions d'imidisation, la densité de la couche superficielle (épaisseur 1,5 μm) peut être 1% plus faible qu'en volume. Cette diminution de la densité s'explique par la nature non-linéaire de la molécule isoimide (fig. I.9). De plus la couche de surface issue de ce réarrangement moléculaire se différencie de la matrice par ses propriétés électriques [21] et mécaniques [20].

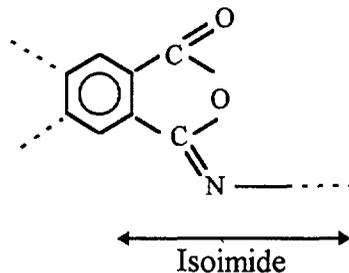


Figure I.9 : Structure moléculaire d'un isoimide.

On voit à travers ces études qu'il existe un ordre des chaînes dans le polyimide PMDA-ODA. Cependant, il varie de la surface à la matrice et dépend de nombreux paramètres, que ce soit du procédé de synthèse de la molécule, du mode d'élaboration ou bien encore de l'épaisseur du film. Le degré d'ordre dans les polyimides n'est pas à négliger car il influe fortement sur ses propriétés microscopiques et macroscopiques. Ainsi suivant le degré de cristallinité du polymère ou l'ordre moléculaire la densité et les volumes libres varient.

Pour le film Kapton, il a été établi qu'un ordre local des chaînes existe et que ses caractéristiques structurales restent stables quels que soient son type et son épaisseur. Sa densité est de 1,42 g/cm^3 . La fraction volumique des vides, de rayon moyen 16 nm, est égale à $5,42 \cdot 10^{-4}$.

1.2.3 Propriétés et applications

Le film polyimide Kapton possède un ensemble unique de propriétés physiques que l'on ne retrouve dans aucun autre film plastique. Nous allons décrire quelques unes des propriétés thermiques, électriques, mécaniques et chimiques les plus frappantes du Kapton H. Une description plus détaillée de ses caractéristiques est donnée par Du Pont de Nemours [18]. Nous ferons ensuite une revue non-exhaustive de ses nombreuses applications.

- Propriétés thermiques :

La conductivité thermique du Kapton est de 0,12 W/m.K à 23°C. Le Kapton ne fond pas et résiste très bien à la flamme. Sa température de transition vitreuse (limite viscoplastique) se situe suivant les techniques de mesure utilisées entre 360°C et 410°C. Il faut atteindre des températures élevées supérieures à 500°C pour le pyrolyser. La pyrolyse du Kapton conduit à sa dégradation moléculaire avec principalement une émission de monoxyde et dioxyde de carbone. Le film Kapton devient alors cassant et de couleur noire. On constate la disparition complète du Kapton après l'avoir exposé 2 heures à 500°C sous air, alors que sous vide ou gaz inerte à 100°C et dans le même temps il en reste 60% en masse.

- Propriétés mécaniques :

La résistance à la rupture et le module d'élasticité en traction varient en raison inverse de la température. Ainsi la résistance à la rupture par traction d'un film Kapton de 25 µm est de 231 MPa à 23°C et de 139 MPa à 200°C, alors que son module d'élasticité passe de 2,5 GPa à 23°C à 2 GPa à 200°C. Au contraire, l'allongement à la rupture atteint son maximum à température élevée, il est de 83% à 200°C et de 72% à 23°C.

Si la température a une influence sur les propriétés mécaniques du Kapton, d'autres facteurs tels que l'humidité, l'épaisseur du film et la vitesse de traction n'ont qu'un effet négligeable [18].

Les excellentes caractéristiques mécaniques du Kapton sont essentiellement dues à l'extrême rigidité de l'arête centrale de sa molécule comme nous l'avons décrit plus haut.

- Propriétés électriques :

De par ses propriétés électriques, le Kapton est un très bon isolant. Ainsi un film de Kapton H de 25 µm d'épaisseur à 23°C et 50% d'humidité relative a une rigidité électrique de 303 V/µm, une constante diélectrique de 3,4, un facteur de perte de $1,8 \cdot 10^{-5}$ et une résistivité transversale de $1,8 \cdot 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$. Ces valeurs varient avec l'épaisseur du film. Un film de 75 µm perd un peu de ses qualités d'isolant avec par exemple une rigidité diélectrique de 154 V/µm et un facteur de perte de $2,6 \cdot 10^{-3}$. Alors que des variations importantes de la température n'exercent qu'une influence relativement faible, l'humidité peut affecter de façon notable les propriétés électriques du Kapton. Des mesures faites à 23 °C sur un film de 25 µm de type H, montrent que la constante diélectrique croît linéairement de 3,0 à 3,8 entre 0% et 100% d'humidité relative comme le facteur de perte qui passe de $1,5 \cdot 10^{-3}$ à $3,5 \cdot 10^{-3}$. A l'opposé, la rigidité diélectrique diminue linéairement de 339 V/µm à

268 V/ μm [18,22]. Cette dégradation des propriétés diélectriques concerne tous les polyimides et pas uniquement le Kapton [23].

Les films polyimides étant obtenus par polycondensation, il est normal que leurs caractéristiques puissent être affectées par l'eau. Nous verrons dans la suite que l'eau peut largement diffuser au sein de la matrice des polyimides et quels en sont les mécanismes (cf. § II.2.2).

- Propriétés chimiques :

En raison de sa structure chimique formée par des cycles fermés (aromatique ou aliphatique) le Kapton a une excellente tenue chimique. Ainsi il est insoluble aux solvants organiques connus. Il a également une très bonne tenue aux acides. Seul les acides forts sont susceptibles de l'attaquer [14].

La tenue des polyimides vis à vis de solutions basiques est beaucoup moins évidente. Des bases simples de type amine ou hydroxyde peuvent facilement ouvrir la fonction imide et ainsi modifier sa structure moléculaire [24]. On découvre par exemple (fig. I.10), qu'au contact de la base KOH en solution aqueuse la fonction imide s'ouvre pour former un polyamate de potassium. Cette transformation est réversible puisque, plongé dans un acide, le polyamate de potassium se transforme en acide polyamique précurseur du polyimide PMDA-ODA [25].

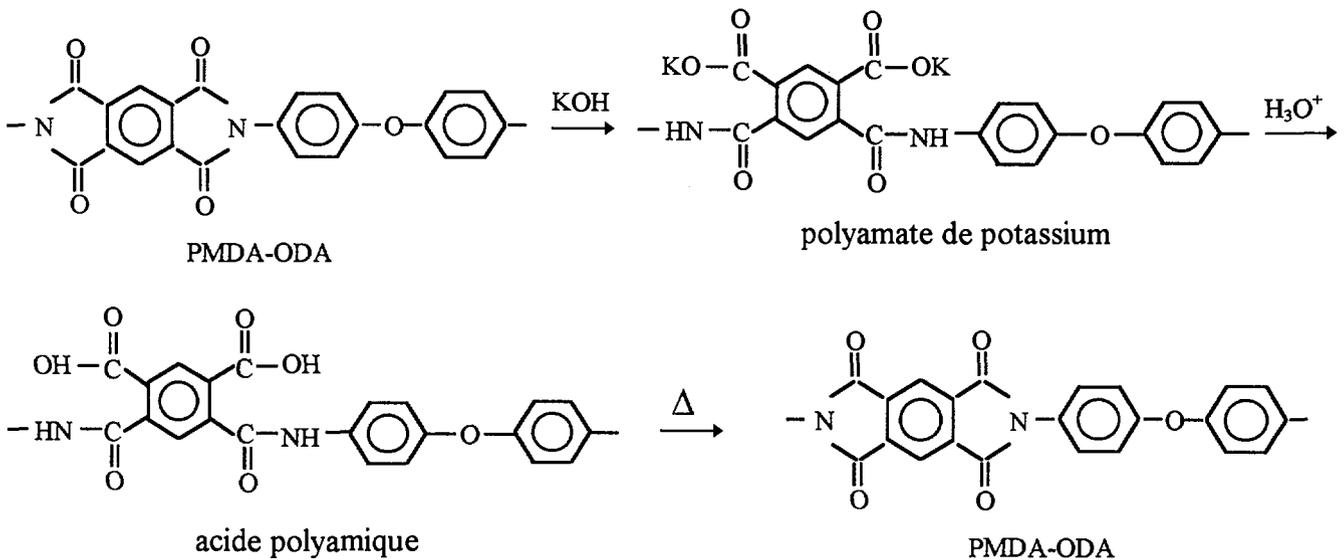


Figure I.10 : Modification de la molécule PMDA-ODA par la base KOH.

- Applications :

Les applications du Kapton dans l'industrie de haute technologie sont nombreuses. De par leurs très bonnes aptitudes diélectriques sur une gamme étendue de température, les polyimides sont

très utilisés dans les domaines électriques [3,26]. Les applications du film Kapton englobent notamment une grande diversité d'isolations électriques et électroniques : rubans pour fils et câbles, isolants de bobinage (moteur du TGV), d'encoches de moteurs électriques, de transformateurs ou de condensateurs, substrats pour circuits imprimés souples, rubans magnétiques autocollants et tubes spiralés. La majorité de ces applications exploitent en particulier sa rigidité diélectrique et son faible facteur de pertes qui demeurent à peu près constants dans un domaine étendu de température et de fréquence.

De nombreuses autres applications de haute technologie font appel à la résistance du film aux agents chimiques et à ses qualités mécaniques. Parmi les plus prestigieuses, on peut citer les satellites, les plates-formes pétrolières, les codes barres ou encore l'industrie automobile.

I.3 Interface métal/polymère : interaction et adhésion

Comme nous l'avons vu, les polyimides et plus particulièrement le Kapton sont très utilisés en micro-électronique comme substrat isolant pour les circuits imprimés. Ces applications exigent une bonne tenue de l'interface sur un large intervalle de température. Cependant, les polymères sont des matériaux à faible pouvoir d'adhésion. De nombreuses études ont donc été menées pour chercher à mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre plusieurs métaux et les polyimides et leurs conséquences sur la morphologie de l'interface et les propriétés d'adhésion.

I.3.1 Mécanismes élémentaires de l'adhésion

L'adhésion peut être définie comme étant l'énergie surfacique à fournir pour séparer deux solides en contact. Les mécanismes à l'origine de l'adhésion sont variés et de nature différente selon les types de matériaux mis en cause et les conditions dans lesquels ils se trouvent. Concernant l'adhésion métal-polymère, nous pouvons répertorier quatre types de mécanismes : mécanique, physique, électrostatique et chimique [27,28].

- Adhésion mécanique :

Quand deux solides sont simplement en contact sur une surface S , la force nécessaire pour les séparer par traction est égale au produit $S.P$, P étant la pression atmosphérique. La force d'adhésion mécanique dépend essentiellement de la géométrie de la surface de contact. Plus la surface de contact est rugueuse et accidentée meilleure est l'adhésion mécanique. En effet, si la surface de contact est plane et lisse, les deux solides peuvent glisser l'un par rapport à l'autre et se séparer sans effort. Dans le cas où les deux solides s'emboîtent l'un dans l'autre à différents niveaux de la surface de contact, la force peut devenir importante et durable. Dans certains cas (métaux très bien polis, verre poli), l'effet est inverse : c'est l'impossibilité pour l'air de s'infiltrer entre deux surfaces très lisses qui crée l'adhésion (effet ventouse).

- Adhésion « physique » :

Deux solides en contact peuvent également adhérer grâce à des interactions intermoléculaires de type physisorption : interaction dipole-dipole ou force de Van der Waals. Dans ce cas, l'intensité de la force d'adhésion dépend de la densité, de la localisation à la surface des sites d'interaction, et

de l'interaction elle-même qui est plus forte dans le cas d'une liaison dipole-dipole (énergie 10-20 kJ.mole⁻¹) que dans le cas d'une interaction Van der Waals (~10 kJ.mole⁻¹).

- Adhésion électrostatique :

Si deux matériaux identiques viennent en contact, il y a transfert de charges avec la formation d'une double couche comparable à un condensateur. Le protagoniste de cette théorie est Deryagin [29], qui en s'appuyant sur des tests de pelage a mis en évidence la contribution de l'électrostatique sur les performances d'adhésion d'un polymère sur un métal. Selon Skinner et al. [30], cette contribution devient importante pour des densités de charges proches de 10²¹ electrons/cm³. Huntsberger [31] a sévèrement remis en cause les études de Deryagin, en indiquant que l'adhésion électrostatique peut être importante dans certains cas mais qu'elle reste très faible dans la majorité des systèmes métal-polymère. Weaver [32] a pu évaluer quantitativement les effets électrostatiques sur l'adhésion entre plusieurs métaux et différents polymères en faisant varier la densité de charge électronique à la surface du polymère. Il en ressort que la force d'adhésion dépend fortement de la densité de charges, de la nature du substrat et du métal. Cependant, en accord avec les travaux de Huntsberger, ces effets restent faibles, hormis quelques cas où ils sont appréciables (Cu, Ag et Au sur polypropylène par exemple).

- Adhésion chimique :

Enfin l'adhésion entre deux solides peut être produite par des mécanismes similaires à ceux gouvernant la chimisorption. En ce qui nous concerne, deux types de liaison peuvent se produire :

- La liaison hydrogène est le résultat du partage d'un proton entre un site radical du solide organique et un site anionique du solide minéral. Cette liaison est faible et particulièrement instable, par conséquent elle ne tient pas une place prépondérante dans les mécanismes d'adhésion.

- Par contre, la formation d'une liaison covalente, de par sa force et sa stabilité, tient une place primordiale dans l'adhésion.

Evidemment, à l'ordinaire, l'adhésion entre un métal et un polymère peut être la conséquence de tous ces mécanismes à la fois avec un poids plus important pour certains d'entre eux. Encore aujourd'hui, on connaît mal le rôle exact joué par chacun de ces mécanismes dans l'adhésion. Il est d'autant plus difficile d'établir un mécanisme unique que chaque polymère a des propriétés chimiques et physiques de surface propres qui lui confèrent des propriétés d'adhésion différentes.

Nous verrons dans la suite qu'il est maintenant bien établi que, dans le cas du système métal-polyimide PMDA-ODA, les interactions chimiques sont principalement à l'origine de l'adhésion. Auparavant, nous faisons une revue du classement des polymères en fonction de leurs tendances à adhérer.

I.3.2 Classification des polymères suivant leur mouillabilité

Comparés aux métaux et oxydes ($1-3 \text{ J/m}^2$), les polymères sont des matériaux dont l'énergie de surface, comprise entre 10 et 50 mJ/m^2 , est faible. La mouillabilité d'un polymère peut être déterminée indirectement par le calcul de la tension de surface critique de Zisman γ_c [33], qui s'écrit en fonction de la température de transition vitreuse (T_g) :

$$\gamma_c^{0,86} = (0,03 R T_g - 1,5) (n \Phi^2 / V_m^{0,71}) \quad (\text{I.1})$$

avec,

n le degré de liberté défini par Hayes [34] comme un nombre empirique obtenu à partir de la structure du polymère et représentant la capacité de la molécule à effectuer des rotations,

V_m le volume molaire,

Φ un paramètre d'interaction défini par Lee [35] comme étant le rapport entre l'énergie d'adhésion et la moyenne de l'énergie de cohésion de deux constituants.

L.-H. Lee [33,36] propose de classer les polymères en trois familles en fonction de leur mouillabilité :

- Les polymères de faible mouillabilité ($10 \text{ mJ/m}^2 < \gamma_c < 30 \text{ mJ/m}^2$) :

Parmi ces polymères de faible mouillabilité, on retrouve la plupart des fluoropolymères, les polysiloxanes, et les polyoléfines. La très faible adhésion des métaux sur ces polymères peut être nettement améliorée en modifiant leur surface par attaque chimique [37], bombardement ionique [38,39], flammage [40] ou plasma [41].

- Les polymères de mouillabilité intermédiaire ($30 \text{ mJ/m}^2 < \gamma_c < 40 \text{ mJ/m}^2$) :

Ce sont pour la plupart des polymères vinyliques. Parmi les plus connus on peut citer le poly(styrène), le chlorure de polyvinyle (PVC) et le poly(méthyle metacrylate) (PMMA). L'adhésion des métaux avec ces polymères reste faible. La modification de leur surface par des traitements

plasma Ar^+ et O_2^+ dans le but d'accentuer les interactions métal/polymère a été largement étudiée [42-44].

- Les polymères de forte mouillabilité ($\gamma_c > 40 \text{ mJ/m}^2$) :

La majorité des polymères condensés et quelques polymères vinyliques avec une tension surfacique critique supérieure à 40 mJ/m^2 sont considérés comme des polymères de haute mouillabilité. Cette famille regroupe par exemple le poly(carbonate) (PC), le Nylon 6, le poly(éthylène terephthalate) (PET), les résines époxy et **les polyimides**.

En général, l'adhésion de ces polymères avec la plupart des métaux est bonne même si leur énergie de surface reste plus faible que celle des oxydes ou des métaux. L'énergie d'adhésion γ_{ad} du système métal/polymère peut s'obtenir à partir de l'élongation latérale ε en intégrant la charge appliquée F entre l'élongation initiale ε_1 et l'élongation finale ε_2 .

On a alors :

$$\gamma_{ad} = \frac{1}{b_0} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} [F(\varepsilon) - F_s(\varepsilon)] d\varepsilon \quad (1.2)$$

où b_0 est la largeur initiale du film,
 F_s la charge appliquée au substrat.

En appliquant cette méthode, Faupel et al. [45,46] obtiennent un γ_{ad} de $9,6 \pm 5 \text{ J/m}^2$ pour un polyimide PMDA-ODA recouvert de 4300 \AA de cuivre et un γ_{ad} de $42 \pm 10 \text{ J/m}^2$ quand il est recouvert de 250 \AA de chrome. Au vu de ces résultats, il apparait clairement que le caractère réactif du métal déposé sur ces polymères joue un rôle essentiel dans l'adhésion. Il est donc important dans le cadre de notre étude de décrire la structure microscopique de l'interface métal/polyimide selon que l'on est dans le cas d'un métal réactif ou non.

I.3.3 Interaction métal/Polyimide (PMDA-ODA)

La spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) s'est largement développée dans l'étude des caractérisations d'interface [47-51], en raison du perfectionnement des spectromètres de masse à temps de vol (ToF-SIMS) [52]. Cette technique fournit des spectres d'ions moléculaires caractéristiques de chaque polymère, qui peuvent s'interpréter à partir de la fragmentation de l'unité répétitive [52]. La présence du métal adsorbé modifie les spectres SIMS avec l'apparition d'ions moléculaires résultant de la formation possible de complexes métal-polymère.

Cependant, la majorité des études menées sur les mécanismes de réaction entre métal et polyimide ont été réalisées par spectroscopie de photo-émission X (XPS). L'XPS permet par l'identification des différentes composantes intervenant dans les pics de distribution en énergie des photo-électrons originaires de niveaux de coeur (C_{1s} , O_{1s} ,.....) de suivre « in-situ » la formation éventuelle de liens chimiques à l'interface entre le métal et le polymère [53,54]. Bien que cette technique entraîne de légères contaminations de surface et des changements dans la composition chimique [55], elle reste bien adaptée pour étudier des substrats isolants et sensibles à la dégradation sous irradiation

a) Techniques de dépôt

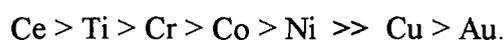
Les techniques de dépôt métallique sont multiples. Parmi celles-ci, on compte les procédés électrochimiques et les procédés par voie sèche (évaporation et pulvérisation).

Les techniques de dépôt par voie électrochimique sont mal adaptés aux polymères, car elles exigent que le substrat soit bon conducteur. De plus, les techniques d'analyse d'interfaces (XPS, UPS, SIMS), pour une bonne interprétation des mécanismes d'interaction, nécessitent des dépôts en couche très fine, ce qui reste difficile par ces techniques.

Les procédés par voie sèche (**évaporation et pulvérisation**) sont beaucoup plus adaptés et permettent des dépôts de l'ordre de la monocouche. Sachant que l'adhésion dans les systèmes métal/polyimide est essentiellement assurée par des interactions chimiques, on est en droit de se demander si ces techniques permettent à l'atome métallique déposé d'acquérir l'énergie cinétique suffisante pour provoquer une réaction chimique. Dans la suite, nous parlerons d'énergie de dépôt.

Pour les dépôts métalliques par **pulvérisation**, la réponse est sans conteste « oui ». Des ions primaires He^+ , Ne^+ , ou Ar^+ d'énergie comprise entre 50 eV et 1000 eV permettent la pulvérisation d'ions secondaires Cu^+ extraits d'une cible polycristalline de cuivre d'une énergie minimale de 10 eV ($\approx 960 \text{ kJ.mole}^{-1}$) et maximale de 100 eV ($\approx 9600 \text{ kJ.mole}^{-1}$) [56]. On voit bien que l'énergie des atomes déposée dans ce cas est largement suffisante compte tenu que l'énergie d'une liaison covalente est de l'ordre de 340-400 kJ.mole^{-1} . Le surplus d'énergie déposée peut être l'objet de modifications chimiques de la surface du polymère, qui peut alors devenir fortement réactive, et rend l'adhésion meilleure. Nous verrons dans la suite (cf. § I.3.4) que des techniques d'attaque ionique de type plasma de la surface du polyimide avant dépôt permettent l'amélioration de l'adhésion de couches métalliques. Cependant très peu d'études ont été faites pour estimer les interactions à l'interface métal-polyimide dans le cas d'un dépôt élaboré par pulvérisation.

La situation des dépôts métalliques élaborés par **évaporation** est très différente. L'énergie moyenne d'impact des atomes évaporés est faible, de l'ordre de 10 kJ.mole^{-1} [57], mais l'énergie de condensation (gain d'énergie réalisé lors de l'incorporation de l'atome au solide) des métaux déposés habituellement sur des substrats métalliques est du même ordre que l'énergie des liaisons covalentes [58]. Aucune évaluation de l'énergie de condensation d'ions métalliques sur un substrat polymérique n'a été faite. Cependant, il est probable que la première monocouche métallique formée pendant le dépôt suffise à ce que les atomes suivants puissent disperser leur énergie de condensation, et ainsi apporter suffisamment d'énergie pour créer des liaisons. Les procédés d'élaboration de dépôt métallique sur le polyimide par évaporation sont certainement les mieux à même d'apporter des informations sur la compréhension des mécanismes d'interaction intrinsèques au polyimide. En effet, l'apport d'énergie est suffisant pour permettre la création de liaisons chimiques, mais trop faible pour considérer que les liens chimiques observés à l'interface puissent être la conséquence d'une modification de la structure chimique de la surface du polymère. D'ailleurs, à l'opposé de la pulvérisation, la structure électronique de l'interface entre un métal déposé par évaporation et un polyimide a été étudiée pour un grand nombre de métaux, parmi lesquels Cu, Ni, Al, Ti, Cr, Co, Ag et Au. Ainsi, il a été établi que la réactivité des métaux avec le polyimide PMDA-ODA influe fortement sur les mécanismes d'interaction et en conséquence sur la qualité de l'adhésion. Lee [59] propose de classer les métaux en fonction de leur réactivité avec le polyimide dans l'ordre décroissant suivant :



Nous allons maintenant décrire les différents mécanismes d'interaction entre un métal et la surface du polyimide PMDA-ODA à partir d'études expérimentales de type XPS empruntés à la littérature sur des dépôts élaborés par **évaporation**. Un modèle thermodynamique fondé sur l'énergie molaire partielle [60] de l'oxygène pendant du polyimide, a été proposé pour prédire l'interaction. Cependant, le modèle seul ne suffit pas à expliquer les résultats expérimentaux sans une description quantique détaillée. Nous considérerons trois familles de métaux : les métaux réactifs, moyennements réactifs et non réactifs.

b) Métaux réactifs (Cr, Al, Ti, Ge)

Le chrome est certainement le métal réactif le plus étudié [61-65,76,77]. L'interaction chimique entre le Cr et le polyimide a été identifiée en 1988 par Ho et al. [61] comme étant la conséquence d'un transfert de charges complexe entre le Cr et le système π de l'unité PMDA. Auparavant, Chou et al. [62,63] avaient observé que le transfert s'opérait entre le chrome et la fonction carbonyle (C = O) de la partie PMDA du polyimide pour former le complexe Cr—O—C, suivi de la scission de la liaison C—N (fig. I.11). Les résultats obtenus par Jordan et al. [64,65] par photémission à haute résolution confirment que les groupes carbonyles de la surface des polyimides sont les cibles privilégiées des métaux réactifs comme le chrome, mais uniquement dans les premiers stades de croissance de la couche métallique. ° Quand la quantité de Cr déposée augmente, ils observent la formation d'espèces du type carbure de chrome.

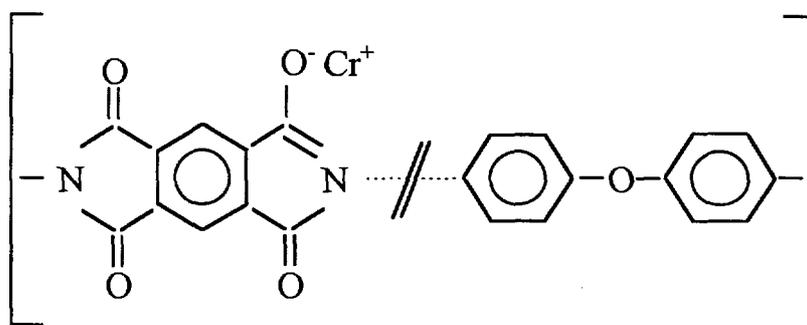


Figure I.11 : Principe de l'interaction Cr-polyimide selon Chou et al. [62,63].

Les réactions entre polyimide et plusieurs métaux réactifs proches du chrome ont été étudiées. Pour l'aluminium, Bartha et al. [66] ont utilisé des techniques de photoémission pour identifier la formation d'une couche intermédiaire résultant de la réaction entre Al et le groupe carbonyle. Un peu plus tard, en utilisant l'XPS, Atanasoska et al. [67] montraient qu'en réalité l'aluminium réagit avec le site carbonyle en deux étapes. Dans un premier temps (épaisseur < 1 Å), l'atome Al effectue un transfert de charge à l'atome de carbone issu du groupe carbonyle par l'intermédiaire de l'oxygène, en affaiblissant la double liaison carbone-oxygène du carbonyle mais sans la casser. C'est seulement quand l'épaisseur de la couche d'aluminium dépasse 2 Å que la cassure se produit pour former le complexe stable C—O—Al. L'interaction entre le polyimide et l'aluminium se limite alors à une couche de 20 Å. Quand la quantité d'aluminium déposé devient grande, Selmani [68] montre par des calculs *ab initio* qu'à la suite du réarrangement électronique causé par la création du complexe C—O—Al un second site réactif peut être créé sur le carbone du

cycle benzénique de la partie PMDA-ODA. Ceci est rendu possible par le fait que seule la moitié du groupe carbonyle réagit avec l'aluminium. On peut alors résumer l'interaction entre l'aluminium et le polyimide par le schéma de la figure I.12.

L'interaction titane-polyimide se fait également en deux étapes [69]. Dans les premiers stades de dépôt, le polyimide réagit fortement sous la forme de transfert de charge à travers le groupe carbonyle, pour former la liaison Ti—C quand l'épaisseur de la couche augmente. Cette liaison Ti—C a également été observée par Bödo et al. [70] et Furman et al. [71].

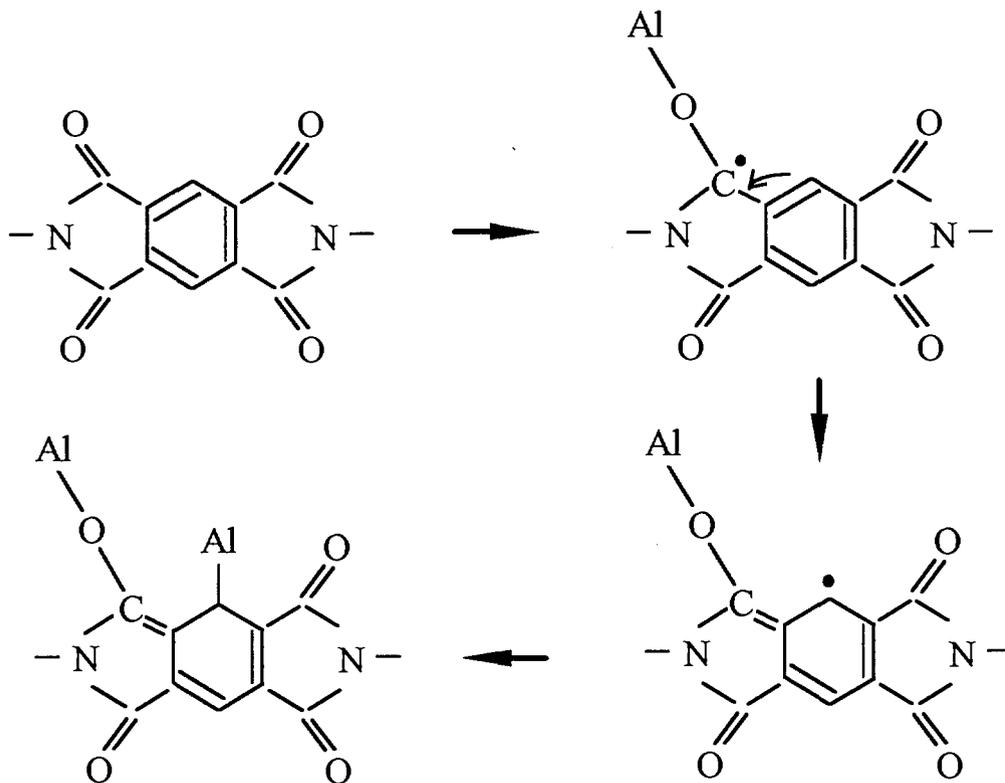


Figure I.12 : Mécanisme de l'interaction Al-polyimide selon Selmani [67] (le point représente une augmentation de la densité électronique et non un radical).

La réactivité d'un semiconducteur comme le germanium dans la formation de liaisons avec le polyimide a été exposée par Atanasoska et al [72]. Tout d'abord, Ge réagit avec le groupe carbonyle C = O du polyimide jusqu'à une épaisseur de 0,5 Å pour ensuite former des liaisons de type Ge—C et Ge—O—C à des épaisseurs de dépôt comprises entre 0,5 et 5 Å.

A travers ces quelques études des mécanismes d'interaction sur divers métaux réactifs avec le polyimide PMDA-ODA, on découvre le rôle primordial de la fonction carbonyle (C = O) pour

l'adhésion. Elle reste également la principale cible pour d'autres métaux réactifs que nous avons pas décrits ici, comme par exemple le césium [73] et le cobalt [74]. Cependant, il reste une incertitude quant au rôle joué par les groupements phényle et azoté dans les mécanismes d'interaction métal/polyimide.

c) Métaux moyennement réactifs (Ni)

En général, on dit d'un métal qu'il est réactif ou non-réactif. Ici nous définissons la notion de réactivité moyenne par l'ambiguïté de son caractère réactif. C'est par exemple le cas du nickel : les études XPS de Chou et al. [62] révèlent l'apparition d'un satellite caractéristique du composé NiO issu de l'interaction du nickel avec l'oxygène carbonyle du polyimide, après un dépôt de 6 monocouches. A l'opposé, les observations microstructurales de l'interface Ni/PI par microscopie électronique en transmission de Legoues et al. [75] indiquent que le nickel ne réagit pas avec le polyimide et se comporte à l'interface comme un métal non-réactif tel que le cuivre.

L'interaction Ni/PI n'est donc pas aussi franche que pour un métal typiquement réactif comme Cr, Ti, Ge, etc. Il semble bien qu'il réagisse, mais assez faiblement pour que son comportement diffusionnel s'assimile à celui d'un métal non-réactif (cf. § I.4.3).

d) Métaux non-réactifs (Cu, Ag, Au)

De par leur structure électronique, les métaux nobles Cu, Ag, Au réagissent très faiblement avec le polyimide PMDA-ODA.

Le système cuivre/polyimide est utilisé dans de nombreuses applications de haute technologie comme la micro-électronique. Pour ces applications, une bonne adhérence entre le métal et le substrat de polymère est requise. Ceci explique que l'interface Cu/PI a été largement étudié.

En 1984, Chou et al. [62] indiquaient que le cuivre et l'argent, à l'opposé du chrome, ne réagissaient pas avec le polyimide. Plus tard, il a été montré par des études XPS plus fines que le cuivre interagit bien avec le polyimide, mais dans des proportions beaucoup moins importantes que le chrome. Cependant, de par leur faible ampleur, la nature des fonctionnalités chimiques mises en jeu dans cette interaction fit longtemps l'objet de nombreux désaccords. Ainsi White et al. [76] et Haight et al. [77] concluent que le cuivre interagit principalement avec la partie PMDA du polymère et peu ou pas du tout avec la partie ODA. Sanda et al. [78] confirment bien la faible interaction entre le cuivre et la surface du polyimide, mais penchent pour une double interaction, avec la fonction

ether de la partie ODA et les groupes phényles de la partie PMDA sans toucher la structure imide. Dunn et al. [79], en utilisant la spectroscopie infrarouge concluent que le cuivre interagit avec le polyimide de la même manière que le chrome, mais plus faiblement, uniquement à travers l'oxygène de la fonction carbonyle de la partie PMDA. Les travaux récents de Davis et al. [80] montrent qu'en fait le cuivre interagit avec uniquement une moitié de carbonyle et peut partiellement réduire le carbone pour former des fonctionnalités de type éther.

Meyer et al. [81] n'ont détecté par analyse XPS aucune interaction à moins de 1 Å entre l'or et le polyimide. Il y a alors nucléation de l'or déposé à faible vitesse par évaporation sur la surface du polyimide, ce qui conduit à une croissance en amas.

A travers ces études, on voit que, pour des couches métalliques élaborées par évaporation, il existe clairement une hiérarchie dans l'intensité de l'interaction métal-polyimide selon le caractère réactif du métal. Les mécanismes d'interaction de métaux déposés par pulvérisation sont beaucoup moins connus. Peu d'études ont été menées dans cette direction. Seuls Domingue et al. [82] ont étudié par XPS les interactions entre un polyimide PMDA-ODA préparé par « spin-coating » et trois métaux (Al, Cu, Au) déposés par pulvérisation par des ions Ar^+ de 6 keV pour Al et de 3 keV pour Cu et Au. Ils montrent qu'à la différence de dépôts élaborés par évaporation, l'or et le cuivre interagissent fortement avec le polymère. Ils observent que dans tous les cas, la réaction initiale se produit préférentiellement sur l'oxygène de la fonction carbonyle de la partie PMDA. Ils attribuent cette différence de comportement entre les métaux élaborés par évaporation et pulvérisation au surplus d'énergie des atomes déposés par pulvérisation, comme nous le faisons remarquer plus haut (cf. I.3.3.a).

I.3.5 Amélioration de l'adhésion par traitement de la surface

La faible interaction entre la surface du polyimide et les métaux non-réactifs a des conséquences néfastes sur la morphologie microstructurale de l'interface et rend l'adhérence très médiocre. Cependant, les applications des systèmes métal/polymère exigent de bonnes adhérences. Il est donc impératif de modifier la surface du polyimide de façon à créer de nouveaux sites réactifs susceptibles de promouvoir l'adhérence.

On distingue parmi les nombreuses études menées sur le sujet deux types de procédés, les procédés par voie sèche et ceux par voie humide. Ces deux techniques ont en commun d'améliorer l'adhésion en agissant sur la structure chimique et topographique de la surface du polyimide [83].

a) Procédés par voie humide

Ces traitements consistent à modifier les fonctionnalités propres de la surface du polymère en le plongeant dans une solution chimique adaptée. Grâce à leur simplicité et leur faible coût, ces techniques connaissent un grand succès auprès des industriels. Les solutions chimiques utilisées sont soit des bases (donneur d'électrons) soit des acides (accepteurs d'électrons). Après immersion le polymère est rincé à l'aide de solvants. Le polyimide est tout à fait bien adapté à ces techniques puisqu'il est insoluble dans la plupart des solvants commerciaux. De plus, comme nous l'avons décrit plus haut (cf. § I.2.3), le groupe imide s'ouvre facilement sous l'action de bases simples de type amine ou hydroxyde [24]. Les polyimides réagissent également avec les bases NaOH, KOH et NR_4OH ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) pour former après ouverture de la fonction imide des amides ou des sels carboxylates. Le contrôle des conditions de la réaction, c'est à dire concentration, température, temps et nature du solvant, permet d'ajuster l'hydrolyse de la surface du polyimide. Lee et al. [84] montrent que l'attaque d'un film polyimide PMDA-ODA de 25 μm pendant 10 minutes par une base KOH molaire en solution aqueuse est insignifiante (inférieure à 1 nm), alors qu'elle touche la totalité du film pour KOH 9 M en solution alcoolique. Le polyimide retrouve sa structure initiale après avoir été plongé dans un acide, l'attaque se faisant préférentiellement dans certaines directions. Ces traitements n'agissent pas uniquement sur la structure chimique mais également sur la topographie de la surface et améliorent l'adhésion mécanique. La surface du polyimide ainsi modifiée permet une meilleure adhésion polyimide-polyimide, polyimide-métal et polyimide-céramique [84].

b) Procédés par voie sèche

Dès 1967, Schonhorn et al. [85] rapportent que l'exposition à des gaz inertes activés (plasma d'hélium) d'un polymère de basse énergie de surface comme le polyéthylène augmente ses forces de cohésion à la surface sans modifier ses propriétés en volume. Depuis, il a été montré que les traitements de la surface d'un polymère par plasma avant dépôt, au cours du dépôt ou après dépôt peuvent augmenter de façon considérable son adhésion avec un métal. Seulement l'interprétation des mécanismes de modification de la surface est rendue difficile par les nombreuses particules pouvant

cohabiter au sein d'un plasma (neutres réactifs, ions, électrons, photons). Pour établir le rôle de chacune de ces particules, les études se sont orientées vers des plasmas types permettant de sélectionner les particules en présence. Les modifications de la surface induites par plasma sont en majorité caractérisées par des techniques XPS ou SIMS. L'adhésion est mesurée par un test de pelage à 90°.

Oh et al. [86] ont étudié les effets d'un traitement de la surface d'un polyimide par des ions argon radio fréquence (RF) sur l'adhésion du chrome. Ils montrent que des sites d'ions activés à la surface du polymère sont à l'origine de l'amélioration de l'adhésion qui est alors cent fois supérieure à celle obtenue sans traitement. Dans les mêmes conditions Furman et al. [87] obtiennent également une nette amélioration de l'adhésion du système Cr/PI. Cependant, ils constatent la dégradation de cette adhésion quand le système est soumis à des traitements thermiques répétés. Ils attribuent cette perte à l'intervention de l'eau qui durant le recuit vient soit oxyder le chrome soit interagir avec la zone modifiée par le plasma. Afin de comprendre les effets d'ions de très faible énergie, Jeong et al. [88] ont traité la surface d'un polyimide avec des ions Ar^+ de 10 eV à 20 eV obtenus par un plasma ECR. Leurs résultats indiquent que les modifications chimiques de la surface sont comparables à celles obtenus avec des ions Ar^+ de 600 eV.

Le bombardement de la surface du polymère par des ions de faibles énergies n'est pas une technique plasma, mais est souvent utilisé pour illustrer les effets des ions présents dans un environnement plasma en s'affranchissant des neutres et des électrons [89]. Pappas et al. [90] ont exposé la surface d'un polyimide PMDA-ODA et BPDA-ODA à des ions Ar^+ et O_2^+ de 200 eV avant une métallisation de cuivre recouvert de chrome. Grâce à un test de pelage à 90°, ils ont pu quantifier les effets de leur traitement sur les forces d'adhésion entre le polymère et le métal. Ils observent que les forces d'adhésion du système métal/PMDA-ODA sont doublées quand la surface du polyimide est préalablement exposée aux ions Ar^+ ou O_2^+ . Le comportement du polyimide BPDA-ODA est différent, l'effet des ions O_2^+ est beaucoup plus significatif et permet de multiplier par un facteur quatre l'adhésion alors que les ions Ar^+ n'ont aucun effet. Ceci montre que la chimie du polyimide joue un rôle important et que les mécanismes de modification de la surface par le plasma sont liés aux fonctionnalités propres du polymère. Jeong et al. [91] ont fait une étude XPS de la structure de l'interface entre un dépôt d'or et un polyimide PMDA-ODA préalablement traité aux ions Ar^+ de 10 eV ou 600 eV. Comparativement à une surface non-traitée, ils observent, quelle que soit l'énergie de l'ion, un fort changement du pic XPS C_{1s} , qu'ils attribuent à la formation de liaisons chimiques à l'interface.

Il est indéniable que la formation de liaisons chimiques causée par l'attaque ionique de la surface est un facteur important de l'amélioration de l'adhérence. Cependant la différence de vitesse d'attaque des ions entre les phases cristalline et amorphe du polymère peut entraîner l'apparition d'une large rugosité de la surface [92]. La surface de contact plus importante contribue alors à améliorer l'adhésion mécanique. Selon Kogama et al. [93] les effets de la rugosité sur l'amélioration de l'adhésion sont mineurs. Paik et al. [94] ont étudié les effets d'une attaque de la surface d'un polyimide PMDA-ODA par des ions oxygène (RIBE) sur son adhésion avec le cuivre. Ils montrent qu'à faible dose la liaison chimique est le mécanisme prédominant. Quand la dose augmente, la contribution mécanique due à la rugosité devient plus importante.

L'énergie des ions dans un système plasma n'excède pas quelques centaines d'électron-volts. A cette énergie la profondeur de pénétration de l'ion dans un polymère est de l'ordre de quelques Å. L'utilisation d'ions de plus forte énergie serait préjudiciable aux propriétés macroscopiques du polymère et ne refléterait plus les effets d'un plasma [95]. Vasile et al. [96] ont étudié l'effet produit par pulvérisation d'ions Ar^+ de 3,75 keV avant dépôt sur la structure de l'interface Al/PI. Ils observent après traitement la formation de liaisons Al—C et Al—O—C sur une épaisseur de 250 Å et la disparition de la couche Al_2O_3 formée à l'interface Al/PI-non-traité. L'action des ions à cette énergie améliore bien l'adhésion, mais modifie le polyimide sur une grande profondeur. Bodö et al. [70] montrent qu'un bombardement de la surface du polyimide avec des ions Ar^+ de 2 keV permet la croissance du titane couche par couche. Seulement la chimie du polymère est largement modifiée avec une réduction des fonctions carbonyles du groupe imide et l'apparition de liaisons C—C de type graphite.

Au regard de ces études, on constate l'extrême sensibilité de la surface du polyimide aux ions issus d'un plasma ou d'un faisceau d'ions. Des ions même inactifs de faibles énergies (Ar^+ de 10 eV) sont susceptibles de modifier la surface et de créer des sites réactifs à l'origine d'une meilleure adhésion.

I.4 Diffusion et transport dans les polymères

La place prépondérante qu'ont prise les polymères dans de nombreux secteurs industriels est principalement due aux nouvelles propriétés physiques et chimiques qu'il est maintenant possible d'obtenir à volonté. Beaucoup de ces propriétés reposent sur la diffusion d'additifs dans le squelette de base du matériau. Les produits industriels contiennent en effet de nombreuses espèces dont la bonne incorporation et la stabilité sont contrôlées par la diffusion : colorants, odorants, plastifiants (augmentant la flexibilité), antioxydants, stabilisants aux ultraviolets, à la chaleur, dopants dans les polymères conducteurs électroactifs [97], agents antistatiques, etc.

La diffusion dans les polymères a été principalement étudiée dans le cas de petites molécules (molécules hydrocarbonées et gaz). Outre le fait que la majorité des additifs utilisés sont de petite taille, cet intérêt s'explique par le fait que les petites molécules peuvent être utilisées comme marqueur pour explorer la matrice du polymère et ainsi mieux comprendre les mouvements moléculaires. Dans ce cadre, de nombreuses théories, essentiellement fondées sur des concepts soit moléculaire soit de volume libre, ont été développées. En revanche aucune théorie similaire n'a été avancée pour expliquer les mécanismes généraux de la diffusion de métaux dans les polymères.

Après un bref rappel sur la théorie de la diffusion, nous passerons en revue les différents modèles de diffusion dans les polymères établis pour de petites molécules. Ensuite, nous décrirons l'avancement des travaux sur la diffusion de métaux dans les polyimides.

I.4.1 Rappels élémentaires sur la diffusion

On appelle de manière générale *diffusion* le transport de matière associé à la non uniformité des variables dans un système donné. Il est connu qu'un gradient de concentration ou plutôt de potentiel chimique donne naissance à un flux de matière, le transport se faisant des régions les plus concentrées vers celles qui le sont moins. De la même façon un gradient de température ou de potentiel électrique ou de contraintes peut provoquer un déplacement de la matière.

La théorie de la diffusion, dans un milieu isotropique et homogène, est fondée sur l'hypothèse que le flux J de matière diffusante, à travers une section d'aire unitaire, est proportionnel au gradient de concentration mesuré normalement à cette section, en d'autres termes :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I.3})$$

La concentration $C(x,t)$ de l'espèce diffusante, dépendant à la fois du temps de diffusion t et de la coordonnée x , s'exprime en nombre de particules ou de moles par unité de volume. Le flux J est exprimé en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps. Il s'ensuit que le coefficient de diffusion D a pour dimensions L^2T^{-1} . Il est généralement exprimé en cm^2s^{-1} ou m^2s^{-1} .

En régime non permanent, c'est à dire lorsque le flux en chaque point varie avec le temps, l'équation I.3, dite première loi de Fick, n'est guère utilisable. Il faut la compléter par une équation de bilan. Pour des espèces conservatives, c'est l'équation de continuité :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (I.4)$$

qui se démontre très simplement [105].

On arrive alors à la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (I.5)$$

qui, si D est indépendant de x (c'est à dire de C), s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (I.6)$$

Il existe des expressions analytiques pour la solution de l'équation I.6, différentes suivant les conditions initiales et aux limites du problème [98]. Ces solutions expriment la forme du profil de diffusion $C(x,t)$ et permettent de calculer le coefficient de diffusion D à partir des profils expérimentaux.

Les lois de Fick décrivent macroscopiquement les processus de diffusion de milieux continus et homogènes. Elles négligent la structure discontinue de la matière et ses variations en cours de processus. En particulier, elles ne s'appliquent plus lorsque le volume du système varie au cours de la diffusion, ce qui est souvent le cas dans les polymères [99]. L'équation I.3 ne s'applique que pour des espèces (ou des particules) strictement conservatives. Si ce n'est pas le cas, les conditions aux limites ne sont plus respectées et la solution des équations de Fick donne un coefficient de diffusion apparent D_{app} , différent du coefficient de diffusion réel D . Il faut alors ajouter des termes correspondant aux particules annihilées ou créées par unité de volume et de temps - ou aux particules piégées et dépiégées. Dans ces deux cas, on dit que la diffusion est non-Fickienne.

Dans le cas d'une diffusion thermiquement activée, la dépendance avec la température T se retrouve dans le coefficient de diffusion dont la formulation générale est :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (I.7)$$

D_0 est le facteur préexponentiel, Q l'énergie d'activation exprimée en J.mole^{-1} ou eV.atome^{-1} , et R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les valeurs de D sont généralement reportées sur un diagramme d'Arrhénius ($\ln D$ en fonction de $1/T$). Dans le cas où l'énergie d'activation Q est constante, le graphe d'Arrhénius est une droite dont la pente est égale à $-Q/R$ et l'ordonnée à l'origine à $\ln D_0$. La mesure de D à différentes températures permet donc de calculer facilement, dans ce cas précis, D_0 et Q . Ce type de comportement est dit *Arrhénien*.

I.4.2 Modèles de diffusion dans les polymères

a) Classification des processus de transport dans les polymères

En vue de mieux comprendre le comportement diffusif de petites molécules dans les polymères, il est nécessaire de décrire les mécanismes de diffusion à une échelle microscopique.

Il est maintenant bien établi que les mécanismes de diffusion dans les polymères sont très différents suivant que l'on se trouve au dessus ou en dessous de la température de transition vitreuse. Cette nette différence de comportement est principalement due aux cinétiques de retour à l'équilibre des propriétés physiques du polymère [99-101] :

Les polymères soumis à des températures supérieures à T_g (c'est à dire à l'état caoutchouteux) répondent rapidement aux modifications de leurs propriétés physiques. Dans ces conditions, une variation de température induit une réorganisation immédiate du polymère vers un nouvel état d'équilibre (par exemple son volume). Un ajustement similaire se produit lorsqu'une espèce diffusante est absorbée par un polymère caoutchouteux à température et pression constantes. Le temps de retour à l'équilibre est beaucoup plus court que celui qui caractérise la diffusion de l'élément dans la matrice du polymère. La diffusion suit alors un processus Fickien. C'est par exemple le cas de la diffusion de gaz rares dans la majorité des polymères rigides [99,102] et des élastomères [103,104].

A l'opposé, pour des températures inférieures à T_g (c'est à dire à l'état vitreux), le mouvement des chaînes du polymère est trop lent pour complètement homogénéiser l'environnement de l'espèce diffusante. Le polymère vitreux n'est par conséquent pas dans un véritable état

d'équilibre en comparaison des vitesses de sorption classiquement mesurées. Les mécanismes de diffusion sont alors beaucoup plus complexes et aboutissent souvent à des comportements irréguliers ou non-Fickiens, que Frisch [105] a classés en trois catégories :

- lorsque la vitesse de diffusion est beaucoup moins grande que la vitesse de relaxation du polymère, l'équilibre s'établit rapidement au cours de la diffusion, ce qui rend les conditions aux limites indépendantes du temps. On se trouve alors dans le cas « classique » d'une diffusion Fickienne,

- au contraire, si la diffusion est très rapide comparée au processus de relaxation (appelé cas II [106] ou super cas II [107]), les mécanismes de diffusion deviennent fortement dépendants des cinétiques de gonflement du système. Dans ce cas, le volume du système varie au cours de la diffusion et les conditions aux limites ne sont plus respectées. Nous sommes alors en présence d'une diffusion non-fickienne.

- quand les vitesses de diffusion et de relaxation sont comparables, on dit que la diffusion est « anormale ». Dans ce cas, les mécanismes de sorption et de transport sont influencés par la présence de microcavités préexistantes au sein du polymère.

b) Polymères à l'état caoutchouteux ($T > T_g$)

La plupart des modèles de diffusion proposés dans le cas de polymères caoutchouteux peuvent être classés en deux catégories : les modèles moléculaires et les modèles de volume libre.

- Modèles moléculaires :

Les modèles moléculaires partent de l'idée que les mouvements aléatoires des chaînes du polymère induits par énergie thermique entraînent continuellement la formation et la disparition de microcavités (aussi appelées *trous*) de différentes tailles. Bien que ces microcavités ne soient pas fixées dans l'espace, il est toujours possible sur un temps moyen d'établir leur distribution de tailles si la température est constante [104]. Suite à une collision avec une partie du polymère voisine ou à une radiation, l'élément diffusant localisé dans un trou de taille appropriée peut occasionnellement acquérir suffisamment d'énergie pour « sauter » dans un trou voisin susceptible de l'accueillir.

Tandis qu'une molécule seule peut diffuser dans toutes les directions suivant un mouvement brownien, un flux diffusif peut s'établir dans une direction préférentielle sous l'impulsion d'une force motrice comme par exemple un gradient de concentration. L'amplitude du flux dépendra alors de la

concentration de trous de taille suffisante pour recevoir l'élément diffusant. Pour une distribution de taille de trous donnée, le flux diminuera avec l'augmentation de la taille du diffusant.

Ce modèle est inspiré d'observations expérimentales montrant que le coefficient de diffusion de petites molécules de gaz dans les polymères augmente exponentiellement avec la température de manière Arrhénienne (éq. I.7). Les premiers modèles moléculaires établissent une relation entre l'énergie d'activation de diffusion E_d et les propriétés physiques du diffusant, comme son diamètre moléculaire σ , mais ne fournissent pas de formulation théorique du coefficient de diffusion. L'énergie E_d qui gouverne un saut λ est l'énergie nécessaire pour séparer la matrice du polymère et former un espace cylindrique assez grand pour que la molécule diffusante puisse passer [118].

Parmi les modèles moléculaires développés, celui de DiBenedetto et Paul [109,110] inspiré du modèle de Meares [108], est certainement le plus cohérent. Le polymère est ici décrit comme un milieu homogène monophasé contenant N_A (nombre d'Avogadro) centres de fragments polymériques identiques. Un centre correspond à une unité structurale simple prise dans l'axe de la chaîne du polymère (par exemple, $-\text{CH}_2-$ dans le polyéthylène). Une molécule dissoute dans le polymère occupe alors une position d'équilibre au sein d'une maille homogène et se comporte comme un oscillateur harmonique à 3 dimensions piégé par des faisceaux de fragments de polymère parallèles. Un saut de diffusion se produit quand 4 de ces fragments s'écartent suffisamment pour que se forme un vide cylindrique dans lequel l'élément diffusant peut bouger (fig. I.13).

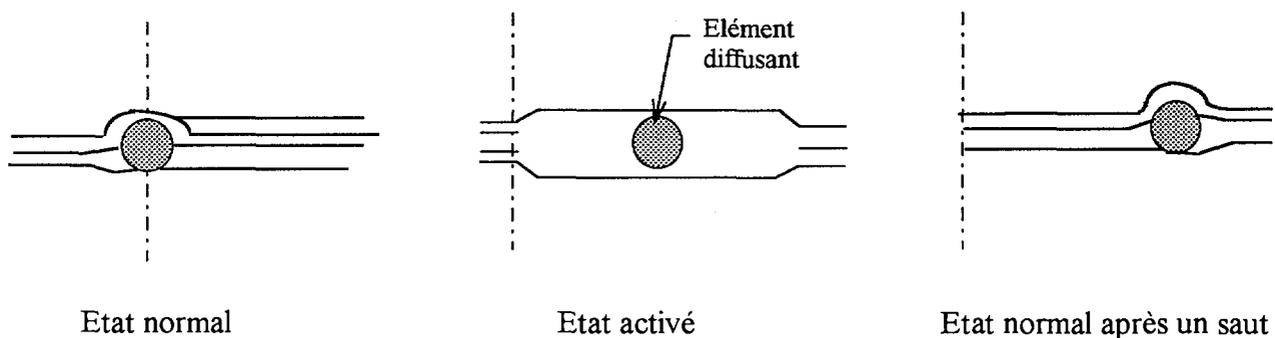


Figure I.13 : Processus d'activation selon DiBenedetto [109].

Ce processus de diffusion induit une destruction partielle des liaisons de van der Waals assurant la cohésion des 4 fragments impliqués dans un saut. Ce modèle prédit, conformément aux études expérimentales [109] une courbure négative du diagramme E_d en fonction de σ^2 pour des températures supérieures à T_g . Cette courbure s'explique par le fait que les forces impliquées dans la

formation au sein du polymère du passage destiné au mouvement du diffusant ne sont pas constantes, mais augmentent avec σ comme le prévoit l'équation I.8 établie par Meares [108] :

$$E_d = \frac{1}{4} \pi \sigma^2 N_A \lambda (D.E.C.), \quad (I.8)$$

où E_d est l'énergie réelle d'activation (et non pas apparente), D.E.C. la densité d'énergie cohésive, et N_A le nombre d'Avogadro. Meares a estimé que la distance de saut λ dans un acétate de poly-vinyle au dessus de sa température de transition vitreuse vaut 26,5 Å pour He et 28,9 Å pour Ar.

Par la suite, Pace et Datyner [111,112] en s'appuyant sur les modèles de DiBenedetto et Paul proposent une théorie de diffusion plus complète tenant compte du mouvement du diffusant suivant l'axe du tube formé par les 4 chaînes parallèles adjacents (modèle de DiBenedetto et Paul), mais également perpendiculaire à cette axe (modèle de Brandt [113]).

- Modèles du volume libre :

Contrairement aux modèles moléculaires, la théorie du volume libre ne part pas d'une description microscopique du système polymère-diffusant, mais relie le coefficient de diffusion aux fluctuations aléatoires de la densité locale et donc des volumes libres (vide) présents dans le matériaux. Cette théorie implique surtout que les mécanismes de transport se font sans processus d'activation thermique.

La théorie du volume libre a été établie à l'origine pour expliquer la diffusion dans les fluides par des mécanismes collectifs. Selon Doolittle [114], la fluidité ϕ d'un liquide, égale à l'inverse de la viscosité, dépend essentiellement de la densité et donc du volume :

$$\phi = \phi_0 \exp\left(-\frac{\gamma v_m}{v_f}\right), \quad (I.9)$$

où v_m est le volume moléculaire et v_f le volume libre du liquide.

Empiriquement, le volume libre dépend de la température proportionnellement à $(T-T_0)$ où T_0 est une constante. L'équation de Williams, Landel et Ferry [115] est ainsi établie :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (I.10)$$

où B est une constante.

Cohen et Turnbull [116] ont pour la première fois introduit le concept du volume libre pour expliquer le transport moléculaire dans les liquides ;

Si on idéalise un liquide par un ensemble uniforme de sphères dures, son volume se divise en deux parties :

- le volume occupé ou volume des sphères,
- le volume libre représentant l'espace ouvert entre les sphères.

Chaque sphère, de par les fluctuations thermiques naturelles du liquide et les mouvements des sphères voisines, voit fluctuer les espaces inoccupés qui l'entourent. Lorsqu'au cours de ces fluctuations, un volume libre de taille suffisante se forme au voisinage d'une molécule sphérique, celle-ci peut s'y glisser et ainsi migrer. Par conséquent, la vitesse de migration de ces molécules dépend uniquement de la probabilité qu'un trou assez grand se crée au cours de la redistribution continue des volumes libres dans le liquide. Si chaque molécule sphérique requiert un trou de volume v^* pour migrer, et que le volume libre total dans le liquide par molécule sphérique est v^f , le coefficient de diffusion selon Cohen et Turnbull est égal à :

$$D = g a^* u \exp\left(\frac{-\gamma v^*}{v^f}\right), \quad (\text{I.11})$$

où a^* est le diamètre moléculaire du diffusant, g un facteur géométrique (habituellement pris égal à 1/6) et u la vitesse de chaque diffusant prise égale à la vitesse cinétique d'un gaz à température constante. γ est un facteur compris entre 0,5 et 1, tenant compte du recouvrement des volumes libres locaux.

Le concept du volume libre s'oppose aux modèles moléculaires pour lesquels la molécule diffusante doit atteindre un niveau d'énergie suffisant pour surmonter une barrière d'énergie d'activation.

Fujita [102,117] a pour la première fois appliqué la formulation de Cohen et Turnbull à la diffusion de molécules dans les polymères amorphes pour des températures supérieures à T_g . Ainsi, il exprime le coefficient de diffusion thermodynamique D_T comme :

$$D_T = R T A_d \exp\left(-\frac{B_d}{v^f}\right), \quad (\text{I.12})$$

où les paramètres A_d et B_d dépendent essentiellement de la taille et de la forme de la molécule diffusante sans varier avec la température et la concentration de l'élément diffusant. Pour de faibles concentrations ($v < 0,15$, où v est la fraction volumique du diffusant), le volume libre v^f peut s'exprimer en fonction de la température comme :

$$v^f(T, v) = v^f(T, 0) + \gamma(T)V, \quad (I.13)$$

où $v^f(T, v) \equiv v^f(T, v = 0)$ est le volume libre moyen du polymère pur à la température T , et $\gamma(T)$ mesure le pouvoir de la molécule diffusante d'augmenter le volume libre intrinsèque au polymère.

Cependant, le modèle de Fujita considère que la molécule diffusante migre individuellement, et que par conséquent le nombre de sauts est égal au nombre de diffusants en solution, sans tenir compte du partage du volume entre tous les diffusants.

C'est pourquoi Vrentas et Duda [118-122] proposent une version plus élaborée de la théorie du volume libre, distribuant le volume de trou libre parmi toutes les unités de saut. Le coefficient de diffusion d'un solvant, D , s'exprime pour un polymère caoutchouteux par :

$$D = D_{0s} \exp\left(-\frac{\gamma\xi v^*}{v^f}\right) \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right), \quad (I.14)$$

avec $\xi = v_s^*/v^*$, où v_s^* et v^* sont respectivement les volumes molaires critiques du soluté et du polymère. Selon Vrentas et Duda v_s^* est une constante purement géométrique et v^* que nous avons défini plus haut correspond typiquement à la longueur d'une unité monomère. C'est à la suite des travaux de Macedo et Litovitz [123] que Vrentas et Duda ont introduit l'énergie d'activation E^* dépendant des forces d'attraction que l'élément diffusant subit avec ses proches voisins. En écrivant que le volume libre augmente linéairement avec la température selon la relation :

$$v^f = v^f(T_g) + \alpha_f \bar{V}(T - T_g), \quad (I.15)$$

l'équation I.13 s'écrit comme une équation de type W.L.F. :

$$\ln\left(\frac{D(T)}{D(T_g)}\right) = \frac{A\xi(T - T_g)}{B + T - T_g}, \quad (I.16)$$

$$\text{avec } A = \frac{\gamma v^*}{v^f(T_g)} \text{ et } B = \frac{v^f(T_g)}{\alpha_f \bar{V}}.$$

Dans l'équation I.14 α_f est le coefficient d'expansion thermique du volume libre et \bar{V} le volume molaire moyen.

Le modèle de diffusion de Vrentas et Duda est en accord avec les données expérimentales de nombreux systèmes polymère-diffusant [124-128]. Récemment, Ehrlich et Sillescu [129] dans une

étude systématique montrent que ce modèle reste le mieux adapté à la diffusion de petites ou de grandes molécules dans les polymères caoutchouteux.

b) Polymères à l'état vitreux ($T < T_g$)

Comme nous l'avons signalé plus haut, la diffusion, même de petites molécules, dans les polymères vitreux est beaucoup plus complexe. Ceci est en partie dû à la présence de microcavités de tailles variables, « gelées » au sein du polymère.

- Modèle « Dual-Sorption » :

La diffusion ainsi que la sorption de petites molécules (gazeuses) dans un polymère vitreux contenant de telles microcavités ont été expliquées de façon satisfaisante, tout au moins d'un point de vue phénoménologique, par le modèle « Dual-Sorption ». Selon ce modèle, les molécules dissoutes dans un polymère vitreux peuvent se diviser en deux populations thermodynamiquement distinctes :

- les molécules dissoutes selon un mécanisme de dissolution ordinaire (comme au dessus de T_g). La concentration C_D du diffusant est alors reliée à sa pression d'équilibre p par une isotherme de la loi de Henry : $C_D = K_D p$, où $K_D (\equiv S_0)$ est la limite de solubilité isotherme dans la loi de Henry.

- les molécules dissoutes dans la matrice du polymère en nombre limité à l'intérieur des microcavités (ou *trous*) préexistantes. Leur concentration C_H est ici reliée à p par l'isotherme de Langmuir : $C_H = C'_H b p / (1 + b p)$ où C'_H est une constante « de saturation de trou » et b une constante « d'affinité de trou » représentant le rapport des vitesses d'absorption et de désorption du gaz dans les microcavités.

En supposant que les échanges entre les deux populations sont rapides, et qu'il existe donc toujours un équilibre local, la solubilité isotherme globale du système $S(p)$ s'écrit :

$$S(p) \equiv \frac{C}{p} = \frac{(C_D + C_H)}{p} = K_D + \frac{C'_H p}{(1 + b p)}, \quad (I.17)$$

où C est la concentration totale de diffusant.

Contrairement à ce que l'on pensait à l'origine [130], les molécules associées à un trou ne sont pas immobiles mais peuvent partiellement bouger. Petropoulos [131], en estimant que le flux d'espèces mobiles est proportionnel au gradient du potentiel chimique, le rapport $R = D_{TH}/D_{T0}$ entre

les coefficients thermodynamiques des deux espèces chimiques étant fixe, définit le coefficient de perméabilité moyen :

$$\bar{P} = K_D D_{T_0} \left[1 + \frac{KR \ln(1+y)}{y} \right], \quad (I.18)$$

où $K = C'_H b/K_D$ et $y = bp$.

Le coefficient de diffusion effectif, ou apparent, D_{eff} s'écrit alors, en tenant compte de sa dépendance exponentielle avec la concentration de diffusant C_D et de l'équation I.18 [132] :

$$D_{eff} = D(0) \exp \left[\beta C_D \left(1 + \frac{FK}{1 + \alpha' C_D} \right) \right] \left\{ \frac{1 + [FK / (1 + \alpha' C_D)^2]}{1 + [K / (1 + \alpha' C_D)^2]} \right\}, \quad (I.19)$$

où $D(0)$ est le coefficient de diffusion à des concentrations tendant vers 0. Le paramètre β dépend de la température et de la nature du système polymère-diffusant, et $\alpha' = b/K_D$.

Le modèle de « Dual-Sorption » donne un formalisme satisfaisant dans la description de la solubilité et du transport de molécules gazeuses et uniquement gazeuses dans les polymères vitreux [99]. Cependant, l'aspect conjectural de la physique du modèle appelle à la critique. Par exemple, la nature réelle des microcavités, ou trous, présentes dans le polymère n'est pas claire. Ces hétérogénéités locales sont souvent décrites soit comme des « paquets » de volume libre hors équilibre, soit comme des micro-domaines de densité plus faible. La différence d'interaction avec le polymère d'un diffusant situé dans l'une de ces cavités ou dans une partie dense du polymère, qui l'amène à être partiellement ou totalement mobile dans le mode de Langmuir, n'est pas non plus très claire.

- Modèle du volume libre :

La théorie du volume libre de Vrentas et Duda s'applique également pour des températures inférieures à T_g [133-135]. L'équation I.15 reste valable en substituant B/λ à B , où le paramètre λ ($0 \leq \lambda \leq 1$) décrit la contraction de volume du polymère après la transition vitreuse.

I.4.3 Diffusion des métaux dans les polyimides

Lors d'une métallisation par évaporation, l'interaction des atomes métalliques avec la surface du polymère contribue à déterminer le mode de croissance de la couche métallique. Cette interaction dépendra en grande partie du caractère réactif de l'atome métallique avec les fonctionnalités surfaciques du polyimide (cf. I.3.3).

Dans le cas d'une réactivité du métal avec la surface du polymère, on s'attend à ce que les atomes déposés s'adsorbent uniformément sur la surface et amorcent une croissance couche par couche. C'est le cas par exemple de l'aluminium déposé sur le poly(éthylène terephtalate) [136]. La forte interaction du métal avec les fonctionnalités surfaciques du polymère immobilise le métal et rend sa diffusion impossible.

A l'opposé si l'interaction métal-polymère est faible, la grande mobilité des atomes déposées à la surface favorisera l'interaction adatome-adatome et la formation de centres de nucléation. On s'attend alors à une croissance en îlots de la couche métallique. Une faible interaction entre métal et polymère conduit également à un faible coefficient de collage des atomes sur la surface, qui peuvent alors soit être partiellement rétrodiffusés dans la phase gazeuse [137], soit diffuser dans la masse du polymère.

a) métaux non-réactifs

Grâce la microscopie électronique en transmission en coupe transverse et à la diffusion d'ions de moyenne énergie (MEIS : Medium Energy Ion Scattering), Tromp et al. [138] ont pu étudier l'évolution de l'interface d'une couche de cuivre évaporé à différentes vitesses sur un substrat de polyimide PMDA-ODA (Dupont 5878) à température ambiante ou chauffé jusqu'à 327°C. Legoues et al. [75] ont systématisé cette étude sur plusieurs autres métaux (Ni, Al, Cr).

Ces deux études montrent que pour des vitesses d'évaporation lente (1 monocouche à la minute) le cuivre atomique diffuse pendant le dépôt à l'intérieur du polymère pour ensuite s'agréger et former des amas monocristallins sous la surface. La faible profondeur de diffusion à température ambiante devient significative quand la température du substrat augmente, ce qui suppose qu'elle est thermiquement activée. La taille des amas augmente également avec la température pour atteindre 10 nm à 300°C.

Quand la vitesse de dépôt est plus grande (quelques monocouches à la minute) et que le substrat est à température ambiante, le cuivre ne diffuse pas et forme un film uniforme à la surface du

polyimide. A grande vitesse de dépôt et même à haute température, ils n'observent pas de formation d'amas sous la surface du polyimide. Bien qu'elle soit homogène, cette couche reste peu adhérente, puisqu'un recuit après dépôt à 300°C entraîne immédiatement son démouillage.

Malgré sa plus faible mobilité, le même comportement a été observé pour l'argent par Willecke et Faupel [139] mais de façon moins significative.

A température élevée et à faible vitesse de dépôt (1 à 3 Å/min.), Zhang et al. [140] observent également la diffusion du cuivre, mais dans des proportions moins importantes. La diffusion en volume ne devient significative que quand la température du substrat dépasse la température de transition vitreuse (T_g). Ils suggèrent donc que la diffusion en volume est en compétition avec la diffusion de surface. Quand la température est inférieure à T_g , la diffusion en surface domine et entraîne en grande partie le cuivre dans la formation d'amas sur la surface. Lorsque la température dépasse T_g , la diffusion du cuivre à l'intérieur du polyimide est si rapide que seuls quelques amas de cuivre se forment à la surface.

Les simulations Monte Carlo de Silverman [141], montrent que pour de faibles vitesses de dépôt, les atomes de cuivre arrivant à la surface, de par leur faible réactivité avec le polyimide, diffusent au sein du polymère avant même de rencontrer un nouvel atome arrivant à la surface. Les atomes poussés par leur forte énergie de cohésion s'agrègent et forment dans les premiers stades de la diffusion de gros amas piégés juste sous la surface du polymère. Les petites particules et atomes, ayant échappé à ce processus, continuent à diffuser librement au sein de la matrice du polyimide. Pour des vitesses de dépôt rapides, l'atome déposé à la surface rencontre très vite un autre atome de cuivre, ce qui inhibe sa diffusion en volume et entraîne la formation d'une couche homogène.

Les premiers résultats quantitatifs, obtenus par rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry), ont permis d'établir que les coefficients de diffusion de l'argent et du cuivre sont de l'ordre de $10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ dans l'intervalle de température 240-350°C [142-144]. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion des résultats (cf. § III.5). Même si ces coefficients de diffusion reflètent la bonne mobilité de Cu et Ag, ils sont de plusieurs ordres de grandeur plus petits que ceux des gaz, de l'eau et des solvants organiques [99,145-149].

Récemment, Faupel et al. grâce à une nouvelle technique de traceurs associée à la pulvérisation d'ions de faible énergie (IBS : Ion Beam Sputtering) [150], ont obtenu avec précision les profils de concentration de ^{67}Cu et ^{110}Ag à des températures supérieures et inférieures à T_g dans un film polyimide PMDA-ODA imidisé en laboratoire et « spin-coated » [151-153]. Conformément

aux prédictions de Silverman [141] et aux observations de Legoues et al. [75], Faupel et al. montrent que le cuivre ou l'argent diffusent sous forme d'atomes isolés et de particules métalliques de petites tailles [153].

La présence d'amas enfouis sous la surface du polymère explique la surconcentration de diffusant près de la surface dans les profils de concentration obtenus par Faupel (fig. I.14). La partie linéaire du profil correspond à la diffusion des atomes et particules isolés. Il s'agit d'une diffusion à longue distance qui traduit la bonne mobilité des métaux faiblement réactifs dans le polyimide. Les coefficients de diffusion de Ag et Cu, déterminés par la pente de la droite, sont présentées figure I.15 sous la forme d'un diagramme d'Arrhénius. La forme des courbes peut s'expliquer en termes de volume libre. Après avoir adapté le modèle de Vrentas et Duda (cf. § I.4.2), Duda et Faridi [154] obtiennent un bon accord avec les données expérimentales obtenues par Faupel et al., pour des températures inférieures à T_g (trait plein sur la figure I.15).

Ce modèle prédit que plus la taille du diffusant est petite plus sa mobilité est grande. La diffusivité peut alors s'interpréter comme une distribution de particules échelonnée depuis l'amas le plus gros jusqu'à l'atome isolé. On note que le cuivre diffuse considérablement plus vite que l'argent. Ceci suggère que l'argent migre sous forme d'amas de l'ordre de 5 atomes (selon la prédiction du modèle de Duda et Faridi), alors que le cuivre diffuse en grande partie sous forme atomique.

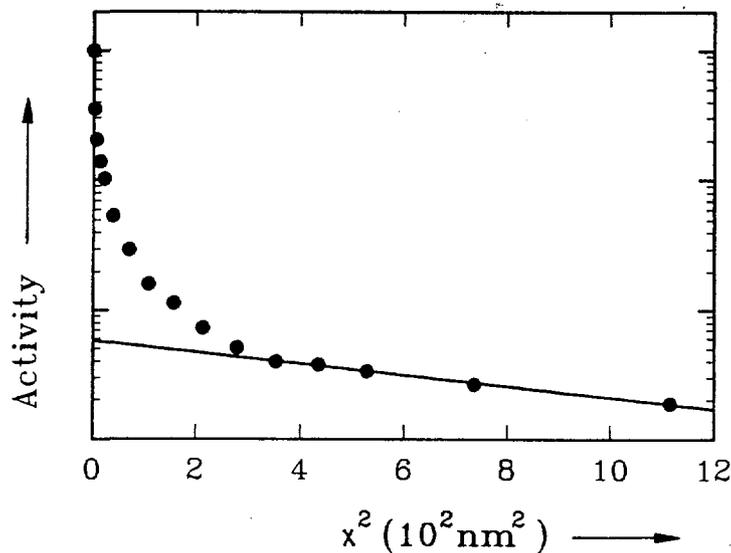


Figure I.14 : Profil de pénétration de ^{67}Cu dans un film polyimide PMDA-ODA selon Faupel [153].

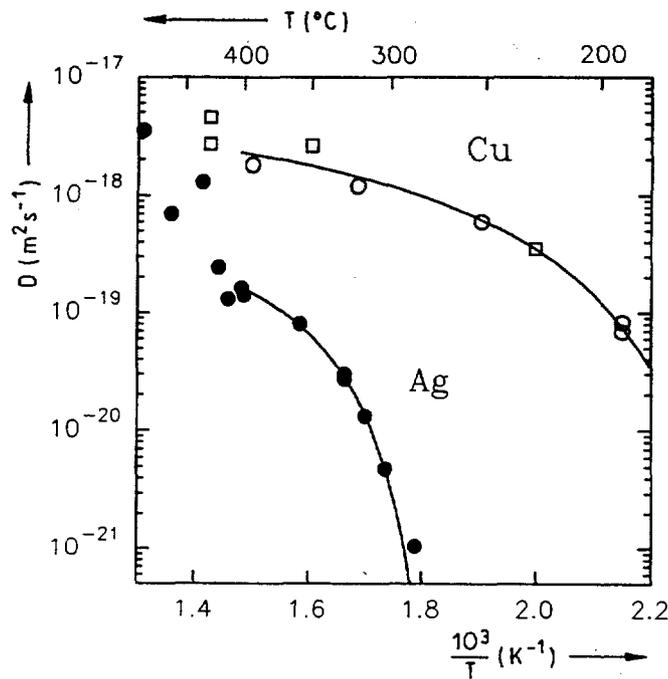


Figure I.15 : Diagramme d'Arrhénius de la diffusion des particules isolées de Cu et Ag dans un film polyimide PMDA-ODA [153], ajusté par le modèle de volume libre développé par Duda et al. [154] (traits pleins).

Si, comme le prévoit le modèle de Duda et Faridi, la diffusion des métaux dans les polymères se fait par les volumes libres, plus le polymère est compact moins la diffusion est importante. On ne peut donc faire abstraction de l'importance de la structure moléculaire du polymère sur les cinétiques de diffusion. Nous avons vu (cf. I.2.2.b) que la structure moléculaire d'un polyimide, et par conséquent la taille et la quantité de ses volumes libres, varie avec son mode d'élaboration. Ainsi, on doit s'attendre à ce que les coefficients de diffusion varient d'un polyimide à l'autre, si ceux-ci n'ont pas été préparés dans les mêmes conditions.

b) Métaux réactifs

La morphologie de l'interface est très différente pour les métaux réactifs. L'interaction qui se produit dans les premiers stades du dépôt va limiter la mobilité des atomes métalliques autant en surface qu'en volume. Par conséquent, on s'attend à une morphologie microstructurale compacte conduisant à un blocage de la diffusion.

L'étude menée par Legoues et al. [75] sur le chrome montre qu'à la différence du cuivre le chrome ne diffuse pas à température ambiante dans le polyimide pendant le dépôt même à faible vitesse de dépôt. Quand le polyimide est chauffé, les observations en microscopie ne révèlent pas non plus la présence de chrome sous la surface. Seule une étude fine en XPS semble indiquer cette présence mais en très faible quantité.

Au même titre que le chrome, le titane interagit fortement avec le polyimide. Ohuchi et al. [69] ont pu montrer que le titane ne diffuse pas dans le polymère et forme une couche homogène. Une seule monocouche de titane prise en sandwich entre le polyimide et le cuivre suffit alors à former une barrière de diffusion pour le cuivre [155].

Toujours d'après Legoues et al., le nickel et l'aluminium ont un comportement intermédiaire entre le chrome et le cuivre. Le nickel diffuse bien sous la surface du polyimide pour former des amas mais beaucoup moins que le cuivre à température de dépôt équivalente. Alors que le cuivre peut diffuser relativement loin de la surface à des températures élevées, le nickel reste figé proche de la surface sous forme d'amas. Le comportement de l'aluminium est un peu différent de celui du nickel. Il diffuse aussi sous la surface durant le dépôt, mais au lieu de s'agréger pour former des amas il interagit avec le polyimide pour former une sous-couche mixte Al/PI issue d'après Ho et al. [156] de la formation du complexe Al—O—C.

I.4.4 Conclusion

L'interaction du métal avec les fonctionnalités de surface du polymère joue un rôle essentiel dans la diffusion. Plus un métal interagit, plus il adhère et moins il diffuse. La capacité d'un métal à diffuser est alors fonction de sa réactivité chimique, des conditions et de la méthode de dépôt, et des fonctions chimiques du polymère.

Les mécanismes de diffusion sont encore mal connus et les données peu abondantes. Les premiers coefficients de diffusion obtenus sont faibles comparés à ceux des gaz et peuvent s'interpréter en termes de volume libre, ils dépendent donc de la structure moléculaire du polymère. Cependant, le concept du volume libre, bien qu'il permette une compréhension globale des phénomènes de transport dans les polymères par une approche physiquement plausible, ne donne pas de description microscopique de la diffusion.

I.5 Conclusion et objectifs de l'étude

La diffusion métallique dans les polymères a été très peu étudiée jusqu'à présent, tant du point de vue expérimental que du point de vue de la théorie et des modèles atomiques, et il n'est pas exagéré de dire que tout reste à apprendre en matière de description des mécanismes, vraisemblablement multiples qui la régissent. La diffusion des impuretés métalliques est très probablement un phénomène important quant à la conservation des propriétés isolantes des polymères organiques. Il paraît particulièrement intéressant d'aborder ce sujet au moyen de l'exemple du Kapton. En effet, en raison de ses qualités mécaniques, électriques et thermiques, le film polymère Kapton est largement employé dans l'industrie. Recouvert de cuivre, il est principalement utilisé en micro-électronique comme circuit imprimé dans des domaines aussi variés que l'informatique, le spatial et le nucléaire. On comprend aisément que la stabilité de tels systèmes exposés à des conditions extrêmes d'utilisation représente un véritable enjeu technologique. Jusqu'à aujourd'hui, la majorité des études menées sur le comportement sous recuit de systèmes métal/polymère porte sur des films polyimides « modèles » préparés en laboratoire recouverts de fines couches métalliques élaborées par évaporation. Il ressort de ces études que le comportement du métal sous traitement thermique dépend en grande partie de l'interaction métal-polymère. Cette interaction dépend évidemment de la nature réactive du métal, de l'état chimique de la surface du polymère, mais également de la technique de dépôt utilisée.

On peut distinguer deux grandes familles de métaux : les métaux dits « fortement réactifs » comme le chrome, le titane et l'aluminium, et les métaux dits « faiblement réactifs » comme le cuivre, l'or et l'argent.

Les fonctions du polymère susceptibles d'interagir avec un métal dépendent de la structure chimique du polymère, et notamment du nombre de fonctions carbonyle par monomère. Celles-ci sont souvent décrites comme des sites d'interaction privilégiés pour les métaux réactifs. Le nombre de sites réactifs de la surface d'un polymère peut être artificiellement augmenté par un traitement de surface adapté, comme par exemple l'attaque de la surface par des ions de faible énergie et peut largement varier avec le mode d'élaboration du polymère. Il est également bien connu que les polymères industriels contiennent de nombreux additifs (colorants, plastifiants, agents antioxydants et antistatiques, etc.) susceptibles de modifier les fonctionnalités de la surface du polymère.

La technique de dépôt peut également exercer une forte influence sur l'interaction métal-polymère selon qu'elle permet de déposer une plus ou moins grande quantité d'énergie à la surface du polymère.

On voit donc que l'interaction métal-polymère dépend de nombreux paramètres, et par conséquent que les études de diffusion limitées à des polymères modèles et à des couches élaborées par évaporation ne reflètent qu'un cas idéal.

Notre objectif est donc, en s'appuyant sur les premiers résultats exposés dans la littérature, d'étudier le comportement de systèmes métal/Kapton directement utilisés dans l'industrie dans deux conditions : traitement thermique et irradiation. Le comportement de tels systèmes sous irradiation de part leur utilisation dans des domaines comme le nucléaire et le spatial présente un intérêt technologique évident. Cet aspect de la question suscite également la curiosité du scientifique, aucune étude n'ayant encore été faite dans ce domaine. Les effets considérables de l'irradiation sur les propriétés électriques et mécaniques de certains polymères suggèrent que l'irradiation pourrait soit accélérer fortement la diffusion, soit même en modifier fondamentalement le mécanisme.

Toujours dans un esprit d'innovation, nous avons choisi de déposer nos couches métalliques non-plus par évaporation, mais par une technique permettant des dépôts beaucoup plus énergétiques: la pulvérisation ionique. On pourra ainsi voir si les métaux faiblement réactifs qui sont très peu stables quand ils sont élaborés par évaporation (diffusion, démouillage) peuvent devenir stables et ainsi répondre aux exigences de l'industrie quand ils sont déposés avec beaucoup plus d'énergie. Trois métaux de nature réactive différente ont été déposés : le cuivre, le nickel et le titane.

D'un point de vue méthodologique, il est d'un intérêt particulier pour le laboratoire, vu l'importance croissante des polymères parmi les nouveaux matériaux, d'évaluer l'aptitude de ses moyens et méthodes d'expérimentation à traiter de tels matériaux. Notamment, la rétrodiffusion Rutherford mise en oeuvre sur l'accélérateur Van de Graaff, et les techniques d'exploitation des spectres de rétrodiffusion mises au point au laboratoire, se sont révélées des moyens très bien adaptés à l'étude de la diffusion dans des cas complexes. On associera étroitement les résultats obtenus de l'analyse par rétrodiffusion Rutherford avec une technique d'observation de la structure microscopique de l'interface métal/Kapton, la microscopie électronique en transmission en coupe transverse, afin de réunir le maximum d'information sur le mécanisme de diffusion et d'explicitier autant que possible la relation entre structure microscopique et comportement de diffusion.

I.6 Références du chapitre I

- [1] J. M. G. Cowie, *Polymers « Chemistry and Physics of Modern Materials »*, Bell and Bain, Glasgow (1973).
- [2] C. E. Sroop, *J. Polym. Sci. : Macromolecular Reviews* **11**, 161 (1976).
- [3] D. S. Soane, Z. Martynenko in *Polymers in microelectronics : fundamentals and applications*, Elsevier (1989).
- [4] C. E. Sroop, *J. Polym. Sci., C*, **16**, 1191 (1967).
- [5] H. Han, C. C. Gryte, M. Ree, *Polymer* **36**, 1663 (1995).
- [6] L. B. Rothman, *J. Electro. Chem. Soc., Solid State Sci. Technol.* **127** : 10, 2219 (1980).
- [7] Y. K. Lee, J. D. Craig in *Polymer materials for electronic application*, E. D. Feit and C. Wilkins, Jr., eds., ACS Symposium Series 184, 107 (1982).
- [8] A. P. Rudakov, M. I. Bessonov, M. M. Koyon, Ye. I. Pokrovskii, Ye. F. Fedorova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **161**, 617 (1965).
- [9] R. Delasi, J. Russel, *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 2965 (1971).
- [10] G. P. Ushakov, Yu. A. Gushcho, Yu. S. Lazurkin, V. S. Kasakov, *Vysokomol. Soed.* **2**, 1512 (1960).
- [11] L. G. Kazaryan, D. Ya. Tsvankin, B. M. Ginzburg, Sh. Tuichiev, L. N. Korzhavin, S. Ya. Frenkel, *Vysokomol. Soed. A14*, 1199 (1972).
- [12] S. Isoda, H. Shimada, M. Kochi, H. Kambe, *J. Polym. Sci. : Polymer Physics Edition* **19**, 1293 (1981).
- [13] T. P. Russell, *J. Polym. Sci. : Polymer Physics Edition* **22**, 1105-1117 (1984).
- [14] T. P. Russell, H. Gugger, J. D. Swalen, *J. Polym. Sci. : Polymer Physics Edition* **21**, 1745 (1983).
- [15] N. Takahashi, Do Y. Yoon, W. Parrish, *Macromolecules* **17**, 2583 (1984).
- [16] M. Ree, T. L. Nunes, J. S. Lin, *Polymer* **35**, 1148 (1994).
- [17] T. P. Russell, *Polymer Engineering and Science* **24**, 345 (1984).
- [18] Note technique sur le Kapton Du Pont de Nemours.
- [19] B. W. Cherry, in *Polymer Surfaces*, Cambridge University Press : New York, Chap. I (1981).
- [20] C. Chauvin, E. Sacher, A. Yelon, *J. Appl. Polym. Sci.* **31**, 583 (1986).
- [21] E. Sacher, *IEEE Tran. Electr. Insul.* **EI-14** (2), 85 (1979).
- [22] F. Belluci, I. Khamis, S. D. Senturia, R. M. Latanision, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1778 (1990).
- [23] F. W. Smith, H. J. Neuhaus, S. D. Senturia, Z. Feit, D. R. Day, T. J. Lewis, *J. Electr. Mat.* **16**, 93 (1986).
- [24] R. Manske, *J. Chem. Soc.*, 2348 (1926).
- [25] K. W. Lee, A. Viehbeck, *IBM J. Res. Develop.* **38** (4), 457 (1994).
- [26] A. M. Wilson, *Thin Solid Films* **83**, 145 (1981).

- [27] C. Boiziau, G. Lecayon, *Surface and Interface Analysis* **12**, 475 (1988).
- [28] K. L. Mittal, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 19 (1976).
- [29] B. V. Deryagin, *Research* **8**, 70 (1955).
- [30] S. M. Skinner, *J. Appl. Phys.* **26**, 498 (1955).
- [31] J. R. Huntsberger dans *Treatise on adhesion and adhesives*, edited by R. L. Patrick (Marcel Dekker, New York), Vol. 1, 119 (1967).
- [32] C. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 18 (1975).
- [33] W. A. Zisman, *J. Paint Technol.* **44**(564), 43 (1972).
- [34] R. A. Hayes, *J. Appl. Polym. Sci.* **5**, 318 (1961).
- [35] L.-H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 719 (1968).
- [36] E. G. Shafrin, *Polymer Handbook*, 2ème ed. (J. Bandrup and E. H. Immergut, eds.) Section III, Gordon and Breach, New York, 221 (1975).
- [37] N. J. De Lollis, O. Montoya, *Adhes. Age* **6**(1), 32 (1963).
- [38] P. Bodö, J. -E. Sundgren, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**(4), 1498 (1984).
- [39] P. Bodö, J. -E. Sundgren, *J. Appl. Phys.* **60**(3), 1161 (1986).
- [40] D. Briggs, D. M. Brewis, M. B. Konieczko, *J. Mater. Sci.* **14**, 1344 (1979).
- [41] L. J. Gerenser, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(5), 2897 (1988).
- [42] J. M. Burkstrand, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**(1), 70 (1982).
- [43] J. M. Burkstrand, *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces* (K. L. Mittal, ed.), vol. 2, Plenum Press, New York, 1035 (1983).
- [44] J. L. Grant, D. S. Dunn, D. J. McClure, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(4), 2213 (1988).
- [45] P. S. Ho, F. Faupel, *Appl. Phys. Lett.* **53**(17), 1602 (1988).
- [46] F. Faupel, C. H. Yang, S. T. Chen, P. S. Ho, *J. Appl. Phys.* **65**(5), 1911 (1989).
- [47] A. M. Spool, *IBM J. Res. Develop.* **38**(4), 391 (1994).
- [48] W. J. van Ooij, A. Sabata, *Surface and Interface Analysis* **19**, 101 (1992).
- [49] W. J. van Ooij, R. H. G. Brinkhuis, J. M. Park, *Surface and Interface Analysis* **12**, 505 (1988).
- [50] T.P. Russel, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21**, 249 (1991).
- [51] Y. Travalay, P. Bertrand, *Surface and Interface Analysis* **23**, (1995).
- [52] P. Bertand, *La Revue de métallurgie-CIT/Science et Génie des matériaux*, 1234 (sept. 1994).
- [53] M. Bou, J. M. Martin, T. Le Mogne, L. Vovelle, *Appl. Surf. Sci.* **47**, 149 (1991).
- [54] J. L. Droulas, Y. Jugnet, Tran Minh Duc, in *Metallized Plastics 3 : Fundamental an Applied Aspects*, Ed. K. L. Mittal, Plenum Press, New York, 225 (1992).
- [55] T. Takahagi, Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani, *J. Appl. Polym. Sci.* **41**, 1451 (1990).
- [56] R. G. Hart, C. B. Cooper, *Surface Science* **94**, 105 (1980).
- [57] K. Meyer, I. K. Schuller, C. M. Falco, *J. Appl. Phys.* **52**(9), 5803 (1981).
- [58] R. E. Honig, *RCA Reviews* **18**, 195 (1957).

- [59] L.-H. Lee, in *Fundamentals of Adhesion* (L.-H. Lee, ed.), Plenum Press, New York 59 (1990).
- [60] N. J. Chou, C. H. Tang, *Surface and colloid Science in Computer Technology* (K. L. Mittal, ed.), Plenum Press, New York, 287 (1987).
- [61] P. S. Ho, B. D. Silverman, R. A. Haight, R. C. White, P. N. Sanda, A. R. Rossi, *IBM J. Res. Dev.* **32**(5), 603 (1988).
- [62] N. J. Chou, C. H. Tang, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**(2), 751 (1984).
- [63] N. J. Chou, D. W. Dong, J. Kim, C. Liu, *J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology* **131**(10), 2335 (1984).
- [64] J. L. Jordan et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**(3), 1046 (1986).
- [65] J. L. Jordan, C. A. Kovac, J. F. Morar, R. A. Pollak, *Phys. Rev. B*, **36**(3), 1369 (1987).
- [66] J. W. Bartha, P. O. Hahn, F. Legoues, P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**(3), 1390 (1985).
- [67] Lj. Atanasoska, S. G. Anderson, H. M. Meyer, Zhangda Lin, J. H. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**(6), 3325 (1987).
- [68] A. Selmani in *Metallization of Polymers*, edited by E. Sacher, J.-J. Pireaux et S. P. Kowalczyk, ACS Symposium Series 440 (1990).
- [69] F. S. Ohuchi, S. C. Freilich, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**(3), 1039 (1986).
- [70] P. Bodö, J. -E. Sundgren, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(4), 2396 (1988).
- [71] B. K. Furman, S. Purushothaman, E. Castellani, S. Renick, *IBM Internal Rep.* RC 12464 (#55271), (1986).
- [72] L. Atanasoska, H. M. Meyer, S. G. Anderson, J. H. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(4), 2175 (1988).
- [73] J. G. Clabes, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(5), 2887 (1988).
- [74] S. G. Anderson, H. M. Meyer, J. H. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(4), 2205 (1988).
- [75] F. K. Legoues, B. D. Silverman, P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(4), 2200 (1988).
- [76] R. C. White, R. Haight, B. D. Silverman, P. S. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 481 (1987).
- [77] R. Haight, R. C. White, B. D. Silerman, P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 2188 (1988).
- [78] P. N. Sanda, J. W. Bartha, J. G. Clabes, J. L. Jordan, C. Feber, B. D. Silverman, P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**(3), 1035 (1986).
- [79] D. S. Dunn, J. L. Grant, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**(2), 253 (1989).
- [80] G. D. Davis, B. J. Rees, P. L. Whisnant, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**(4), 2378 (1994).
- [81] H. Meyer, S. Anderson, L. Atanasoska, J. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(1), 30 (1988).
- [82] A. Domingue et al. dans *Metallization of Polymers*, edited by E. Sacher, J.-J. Pireaux, S. P. Kowalczyk, ACS Symposium Series 440 (1990).
- [83] R. F. Saraf, J. M. Roldan, T. Derderian, *IBM J. Res. Develop.* **38**(4), 441 (1994).
- [84] K-W Lee, S. P. Kowalczyk, J. M. Shaw, *Macromolecules* **23**, 2097 (1990).
- [85] H. Schonhorn, R. H. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1461 (1967).

- [86] T. S. Oh, S. P. Kowalczyk, D. J. Hunt, J. Kim, *J. Adhesion Sci. Technol.* **4**, 119 (1990).
- [87] B. K. Furman, K. D. Childs, H. Clearfield, R. Davis, S. Purushothaman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10(4)**, 2913 (1992).
- [88] H.-S. Jeong, Z. Lu, R. C. White, *Nucl. Instr. Meth.* **B59/60**, 1285 (1991).
- [89] F. D. Egitto, L. J. Matienzo, *IBM J. Res. Develop.* **38(4)**, 423 (1994).
- [90] D. L. Pappas, J. J. Cuomo, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9(5)**, 2704 (1991).
- [91] H. S. Jeong, R. C. White, *J. Elect. Spect. Relat. Phenom.* **52**, 447 (1990).
- [92] J. H. Cross, M. W. Lemay, D. J. McClure, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3(3)**, 495 (1985).
- [93] M. Kogoma, G. Turban, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **6**, 349 (1986).
- [94] K. W. Paik, A. L. Ruoff, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **154**, 21 (1989).
- [95] B. J. Bachman, M. J. Vasile, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7(4)**, 2709 (1989).
- [96] M. J. Vasile, J. Bachman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7(5)**, 2992 (1989).
- [97] F. Bénérière, dans *Advances in Solid State Chemistry*, C.R.A. Catlow ed., 65, JAI Press (1989).
- [98] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Editions de Physique (1985).
- [99] H. L. Frisch, S. Alexander Stern, *CRC. Rev. Solid State and Mater. Sci.* **11**, 123 (1983).
- [100] P. Meares, dans *Polymers : Structure and Bulk Properties*, Van Nostrand (1967).
- [101] J. D. Ferry, dans *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3^{ème} ed., John Wiley (1980).
- [102] J. Crank, G. S. Park, *Diffusion in Polymers*, Academic Press (1968).
- [103] G. J. van Amerongen, *J. Polym. Sci.* **5**, 307 (1950).
- [104] G. J. van Amerongen, *Rubber Chem. Technol.* **37**, 1065 (1964).
- [105] H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.* **20**, 2 (1980).
- [106] T. Alfrey, E. F. Gurnee, W. G. Lloyd, *J. Polym. Sci.* **C12**, 249 (1966).
- [107] C. H. M. Jaques, H. B. Hopfenberg, V. Stannett, dans *Permeability of Plastics Films and Coatings to Gases, Vapors, and Liquids*, H. B. Hopfenberg ed., Plenum Press, 73 (1974).
- [108] P. Meares, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3415 (1954).
- [109] A. T. DiBenedetto, *J. Polym. Sci.* **A1**, 3459 (1963).
- [110] D. R. Paul, A. T. DiBenedetto, *J. Polym. Sci.* **C10**, 17 (1965).
- [111] R. J. Pace, A. Datyner, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **17**, 437, 453, 465 (1979).
- [112] R. J. Pace, A. Datyner, *J. Polym. Sci. Polym. Eng. Sci.* **20**, 51 (1980).
- [113] W. W. Brandt, *J. Phys. Chem.* **63**, 1080 (1959).
- [114] A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **22**, 1471 (1951).
- [115] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955).
- [116] M. H. Cohen, D. Turnbull, *the Journal of Chemical Physics* **31**, 1164 (1959).
- [117] H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **3**, 1 (1961).
- [118] J. S. Vrentas, J. L. Duda, *Aiche Journal* **25**, 1 (1979).
- [119] J. S. Vrentas, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 1085 (1979).

- [120] J. S. Vrentas, H. T. Liu, J. L. Duda, *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 1793 (1980).
- [121] J. L. Duda, J. S. Vrentas, S. T. Ju, H. T. Liu, *Aiche Journal* **28**, 279 (1982).
- [122] J. S. Vrentas, C. M. Vrentas, *Macromolecules* **27**, 4684 (1994).
- [123] P. B. Macedo, T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* **42**, 245 (1965).
- [124] J. S. Vrentas, H. T. Liu, J. L. Duda, *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 1297 (1980).
- [125] J. S. Vrentas, J. L. Duda, H. L. Ling, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **23**, 275 (1985).
- [126] J. S. Vrentas, J. L. Duda, H. L. Ling, A. C. Hou, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **23**, 289 (1985).
- [127] J. S. Vrentas, J. L. Duda, A. C. Hou, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **23**, 2469 (1985).
- [128] J. S. Vrentas, *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 2325 (1978).
- [129] D. Ehrlich, H. Sillescu, *Macromolecules* **23**, 1600 (1990).
- [130] W. R. Vieth, J. M. Howell, J. H. Hsieh, *J. Membrane Sci.* **1**, 177 (1976).
- [131] J. H. Petropoulos, *J. Polym. Sci.* **A2**, 1797 (1970).
- [132] S. A. Stern, V. Saxena, *J. Membrane Sci.* **7**, 47 (1980).
- [133] J. S. Vrentas, J. L. Duda, *Macromolecules* **9**, 785 (1976).
- [134] J. S. Vrentas, *J. Polym. Sci.* **15**, 403 (1977).
- [135] J. S. Vrentas, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 1715 (1977).
- [136] P. Phuku, P. Bertrand, Y. De puydt, *Thin Solid Films* **200**, 263 (1991).
- [137] S. Nowak, R. Mauron, G. Dietler, L. Schlapbach, dans *Metallized Plastics 2 : Fundamental and Applied Aspects*, 233, Ed. K. L. Mittal, Plenum Press, New York (1991).
- [138] R. M. Tromp, F. Legoues, P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**(3), 782 (1985).
- [139] R. Willecke, F. Faupel, à publier.
- [140] J. Y. Zhang, Y. R. Shen, D. S. Soane, *J. Appl. Phys.* **71**, 2655 (1992).
- [141] B. D. Silverman, *Macromolecules* **24**, 2467 (1991).
- [142] K. W. Paik, A. L. Ruoff, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **153**, 143 (1989).
- [143] J. H. Das, J. E. Morris, *J. Appl. Phys.* **66**, 5816 (1989).
- [144] K. Shanker, J. R. Macdonald, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 2894 (1987).
- [145] S. F. Tead, E. J. Kramer, T. P. Russel, W. Volksen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **153**, 239 (1989).
- [146] Y.-L. Chang, J.-H. Jou, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **32**, 2143 (1994).
- [147] Y. D. Moon, Y. M. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **51**, 945 (1994).
- [148] P. J. Mills, C. J. Palmstrom, E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.* **21**, 1479 (1986).
- [149] J. R. Kaschny, L. Amaral, M. Bechar, *Nucl. Instr. Meth.* **B59/60**, 1281 (1991).
- [150] F. Faupel, P. W. Huppe, K. Ratzke, R. Willecke, T. Hehenkamp, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 92 (1992).
- [151] F. Faupel, D. Gupta, B. D. Silverman, P. S. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 357 (1989).
- [152] F. Faupel, *Advanced Materials* **2**, 266 (1990).
- [153] F. Faupel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **134**, 9 (1992).

-
- [154] J. L. Duda, N. Faridi, dans *Diffusion in Amorphous Materials*, H. Jain D. & Gupta ed. (1994).
- [155] F. S. Ohuchi, S. C. Freilich, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(3), 1004 (1988).
- [156] P. S. Ho, P. O. Hahn, J. W. Bartha, G. W. Rubloff, F. K. Legoues, B. D. Silverman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**(3), 739 (1985).

Chapitre II

Conditions et techniques expérimentales

II.1	Préparation du Kapton	62
II.1.1	Etat de surface du Kapton	62
II.1.2	Déshydratation du Kapton	64
	a) mécanismes d'absorption de l'eau dans le Kapton	64
	b) conditions de déshydratation du Kapton dans nos expériences	65
II.2	Dépôt par pulvérisation ionique	67
II.2.1	Principe	67
II.2.2	Dispositifs et conditions expérimentales	69
II.3	Préparation des lames minces pour la microscopie électronique en transmission	71
II.3.1	Enrobage des échantillons	72
II.3.2	Découpage des lames minces par ultramicrotomie	73
II.4	Analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS)	74
II.4.1	Principes	74
	a) Notions élémentaires	74
	b) Echelle des énergies	76
	c) Intensité du spectre	79
II.4.2	Traitement des données	82
	a) Reconstitution de profil de concentration	82
	b) Non-uniformité latérale, rugosité de surface	84
	c) Opérations préliminaire : lissage et étalonnage	87
II.4.3	Modification du polymère sous faisceau	90
II.6	Annexes du chapitre II	94
II.7	Références du chapitre II	99

II.1 Préparation du Kapton

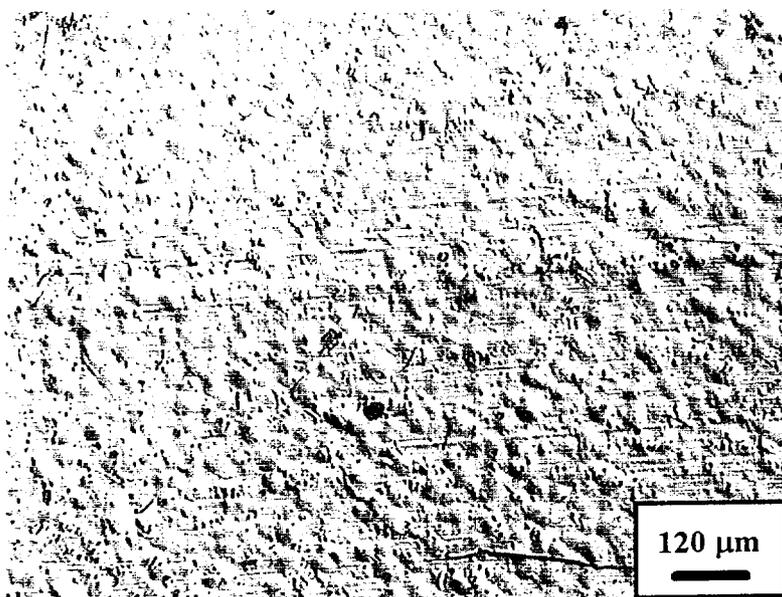
II.1.1 Etat de surface du Kapton

L'état de surface des échantillons est fondamental pour toute expérience de diffusion ou d'analyse d'interface. Une rugosité trop importante ou encore des écarts à la planéité trop élevés diminuent d'autant la fiabilité des profils de concentration mesurés. En effet, l'incertitude sur la position de l'élément diffusant doit être faible devant le parcours moyen de diffusion.

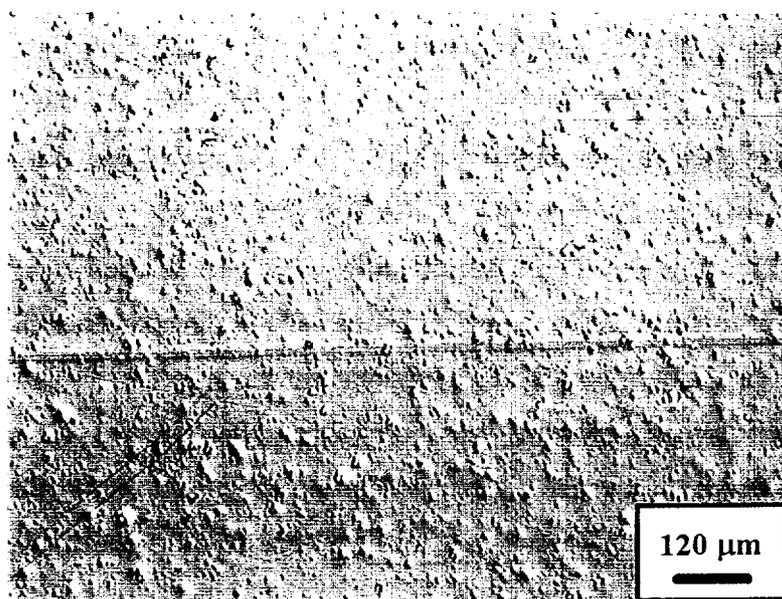
En se plaçant dans de bonnes conditions, on observe « à l'oeil » que les deux faces n'ont pas la même brillance, que se soit pour le Kapton H ou le Kapton V. Pour alléger la discussion qui suit nous dirons que l'une des faces est *mate* et l'autre *brillante*. La figure II.1 représente les surfaces mate et brillante d'une feuille de Kapton V obtenues au microscope optique à lumière polarisée. On constate qu'effectivement les morphologies des deux surfaces sont sensiblement différentes, avec une meilleure planéité de la face brillante. On observe cependant des lignes parallèles sur la face brillante qui n'apparaissent pas sur la face mate, et qui pourraient être la conséquence d'un étirage du film au cours de son élaboration, mais nous n'avons pu obtenir du fabricant des explications sur le mode d'élaboration. Nous avons pu également constater qu'il n'existe pas de différences de morphologie des surfaces entre le Kapton H et le Kapton V.

Des mesures de profil de rugosité, obtenues au Talystep, révèlent que les faces mates et brillantes du Kapton H et V sont suffisamment « lisses », au moins aux fréquences sensibles, pour que la condition évoquée ci-dessus soit respectée. Toutefois, il sera important dans la suite de préciser sur quelle face, mate ou brillante, a été élaboré le dépôt métallique.

La surface du Kapton, très électrostatique, attire toutes sortes de pollutions (poussières, peluches, etc.) susceptibles de dégazer sous vide ou d'apporter à la surface des éléments indésirables. Par conséquent, le Kapton, avant d'être introduit dans l'enceinte de dépôt, sera plongé brièvement dans de l'éthanol de manière à nettoyer sa surface.



a



b

Figure II.1 : Kapton V vu en microscopie optique en lumière polarisée ; a : face mate, b : face brillante.

II.1.2 Déshydratation du Kapton

Comme nous l'avons indiqué au chapitre I, le Kapton exposé à une atmosphère humide perd de ses qualités diélectriques. Par ailleurs, dans le cas des systèmes métal/polyimide, l'eau absorbée au sein du polymère provoque la corrosion du métal [1] et joue un rôle important dans la structure électronique de la surface du polyimide [2]. Nous allons maintenant décrire les mécanismes d'absorption de l'eau dans le Kapton, afin d'avoir une conscience exacte de ses propriétés hygroscopiques.

a) mécanismes d'absorption de l'eau dans le Kapton

La quantité d'eau absorbée et le coefficient de diffusion de l'eau dans les polyimides sont considérables et dépendent en grande partie de l'épaisseur et du mode d'élaboration du film [3-5]. De nombreuses études ont été faites sur la diffusion et l'absorption de l'eau dans un film polyimide PMDA-ODA imidisé thermiquement à partir de l'acide polyamique comme précurseur [6-11]. Il apparaît que la diffusion de l'eau dans ces polyimides suit un processus Fickien [6,7] ou pratiquement Fickien [8-11].

Les résultats les plus récents datent de 1995, avec l'étude menée par Han et al. [12] qui indiquent qu'à 25 °C le coefficient de diffusion et la quantité d'eau absorbée dans un polyimide imidisé thermiquement varient respectivement de $1 \cdot 10^{-9}$ à $3 \cdot 10^{-9}$ cm^2s^{-1} et 1,4 à 4,5 % en poids avec l'épaisseur du film (10-109 μm) et l'humidité relative H.R. (22-100 %).

Yang et al. [5] ont observé qu'à température constante la concentration en eau dans le Kapton en fonction de la pression de vapeur suit une loi non linéaire dont la courbure passe de concave, à convexe des faibles aux fortes pressions de vapeur. Ce résultat est différent d'un comportement Arrhénien qui présente une croissance linéaire de la concentration avec l'augmentation de la tension de vapeur. Ceci semble indiquer qu'à basse pression de vapeur, la diffusion de l'eau au sein du Kapton suit une loi de Henry et qu'à haute pression le mécanisme d'absorption se fait par formation d'amas d'eau en suivant la loi de Zimm-Lundberg [13,14]. Un peu plus tard, ces mêmes auteurs [3] en accord avec de nombreuses autres études [4,6,7] concluent qu'en réalité la diffusion et l'absorption de l'eau dans le film Kapton obéissent à une loi de Fick avec une légère déviation vers la loi de Henry.

La variation de la quantité d'eau absorbée avec la température n'est pas encore bien établie. Selon Yang et al. [5], la quantité d'eau diminue avec l'augmentation de la température, alors que

Sacher et al. [4] observent que cette quantité à 100% H.R. ne dépend pas de la température entre 30°C et 85°C. Par contre, il est bien établi que le coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère augmente avec la température [4,5,7].

En résumé, on peut dire que l'eau diffuse dans le Kapton en suivant une loi approximativement Fickienne avec un coefficient de diffusion pour un film de 50 μm égal à $2,6-2,86.10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ à 100% H.R. et à 30°C. Dans ces mêmes conditions, la quantité d'eau absorbée varie suivant les auteurs de 2,85 à 4,8% en poids [4,6].

On voit bien à travers ces études que les mécanismes d'absorption de l'eau par le film Kapton sont complexes et que sur certains points ils sont encore mal connus. La quantité d'eau que le Kapton peut absorber varie avec de nombreux paramètres et peut atteindre des valeurs très appréciables. Dans le cadre de notre étude, il est important de s'affranchir des artefacts que pourrait causer une teneur en eau variable d'un échantillon à l'autre en définissant un état initial standard reproductible pour nos expériences.

b) conditions de déshydratation du Kapton dans nos expériences

On a mesuré la perte de poids d'échantillons de Kapton H conservés à l'air, placés dans l'enceinte fermée d'une balance en présence d'un dessicant (Silicagel) : On observe deux cinétiques paraboliques successives s'étendant sur plusieurs heures et une saturation de la perte en poids à 0,5%.

Dans une étude plus précise, on a recuit sous air dans une thermobalance un échantillon de Kapton H « sec » (conservé antérieurement dans un dessiccateur). La figure II.2 montre la variation de poids au cours du cycle thermique, qui se décompose en quatre phases : (A) une prise de poids dans le début du recuit, (B) une perte de poids rapide, atteignant 0,4% du poids initial, suivie (C) d'une perte beaucoup plus lente au-dessus de 125°C, enfin (D) une prise de poids suivant une loi sensiblement parabolique s'amorçant au cours du refroidissement vers 100°C. La même expérience a été faite avec du Kapton H conservé à l'air : la phase (A) ne montre aucune variation de poids et la perte au cours de la phase (B) atteint 1,23% du poids initial, valeur peu différente de la prise de poids observée dans les deux cas si l'on prolonge la phase (D) jusqu'à saturation. Cette valeur correspond assez bien aux données du fabricant (1,3%) sur la teneur en eau des feuilles de Kapton dans une atmosphère à 50% d'humidité relative [15]. La température de transition entre les phases

(B) et (C) est la même (125°C) dans les deux cas, ce qui semble indiquer qu'à cette température la désorption est complète. Les variations de poids observées semblent donc correspondre à une absorption d'eau, bien qu'en l'absence d'analyse des espèces désorbées, rien ne permette d'exclure une évaporation concomitante de résidus de solvant, qui pourrait correspondre à la phase (C).

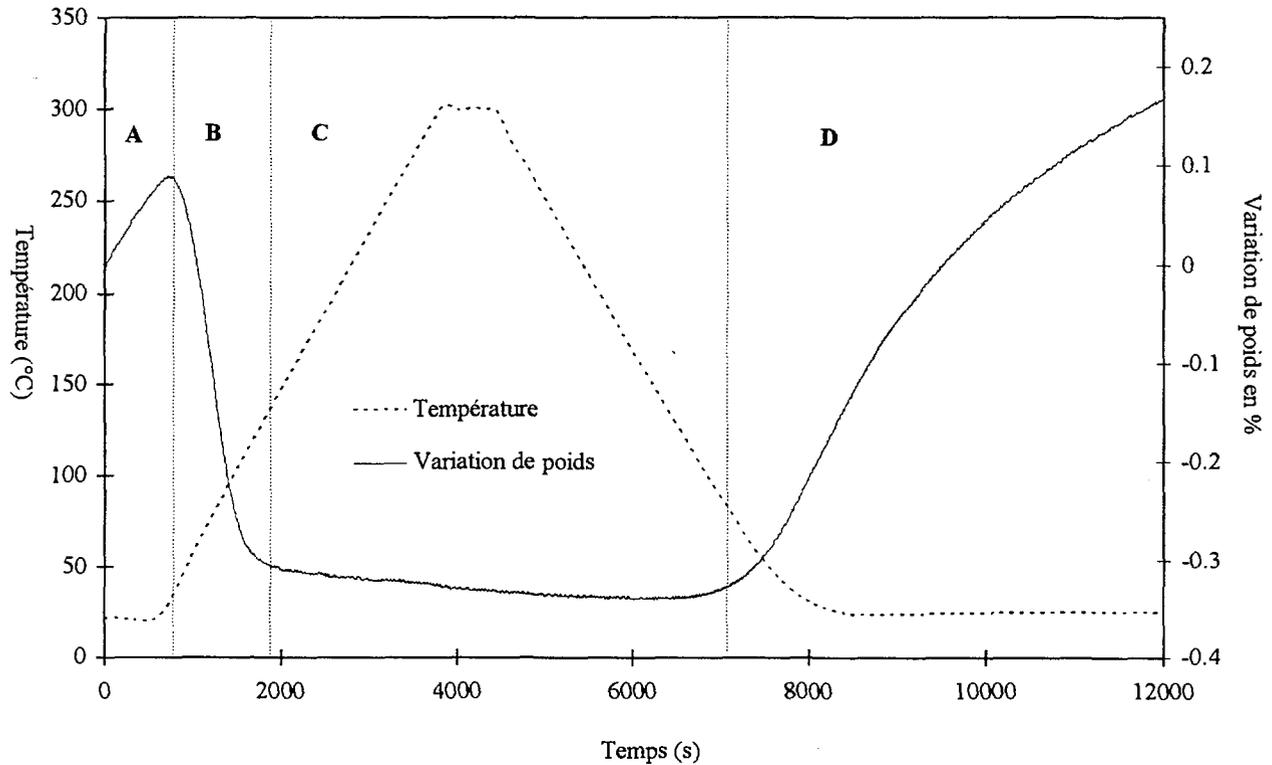


Figure II.2 : Variation de poids d'un échantillon de Kapton H au cours d'un cycle thermique sous air. Échantillon conservé dans un dessiccateur avant expérience.

Au regard de ces résultats, on découvre que la conservation du Kapton dans un dessiccateur ne suffit pas à éliminer toute l'eau qu'il contient. Il est indispensable d'activer la désorption par un traitement thermique. C'est pourquoi nous avons recuit nos échantillons plus d'une heure à 250°C sous vide « in situ » avant dépôt, ce qui ne garantit pas une déshydratation totale mais au moins un état initial reproductible.

II.2 Dépôt par pulvérisation ionique

II.2.1 Principe

Le principe de dépôt par pulvérisation ionique consiste simplement à bombarder une cible (matériau à déposer) avec des ions suffisamment énergétiques pour provoquer l'éjection d'atomes pouvant alors se déposer sur un substrat placé sur leurs parcours de sortie.

L'éjection des atomes est dans ce cas un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer. Alors qu'en évaporation on communique une énergie thermique aux atomes du matériau, c'est à dire qu'on amplifie leurs mouvements oscillatoires, ici on leur communique une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident projeté sur la cible. Dans le cas de cibles métalliques, la collision élastique est le processus de pulvérisation dominant, qui dans certains cas peut devenir complexe (fig. II.3).

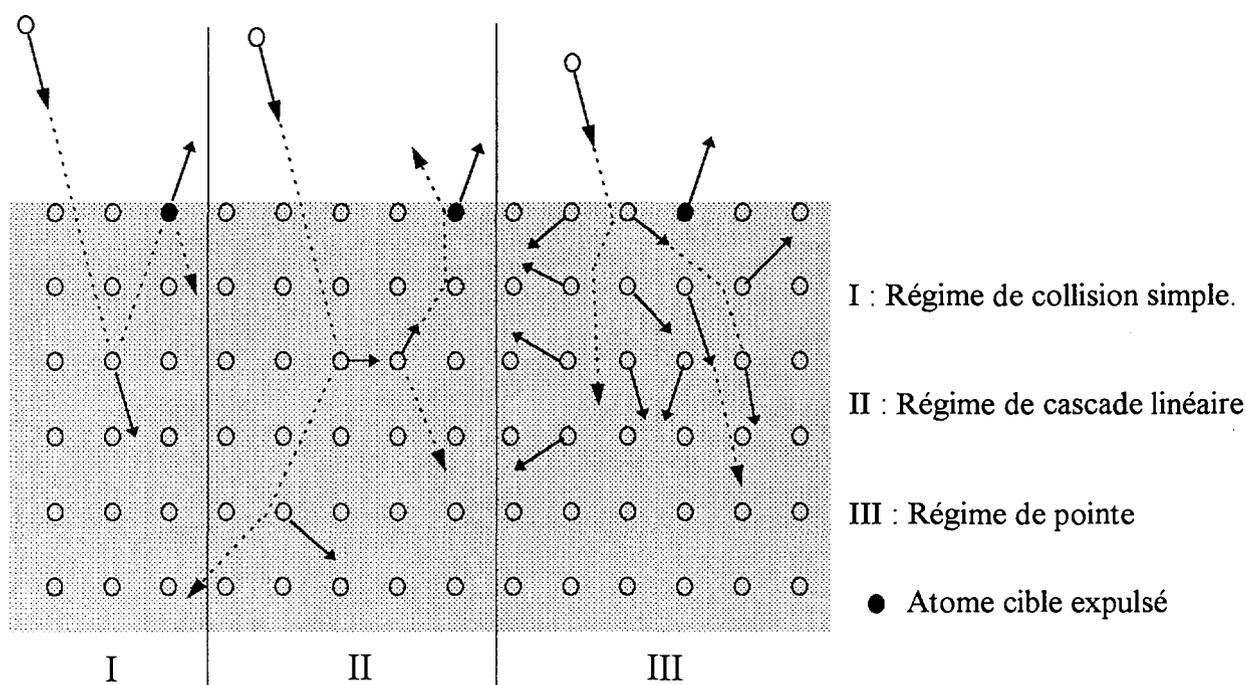


Figure II.3 : Les trois régimes de pulvérisation par collision élastique.

L'effet de pulvérisation n'est sensible qu'à partir d'un certain niveau d'énergie de l'ion incident appelé *seuil de pulvérisation*. Ce niveau d'énergie dépend de l'ion incident et du matériau bombardé. Il se situe toujours entre 10 et 30 eV.

On définit le rendement de pulvérisation S comme étant le nombre d'atomes expulsés par ion incident. S dépend du gaz utilisé, de l'énergie des ions, du matériau bombardé et de paramètres géométriques tels que l'angle d'incidence de l'ion sur la cible et l'orientation cristalline du solide bombardé [14]. A titre indicatif, pour des ions Ar^+ de 7 keV, les rendements de pulvérisation du Ti, Ni et Cu sont respectivement égaux à 0,5, 1,5 et 1.

L'énergie des particules pulvérisées est considérablement plus élevée qu'en évaporation. L'énergie moyenne est classiquement de plusieurs eV, ce qui correspond à des températures d'évaporation supérieures à 10^4 K. Cependant quand l'énergie d'expulsion des atomes est de quelques dizaines d'eV, ils sont capables de pulvériser le substrat ou la couche pendant le dépôt.

II.2.2 Dispositifs et conditions expérimentales

Nous disposons de deux canons à ions d'argon frappant chacun sa propre cible, conçue pour l'élaboration de multicouches et d'alliages en couches minces de composition variable [17]. Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure II.4. L'ensemble des appareils est placé dans une enceinte ultravide équipée d'une pompe turbo moléculaire et d'un piège froid autorisant hors bombardement un vide propre de l'ordre de $3 \cdot 10^{-9}$ Torr.

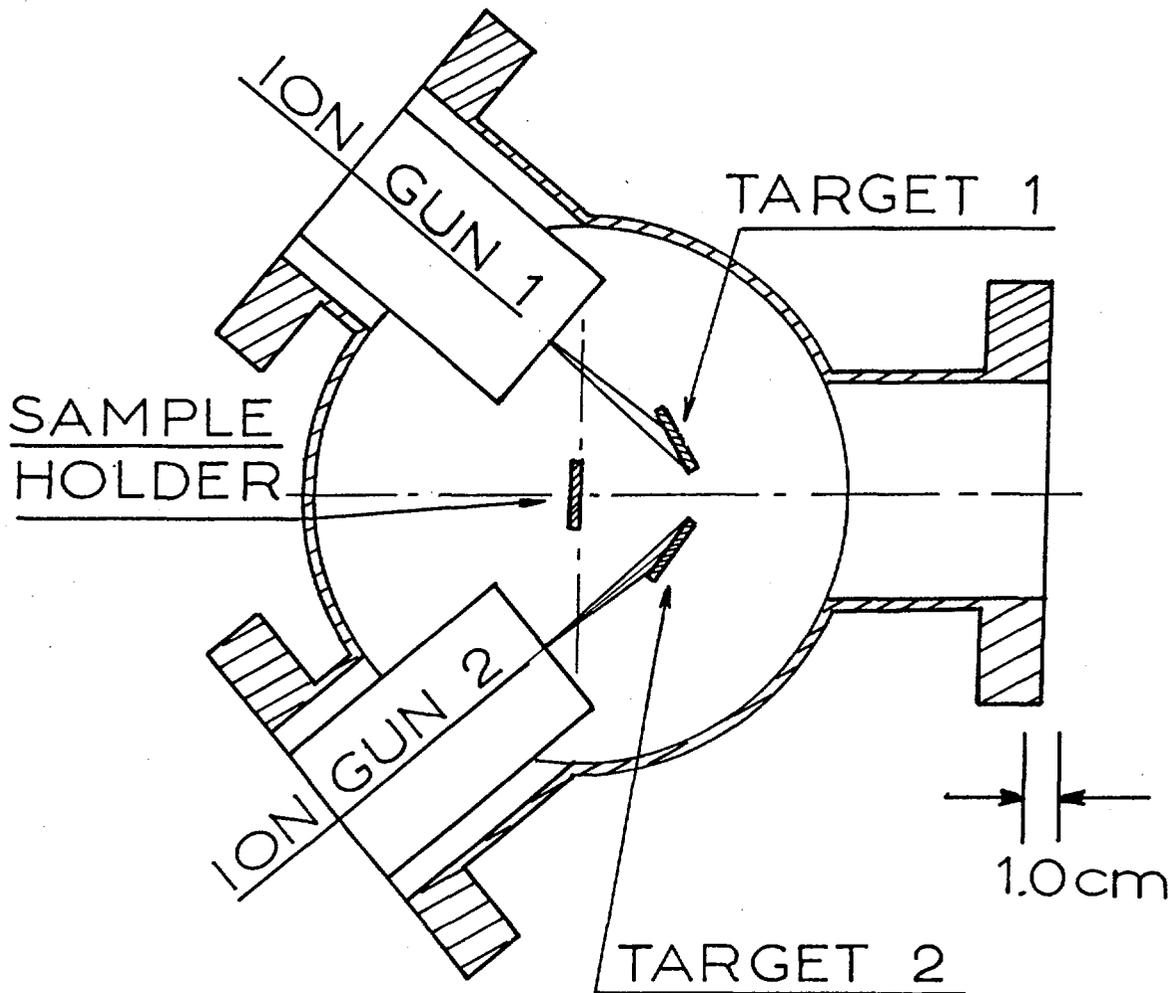


Figure II.4 : Vue de dessus de la chambre de dépôt. Les ions Ar^+ accélérés par les canons frappent les cibles, et les atomes éjectés se déposent sur le substrat. Les courants recueillis sur les cibles sont proportionnels au flux d'ions Ar^+ , et permettent le contrôle de la vitesse de dépôt.

Le porte-échantillon est en cuivre et peut contenir deux échantillons de $15 \times 10 \text{ mm}^2$ disposés horizontalement. Il se trouve suspendu au centre de la chambre. Il est équipé sur la partie arrière d'un système de chauffage Thermocoax (capacité nominale 800°C) permettant de porter l'échantillon

à des températures élevées ($\sim 400^{\circ}\text{C}$). La température du substrat est contrôlée par un thermocouple en contact avec sa face arrière. Ce système de chauffage a pour rôle de déshydrater le Kapton avant dépôt (cf. § II.1.2) et d'élaborer des dépôts à chaud. Un cache mobile placé entre le porte-échantillon et les cibles permet un nettoyage des cibles par bombardement avant dépôt et le contrôle précis du temps de dépôt.

Les canons à ions (principe cf. [17]) sont orientés à 40° par rapport à la normale du porte-échantillon et connectés à une alimentation très stable d'intensité 10 mA et de tension comprise entre 1 kV et 10 kV. L'argon Alphagaz utilisé est garanti « pur » à 99,9996 %. Cette haute pureté est requise pour optimiser la stabilité du plasma et éviter toute pollution qui pourrait, entre autres, entraîner l'oxydation de nos couches minces métalliques au cours du dépôt. La pression au cours du dépôt est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

La pureté des cibles métalliques est supérieure à 99,96 %. La position et la forme des cibles sont les facteurs limitants pour l'uniformité de l'épaisseur des films déposés : le faisceau d'argon de 1,5 mm de diamètre frappant la cible doit produire un dépôt uniforme sur la surface d'un substrat de $15 \times 10 \text{ mm}^2$ placé à 30 mm. Les faisceaux d'atomes arrachés doivent converger vers cette surface. Comme les atomes sont éjectés des cibles suivant une direction moyenne perpendiculaire à la surface de la cible, indépendante de l'angle d'incidence du faisceau [18], nous avons choisi un angle de 25° entre le plan de la cible et le faisceau incident (fig. II.4). La source d'atomes éjectés est ainsi linéaire sur une longueur de 13 mm. La variation d'épaisseur sur la longueur d'un dépôt est alors de 10 %.

Les paramètres de dépôt (vitesse et épaisseur) sont contrôlés par la mesure du courant électrique issu de la cible, qui provient de la neutralisation des ions Ar^+ et qui est directement proportionnel au flux d'ions Ar^+ . Connaissant le rendement de pulvérisation de la cible dans nos conditions expérimentales (géométrie, énergie des Ar^+) [19], ce courant mesure le flux d'atomes cibles pulvérisés et par conséquent la vitesse dépôt. Pour une meilleure précision des paramètres, une tension de 12 V est appliquée à la cible de manière à piéger les électrons secondaires susceptibles de fausser la mesure du courant cible.

II.3 Préparation des lames minces pour la microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est sans aucun doute l'outil le mieux adapté pour l'étude de la morphologie et de la microstructure de l'interface entre le Kapton et la couche métallique. Au lieu d'être classiquement observé perpendiculairement à sa surface, l'échantillon est ici vu de côté (fig. II.5). On appelle cette vue « vue en coupe transverse ». Parmi les différentes techniques de préparation de lames minces destinées à la microscopie (amincissement ionique et électrochimique), l'ultramicrotomie est la seule qui permette l'élaboration d'échantillons en coupe transverse de matériaux plastiques. Elle consiste à trancher des lames minces à l'aide d'un couteau en diamant.

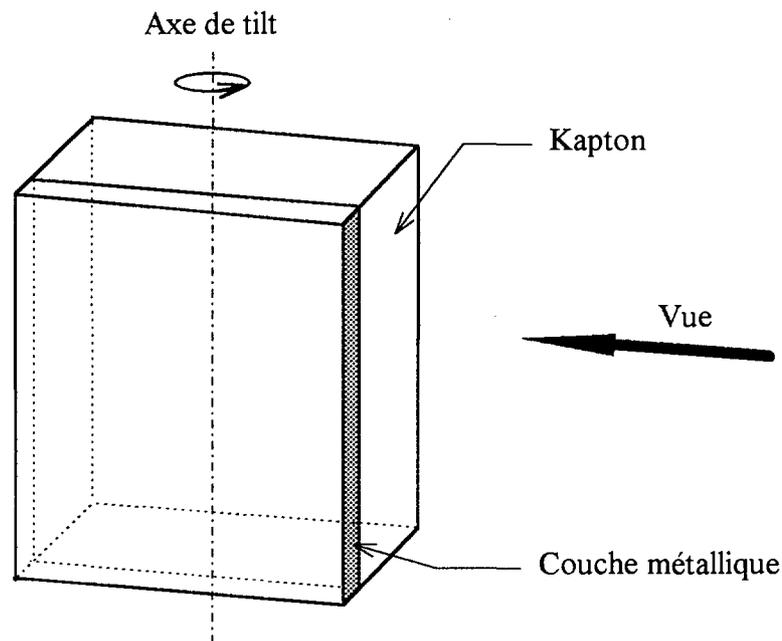


Figure II.5 : Vue en coupe transverse, l'axe de tilt ainsi choisi permet d'observer la surface.

L'ultramicrotomie est une technique courante de préparation de tranches ultra minces, utilisée aussi bien pour la microscopie optique que la microscopie électronique en transmission. Si la communauté des biologistes la pratique depuis longtemps, elle n'est apparue que depuis quelques années en science des matériaux [20], grâce à l'emploi de couteaux en diamant performants. Son utilisation dans les matériaux s'est en grande partie développée dans le cadre d'études d'interfaces métal/polymère [21-23].

Cette technique, purement mécanique, a l'énorme avantage de ne pas altérer chimiquement le matériau, ce qui est primordial pour des polymères. Cependant, les fortes contraintes mécaniques imposées par la coupe à un échantillon plastique peuvent induire des dommages importants.

Nous allons maintenant décrire en détail cette méthode que l'on peut décomposer en deux étapes.

II.3.1 Enrobage des échantillons

L'enrobage consiste à inclure l'échantillon au sein d'une résine, de manière à former une matrice suffisamment large et rigide pour être maintenue au cours du découpage. La résine retenue, Spi-Pon 812 (annexe II.1), est une résine époxy. Elle fait partie des résines à faible viscosité et forte mouillabilité. Même si d'autres résines sont plus performantes (meilleure mouillabilité) [24], elle se distingue par une bonne tenue sous faisceau d'électrons et par une dureté après polymérisation proche de celle du Kapton. Il est important que le comportement mécanique de l'ensemble échantillon-résine soit homogène, si on veut éviter sa désolidarisation (fatale à la lame mince). Après enrobage de l'échantillon, la polymérisation complète de la résine est produite par un étuvage de 24 heures à 60°C. Le bloc est alors taillé à l'extrémité où se trouve l'échantillon en forme de pyramide jusqu'à obtenir une section d'environ $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ (fig. II.6).

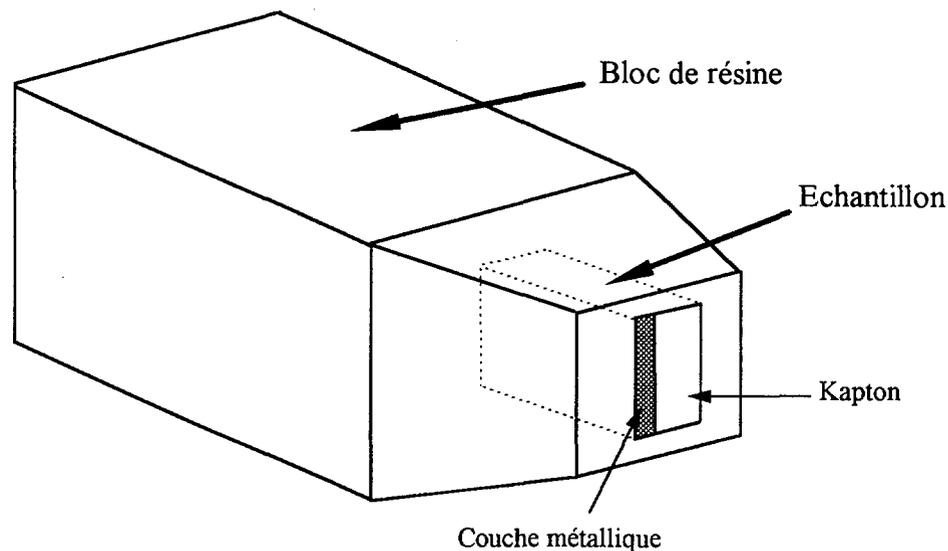


Figure II.6 : Préparation de la coupe : élaboration d'une pyramide à l'aide d'une lame de rasoir ou d'un polissage au papier 600. La taille de l'échantillon est volontairement exagérée.

II.3.2 Découpage des lames minces par ultramicrotomie

L'ultramicrotome est composé d'un bras mobile animé d'une vitesse de balayage variable (0,2 à 70 mm/s), au bout duquel est fixé le bloc à trancher (fig. II.7). Un couteau de diamant est installé sur un support dont la position et l'orientation sont ajustables. Après chaque balayage, le bras portant l'échantillon avance vers le couteau d'un pas très précis correspondant à l'épaisseur de coupe (50 nm à 1 mm). Un réservoir rempli d'eau situé à l'arrière du diamant recueille les lames minces. Les lames minces ainsi obtenues sont ensuite déposées sur une grille de cuivre ou de palladium, suivant la nature de la couche métallique.

Il s'agit là d'une opération extrêmement délicate qui ne donne pas de résultats immédiats. Nous nous sommes donc attachés à optimiser les conditions pour obtenir les lames minces les plus satisfaisantes.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec de faibles vitesses de coupe (de l'ordre de 1 mm/s). L'épaisseur optimale des lames minces est de l'ordre de 200 nm. Plus épaisse, la lame mince n'est pas transparente aux électrons et, plus fine, le taux de rebut décourage le plus patient des opérateurs.

Si on veut éviter que la lame mince s'enroule sur elle-même au cours du découpage, une bonne orientation du bloc par rapport à la position du couteau est essentielle. Nous avons pu éviter ce désagrément en orientant le plan de la surface de l'échantillon perpendiculairement ou à 45° du fil du couteau (fig. II.7.b), ce qui offre sans doute une meilleure répartition des forces de poussée.

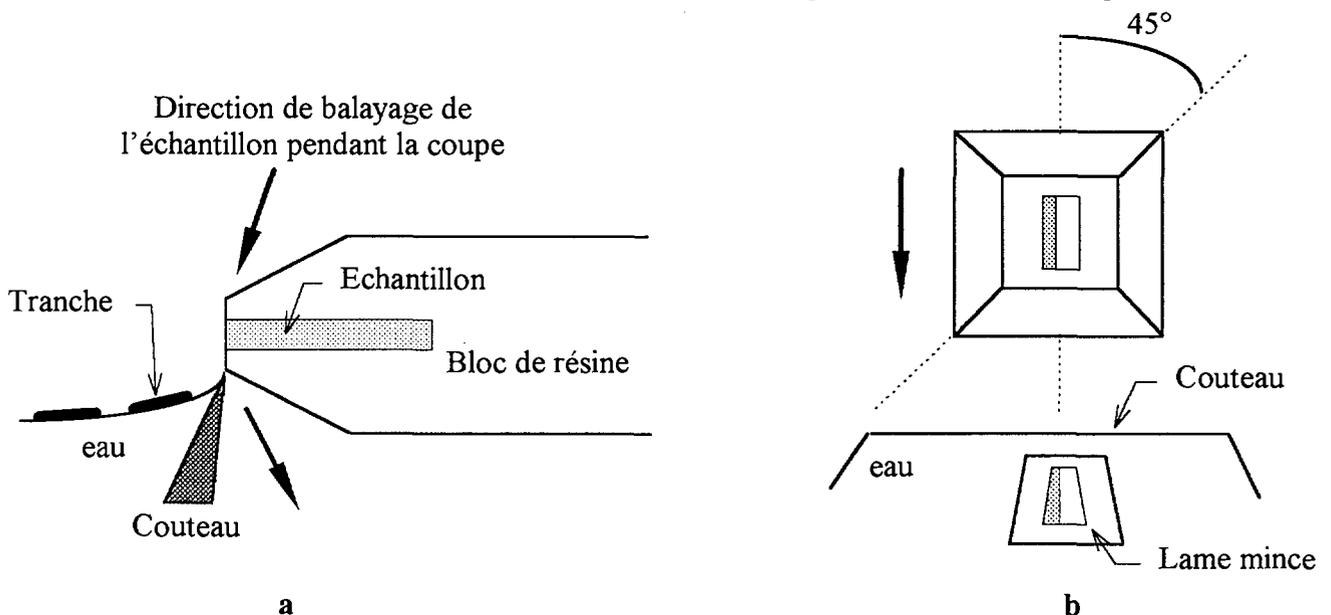


Figure II.7 : Principe de l'ultra microtomie, a : vue de côté, b : vue de face.

II.4 Analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La technique d'analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS) est tout à fait bien adaptée pour obtenir des informations quantitatives précises sur la composition chimique d'échantillons depuis leur surface jusqu'à quelques micromètres de profondeur. Contrairement à d'autres techniques (SIMS), la RBS est relativement rapide et ne nécessite pas une calibration préalable souvent difficile. De par sa résolution en profondeur et sa sensibilité, elle est particulièrement bien adaptée à la caractérisation des couches minces, des profils d'implantation ou de diffusion [25] pour pratiquement tous les éléments sauf les plus légers (H, He). Grâce à toutes ces qualités, la spectrométrie RBS est un outil idéal pour caractériser l'évolution de nos couches métalliques sous recuit ou sous irradiation. Néanmoins la RBS ne permet pas une étude des polymères aussi précise que pour les métaux, en raison de sa faible sensibilité pour les éléments légers, tels le carbone, l'azote et l'oxygène. Il est important de préciser que l'incapacité d'analyser l'hydrogène est une faiblesse majeure de la technique RBS, principalement dans l'étude des polymères. L'analyse par recul élastique (ERDA) serait certainement le moyen le plus adéquat pour combler cette lacune. Mis à part le cas d'une évolution sensible du polymère (irradiation), nous focaliserons essentiellement notre étude RBS sur la couche métallique.

Le traitement des données a été obtenu par le logiciel PERM fondé sur des algorithmes et des concepts mathématiques originaux développés à la SRMP par Serruys et al. [26-28], et que nous avons eu l'occasion de faire évoluer au cours de cette thèse [29]. Avant d'aborder le traitement des données, nous rappelons les principes généraux de la technique RBS.

II.4.1 Principes

a) Notions élémentaires

L'échantillon à analyser est bombardé avec un faisceau d'ions monocinétiques d'énergie E_0 . Parmi les ions incidents une infime partie est rétrodiffusée par les atomes qui constituent l'échantillon. Le principe de la technique RBS consiste à détecter les ions rétrodiffusés par les atomes cibles dans l'angle solide Ω , au voisinage d'un angle de diffusion θ mesuré par rapport au faisceau incident. Le spectre recueilli par un détecteur à barrière de surface et enregistré par un analyseur multicanaux, constitue le résultat de l'expérience. En fonction de ce qu'on verra plus loin, l'énergie incidente 1 MeV est favorable à la résolution en profondeur, et un grand angle de détection

($\theta = 165^\circ$) permet une faible sensibilité à la rugosité en rendant les variations du paramètre ζ , reflet de la non-uniformité latérale (cf. § II.4.2.b), faibles entre les points d'entrée et de sortie du faisceau d'analyse (fig. II.8). A titre de confirmation des spectres, certains échantillons ont été inclinés de 30° pour augmenter les angles d'incidence et d'émergence (fig. II.8), ce qui permet en outre une meilleure résolution en profondeur.

Si on se place dans la configuration expérimentale de la figure II.8 et que l'échantillon à analyser est uniquement constitué d'atomes A de concentration homogène, le spectre obtenu aura l'allure de la figure II.9. Nous allons maintenant, en décrivant les phénomènes physiques qui sont à l'origine du spectre de la figure II.9, découvrir les informations qu'apportent une analyse RBS, et étendre cette description à des cibles polyatomiques présentant éventuellement des changements de composition.

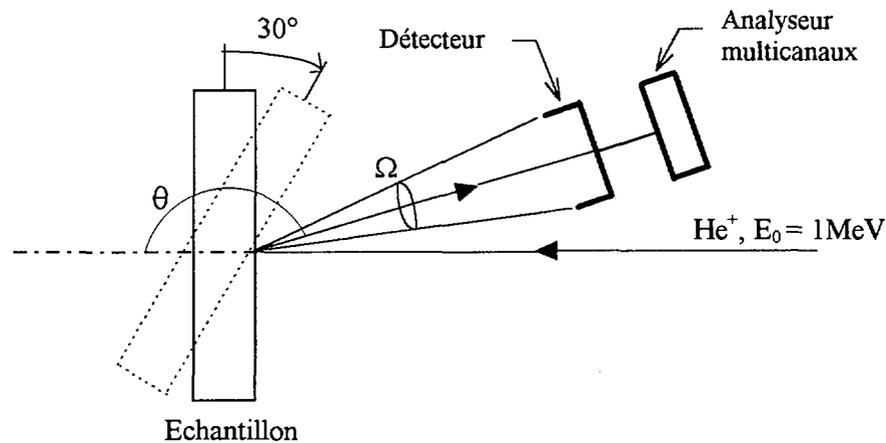


Figure II.8 : Schéma de principe de l'analyse par rétrodiffusion Rutherford (l'ouverture Ω du détecteur est fortement exagérée).

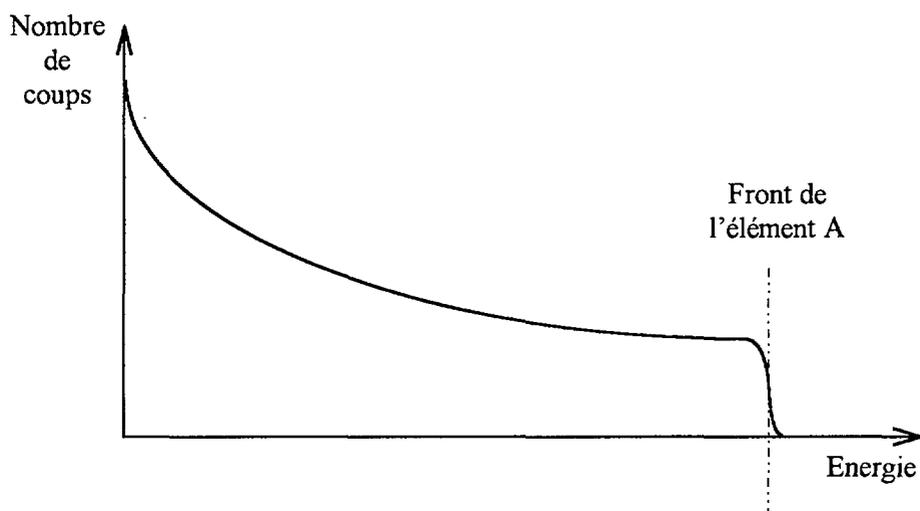


Figure II.9 : Spectre RBS d'un échantillon monoatomique (atomes A de concentration homogène) obtenu dans les conditions de la figure II.8 à incidence normale.

b) Echelle des énergies

On se place dans le cas général où la particule incidente p vient percuter un atome cible A à une distance x de la surface avec un angle θ_1 , et repart avec un angle θ_2 ($\theta = \pi - \theta_1 - \theta_2$). L'évolution de son énergie le long du trajet se fait en trois étapes (fig. II.10).

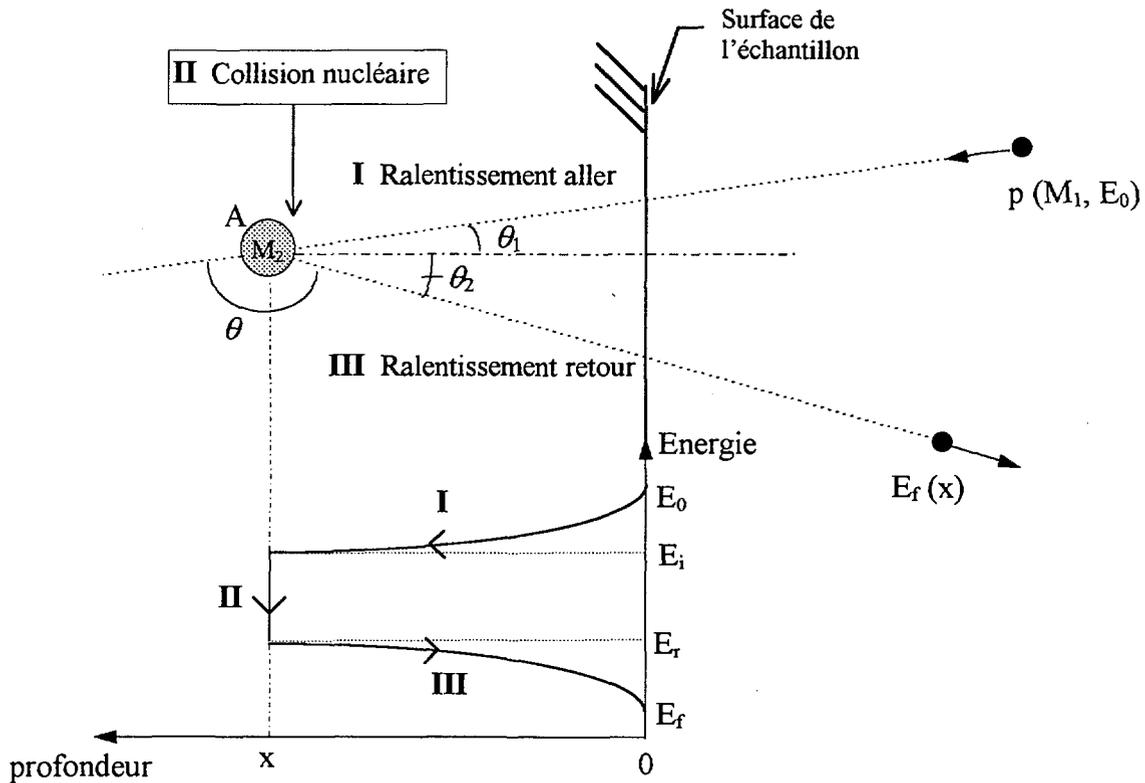


Figure II.10 : Pertes d'énergie d'un ion en fonction de son parcours dans l'échantillon. La représentation des courbes I et III est arbitraire. Leur forme varie avec les conditions d'analyse et la composition de la cible.

(I) **Trajet aller** : Après avoir pénétré dans l'échantillon avec une énergie E_0 , la particule incidente p est ralentie par interaction avec les électrons jusqu'à rencontrer à la profondeur x un noyau cible. La perte d'énergie causée par ce ralentissement suit une loi en dE/dx qui dépend de l'énergie E et de la composition de l'échantillon à la profondeur x . On introduit pour chaque élément pur A une grandeur intrinsèque ε_A appelé facteur de perte d'énergie :

$$\varepsilon_A = \frac{S(E)}{N}, \quad (\text{II.1})$$

où N est le nombre d'atomes A par cm^3 , et $S(E) = -\frac{dE}{dx}$ le pouvoir d'arrêt.

Dans le cas d'un composé A_mB_{1-m} , le facteur de perte est donné par la loi de Bragg :

$$\varepsilon(A_mB_{1-m}) = m\varepsilon_A + (1-m)\varepsilon_B. \quad (\text{II.2})$$

Cependant la loi de Bragg n'est qu'une approximation valable uniquement dans des hypothèses très restrictives. En particulier, elle ne tient pas compte des liaisons chimiques entre deux éléments. Dans le cas de composés fortement covalents, la loi de Bragg ne s'applique plus. Boutard et al. [30] ont montré par exemple que dans le cas d'un carbone hydrogéné la loi de Bragg sous-estime considérablement le pouvoir d'arrêt.

En fin de parcours aller la particule incidente aura donc une énergie $E_i(x)$:

$$E_i(x) = E_0 - \int_0^x \left| \frac{dE}{dy} \right|_{E(y)} \frac{dy}{\cos \theta_1}. \quad (\text{II.3})$$

(II) Collision : L'énergie de la particule incidente, après collision avec un noyau de la cible, $E_r(x)$, est relié à son énergie avant collision $E_i(x)$ par un *facteur cinématique* K compris entre 0 et 1, dépendant de l'angle de rétrodiffusion θ et du rapport M_1/M_2 des masses de l'ion et de l'atome cible :

$$K = \left\{ \frac{[1 - (\beta)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + \beta \cos \theta}{1 + \beta} \right\}^2, \text{ avec } \beta = \frac{M_1}{M_2}. \quad (\text{II.4})$$

Le facteur K augmente avec la masse M_2 en tendant vers l'unité pour les fortes masses, ce qui rend les éléments lourds difficiles à séparer (fig. II.11). Ainsi après collision la particule est rétrodiffusée avec un angle θ et repart avec une énergie :

$$E_r(x) = K \cdot E_i(x). \quad (\text{II.5})$$

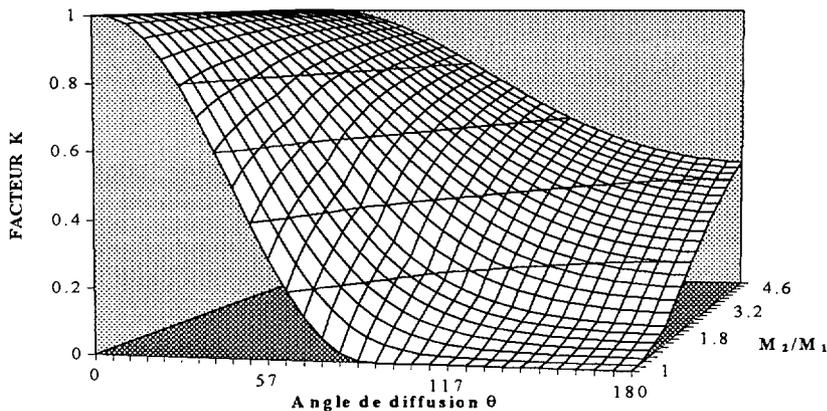


Figure II.11 : Variation du facteur K avec l'angle de diffusion θ et le rapport des masses M_2/M_1 , si $M_1 > M_2$ il ne peut pas y avoir de rétrodiffusion.

(III) *Trajet retour* : après rétrodiffusion, l'ion incident subit un nouveau ralentissement sur son trajet de retour. Ce ralentissement se calculant de la même manière qu'à l'aller, la particule sort de l'échantillon avec une énergie $E_f(x)$:

$$E_f(x) = E_r(x) - \int_0^x \left| \frac{dE}{dy} \right|_{E(y)} \frac{dy}{\cos \theta_2} \quad (\text{II.6})$$

Dans une configuration expérimentale, l'angle θ est fixe, l'énergie E_0 et la masse M_1 de la particule incidente sont uniques, par conséquent l'énergie E_f de la particule arrivant dans le détecteur est fonction :

- de la profondeur x à laquelle se trouve l'atome,
- de la masse M_2 de l'atome cible,
- du pouvoir d'arrêt ε (composition chimique de l'échantillon) en chaque point du trajet.

Cette dépendance se révèle complexe, notamment en raison de la variation des pouvoirs d'arrêt. Elle interdit toute résolution immédiate qui fournirait pour chaque spectre le profil concentration-profondeur correspondant.

L'énergie de l'ion rétrodiffusé varie proportionnellement avec le facteur K , dans le cas où plusieurs éléments se situent à la même profondeur, l'énergie de sortie de la particule incidente la plus élevée correspond à la collision avec l'atome le plus lourd. L'énergie de sortie décroissant uniformément avec x , si on ne considère que la contribution d'un seul élément, l'énergie de sortie la plus élevée due à cette contribution correspond aux atomes les plus proches de la surface ($x = x_{\min}$). Cette énergie est appelée *front de l'élément*. Sur le spectre représenté figure II.9, le front de l'élément A correspond à des atomes situés à la surface ($x_{\min} = 0$), donc à $E_f(0) = K_A E_0$.

On remarque que ce front n'est pas net et vertical, mais légèrement étalé en énergie, avec un point d'inflexion situé à mi-hauteur qui correspond à la vraie valeur du front. L'information provenant d'un atome donné est en fait répartie statistiquement sur plusieurs canaux. C'est la *dispersion en énergie*, qui a trois origines : le *straggling*, la *diffusion multiple* et l'*appareillage* (annexe II.2). Cette dispersion ne s'applique pas uniquement au front mais à toutes les énergies, et est différente pour chaque couple numéro de canal-noyau cible.

c) Intensité du spectre

L'intensité du spectre fait intervenir la section efficace de collision σ de chaque élément présent dans l'échantillon. σ est caractéristique de l'interaction ion-noyau et mesure la probabilité pour qu'un ion incident d'énergie E soit rétrodiffusé sous l'angle θ au cours d'une collision élastique sur un noyau. En règle générale, l'interaction est coulombienne et $\sigma(E, \theta)$ est donnée par la formule de Rutherford. En première approximation, la formule de Rutherford révèle que σ est proportionnelle au carré du numéro atomique de l'atome cible ($\sigma \propto Z^2$). Donc plus l'élément est lourd, meilleure est la sensibilité, ce qui rend les éléments légers difficiles à détecter en présence d'éléments lourds. La section efficace est aussi inversement proportionnelle au carré de l'énergie incidente ($\sigma \propto E^{-2}$), ce qui cause la diminution du nombre de coups vers les canaux de haute énergie. La forme générale du spectre (fig. II.9) résulte de cette dépendance ainsi que des variations de concentration et de pouvoir d'arrêt en fonction de la profondeur.

En réalité la formule de Rutherford n'est qu'une approche à cause de l'écrantage du potentiel coulombien par le nuage électronique. Des déviations notables apparaissent lorsque l'énergie incidente de l'ion est faible et le nombre atomique du noyau grand. C'est pourquoi dans nos calculs, nous tenons compte de l'expression corrigée de σ donnée par L'Ecuyer et al. [31].

Quand un ion rétrodiffusé arrive dans le détecteur avec une énergie E_f , il contribue à l'intensité du canal n d'énergie E_n si :

$$E_n - \frac{\delta}{2} \leq E_f \leq E_n + \frac{\delta}{2},$$

δ étant défini comme la largeur énergétique d'un canal ($\delta \approx 0,9$ keV, dans nos conditions expérimentales).

L'intensité H_n du canal n est donc représentative du nombre d'atomes compris dans une tranche de matière d'épaisseur δx_n centrée à la profondeur x_n (fig. II.12). Dans le cas le plus général, où l'échantillon est poly-atomique (constitué de k éléments), le nombre total d'atomes N_n compris dans une tranche n vaut :

$$N_n = \sum_k N_{n,k}, \quad (\text{II.7})$$

où $N_{n,k}$ est le nombre d'atomes de l'espèce k dans la tranche n .

Après avoir affecté à chaque élément k sa section efficace de collision élastique $\sigma_k(E_i)$, et en tenant compte du nombre d'ions incidents Q ainsi que de l'angle solide de détection Ω , l'intensité H_n vaut finalement :

$$H_n = \Omega Q \sum_k \sigma_k(E_i) N_{n,k} \quad (\text{II.8})$$

Nous voyons que grâce à l'intensité du spectre, la spectrométrie RBS permet de connaître avec précision et tranche par tranche le nombre d'atomes de chaque élément k qui constitue l'échantillon. Ainsi, un spectre RBS reflète les densités atomiques des différents éléments k en chaque point de l'échantillon ($C_k(x_{n,k})$) qui s'expriment comme :

$$C_k(x_{n,k}) = \frac{N_{n,k}}{\delta x_{n,k}}. \quad (\text{II.9})$$

$N_{n,k}$ s'exprime en nombre d'atomes par cm^2 et $\delta x_{n,k}$ en cm.

La complexité de la dépendance de l'énergie E_f d'un ion à la sortie de l'échantillon (éq. II.6), ajoutée à la dispersion en énergie, rend impossible la résolution immédiate, à partir d'un spectre RBS, des profils de concentration des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de la profondeur. La technique de dépouillement d'un spectre RBS consiste donc à construire un spectre simulé résultant de profils concentration-profondeur hypothétiques en cherchant à le faire coïncider avec le spectre expérimental. Pour cela, il est indispensable de connaître a priori la nature des atomes présents dans l'échantillon et d'avoir une idée sommaire de leur répartition en profondeur.

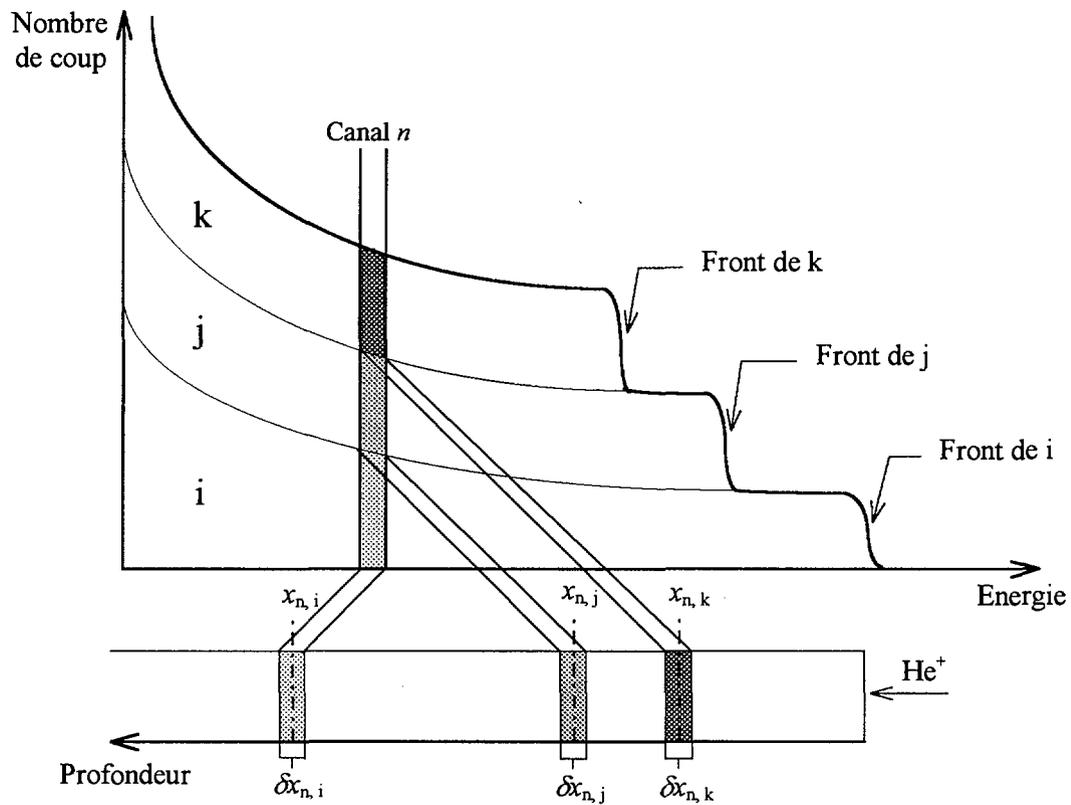


Figure II.12 : Spectre d'un échantillon contenant trois éléments i, j, k ($M_i > M_j > M_k$). Chaque élément k , appartenant à la tranche d'épaisseur $\delta x_{n,k}$ et se trouvant à la profondeur $x_{n,k}$ participe à l'intensité dans le canal n .

II.4.2 Traitement des données

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la « déconvolution » d'un spectre RBS complexe est en pratique irréalisable [32]. La seule méthode applicable est de construire un spectre simulé et d'ajuster ses différents paramètres par comparaison avec le spectre expérimental (fig. II.13).

Différents programmes de construction des spectres ont été proposés dans la littérature [32-39]. Le principe du calcul est dans ses grandes lignes identique d'un auteur à l'autre : l'échantillon est découpé en tranches « mathématiques ». Le programme suit la progression de l'ion dans l'échantillon tranche après tranche. Les principales différences résident dans la procédure d'ajustement des paramètres.

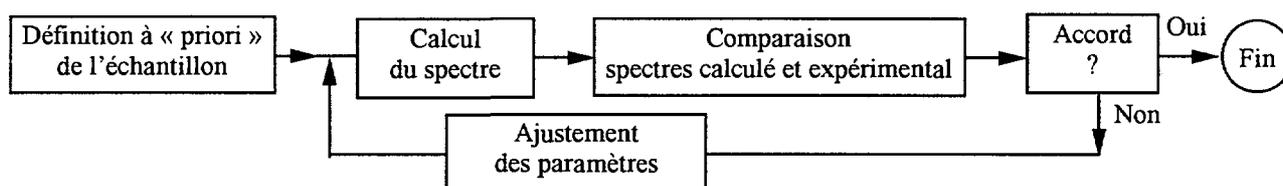


Figure II.13 : Procédure schématique d'exploitation des spectres RBS.

A l'heure actuelle, RUMP, mis au point par Doolittle [39] est le programme d'analyse le plus répandu. Cependant, RUMP ou les logiciels comparables, n'offrent qu'une précision relativement moyenne et ne permettent pas de traiter en détail des situations « originales » comme les cas de matrice non-homogène ou de rugosité de surface. Nous avons par conséquent utilisé le logiciel PERM, développé à la SRMP sous l'impulsion de Serruys, et dont nous allons décrire les deux parties essentielles :

- reconstitution de profil de concentration,
- non-uniformité latérale.

a) Reconstitution de profil de concentration

Une fois les opérations préliminaires effectuées (cf § II.4.2.c), il est possible de reconstituer les profils de concentration de chaque élément de l'échantillon. Pour cela PERM utilise une méthode itérative développée par Serruys et al. [27] :

Un spectre théorique est construit dans les conditions de l'expérience selon « la méthode rétrograde » (annexe II.3) à partir d'un profil de composition issu de la modélisation de l'échantillon par un empilement de couches minces (de 25 Å en général). Dans chaque couche, la composition est uniforme et caractérisée par le nombre d'atomes de chaque espèce par unité de volume.

En partant d'une description hypothétique de l'échantillon, les profils sont reconstitués de façon itérative. Cela consiste à modifier le spectre simulé en corrigeant élément par élément le profil de concentration ayant servi à sa construction, de manière à réduire son écart avec le spectre expérimental sur un intervalle d'énergie choisi. Notons qu'à chaque itération, les pouvoirs d'arrêt et le straggling sont réévalués et pris en compte à chaque nouvelle simulation. Ainsi la concentration C_i^{m+1} de l'élément i à la profondeur $x_{n,i}$ (n le numéro de canal à la profondeur x) à l'itération $m+1$ correspondra à sa concentration à l'itération m affectée d'un facteur correctif tenant compte uniquement de l'écart entre le spectre expérimental et la contribution de l'élément i dans le spectre simulé :

$$C_i^{m+1}(x_{n,i}) = C_i^m(x_{n,i}) \cdot \frac{H_n - \sum_{j \neq i} h_{n,j}^m}{h_{n,i}^m}, \quad (\text{II.10})$$

avec

H_n l'intensité du spectre expérimental,

$h_{n,j}^m$ la contribution de l'élément j à l'intensité du spectre simulé à la $m^{\text{ième}}$ itération.

Cette opération tout à fait bien adaptée pour la reconstitution des profils de concentration est particulièrement efficace dans le cas d'une couche mince constituée d'un élément i ayant diffusé dans les sites interstitiels de la matrice. Dans le cas d'un élément i substitué à un élément j , la correction se fait simultanément sur les profils de concentration des deux éléments en respectant la compensation i - j .

Une fois que l'écart entre spectres simulé et expérimental est jugé satisfaisant, nous avons à notre disposition un profil de composition fidèle à l'échantillon. Cependant, la composition de chaque tranche ayant changé au cours de la reconstitution, l'épaisseur de la tranche doit être réévaluée en fonction de son volume atomique. Dans le cas de certains composés de densité inconnue, le volume atomique peut être estimé par interpolation. Dans l'hypothèse d'une diffusion de métal dans le Kapton, l'augmentation de la densité du milieu peut être négligée, compte tenu que la quantité de métal pouvant diffusée est faible, si on se réfère aux expériences passées (cf. § I.4.3). Par conséquent et par manque de données pour mieux faire, nous gardons la densité du Kapton ($d = 1,43$) dans les tranches concernées par cette diffusion.

b) Non-uniformité latérale, rugosité de surface

Toutes les descriptions que nous avons faites jusqu'à maintenant se placent dans le cas « classique » d'échantillons uniformes dans le plan parallèle à leur surface, ce que nous appellerons uniformité latérale. Lorsque que l'uniformité latérale n'est pas satisfaite, la variation de la perte d'énergie qu'elle peut exercer sur différents ions du faisceau, provoque d'importantes distorsions dans la détermination des profils de concentration [40-43]. Nous allons donc maintenant voir les solutions que propose PERM pour de tels cas.

On peut définir une non-uniformité latérale comme une inhomogénéité dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon, susceptible d'introduire des variations de pertes d'énergie et de sections efficaces. Elle peut être causée par des hétérogénéités géométriques tels que porosité, craquelure ou rugosité [41], mais également par des hétérogénéités chimiques. Il y a 20 ans, Campisano et al. [42], dans une étude portant sur des échantillons de film mince métallique sur un substrat de silicium, ont ouvert les yeux de la communauté scientifique sur l'ambiguïté de l'interprétation des spectres RBS dans le cas d'une forte rugosité. Ces auteurs ont attiré l'attention sur les artefacts que peuvent entraîner des cibles non-uniformes, et cette éventualité est maintenant généralement prise en compte. Cependant, des échantillons non-uniformes sont souvent considérés comme inexploitable. Dans certains cas, les effets de non-uniformité latérale sont simulés sur la base de modèles simples afin d'accéder à certains paramètres (par ex., l'épaisseur globale ou la composition d'une couche d'épaisseur faiblement variable).

Afin de traiter plus efficacement les cas de non-uniformité latérale, nous avons intégré dans PERM [29,43,44] un nouvel algorithme capable non seulement de simuler des spectres contenant une non-uniformité définie au préalable par l'utilisateur, mais également d'extraire des spectres expérimentaux des paramètres importants. Cet algorithme est fondé sur un modèle suivant, ébauché par Calmon [44] et que nous avons perfectionné [29] :

Dans ce modèle, on imagine qu'un faisceau d'analyse RBS se décompose en une infinité de microfaisceaux idéalement fins. Le spectre global s'obtient alors en intégrant, sur l'aire totale du faisceau d'analyse, la contribution au spectre de chaque microfaisceau. Dans le cas d'une non-uniformité latérale de la cible, deux microfaisceaux peuvent produire deux spectres RBS *élémentaires* différents, si leurs points d'impacts correspondent à deux endroits de l'échantillon non équivalents. Ce modèle est valable si la section du faisceau est suffisamment importante pour

contenir un échantillonnage statistiquement représentatif de la cible, et si les variations de structure et de composition sont suffisamment « macroscopiques » pour considérer le milieu comme non-homogène. On peut alors introduire un paramètre ζ , reflet de la non-uniformité latérale (par ex., hauteur d'une rugosité), qui dépend uniquement des coordonnées (z,y) du plan de surface et qui caractérise de façon non équivoque la cible par le parcours d'un ion pénétrant au point (z,y) . ζ a forcément un intervalle de variation fini que l'on peut discrétiser au moyen d'un nombre fini de valeurs x_n . Par conséquent, une valeur x_n de ζ regroupe un certain nombre de microfaisceaux pour lesquels le milieu apparaît comme équivalent. Cet ensemble de microfaisceaux représente alors une certaine *fraction surfacique* S_n de la section S du faisceau d'analyse. Si on normalise sur S , S_n représente la probabilité pour que ζ ait une certaine valeur. Dans le cas d'une rugosité (figure II.14), cela revient à décrire le relief d'une carte par des courbes de niveau, en approximant l'intervalle entre deux courbes par une terrasse, que l'on peut traiter comme une cible homogène.

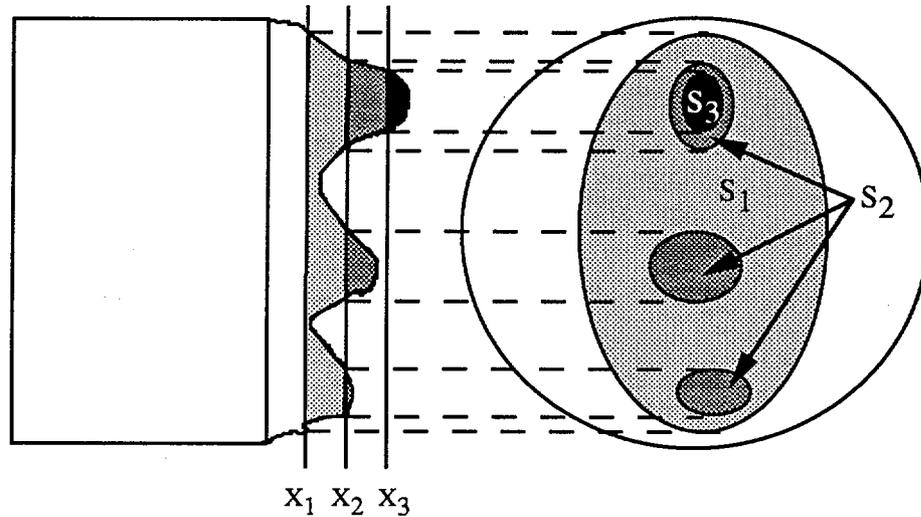


Figure II.14 : Représentation en lignes de niveau des fractions surfaciques S_n dans le cas d'une rugosité de surface. La distance x entre la surface et un plan de référence représente le paramètre ζ , et S_n la probabilité pour que x se trouve dans l'intervalle $[x_n, x_{n+1}]$.

Le spectre total s'exprime donc par une combinaison linéaire des N spectres élémentaires pondérés par S_n , chaque spectre étant issu d'une valeur x_n de ζ . On peut ainsi exprimer (annexe II.4) l'intensité h du spectre à une énergie E comme :

$$h(E)dE \cong dE \sum_{n=1}^N h(x_n, E) S_n \quad (\text{II.A-6}).$$

Après avoir défini à la précision voulue les valeurs x_n du paramètre ζ et connaissant les fractions surfaciques S_n correspondantes, la construction par PERM du spectre simulé d'un échantillon inhomogène consiste alors à sommer les N spectres élémentaires respectivement multipliés par leur fraction surfacique S_n . La simulation des spectres élémentaires se fait de la même manière que pour la reconstitution de profil, les paramètres intrinsèques à la simulation (composition, densité, pouvoir d'arrêt) ayant été préalablement exprimés ou tabulés en fonction du paramètre ζ . Ce procédé a déjà été utilisé par d'autres auteurs [45,39] pour des effets de rugosité interfaciale ou superficielle.

Même s'il permet parfois de lever une ambiguïté dans l'interprétation des spectres RBS, ce procédé ne permet pas à la technique RBS d'être un outil adapté à l'étude d'échantillons latéralement non-homogènes. C'est pourquoi, nous avons intégré dans PERM un algorithme fondé sur le modèle décrit ci-dessus et permettant de traiter le problème inverse [29]. Cela consiste, à déterminer les coefficients (c'est à dire les fractions surfaciques S_n) de la combinaison linéaire des spectres élémentaires, minimisant la différence entre le spectre expérimental et cette combinaison linéaire. Selon l'équation A-6, déterminer les fractions surfaciques revient en principe à résoudre :

$$H_c - \sum_{n=1}^N h_{n,c} S_n = 0 \quad (\text{II.11})$$

dans tous les canaux d'énergie dans lesquels la non-linéarité latérale a une influence, soit pour $c_1 < c < c_2$, avec,

H_c l'intensité du spectre expérimental au canal c ,

$h_{n,c}$ l'intensité au canal c du spectre simulé avec $\zeta = x_n$,

S_n la fraction surfacique associée à x_n .

En pratique, les fluctuations statistiques du spectre expérimental H_c rendent la résolution de l'équation II.11 impossible. Il est seulement possible de rechercher les coefficients permettant le meilleur accord avec le spectre expérimental. L'algorithme consiste donc à déterminer les fractions surfaciques qui minimisent l'expression des moindres carrés :

$$K = \sum_{c=c_1}^{c_2} \left(H_c - \sum_{n=1}^N h_{n,c} S_n \right)^2 \quad (\text{II.12})$$

en écrivant $\frac{\partial K}{\partial S_n} = 0$ pour chaque fraction surfacique. Ceci revient à résoudre le système d'équations

linéaires :

$$\sum_{m=1}^N a_{m,n} S_m = b_n, \text{ pour } n = 1 \text{ à } N \quad (\text{II.13})$$

$$\text{avec : } a_{m,n} = \sum_{c=c_1}^{c_2} h_{m,c} h_{n,c} \text{ et } b_n = \sum_{c=c_1}^{c_2} h_{n,c} H_c.$$

La matrice symétrique $a_{m,n}$ est pratiquement toujours quasi-singulière, car la différence $a_{m,n+1} - a_{m,n}$ est petite dès que $x_{n+1} - x_n$ est petit. La résolution de l'équation II.13 demande donc un algorithme très stable. Nous avons pu obtenir des résultats satisfaisants en utilisant la méthode de Gauss avec pivot total, suivie d'une procédure de sur-relaxation destinée à réduire les erreurs résiduelles.

On voit donc que, grâce à cette méthode, il est possible de déterminer à partir d'un spectre RBS les fractions surfaciques associées aux différentes valeurs d'un paramètre caractérisant des cibles présentant une non-uniformité latérale. Cette méthode a montré son efficacité dans le cas d'une rugosité de surface [29,43,44], mais peut très bien s'adapter à toute forme d'inhomogénéité latérale introduisant des variations de perte d'énergie et de sections efficaces [29,46]. Néanmoins, il est clair qu'il est certainement impossible de traiter le cas d'une coexistence d'un profil de concentration et d'une hétérogénéité latérale dans une même zone de profondeur.

c) Opération préliminaire : lissage et étalonnage

Avant tout dépouillement, il est nécessaire d'effectuer quelques opérations préliminaires indispensables pour une bonne fiabilité des résultats.

- Lissage :

Afin d'être correctement traité, le spectre expérimental doit contenir un minimum de bruit aléatoire, il est donc nécessaire d'effectuer un « filtrage » du spectre. Cette opération est délicate, car il s'agit de supprimer le bruit statistique (bruit de comptage) sans supprimer les informations pertinentes que contient le spectre. Le lissage « rationnel » [26] utilisé par PERM consiste à convoluer le spectre expérimental par un filtre passe-bas. En effet, Serruys montre [26] que du fait de la dispersion en énergie, un spectre théorique ajusté sur un spectre expérimental ne peut contenir de très hautes fréquences. Alors que la transformée de Fourier d'un spectre expérimental peut contenir des amplitudes dues au bruit à toutes les fréquences, celle du spectre dépourvu de bruit de comptage (simulé par exemple) n'est significative qu'en deçà d'une fréquence de coupure déterminée uniquement par des paramètres expérimentaux [26], indépendante de l'échantillon cible, et au-dessus

de laquelle l'amplitude est négligeable. Donc si l'on réduit, dans la transformée de Fourier du spectre expérimental, l'amplitude des fréquences supérieures à la fréquence de coupure déterminée expérimentalement, on ne fait que supprimer le bruit, sans altérer aucune information du spectre. On laisse fatalement du bruit de faible fréquence qui se manifeste par des ondulations, mais on est certain de ne pas avoir déformé l'information contenue dans les spectres.

- Etalonnage:

Un spectre brut représente le nombre de coups reçus dans chaque canal. La correspondance linéaire entre un numéro de canal et l'énergie à laquelle il correspond est déterminée à l'aide d'un échantillon « témoin » contenant les éléments O, Si et Au (fig. II.15). La précision du calibrage est essentielle pour la qualité de la reconstitution de profil de concentration. La droite d'étalonnage obtenue par régression linéaire peut s'écrire sous la forme :

$$N = \frac{E}{P} + N_0, \quad (\text{II.14})$$

E étant l'énergie en keV et N le numéro de canal.

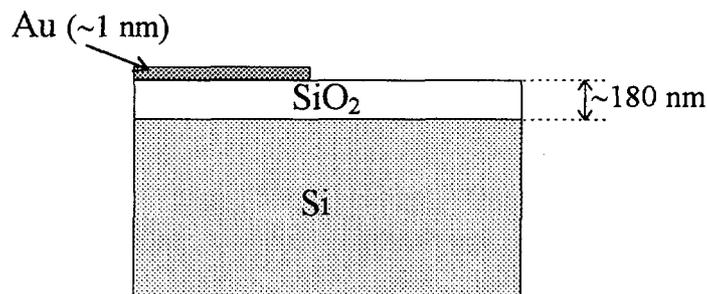


Figure II.15 : Représentation de l'échantillon utilisé pour l'étalonnage des spectres RBS.

Le Kapton recouvert d'un film mince métallique se charge que le film métallique soit à la masse ou pas. Dans ce cas la droite d'étalonnage II.14 n'est plus directement applicable. En effet, sous l'effet du faisceau la surface de l'échantillon se charge et le spectre est faussé avec notamment un décalage en énergie des fronts des différents éléments constitutifs de la cible. Pour pallier cet inconvénient, on modélise l'effet de charge sur le spectre simulé de la manière suivante :

Soit V_s le potentiel qui s'établit à la surface de l'échantillon. Dans le cas où V_s est positif, les ions incidents d'énergie E_0 sont ralentis et atteignent l'échantillon avec une énergie $E_0 - eV_s$ ($e > 0$). La charge de l'ion ressortant de la cible n'est pas prévisible dans l'état actuel des connaissances. On la représente par une charge moyenne q . A la sortie, les ions rétrodiffusés sont accélérés et leur énergie est augmentée de $+qV_s$ (fig. II.16).

Dans ce cas, le front de l'élément k de facteur cinématique K se trouve au canal N_k :

$$N_k = \frac{K(E_0 - eV_s) + qV_s}{P} + N_0. \quad (\text{II.15})$$

On peut alors définir, à partir des différents fronts disponibles sur le spectre, une « pseudo-droite d'étalonnage » :

$$N = \frac{E}{P'} + N'_0, \quad (\text{II.16})$$

avec $P' = \frac{P}{1 - (eV_s / E_0)}$ et $N'_0 = N_0 + \frac{qV_s}{P}$.

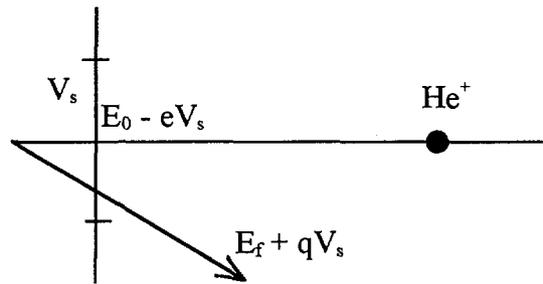


Figure II.16 : Parcours énergétique d'une particule incidente rétrodiffusée sur une surface chargée.

On peut ainsi « auto-étalonner » le spectre en tenant compte des effets de charges, et évaluer par le biais de P' et N'_0 les valeurs du potentiel de surface V_s et de la charge moyenne q de la particule rétrodiffusée. Par la suite, en intégrant les variations d'énergie $-qV_s$ et eV_s dans la simulation, on peut interpréter les spectres en tenant compte des effets électrostatiques. On obtient ainsi des charges moyennes q fractionnaires représentant une répartition entre au moins deux états de charges entiers. Le potentiel de surface V_s varie d'un échantillon à l'autre, suivant leur couverture métallique et peut atteindre des valeurs de plusieurs kV. Nos spectres sont ajustés sur la valeur q fractionnaire. Dans l'avenir, il serait plus « physique » de décomposer le spectre en une somme de « sous-spectres » chacun affecté d'un état de charge entier et pondérés par des facteurs dont la somme ramenée aux différentes charges entières est égale à q .

Le modèle ci-dessus étant certainement assez approximatif, nous cherchons à minimiser les effets de charge en réduisant le courant cible, issu des ions du faisceau incident, à des valeurs inférieures à 1 nA. Ceci a également pour but de réduire les dommages induits dans la cible sous faisceau, qui comme nous allons le voir maintenant sont loin d'être négligeables.

II.4.3 Modification du polymère sous faisceau

La technique d'analyse par rétrodiffusion Rutherford est souvent dite à tort « non-destructive ». Il est vrai que l'échantillon ne subit pas de traitements spécifiques susceptibles de le détruire. De plus, la zone analysée est souvent de l'ordre du millimètre carré, ou même moins, et ne subit pas d'ablation.

Cependant, la caractérisation d'une région proche de la surface de quelque solide que ce soit avec une méthode d'analyse par faisceau d'ions énergétiques (de l'ordre du MeV) ne peut être considérée comme non-destructive dans la zone étudiée. De nombreux principes physiques sont à l'origine des dommages induits dans la cible sous faisceau :

- excitation des niveaux électroniques, et ruptures des liaisons chimiques,
- recul d'atomes cibles sous l'effet d'une collision élastique (formation de défauts ponctuels, désordre chimique),
- accélération de la diffusion par présence de défauts ponctuels ou de liaisons rompues,
- transmutation d'atomes cibles issue d'une éventuelle réaction nucléaire.

Ces effets se traduisent extérieurement par un échauffement de la surface de l'échantillon, par l'apparition d'une tache à l'endroit de l'analyse et dans le cas de matériaux isolants par la formation d'une zone de charges près de la surface de l'échantillon. Il est essentiel d'avoir conscience de ces effets car les dommages induits peuvent simultanément altérer l'échantillon, le bon déroulement (effet de charge) et les résultats (perte d'éléments en cours d'analyse) de l'analyse.

Afin de mieux connaître l'endommagement que peut induire l'analyse RBS sur nos échantillons, nous avons bombardé un film vierge de Kapton V avec des ions He^+ de 1 MeV. Les paramètres de l'irradiation sont ajustés de manière à se placer dans les conditions d'une analyse RBS à incidence normale. Ainsi, le Kapton est irradié durant 60 minutes avec un flux moyen de $5 \cdot 10^{11} \text{ He}^+/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Le courant et la température échantillon sont respectivement 1,5 nA et 25 °C.

On constate qu'après irradiation le Kapton a perdu sa couleur naturelle et devient noir opaque. Ce phénomène suggère une modification structurale et chimique de ses caractéristiques moléculaires (cf. § IV.1). Selon les travaux de Davenas et al. [47], ces modifications aboutissent à la carbonisation du polymère par dissociation de la structure moléculaire initiale avec la perte des éléments les plus volatils (H, N, O) sous les formes gazeuses H_2 , CO, CO_2 , [48].

La figure II.17 obtenue par microscopie électronique en transmission montre une coupe transverse de l'échantillon après bombardement. L'échantillon est légèrement tilté (10°) autour d'un axe perpendiculaire à sa surface. Cette opération influence très peu les distances mesurées dans la direction orthogonale à la surface et permet d'avoir accès par transparence à la surface opposée de l'échantillon. La lame mince (épaisseur 200 nm) a été préparée dans les conditions décrites au-dessus (cf. § II.3.1). On distingue très nettement la zone endommagée par le faisceau jusqu'à une profondeur de $4,2 \mu\text{m}$ correspondant à la distance maximale de pénétration des ions d'après une simulation obtenue sur TRIM [49].

Le passage du couteau de diamant au cours de la préparation au microtome des lames minces provoque des contraintes mécaniques élevées sur l'échantillon. Comparativement à la partie vierge du Kapton, où l'on ne note aucune marque visible du couteau, on découvre que la morphologie de la partie touchée par le faisceau a largement évolué. L'apparition de lignes de fracture parallèles entre elles et perpendiculaires à la direction du passage du couteau (fig. II.17) indique que le Kapton bombardé a perdu en grande partie ses qualités plastiques pour devenir fragile. La présence d'hydrogène étant en grande partie responsable des propriétés plastiques des polymères, il semble bien que le Kapton ait perdu une forte proportion de son hydrogène d'origine. Les parties sombres sont la conséquence de la superposition de deux fragments.

Afin de suivre tout au long du parcours des ions la modification de la composition chimique du Kapton, nous avons procédé à une microanalyse X (EDXS) en balayant du point A au point E (fig. II.17). La figure II.18 représente le nombre de coups des rayonnements X issus du réarrangement des niveaux électroniques de C, O et N en fonction de la distance parcourue par le faisceau d'électrons entre A et E. Cette étude ne tenant pas compte du rendement d'émission X des éléments considérés, seules des informations semi-quantitatives peuvent être extraites.

La visualisation du faisceau d'analyse (trace sombre) est la conséquence d'une pollution en carbone issue du piégeage d'hydrocarbures par le faisceau d'électrons sur les faces supérieure et inférieure de l'échantillon. Il est donc délicat de tirer des informations pertinentes sur le spectre du carbone qui peut être fortement influencé par cette pollution. Cependant, il est toujours possible d'interpréter les fluctuations du spectre si l'on considère que la pollution reste constante en chaque point de mesure. En l'observant de très près, on voit grâce à l'effet de tilt un dédoublement de la trace du faisceau correspondant aux surfaces supérieure et inférieure de la lame mince. La distance qui sépare les deux traces est directement proportionnelle à l'épaisseur de la lame mince et par conséquent à la quantité de matière analysée. Si on veut que les intensités des spectres soient le reflet de la composition chimique et non de la quantité de matière, il est essentiel que cette distance reste

constante sur l'intervalle A-E, ce qui est bien le cas ici. On peut distinguer quatre parties sur la figure II.18 :

- La zone A-B représente le Kapton vierge, les quantités d'azote, d'oxygène et de carbone restent constantes et reflètent sa composition chimique initiale ($C_{22}H_{10}O_5N_2$),

- La partie B-C correspond à la partie bombardée par les ions He^+ à mi-parcours et au-delà. Les pertes en azote, oxygène et carbone y sont importantes. C'est l'oxygène avec une perte de plus de la moitié de sa quantité initiale qui a subi le plus fort dommage,

- Dans la zone C-D, correspondant à la partie du Kapton bombardée par les ions en début de parcours, les pertes en azote, oxygène et carbone sont moins importantes,

- La zone D-E correspond à la résine époxy ayant servi à l'enrobage de l'échantillon.

On découvre à travers cette étude les effets « spectaculaires » que peut induire l'analyse RBS sur une feuille de Kapton vierge. La perte de ses propriétés mécaniques initiales traduit la forte modification structurale du polymère. Il apparaît également clairement que les modifications chimiques sont importantes et s'accompagnent de la perte de carbone, d'oxygène et d'azote. Ces pertes sont particulièrement importantes entre B et C, c'est à dire là où le dépôt d'énergie électronique est le plus important.

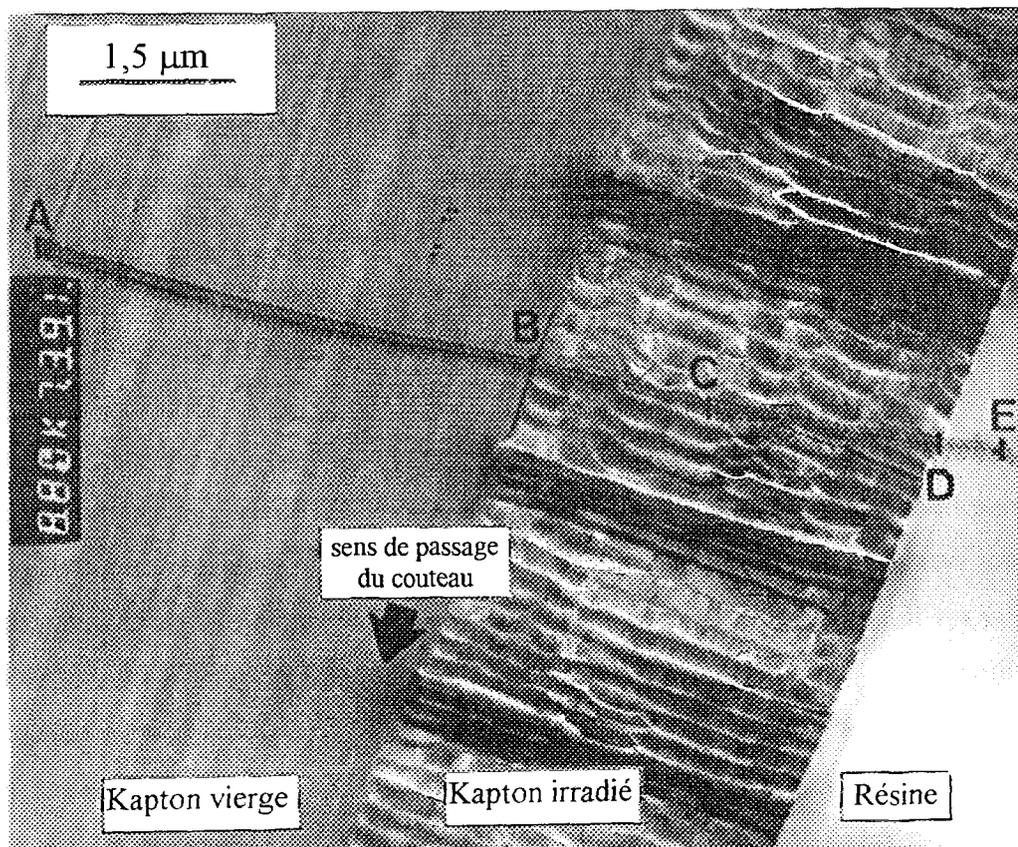


Figure II.17 : Microscopie électronique en transmission en coupe transverse d'une feuille vierge de Kapton après irradiation aux ions He^+ de 1 MeV.

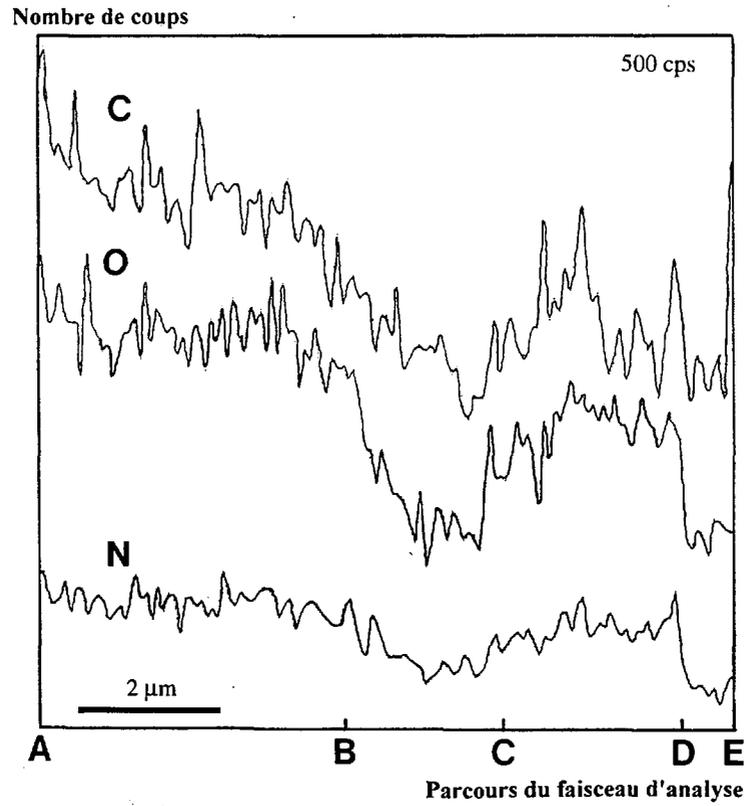


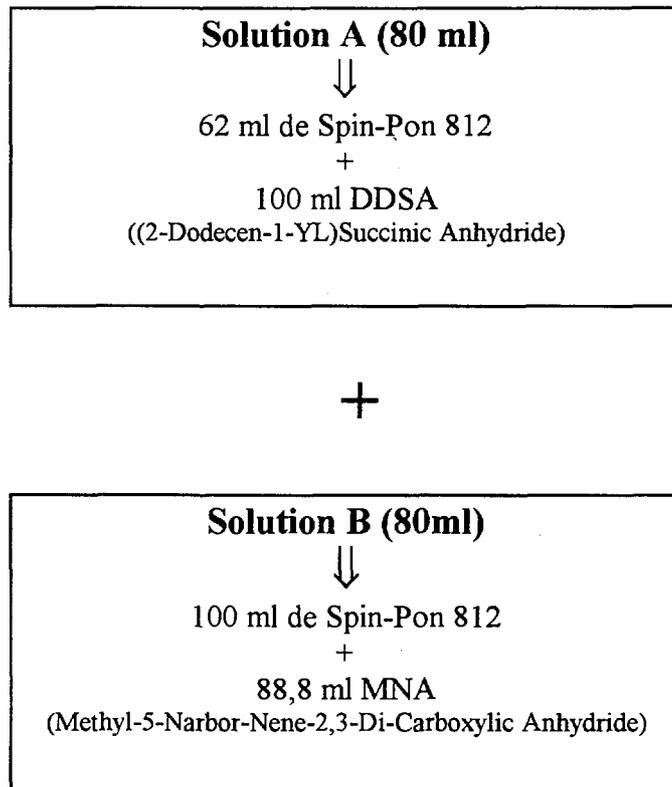
Figure II.18 : Microanalyse X des éléments C, N et O le long du parcours A-E de la figure II.17.

II.6 Annexes du chapitre II

Annexe II.1

Préparation de la résine époxy

On effectue dans un premier temps le mélange suivant :



Ce mélange peut être conservé plusieurs mois au réfrigérateur.

Dans un deuxième temps, on ajoute l'accélérateur DMP30 (tris(diméthylaminométhyl)-phénol) à raison de 0,1 ml pour 5 ml du premier mélange solution A + solution B. Cette solution définitive doit être utilisée immédiatement.

La polymérisation complète de la résine est produite par un étuvage de 24 heures à 60°C.

Annexe II.2

Dispersion en énergie dans les spectres RBS

Deux phénomènes sont principalement à l'origine de la dispersion en énergie des spectres RBS :

- l'appareillage,
- le straggling.

La diffusion multiple est également une source de dispersion de l'énergie. Cependant, en raison des faibles angles d'incidence et d'émergence et de la faible profondeur analysée, nous la négligerons.

- Le straggling : Les interactions en grand nombre de l'ion avec les électrons et les noyaux de l'échantillon cible sont sujettes à des fluctuations statistiques que l'on désigne sous le terme de « straggling ». La théorie de Bohr approche la distribution de l'énergie d'un ion après un parcours x dans un solide A par une gaussienne de variance :

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 Z_A N x. \quad (\text{II.A-1})$$

Selon ce modèle, qui représente une bonne approximation aux profondeurs qui nous intéressent, le straggling s'accroît uniformément avec la profondeur et l'élargissement dû au straggling comme la racine carré de la quantité de matière traversée.

Dans le cas d'un composé $A_m C_n$, on suppose [23] que la variance s'écrit :

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N_{A_m C_n} (mZ_a + nZ_c)x. \quad (\text{II.A-2})$$

En tenant compte des trajets aller et retour et de la collision, la distribution de l'énergie de sortie de l'ion rétrodiffusé à une profondeur x est approchée par une gaussienne Ω_s^2 :

$$\Omega_s^2 = K^2 \Omega_{aller}^2 + \Omega_{retour}^2, \quad (\text{II.A-3})$$

avec $\Omega_{aller}^2 = \Omega_B^2 \left(\frac{x}{\cos \theta_1} \right),$

$$\Omega_{retour}^2 = \Omega_B^2 \left(\frac{x}{\cos \theta_2} \right).$$

Ω_s^2 dépend ainsi de la profondeur de pénétration x et de la nature du noyau cible.

- L'appareillage : L'appareillage est source de nombreuses fluctuations statistiques. La principale est due à la résolution finie du détecteur. L'ouverture non nulle du détecteur implique également une dispersion de l'angle de rétrodiffusion θ . Enfin, le faisceau incident n'est jamais monocinétique. Le straggling et la diffusion multiple étant nuls à la surface, la mesure de la dispersion sur une couche extrêmement mince d'or ($\approx 10\text{\AA}$) (fig. II.15) permet de déterminer la contribution de l'appareillage : on mesure que l'écart type de sa dispersion énergétique est de l'ordre de 17 keV dans nos conditions de mesure.

Annexe II.3

La méthode rétrograde

L'étape de calcul des spectres RBS simulés utilise un algorithme original : la méthode *rétrograde* développée par Serruys [28]. Cette méthode n'apporte pas d'information supplémentaire par rapport à une méthode classique, mais a l'avantage d'être particulièrement rapide en s'affranchissant des calculs inutiles. Elle consiste à reconstituer le trajet retour des ions en « marche arrière », à partir de chaque énergie finale jusqu'à l'énergie initiale (figure II.A-1). On ne prend ainsi en compte que les ions dont l'énergie finale appartient à l'intervalle d'énergie mesuré et l'on regroupe les calculs pour tous les ions rétrodiffusés à une même énergie. Par exemple, l'ion détecté dans le canal E_n peut avoir heurté un atome léger (facteur cinématique K_2) à une certaine profondeur x_2 , ou un atome plus lourd ($K_1 > K_2$) à une plus grande profondeur x_1 : on reconstitue ainsi tous les chemins possibles, avec leurs probabilités respectives, ce qui donne le signal dans chaque canal, à une constante multiplicative κ près, ajustée par normalisation avec le spectre expérimental. Bien entendu, le calcul tient compte de toutes les sources de dispersion (annexe II.2).

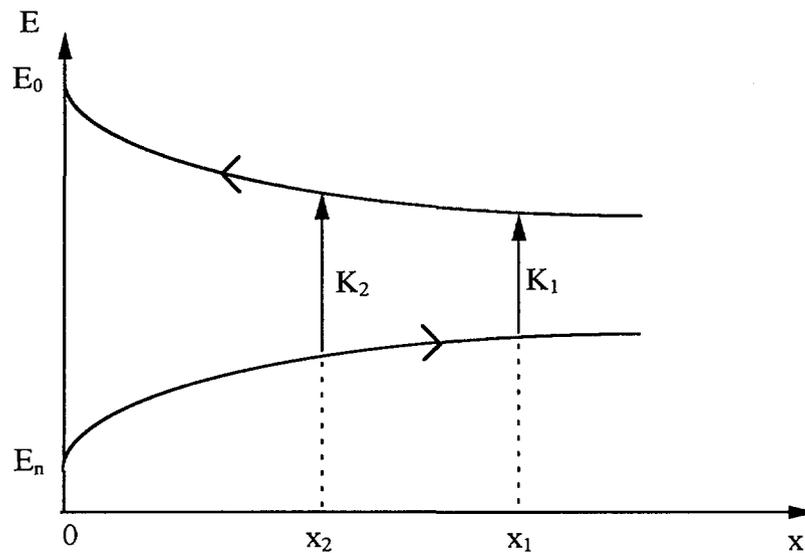


Figure II.A-1 : Principe de la méthode rétrograde. Un ion détecté dans le canal E_n peut provenir soit d'un atome lourd à la profondeur x_1 , soit d'un atome plus léger à plus faible profondeur x_2 .

Annexe II.4

Discrétisation du modèle de non-uniformité latérale des spectres RBS

Le spectre pouvant être considéré comme issu d'un faisceau subdivisé en microfaisceaux infinitésimaux, son intensité entre l'énergie E et $E+dE$ peut s'exprimer comme :

$$H(E)dE = dE \iint_S h(\zeta_{(z,y)}, E) dz dy = dE \iint_S h(\zeta_{(z,y)}, E) dS \quad (\text{II.A-4})$$

où S est la section du faisceau. Ceci peut également s'écrire :

$$H(E)dE = dE \int_{x_1}^{x_2} \left(h(x, E) \iint_{x < \zeta < x+dx} dS \right) dx = dE \int_{x_1}^{x_2} h(x, E) dS(x, x+dx) \quad (\text{II.A-5})$$

où x_1 et x_2 sont les valeurs extrêmes du paramètre ζ . $dS(x, x+dx)$ est l'aire dans laquelle ζ prend les valeurs comprises entre x et $x+dx$ et peut être remplacé par $S.dp(x, x+dx)$ où $dp(x, x+dx)$ est la probabilité de trouver ζ entre x et $x+dx$ à l'intérieur de l'aire totale du faisceau.

Nous pouvons maintenant subdiviser l'intervalle de variation du paramètre ζ en utilisant de petits incréments Δx_n produisant des variations négligeables de $h(x, E)$ pour $x_n < x < x_{n+1} = x_n + \Delta x_n$ et quelle que soit la valeur E . Alors $h(x, E)$ peut être approximé par $h(x_n, E)$ pour $x_n < x < x_{n+1}$ et (II.A-5) devient :

$$h(E)dE \cong dE \sum_{n=1}^N h(x_n, E) S_n \quad (\text{II.A-6})$$

où $S_n = S.p(x_n, x_{n+1})$.

II.7 Références du chapitre II

- [1] B. K. Furman, K. D. Childs, H. Clearfield, R. Davis, S. Purushothaman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**(4), 2913 (1992).
- [2] P. O. Hahn, G. W. Rubloff, P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**(2), 756 (1984).
- [3] D. K. Yang, W. J. Koror, H. B. Hopfenberg, V. T. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.* **31**, 1619 (1986).
- [4] E. Sacher, J. R. Susko, *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 2355 (1979).
- [5] D. K. Yang, W. J. Koros, B. Hopfenberg, V. T. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 1035 (1985).
- [6] B. S. Lim, A. S. Nowick, K.-W. Lee, A. Viehbeck, *J. Appl. Polym. Sci.* **31**, 545 (1993).
- [7] K.-I. Okamoto et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 1223 (1992).
- [8] D. D. Denton, D. R. Day, D. F. Priore, S. D. Senturia, *J. Electr. Mat.* **14**, 119 (1985).
- [9] C. R. Moylan, M. Evans Best, M. Ree, *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 29 (1991).
- [10] J.-H. Jou, R. Huang, P.-T. Huang, W.-P. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.* **43**, 857 (1991).
- [11] M. Ree, S. Swanson, W. Volksen, *Polymer* **34**, 1423 (1993).
- [12] H. Han, C. C. Gryte, M. Ree, *Polymer* **36**, 1663 (1995).
- [13] B. H. Zimm, J. L. Lundberg, *J. Phys Chem.* **60**, 425 (1956).
- [14] J. L. Lundberg, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B3**, 693-710 (1956).
- [15] Notice technique du Kapton, Du Pont de Nemours.
- [16] P. Sigmund, *Topics in Applied Physics*, R. Behrish Ed. Springer-Verlag Berlin, Sputtering by Particle Bombardement I **47**,9 (1981).
- [17] J. M. Delaye, Thèse Paris VI (1993), rapport C.E.A. R-5658 (1994).
- [18] H. H. Andersen, H. L. Bay, *Topics in Applied Physics*, R. Behrish Ed., Springer-Verlag Berlin, Sputtering by Particle Bombardement I **47**,145 (1981).
- [19] N. Matsunami et al., *Energy Dependence of Sputtering Yield of Monoatomic Solids*, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Chikusa-Ku, Nagoya 464 Japan, Report IPPJ-AM-14 (1980).
- [20] T. F. Matis, D. Steele, *Mat. Res. Symp. Proc.* **199**, Materials Research Society (1990).
- [21] R. M. Tromp, F. Legoues, P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**(3), 782 (1985).
- [22] F. K. Legoues, B. D. Silverman, P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(4), 2200 (1988).
- [23] M. Kunz, K. Shull, *Polymer* **34**, 2427-2430 (1993).
- [24] J. A. Mascorro, G. S. Kirby, *Electron Microscopy Society of America Proceeding* **44**, 222 (1986).
- [25] W. K. Chu et al., *Backscattering Spectrometry*, Academic Press (1978).
- [26] Y. Serruys, *Nucl. Instr. Meth.* **B44**, 473 (1990).
- [27] Y. Serruys, J. Tirira, P. Calmon, *Nucl. Instr. Meth.* **B74**, 565 (1993).
- [28] Y. Serruys, *Nucl. Instr. Meth.* **B61**, 221 (1991).
- [29] N. Marin, Y. Serruys, P. Calmon, *Nucl. Instr. Meth.* (1995) sous presse.

- [30] D. Boutard, W. Möller, B. M. U. Scherzer, *Phys. Rev. B* **38**, 2988 (1988).
- [31] J. L'Ecuyer et al., *Nucl. Instr. Meth.* **160**, 337 (1979).
- [32] P. Borgesen et al., *Appl. Phys.* **A27**, 183 (1982).
- [33] P. A. Saunders, J. F. Ziegler, *Nucl. Instr. Meth.* **218**, 67 (1983).
- [34] E. Rauhala, *J. Appl. Phys.* **56**, 3324 (1984).
- [35] Y. Kido et al., *J. Appl. Phys.* **58**, 3044 (1985).
- [36] Y. Kido, Y. Oso, *Nucl. Instr. Meth.* **B9**, 291 (1985).
- [37] Y. Kido, J. Kawamoto, *J. Appl. Phys.* **61**, 956 (1986).
- [38] W. Z. Li, Z. Al Tamimi, *Nucl. Instr. Meth.* **B15**, 241 (1986).
- [39] L. R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth.*, a) **B9**, 291 (1985) ; b) **B15**, 227 (1986).
- [40] J. R. Bird, J. S. Williams, dans *Ion beams for material analysis*, Acad. Press p132-141 (1989).
- [41] K. Schmidt, H. Ryssel, *Nucl. Instr. Meth.* **119**, 287 (1974).
- [42] S. U. Campisano, G. Foti, F. Grasso, E. Rimini, *Thin solid Films* **25**, 431 (1975).
- [43] N. Marin, Y. Serruys, *Nucl. Instr. Meth.* (1995) sous presse.
- [44] P. Calmon, Thèse Paris XI Orsay n°1400 (1990), Rapport C.E.A. R-5560 (1991).
- [45] X. S. Guo, W. A. Lanford, K. P. Rodbell, *Nucl. Instr. Meth.* **B45**, 157 (1990).
- [46] Y. Serruys, N. Bibic, communication personnelle.
- [47] J. Davenas, *Solid State Phenomena* vol. **30 & 31**, 317-354 (1993).
- [48] M. B. Lewis, E. H. Lee, *Nucl. Instr. Meth.* **B 61**, 457 (1991).
- [49] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *The stopping and Ranges of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York (1985).

Chapitre III

Morphologie et comportement des systèmes métal/Kapton sous traitement thermique

III.1	Introduction	103
III.2	Système cuivre/Kapton	104
III.2.1	Couches élaborées avec des Ar ⁺ incidents de moins de 5 keV	104
a)	Morphologie microscopique de la couche après dépôt	104
b)	Evolution de la couche après recuit à T < T _g	106
c)	Evolution de la couche après recuit à T > T _g	112
III.2.2	Couches élaborées avec des Ar ⁺ incidents de plus de 5 keV	114
a)	Morphologie microscopique de la couche après dépôt	114
b)	Evolution de la couche après recuit	116
III.2.3	Couches élaborées à chaud	118
III.2.4	Comportement de la résistivité de la couche	119
a)	Ar ⁺ incidents de moins de 5 keV	121
b)	Ar ⁺ incidents de plus de 5 keV	122
III.2.5	Minimisation du démouillage (couches élaborées avec des Ar ⁺ < 5keV)	124
a)	Cuivre pris en sandwich (Kapton/cuivre/argent)	124
b)	Cuivre en couche épaisse	126
III.3	Système titane/Kapton	128
III.3.1	Paramètres de dépôt	128
III.3.2	Résultats	128
a)	Couche oxydée	128
b)	Couche non-oxydée	132
III.4	Système nickel/Kapton	134
III.4.1	Paramètres de dépôt	134
III.4.2	Résultats	134

III.5 Conclusion et discussion	136
III.5.1 Techniques d'analyse	136
a) La rétrodiffusion Rutherford (RBS)	136
b) La microscopie électronique en transmission	137
III.5.2 Comportement sous recuit des systèmes métal/Kapton	137
a) Synthèse des résultats	137
b) Influence de l'énergie des ions Ar ⁺ sur le comportement du cuivre	139
c) Influence de l'interface métal/Kapton sur la diffusion	141
III.6 Annexe du chapitre III	146
III.7 Références du chapitre III	147

III.1 Introduction

Ce chapitre a pour objet l'étude de la morphologie microscopique de couches métalliques de nature réactive différente déposées sur du Kapton par pulvérisation ionique et de leur comportement sous recuit thermique. Le but essentiel est de voir si, comme il l'a été observé sur des couches élaborées par évaporation sur un polymère modèle, un métal faiblement réactif peut diffuser au sein d'une feuille de Kapton. Trois métaux de nature réactive différente ont été déposés : cuivre, nickel et titane (cf. § I.3).

Une grande partie du chapitre est consacrée au cuivre pour lequel nous nous sommes attachés à faire varier un maximum de paramètres de dépôt : énergie des ions Ar^+ incidents, température du Kapton au cours du dépôt, épaisseur du dépôt. Le titane s'oxydant très facilement et ayant un rendement de pulvérisation plus faible que les autres, le choix des conditions de dépôt d'une couche de titane est beaucoup plus restreint que pour le cuivre.

Tous les échantillons sont recuits sous ultravide ($< 10^{-6}$ Torr) et refroidis rapidement à l'air.

III.2 Système cuivre/Kapton

Afin de déterminer le rôle joué par les conditions de dépôt sur l'interaction cuivre-Kapton, nous avons élaboré sur du Kapton à température ambiante deux séries de couches de cuivre : l'une avec des ions Ar^+ incidents de moins de 5 keV (4-5 keV) et l'autre avec des ions Ar^+ de plus de 5 keV (7-8 keV). Dans les deux cas, nous nous sommes limités à des vitesses de dépôt très lentes (≤ 1 monocouche atomique à la minute).

III.2.1 Couches élaborées avec des Ar^+ incidents de moins de 5 keV

a) Morphologie microscopique de la couche après dépôt

La figure III.1 représente la vue en coupe transverse d'une couche de cuivre élaborée avec des ions Ar^+ incidents de 4 keV sur une feuille de Kapton à température ambiante. La couche d'épaisseur approximativement égale à 10 nm est formée de petits cristallites de taille moyenne 4 nm répartis de façon homogène à la surface du polymère. Si on compare le spectre RBS expérimental de cet échantillon avec un spectre simulé construit sur les profils de concentration d'une couche de cuivre de 10 nm d'épaisseur déposée sur du Kapton, on constate que les pics de cuivre coïncident assez bien mis à part un léger étalement vers les basses énergies. On attribue cet étalement à une pollution non-identifiée dont le front coïncide avec le pied de plus basse énergie du pic du cuivre.

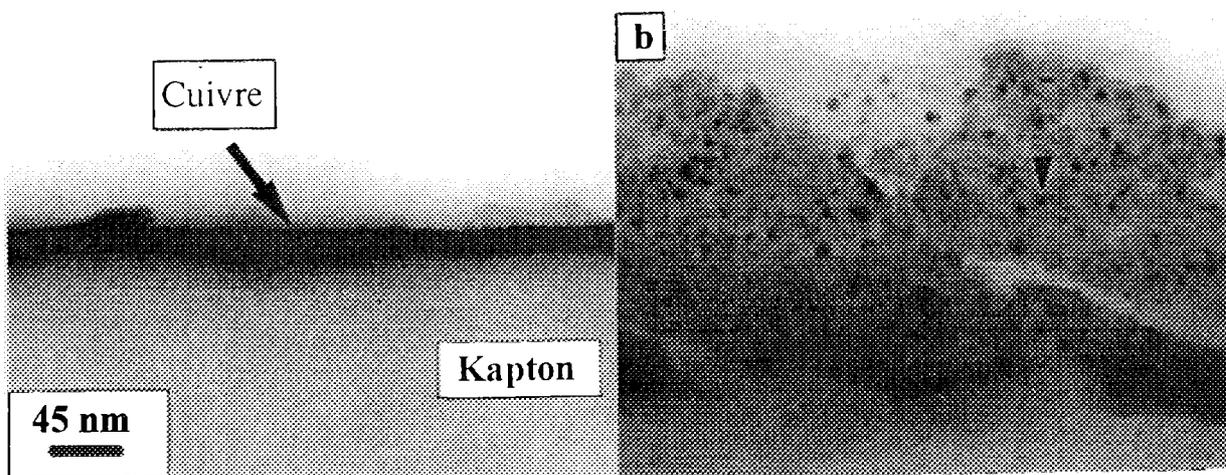


Figure III.1.a : Vue en coupe transverse d'une couche de cuivre déposée sur du Kapton, b : échantillon incliné de 50° autour d'un axe parallèle à sa surface ; la couche est vue de dessus (cf. § II.3).

Parmi les pollutions qui apparaissent sur le spectre, seul l'argent a pu être identifié avec certitude, il est d'ailleurs présent dans la majorité de nos couches métalliques mais reste toujours très minoritaire (< 0,5 %). Le nombre important d'éléments susceptibles de faire apparaître un pic RBS dans la gamme d'énergie 500-800 rend l'identification des autres pollutions plus difficile. Ces pollutions proviennent de la repulvérisation ou évaporation d'éléments pulvérisés antérieurement dans l'enceinte de dépôt (« effet mémoire » de la pulvérisation ionique). Leur position sur le spectre et leur quantité ne nuisent pas à une bonne interprétation de l'évolution du pic de cuivre.

Mis à part un décalage des fronts qui peut être la conséquence d'un mauvais étalonnage ou de l'empilement d'impulsions parasites issues du préamplificateur avec des impulsions correspondantes à des ions détectés, les deux spectres coïncident assez bien aux basses énergies dans l'intervalle correspondant aux éléments constitutifs du Kapton au bruit de comptage près (canaux compris entre 100 et 400).

Nous avons fait subir à cette série d'échantillons cuivre/Kapton élaborés avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV des traitements thermiques à des températures qui s'échelonnent entre 255°C et 370°C et se situent de part et d'autre de la température de transition vitreuse du polymère ($T_g \sim 360^\circ\text{C}$).

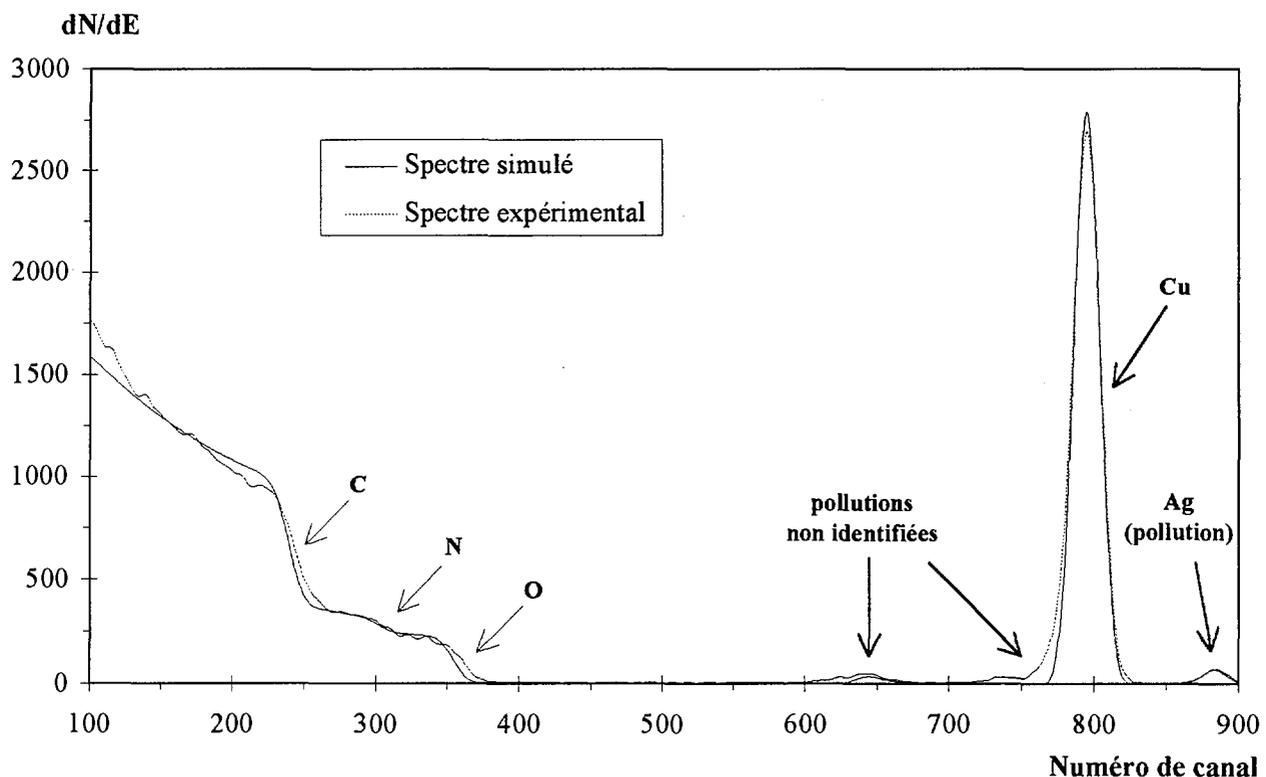


Figure III.2 : Comparaison entre le spectre expérimental de l'échantillon de la figure III.1 et le spectre simulé d'une couche de cuivre de 10 nm déposée sur du Kapton (normalisation des spectres entre les canaux 100 et 200).

b) Evolution de la couche après recuit à $T < T_g$

La figure III.3 représente les spectres RBS d'une couche de cuivre élaborée avec des ions Ar^+ incidents de moins de 5 keV avant et après recuit de 40 h à 350°C. On observe que le pic de cuivre s'étale de façon très significative vers les basses énergies après recuit. Cet effet est présent sur tous les échantillons préparés dans ces conditions et recuits entre 255°C et 350°C (figure III.4).

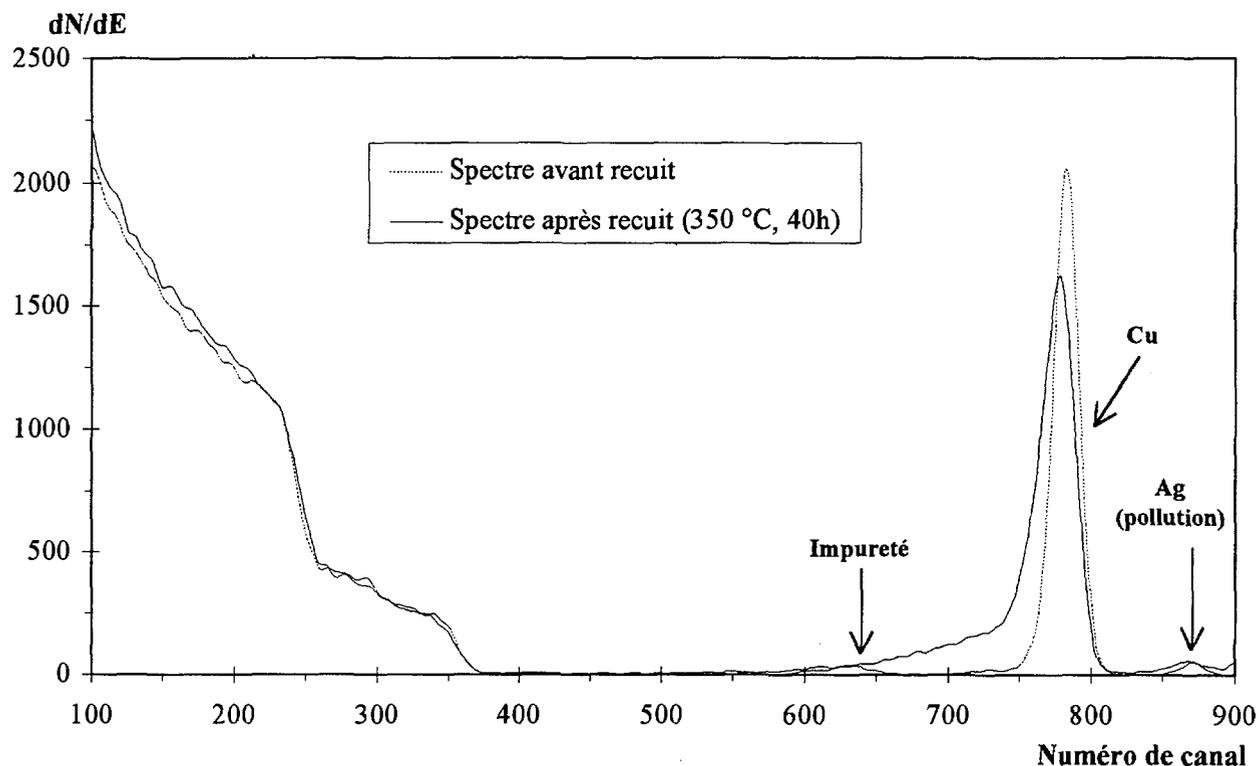


Figure III.3 : Spectres RBS d'une couche de cuivre élaborée avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV avant et après recuit de 40 h à 350°C (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$).

La forme de l'étalement du pic du cuivre, classiquement interprétée comme de la diffusion, suggère que le cuivre a diffusé au sein du polymère en grande quantité. En supposant que l'échantillon est latéralement uniforme, on peut, en partant de la description hypothétique ayant servi à la simulation du spectre de la figure III.2, reconstituer de manière itérative le profil de concentration du cuivre par simulations successives (cf. § II.4.2.a). On obtient alors un bon ajustement entre les spectres simulé et expérimental (figure III.5). L'allure linéaire du profil de concentration issu de cet ajustement (figure III.6) correspond à un comportement Fickien qui permet de déterminer un coefficient de diffusion $D = 1,16 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en harmonie avec les valeurs mentionnées dans la littérature [1,2].

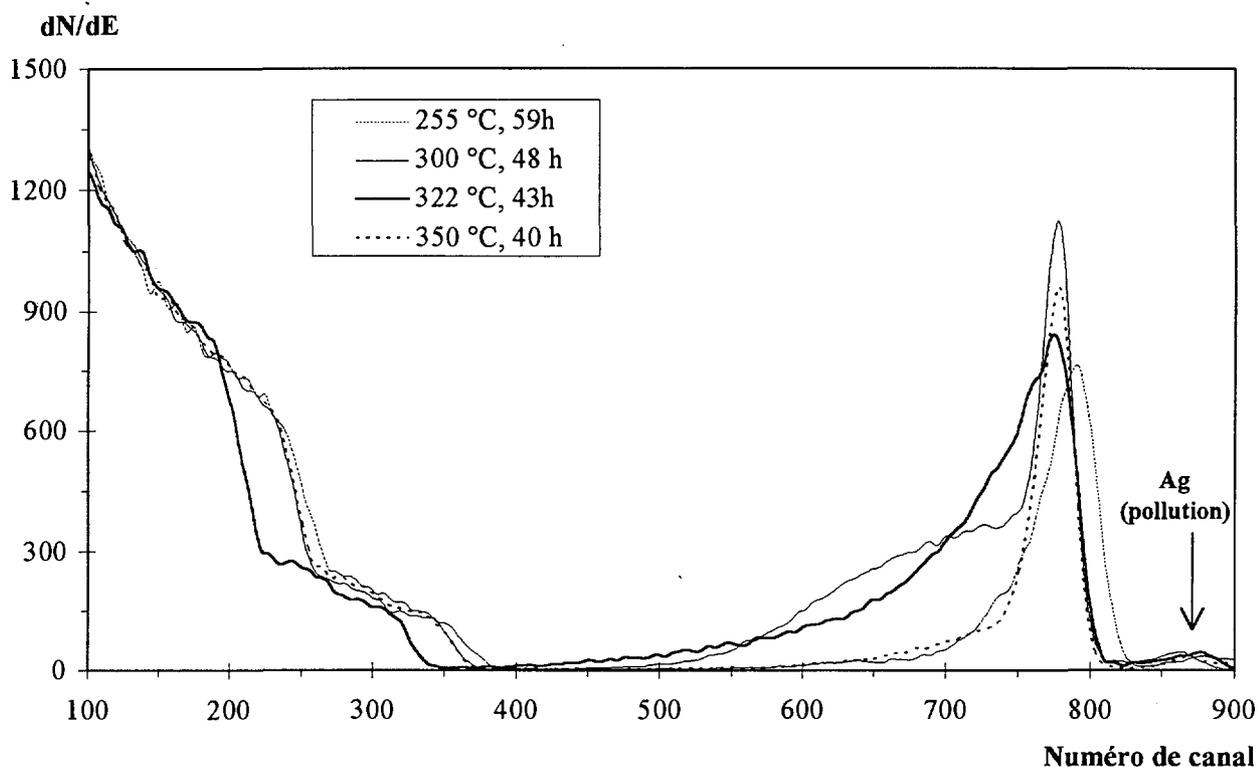


Figure III. 4 : Spectres non étalonnés de la série d'échantillon préparé avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV et recuit entre 255°C et 350°C (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$). Les pics de Cu s'étalent de façon très significative.

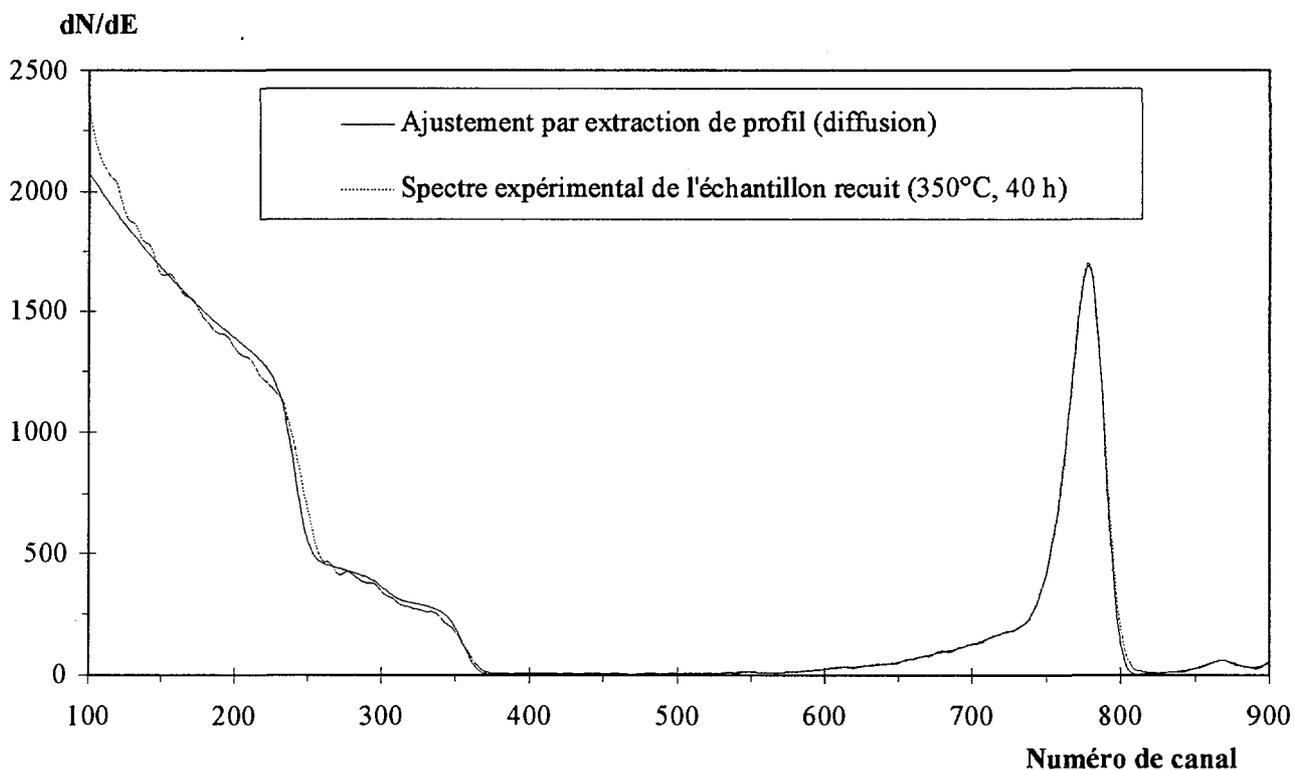


Figure III. 5: Résultat de l'ajustement du spectre expérimental de l'échantillon recuit 40 h à 350°C (fig. III. 3) par extraction du profil de cuivre (fig. III. 6).

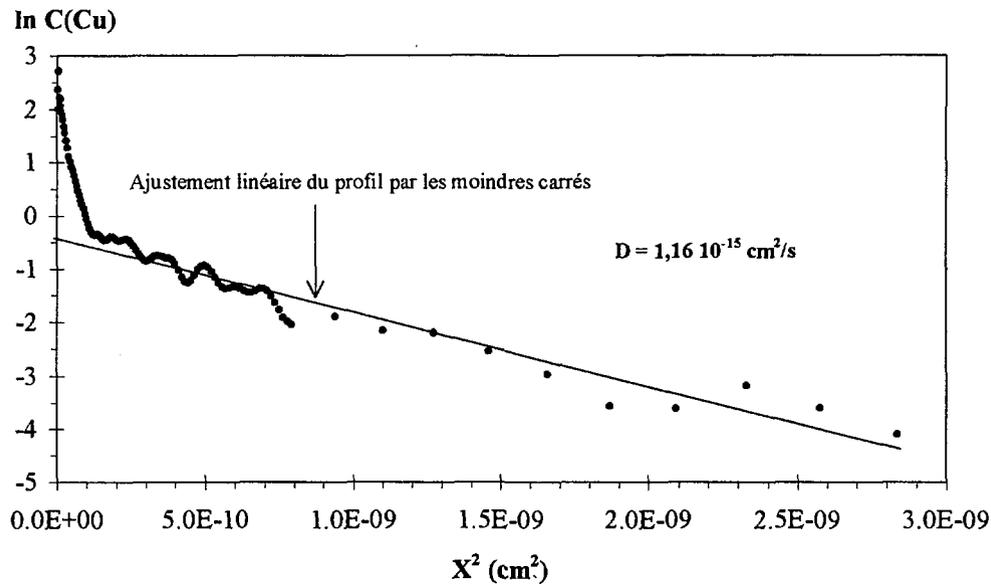


Figure III.6 : Logarithme de la concentration en cuivre en fonction du carré de la profondeur, issu de l'ajustement du pic de cuivre du spectre présenté figure III.5.

Cette opération a été répétée pour tous les échantillons élaborés dans ces conditions et dont l'étalement du pic de cuivre vers les basses énergies est systématique après recuit (fig. III.7.a). Les coefficients de diffusion représentés sous la forme d'un diagramme d'Arrhénius (fig. III.7.b) refléteraient un comportement assez proche de celui décrit dans la littérature (cf. § I.4.3).

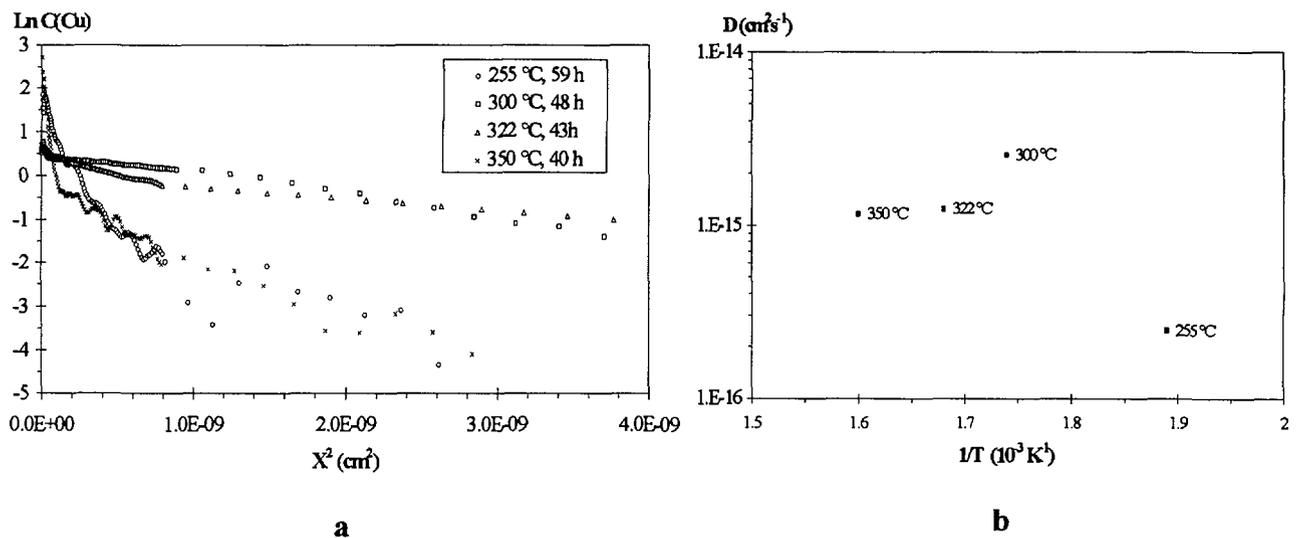


Figure III.7.a : Profils de concentration du cuivre extraits de l'ajustement de l'étalement du pic de cuivre des échantillons recuits entre 255°C et 350°C (fig. III.4), b : représentation en diagramme d'Arrhénius des coefficients de diffusion issus de l'ajustement linéaire des profils de concentration de la figure III.7.a.

Cependant, les vues en coupe transverse obtenues par microscopie électronique en transmission (fig. III.8) des échantillons recuits révèlent la présence de gros agrégats de cuivre posés à la surface du Kapton (diamètre 10 nm à plus de 150 nm pour l'échantillon recuit à 350°C). Ces agrégats sont le résultat de la diffusion du cuivre en surface aboutissant au démouillage de la couche de cuivre. Ceci tend à montrer que le cuivre interagit peu avec les fonctions chimiques du Kapton ce qui se traduit par sa forte mobilité en surface. On n'observe pas d'amas de cuivre sous la surface même à très fort grossissement. De plus, la possibilité d'une diffusion atomique du cuivre a été écartée après une microanalyse X (EDXS pour energy dispersive X-ray spectroscopy, obtenue dans les mêmes conditions que pour la figure II.18) de la matrice du polymère proche de la surface (fig. III.9). On peut donc affirmer qu'il n'y a pas eu diffusion, et que l'étalement du pic du cuivre traduit comme tel plus haut, reflète en réalité la non-uniformité latérale de l'échantillon causée par la présence des agrégats de cuivre de différente taille en surface (cf. § II.4.2.b). L'hypothèse d'uniformité latérale posée plus haut et qui permettrait d'interpréter l'étalement du pic de cuivre comme de la diffusion n'est par conséquent pas valide. On voit ici les effets pervers que peut produire une non-uniformité latérale de l'échantillon sur l'interprétation des spectres RBS, d'où l'intérêt d'en avoir une conscience exacte et d'utiliser une technique complémentaire.

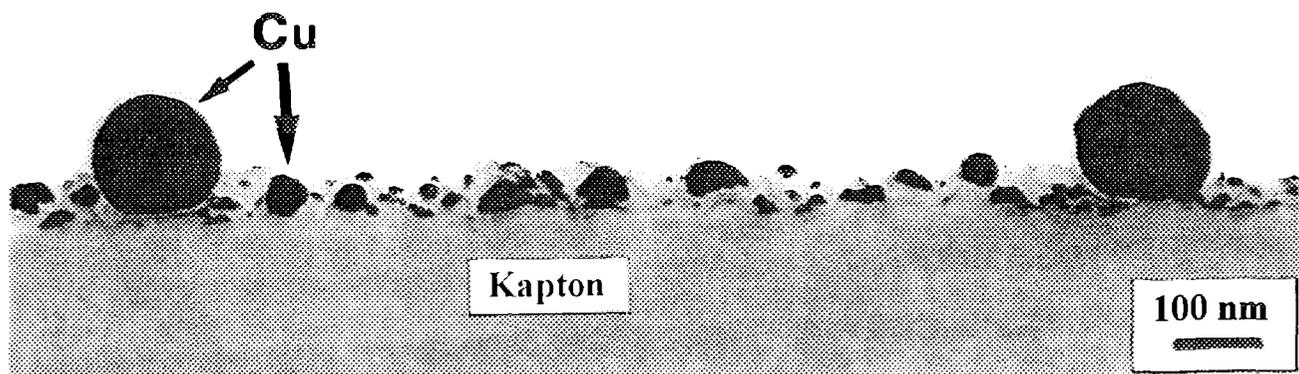


Figure III.8 : Vue en coupe transverse de l'échantillon cuivre/Kapton recuit à 350°C durant 40 h.

On peut assimiler un démouillage à une large rugosité et ainsi associer le paramètre ζ , reflet de la non-uniformité latérale, à différentes épaisseurs de couche de cuivre (x_n) auxquelles correspond une fraction surfacique S_n/S de la section S du faisceau d'analyse (cf. § II.4.2.b). Grâce au modèle de non-uniformité latérale intégré à PERM, fondé sur l'équation II.13, on optimise les valeurs S_n/S associées aux épaisseurs x_n choisies, qui ajustent au mieux le spectre expérimental. La figure III.11

représente sous forme d'un histogramme les épaisseurs x_n de cuivre associées à leur fraction surfacique S_n/S , issues de l'ajustement du spectre expérimental de l'échantillon recuit 40 h à 350°C (fig. III.10). On voit que les agrégats de grande taille sont minoritaires et que la surface est principalement nue ou recouverte de petits agrégats de 5 à 10 nm de diamètre. Ceci est valable pour tous les échantillons élaborés dans ces conditions (fig. III.12).

Ces résultats n'auraient pas pu être obtenus par les techniques habituellement utilisées. Le caractère isolant des échantillons ne nous permet pas d'utiliser la microscopie à balayage et la microscopie électronique en transmission ne donne qu'une information très locale sur l'échantillon.

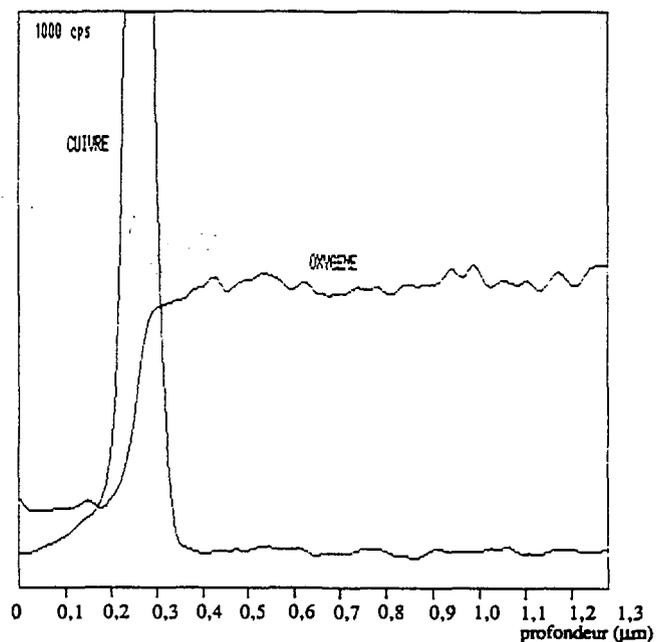


Figure III.9 : Microanalyse X de l'échantillon cuivre/Kapton recuit 48 h à 300°C. Le spectre de l'oxygène marque l'interface Kapton-cuivre. On n'observe pas de diffusion du cuivre au sein du polymère.

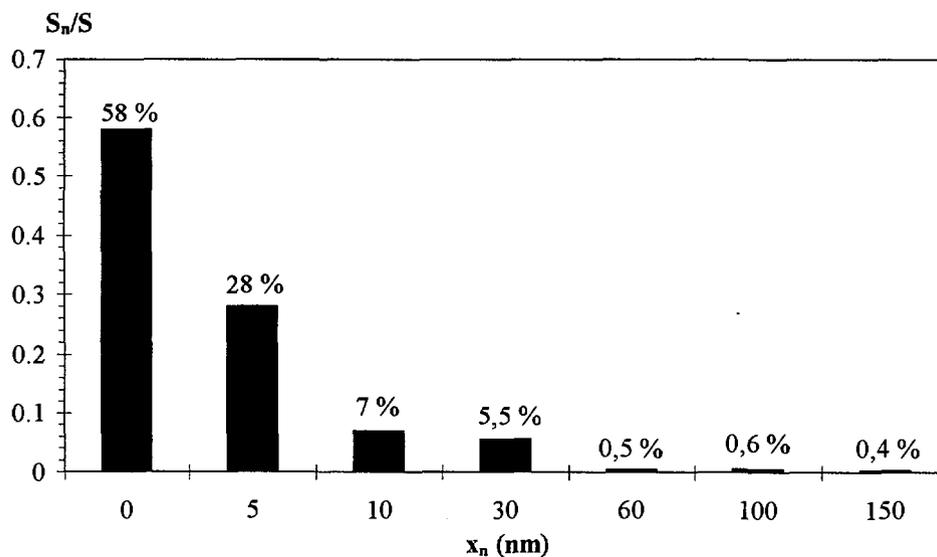


Figure III.11 : Histogramme des épaisseurs (x_n) de cuivre associées à leur fraction surfacique (S_n/S), issues de l'ajustement du spectre de l'échantillon recuit 40 h à 350°C (fig. III.10) par le modèle de non-uniformité.

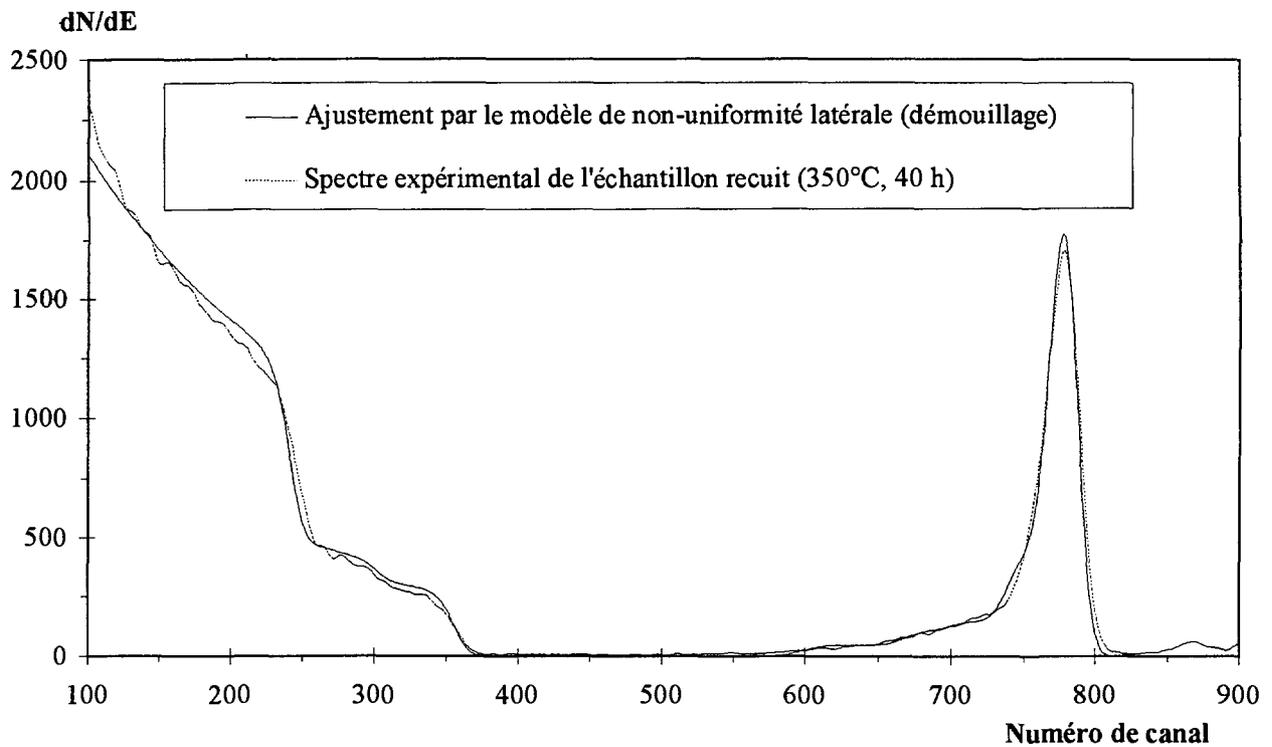


Figure III.10 : Ajustement du spectre expérimental (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$) de l'échantillon recuit 40 h à 350°C en utilisant le modèle de non-uniformité latérale avec les fractions surfaciques présentées fig. III.11.

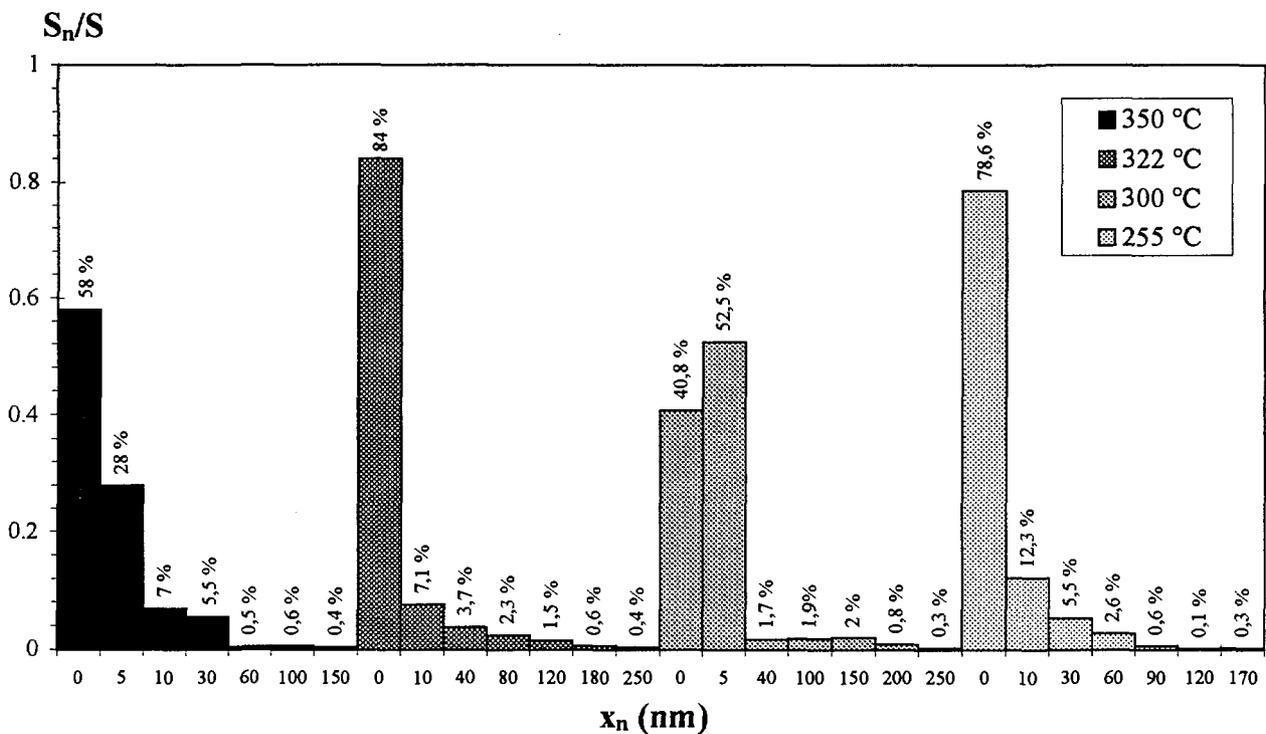


Figure III.11 : Histogrammes des épaisseurs (x_n) de cuivre associées à leur fraction surfacique (S_n/S), des échantillons cuivre/Kapton élaborés avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV et recuits entre 255°C et 350°C. Aux différences de découpage des x_n près, les formes des histogrammes sont proches.

c) Evolution de la couche après recuit à $T > T_g$

La figure III.12 montre une vue en coupe transverse d'une couche de cuivre (épaisseur initiale 4 nm) élaborée, avec des ions Ar^+ incidents de 4 keV, sur une feuille de Kapton après un recuit de 51 h à une température de 370°C supérieure à $T_g \sim 360^\circ C$. Le comportement de la couche de cuivre est identique à celui décrit précédemment pour des températures de recuit inférieures à T_g : le cuivre diffuse en surface entraînant le démouillage de la couche. On observe alors des agrégats de cuivre (diamètre 4 nm à 40 nm) posés à la surface du polymère. Cet effet se traduit par l'étalement du pic RBS du cuivre vers les basses énergies (fig. III.13), étalement que l'on peut ajuster comme précédemment par le modèle de non-uniformité latérale (fig. III.14). La plus faible épaisseur de la couche initiale explique que la taille des agrégats observée ici soit moins importante que celles des échantillons recuits à des températures inférieures à T_g . La forte proportion d'amas de 40 et 50 nm (28%), que l'on retrouve sur la vue transverse (fig. II.12), traduit une meilleure homogénéisation du démouillage sans doute due à la plus forte température et au plus long temps de recuit.

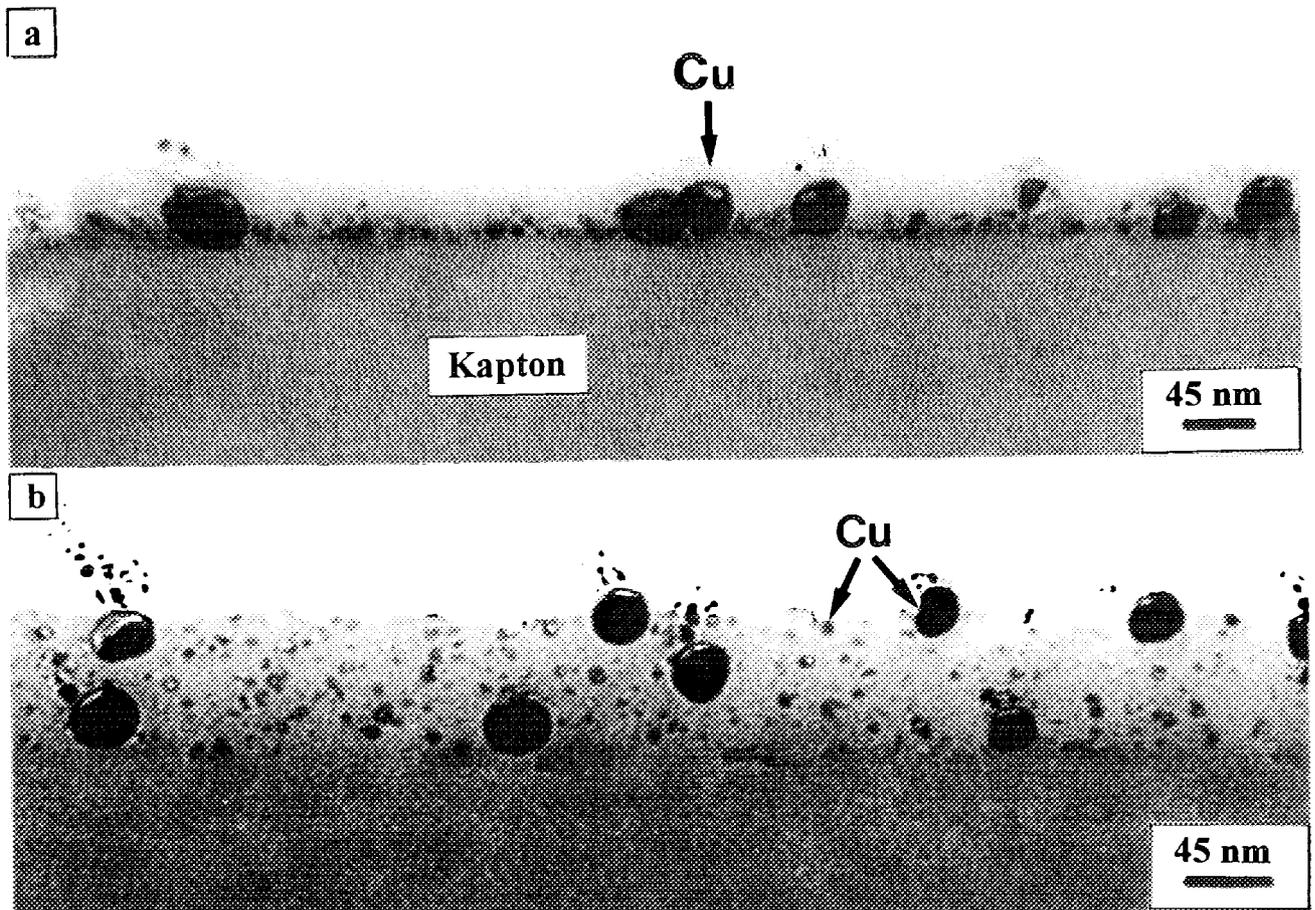


Figure III.12.a : Vue en coupe transverse de l'échantillon cuivre/Kapton recuit à 370°C durant 51 h, *b* : échantillon incliné de 50° autour d'un axe parallèle à sa surface ; la couche est vue de dessus.

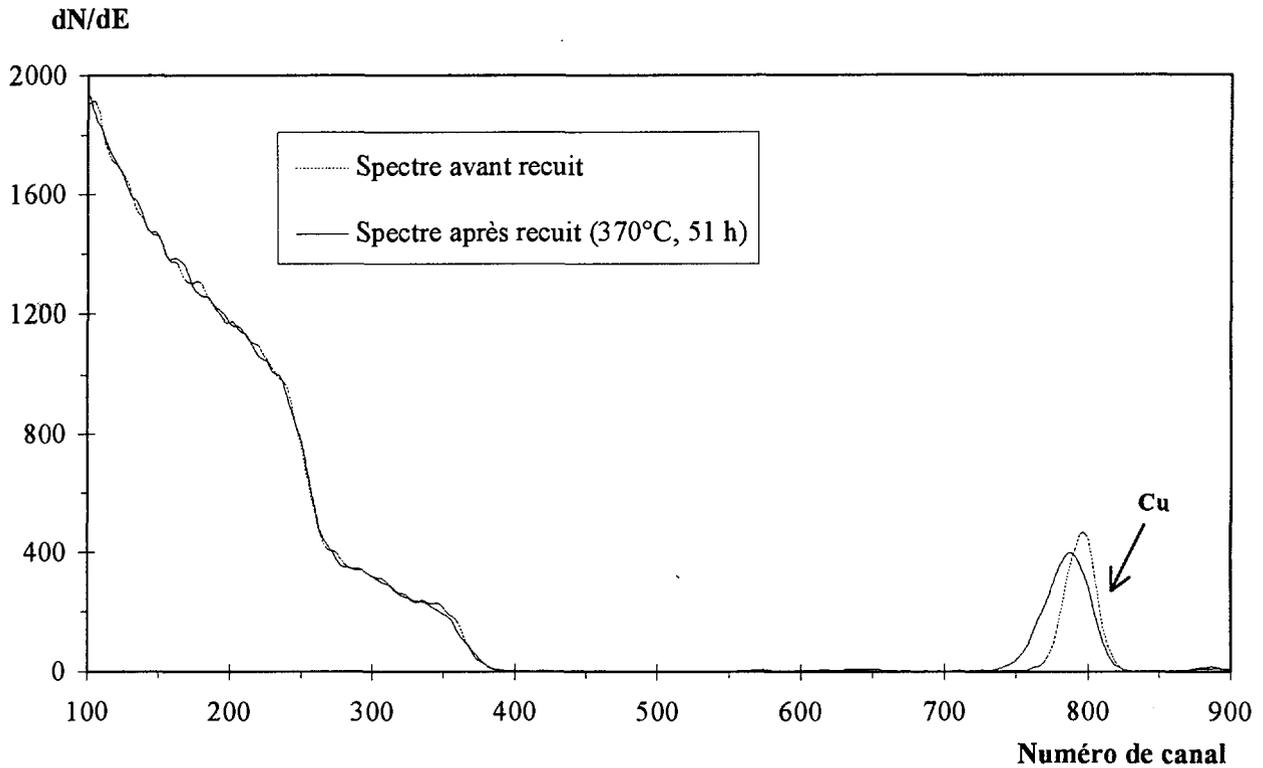


Figure III.13 : Spectres RBS d'un échantillon cuivre/Kapton avant et après recuit de 51 h à 370°C (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$). On remarque l'étalement du pic de cuivre vers les basses énergies après recuit.

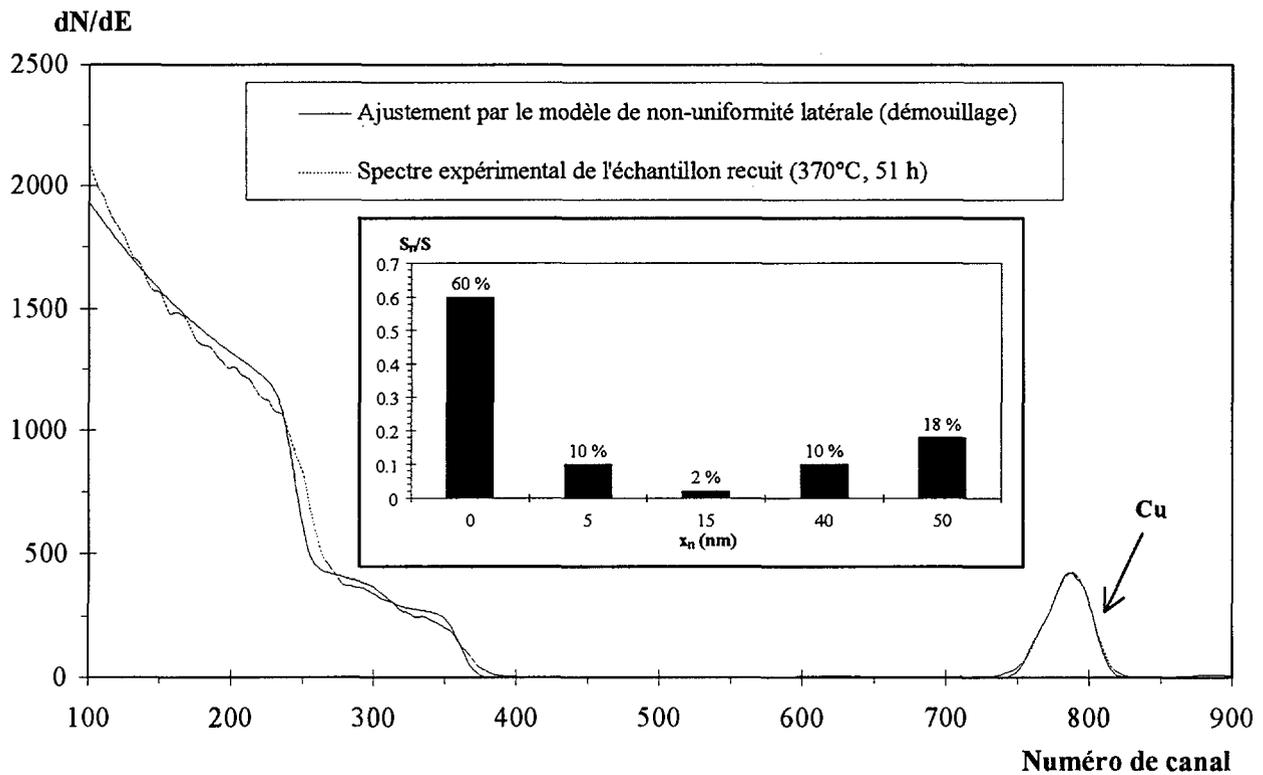


Figure III.14 : Ajustement du spectre après recuit de la figure III.13 en utilisant le modèle de non-uniformité latérale avec les fractions surfaciques présentées en insert.

III.2.2 Couches élaborées avec des Ar^+ incidents de plus de 5 keV

a) Morphologie microscopique de la couche après dépôt

Afin de déterminer le rôle joué par l'énergie de dépôt des atomes de cuivre sur le comportement de la couche sous recuit, nous avons élaboré une série d'échantillons avec des ions Ar^+ incidents de 7 à 8 keV. La feuille de Kapton est à température ambiante et la vitesse de dépôt est de l'ordre de la monocouche atomique à la minute.

La figure III.16 représente une vue en coupe transverse d'une couche de cuivre d'épaisseur approximativement égale à 10 nm élaborée avec des ions Ar^+ de 8 keV. On voit que la morphologie microstructurale de la couche est assez comparable à celle des couches élaborées avec des Ar^+ de moins de 5 keV (fig. III.1). Elle est constituée de petits cristallites de l'ordre de 4 nm répartis de manière homogène à la surface du polymère.

La forme du spectre RBS de cet échantillon (fig. III.15) décrit bien une couche de cuivre continue de 10 nm d'épaisseur. On retrouve les mêmes pollutions que précédemment en quantité comparable.

En résumé, on peut dire qu'a priori rien ne permet de distinguer les couches élaborées avec des ions Ar^+ incidents de plus et moins 5 keV, tout au moins par nos techniques d'analyse.

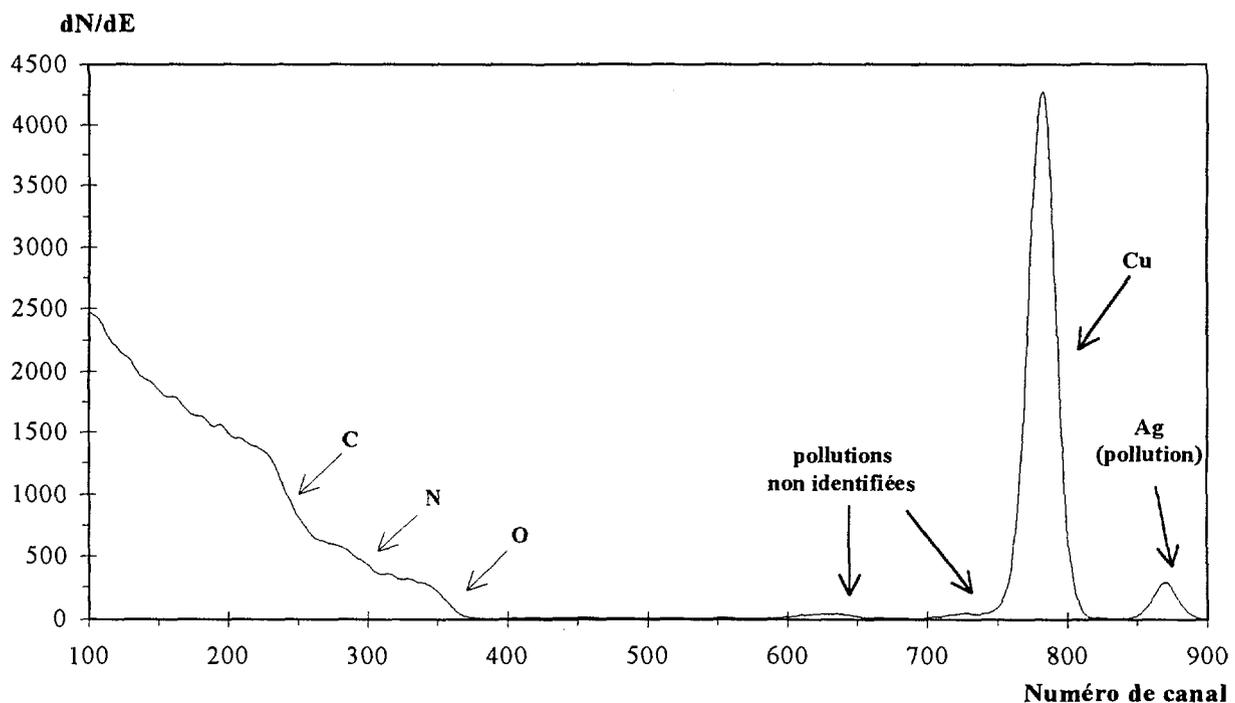


Figure III.15 : Spectre RBS d'une couche de cuivre élaborée avec de ions Ar^+ incidents de 8 keV sur une feuille de Kapton.

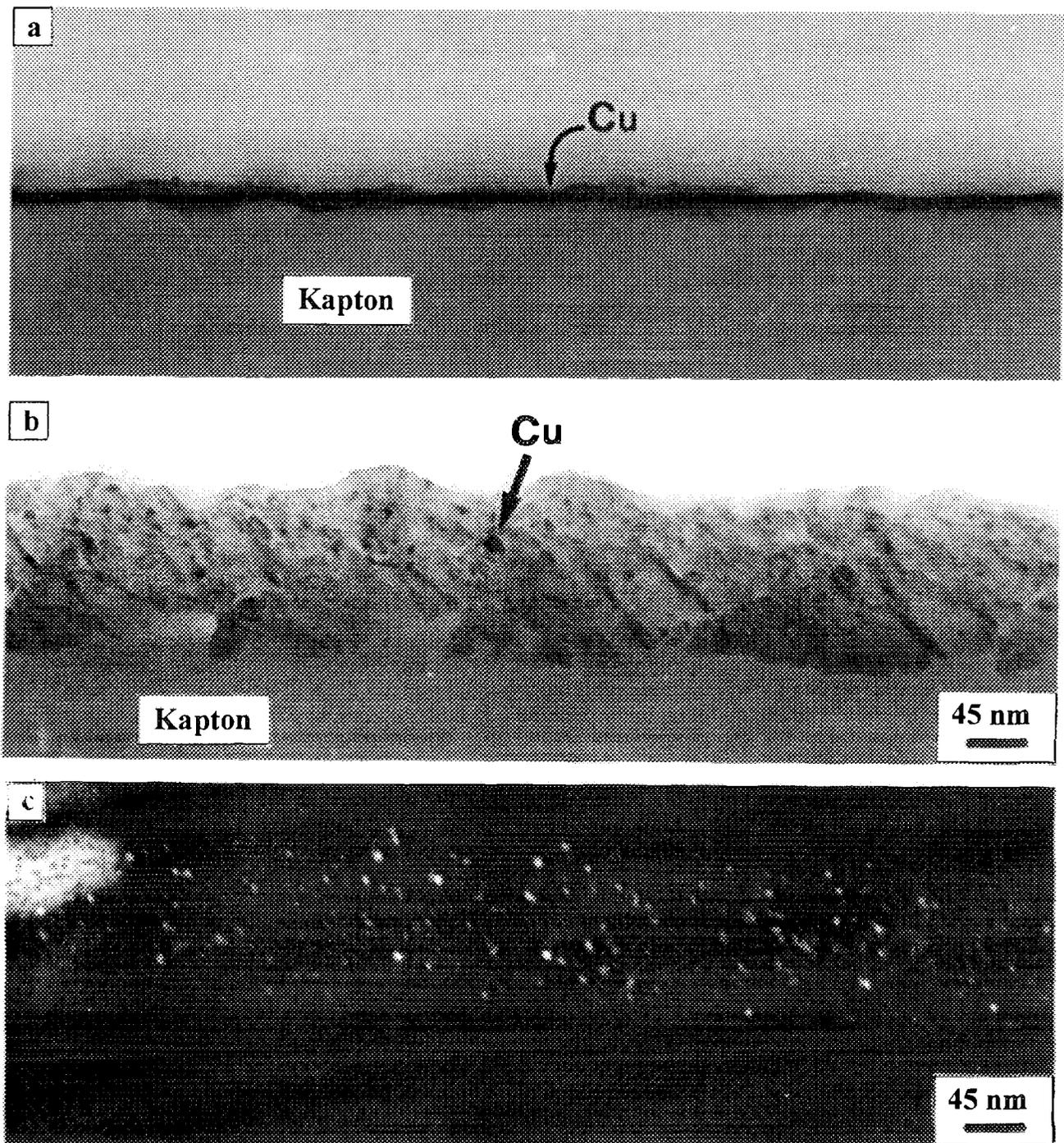


Figure III.16.a : Vue en coupe transverse d'une couche de cuivre déposée sur du Kapton avec des ions Ar^+ incidents de 8 keV, **b** : échantillon incliné de 70° autour d'un axe parallèle à sa surface, **c** : image b en fond noir, les cristallites apparaissent blancs si un faisceau diffracté par ces cristallites a été sélectionné par le diaphragme objectif.

b) Evolution de la couche après recuit

La figure III.18 représente une vue en coupe transverse de l'échantillon présenté ci-dessus après un recuit de 48 h à 300°C. On voit que contrairement aux couches élaborées avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV, la couche n'a pas démouillé. On ne décele pas non plus de diffusion du cuivre en volume. Ceci suggère qu'à cette énergie de dépôt le cuivre interagit assez fortement avec le Kapton pour s'immobiliser. La plus grande taille des cristallites après recuit (~ 15 nm) peut cependant traduire une légère mobilité atomique dans le cuivre, mais insuffisante pour entraîner le démouillage de la couche.

Cette stabilité de la couche se retrouve évidemment en analyse RBS, où l'on n'observe pas d'évolution significative du pic de cuivre après recuit (fig. III.17), mis à part une légère différence d'intensité qui peut s'expliquer par une petite différence d'épaisseur de la couche de cuivre des échantillons témoin et recuit. La plus grande taille des cristallites après recuit ne peut constituer une inhomogénéité latérale dans la mesure où la couche est continue et où la variation de la structure du milieu est suffisamment « microscopique » pour qu'il puisse être considéré comme homogène.

Ce comportement est identique pour toutes les couches élaborées dans ces conditions et recuites à des températures supérieures ou inférieures à T_g .

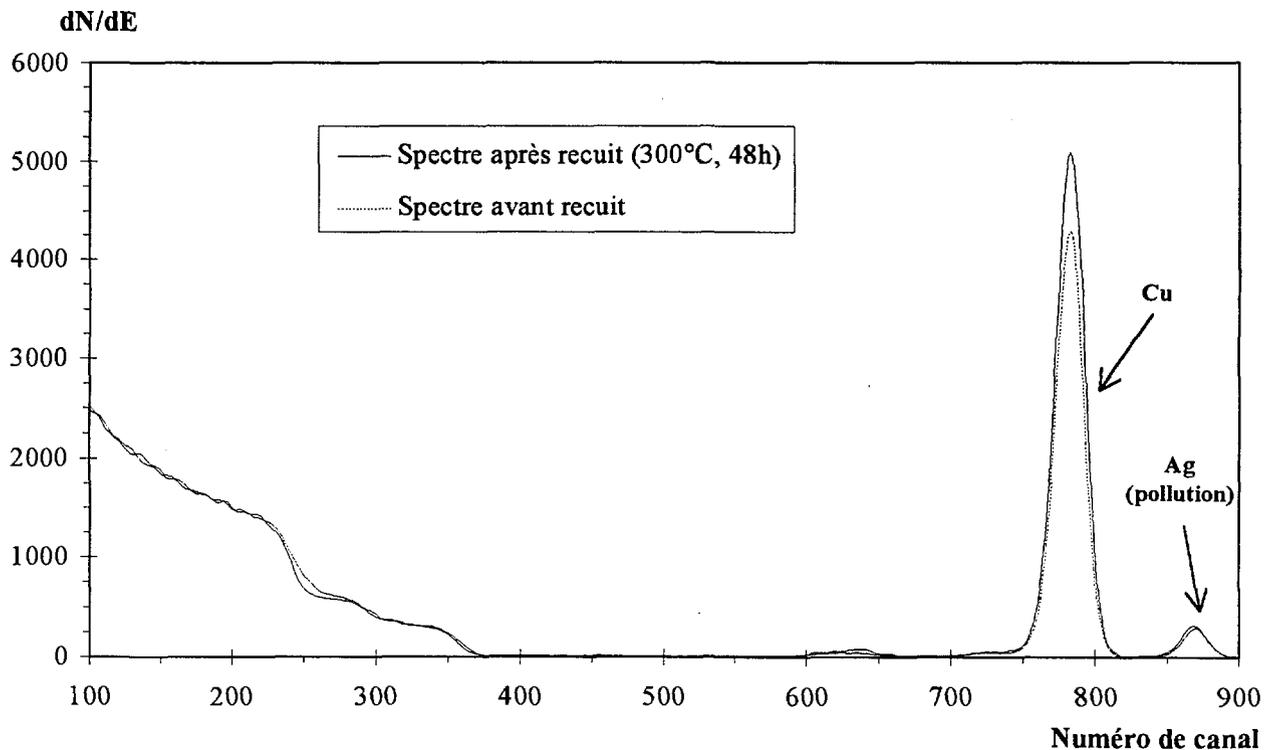


Figure III.17 : Spectres RBS d'une couche de cuivre élaborée avec des ions Ar^+ incidents de 8 keV sur une feuille de Kapton avant et après recuit de 48 h à 300°C (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$).

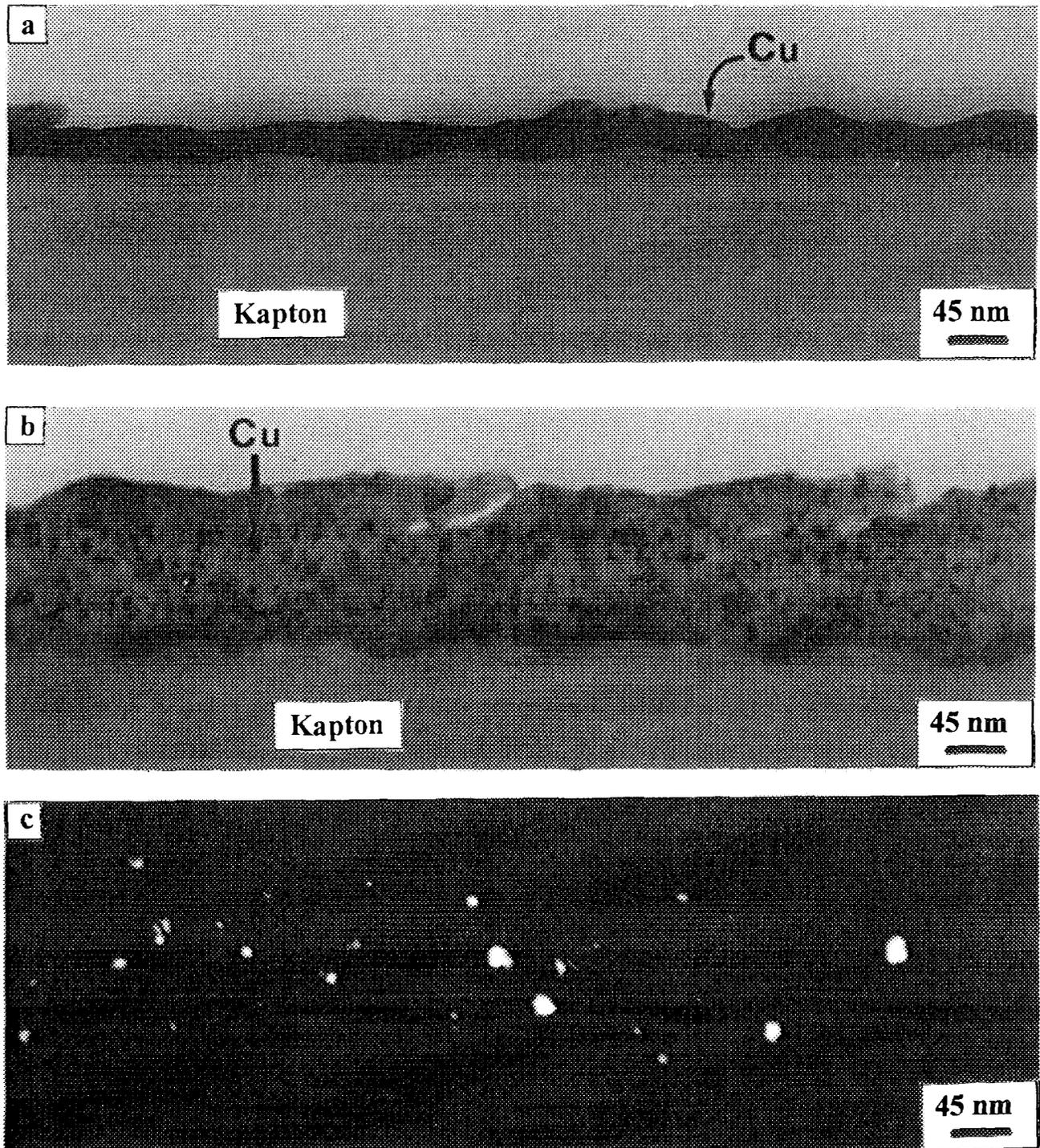


Figure III.18.a : Vue en coupe transverse de la couche de cuivre déposée sur du Kapton avec des ions Ar^+ incidents de 8 keV de la figure III.16 après un recuit à 300°C durant 48h, b : incliné de 70° autour d'un axe parallèle à la surface de l'échantillon, c : image b en fond noir, les cristallites apparaissent blancs si un faisceau diffracté par ces cristallites a été sélectionné par le diaphragme objectif. La taille des plus gros cristallites est de l'ordre de 15 nm alors qu'avant recuit elle est de 4 nm.

III.2.3 Couches élaborées à chaud

Comme nous venons de le voir, le comportement de la couche de cuivre est fonction de l'énergie des ions Ar^+ incidents. C'est quand le dépôt est fait avec des ions Ar^+ d'énergie inférieure à 5 keV que le cuivre interagit chimiquement le moins, et donc que les conditions de dépôt sont les plus favorables à la diffusion du cuivre en volume. C'est pourquoi nous avons élaboré une série d'échantillons à chaud avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV.

La figure III.19.a représente une vue en coupe transverse d'une couche de cuivre élaborée avec des ions Ar^+ de 4 keV sur une feuille de Kapton portée à 360°C à une vitesse de dépôt de l'ordre de la monocouche atomique à la minute. On n'observe pas de diffusion en volume qui, si elle existait se concrétiserait par la formation d'agrégats de cuivre sous la surface du polymère, comme il a pu en être observé sur des couches élaborées à chaud par évaporation sur des polyimides modèles [3].

Si on se réfère uniquement à la vue en coupe transverse de l'échantillon (fig. III.19.a), la couche d'épaisseur 5 nm semble homogène et continue. La vue inclinée (fig. III.19.b) montre qu'en fait la couche est discontinue et formée de cristallites dispersés à la surface du polymère, laissant ainsi nue une partie de la surface du polymère.

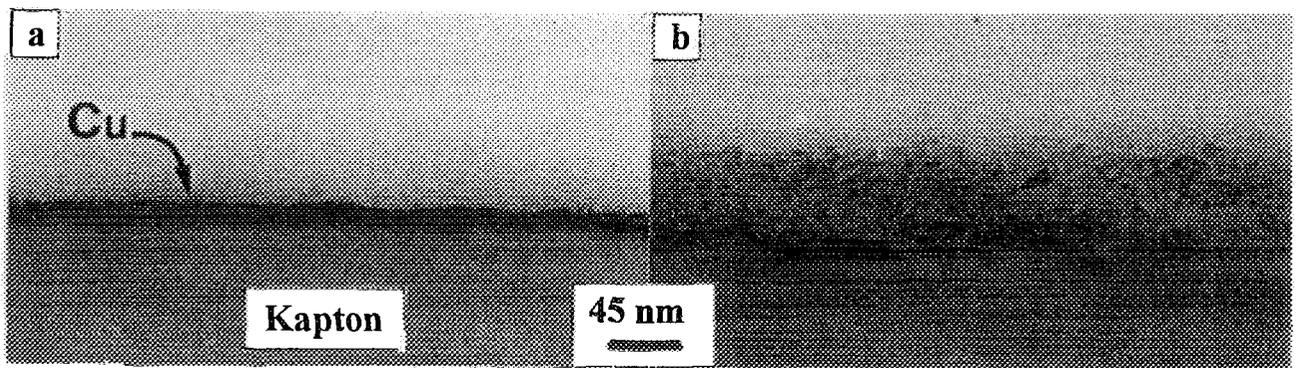


Figure III.19.a : Vue en coupe transverse d'une couche de cuivre élaborée avec des ions Ar^+ incidents de 5 keV sur une feuille de Kapton chaude (360°C). b: échantillon incliné de 60° autour d'un axe parallèle à sa surface.

L'analyse RBS de cet échantillon est tout à fait révélatrice de la discontinuité de la couche (fig III.20). En effet, on voit que le pic de cuivre ne s'ajuste pas avec le spectre d'une couche de cuivre continue de 5 nm d'épaisseur. En fait, ce cas constitue une non-uniformité latérale de

l'échantillon dans la mesure où une famille de micro-faisceaux « voit » un Kapton nu et une autre un Kapton recouvert de 5 nm de cuivre. Dans ce cas, la non-uniformité latérale ne se traduit pas par un étalement du pic de cuivre mais par une diminution de son intensité. On peut ainsi ajuster le pic de cuivre par le modèle de non-uniformité latérale en définissant deux zones, l'une décrivant un Kapton nu et l'autre recouvert de 5 nm de cuivre, affectées chacune d'une fraction surfacique de 0,5, ce qui revient à simuler une couche de cuivre discontinue ne couvrant que 50 % de la surface totale du polymère. En théorie, on devrait observer deux fronts pour chacun des éléments constitutifs du Kapton (C, N, O), l'un correspondant au Kapton nu et l'autre au Kapton recouvert de cuivre. Cependant le décalage énergétique qu'introduit une couche de 5 nm de cuivre est plus petit que la dispersion en énergie et ils n'apparaissent pas sur les spectres.

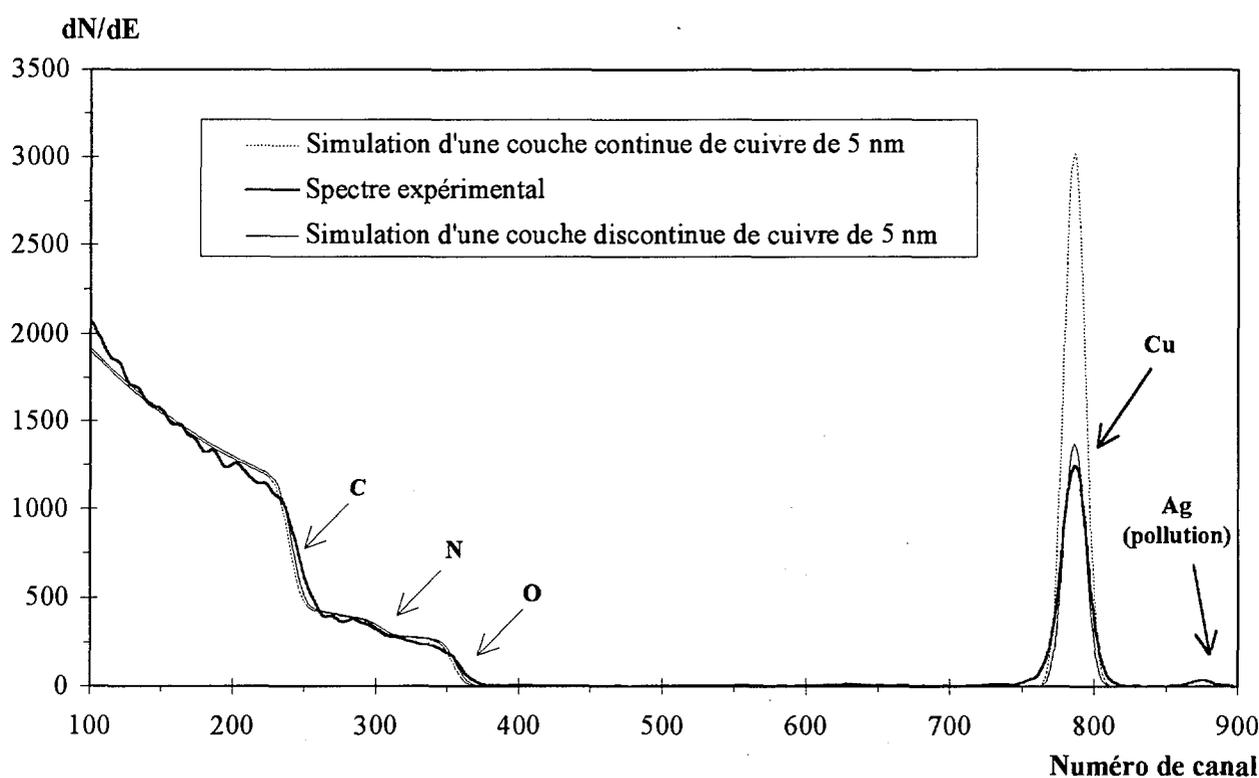


Figure III.20 : Comparaison du spectre expérimental (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$) de l'échantillon présenté figure III.19 avec les spectres simulés d'une couche de cuivre de 5 nm continue et discontinue (ne recouvrant que 50% de la surface du polymère).

III.2.4 Comportement de la résistivité de la couche

Afin de déterminer le comportement électrique de nos échantillons en fonction de la température, selon qu'ils sont préparés avec des ions Ar^+ de plus ou moins de 5 keV, nous avons

mesuré la résistivité de deux couches de cuivre, l'une élaborée avec des ions Ar^+ de 4 keV et l'autre des ions Ar^+ de 8 keV au cours de recuits équivalents.

Les mesures de résistivité ont été réalisées par la méthode classique des quatre points, qui consiste à mesurer la tension aux bornes de l'échantillon placé dans un circuit alimenté par un courant stabilisé, dont la valeur exacte est donnée par une résistance étalon placée en série (fig. III.21.a). Les prises de contact sur l'échantillon sont réalisées par quatre fils de platine (deux pour le passage du courant, deux pour la mesure de tension) solidarisés à l'échantillon par des bandes en laque d'argent de 1 mm de large (fig. III.21.b).

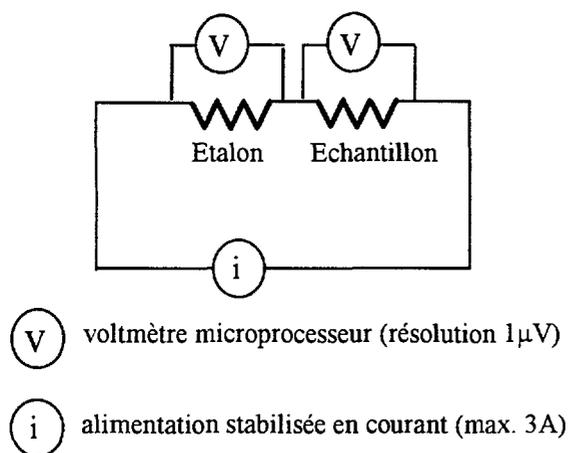
La mesure de la résistance R des échantillons est reliée à la valeur de leur résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) par la relation suivante :

$$\rho = R \times \frac{e \times \ell}{L},$$

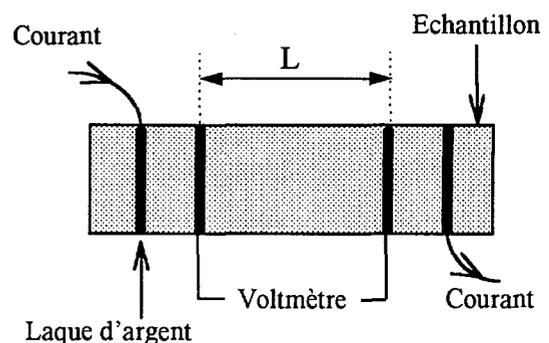
où e est l'épaisseur de la couche conductrice, ℓ largeur de l'échantillon ($\sim 2,5$ mm) et L la distance entre les prises de contact (fig. III.21.b) qui se doit d'être au moins égale à 10 mm pour limiter les perturbations.

La précision de la mesure étant très sensible à la précision des valeurs de e , ℓ , L , les distances L et ℓ sont mesurées à l'aide d'un banc de mesure précis au dixième de millimètre. L'épaisseur de la couche est donnée par les vues en coupe transverse aux erreurs de grandissement et d'inclinaison près.

Les échantillons destinés aux mesures de résistivité sont placés dans un four équipé d'un système de très bon vide ($\sim 10^{-7}$ Torr). On peut ainsi suivre leur résistivité au cours d'un recuit dans des conditions équivalentes à celles utilisées pour nos traitements thermiques.



a



b

Figure III.21 : Mesure de résistivité, a : principe de la méthode, b : prises de contact sur l'échantillon.

a) Ar^+ incidents de moins de 5 keV

La figure III.23 représente la résistivité au cours d'un recuit à 300°C d'une couche de cuivre, d'épaisseur approximativement égale à 5 nm, élaborée sur une feuille de Kapton avec des ions Ar^+ incidents de moins de 5 keV. Les variations de la résistivité de cet échantillon se décomposent en cinq phases :

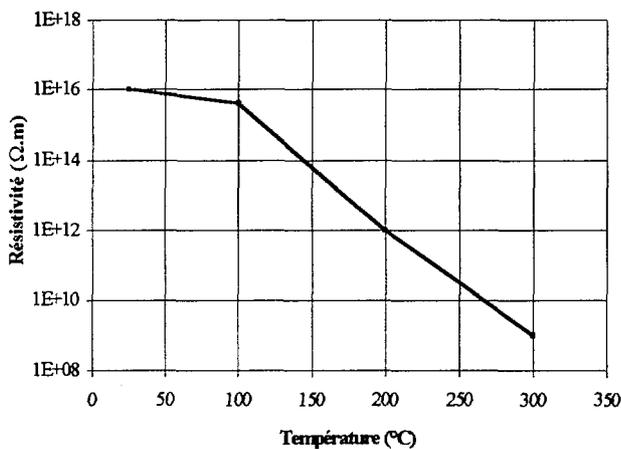
(a) : La température est maintenue constante à 25°C pendant plusieurs heures. La résistivité de la couche est stable ($\sim 500 \Omega \cdot \text{cm}$).

(b) : La température croît de 25°C à 300°C en un peu moins de trois heures. La résistivité augmente brutalement dès que la température dépasse 170°C pour atteindre une valeur de 1500 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 300°C. Cet effet marque le démouillage de la couche dont la conduction est alors assurée en grande partie par le Kapton. La relative faiblesse de l'augmentation de la résistivité, vu le caractère très diélectrique du Kapton, peut s'expliquer par deux phénomènes : Tout d'abord une partie de la conduction est assurée par les agrégats de cuivre, ensuite la résistivité du Kapton diminue fortement quand la température augmente (fig. III.22. a), d'un facteur sept de 25°C à 300°C, ce qui compense en grande partie l'augmentation de la résistivité du cuivre avec la température (fig. III.22. b).

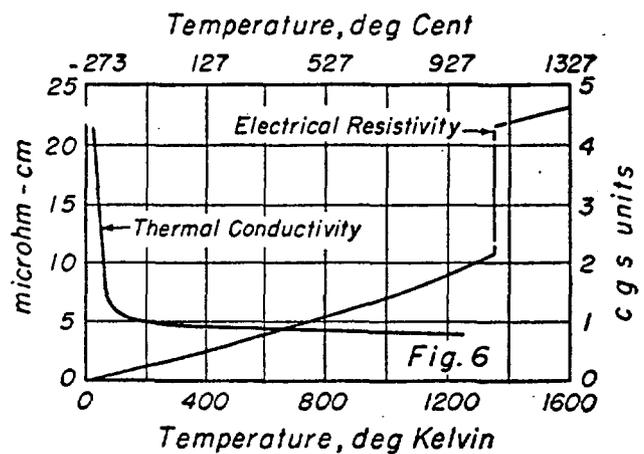
(c) : La température est maintenue constante à 300°C pendant 50 h. La résistivité reste stable à 1500 $\Omega \cdot \text{cm}$, et ne révèle pas d'évolution de la « couche ».

(d) : Une augmentation brutale de la résistivité de l'échantillon quand la température diminue qui s'explique également par le comportement de la résistivité du Kapton avec la température (fig. III.22. a).

(e) : Après recuit, la résistivité de l'échantillon est stable à température ambiante (3500 $\Omega \cdot \text{cm}$).



a



b

Figure III.22 : Variation de la résistivité en fonction de la température, a : d'un film de Kapton de 25 μm d'épaisseur [3], b : du cuivre massif [4].

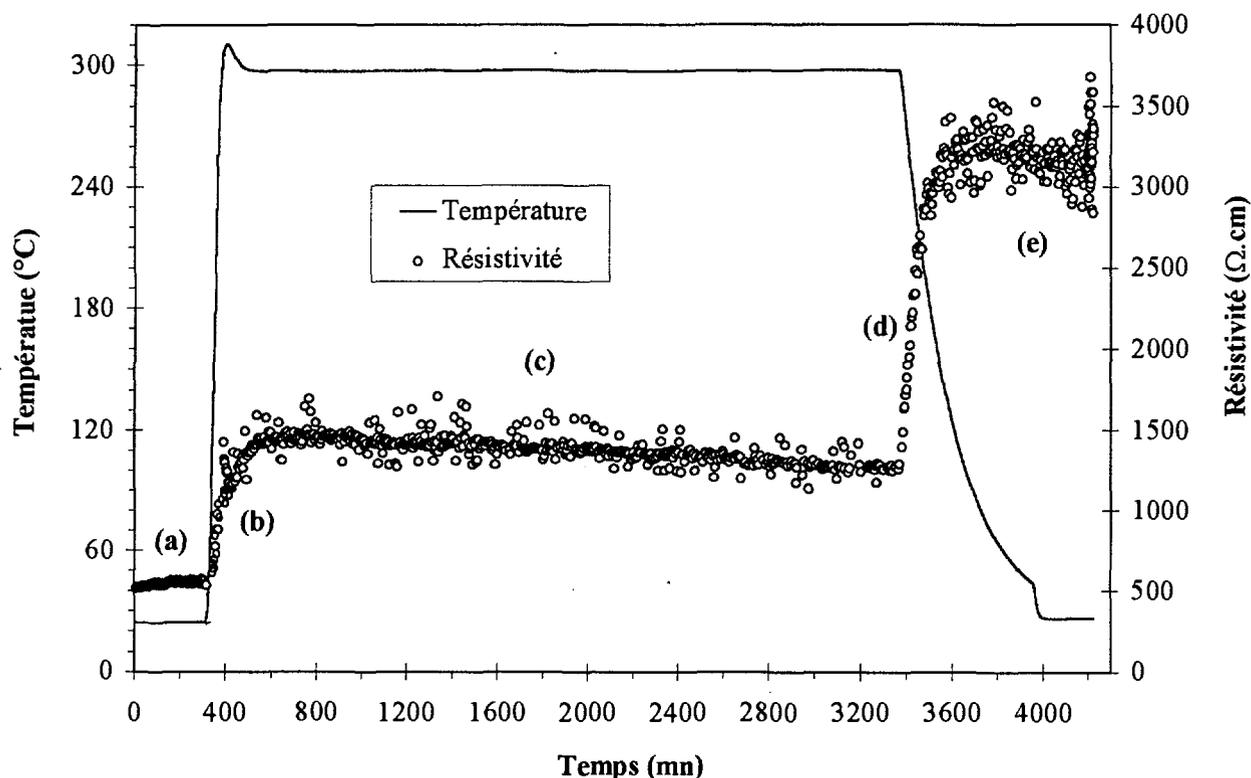


Figure III.23 : Comportement de la résistivité d'une couche de cuivre (épaisseur ~ 5 nm) élaborée avec des ions Ar^+ de 4 keV sous traitement thermique de 50 h à 300°C.

Cette étude montre d'une part les effets néfastes d'un recuit sur les propriétés conductrices d'une couche de cuivre élaborée avec des Ar^+ de moins de 5 keV, et d'autre part que les variations de la résistivité reflètent bien le comportement de la couche de cuivre sous traitement thermique. On peut ainsi suivre la cinétique du démouillage et déterminer la température à laquelle il se produit. On voit que le démouillage se produit brutalement quand la température atteint 170°C. On estime que la couche est totalement démouillée après 40 minutes de recuit.

b) Ar^+ incidents de plus de 5 keV

La même étude a été faite sur une couche de cuivre (épaisseur ~ 10 nm) élaborée avec des ions Ar^+ incidents de 8 keV (fig. III.24). On constate qu'avant recuit la résistivité de la couche ($\sim 25 \mu\Omega.cm$) est bien plus faible que celle de la couche élaborée avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV ($\sim 500 \Omega.cm$). Cette bien meilleure conduction de la couche élaborée avec des ions Ar^+ de 8 keV ne peut pas uniquement s'expliquer par sa plus grande épaisseur, mais peut traduire une meilleure homogénéisation de la couche préparée dans ces conditions.

Lorsque la température croît, la résistivité de la couche de cuivre commence par augmenter en suivant le comportement résistif du cuivre en fonction de la température (fig. III.22.b), puis diminue et se stabilise à $10 \mu\Omega.cm$. Cet effet contraire au comportement du cuivre s'explique par une homogénéisation de la couche sous l'effet de la température. Le recuit élimine les porosités et les défauts de la couche susceptibles de limiter le passage du courant. La résistivité atteinte après quelques heures de recuit à $300^\circ C$ ($10 \mu\Omega.cm$) se rapproche d'ailleurs de celle du cuivre massif à $300^\circ C$ ($5 \mu\Omega.cm$). En théorie, on s'attendrait qu'au refroidissement la résistivité de la couche diminue encore pour atteindre la valeur de la résistivité du cuivre massif à température ambiante comme le prévoit la figure III.22.b. Mais malheureusement, comme l'indique l'allure aléatoire des variations de la résistivité au cours du refroidissement, les soudures à la laque d'argent assurant les contacts électriques sur l'échantillon ont cédé sous l'effet du choc thermique. Il est cependant raisonnable de penser que la résistivité de la couche après le recuit est très proche de celle d'un cuivre massif.

On voit à travers cette étude que les couches de cuivre élaborées avec des ions Ar^+ de plus de 5 keV assurent une bonne conduction du courant, que le traitement thermique rend excellente.

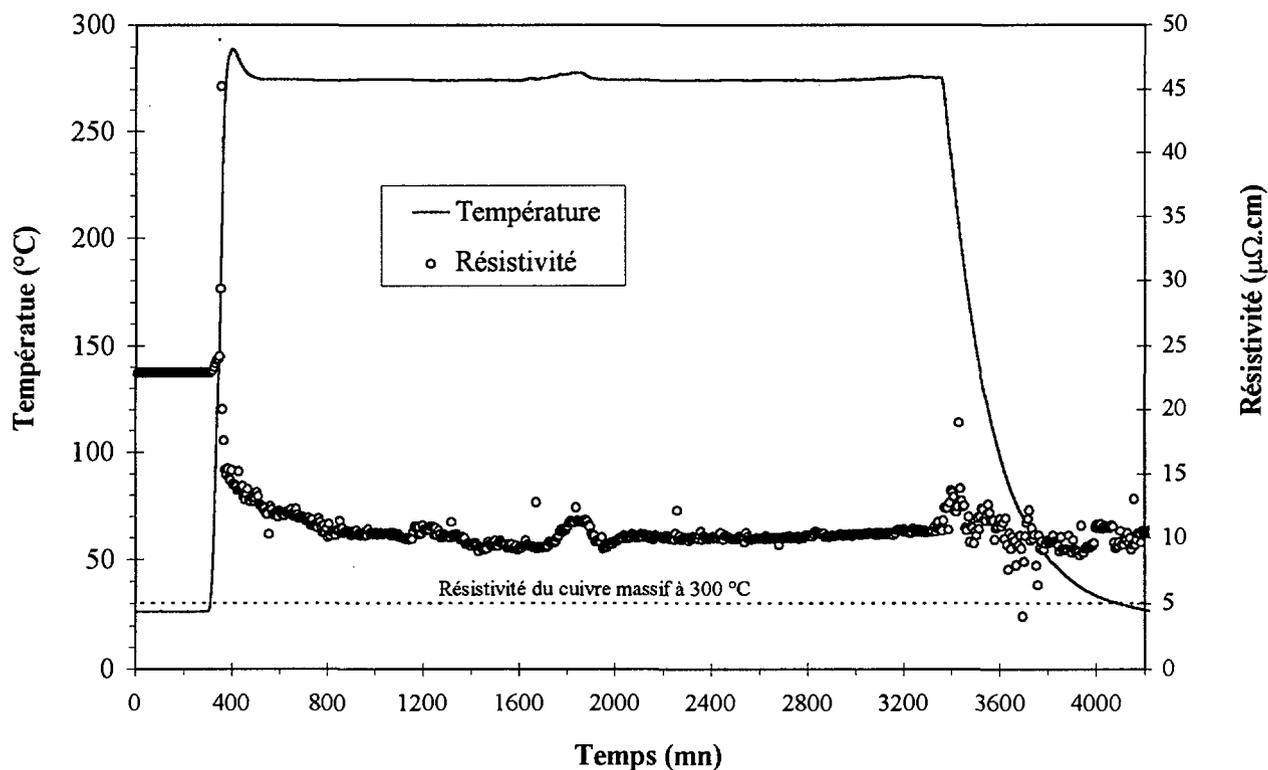


Figure III.24 : Comportement résistif d'une couche de cuivre (épaisseur ~ 10 nm) élaborée avec des ions Ar^+ de 8 keV sous traitement thermique de 50 h à $300^\circ C$.

III.2.5 Minimisation du démouillage (couches élaborées avec des $\text{Ar}^+ < 5\text{keV}$)

Comme le montre l'étude de leur résistivité, la cinétique de démouillage des couches de cuivre élaborées avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV est rapide. On est donc en droit à ce stade de l'étude de s'interroger sur l'influence du démouillage sur la diffusion en volume. Effectivement, on peut aisément imaginer que le démouillage est suffisamment rapide pour inhiber une éventuelle diffusion en volume. Aussi, et dans le but de favoriser une possible diffusion du cuivre au sein du polymère, nous nous sommes attachés à élaborer avec des Ar^+ de moins de 5 keV des couches de cuivre « non-démouillables » soit en couche épaisse soit en couche fine mais recouverte d'argent.

a) Cuivre pris en sandwich (Kapton/cuivre/argent)

Nous avons élaboré à température ambiante une couche de cuivre de 10 nm d'épaisseur avec des ions Ar^+ de 4 keV à la vitesse d'une monocouche atomique à la minute, sur laquelle est déposée une couche épaisse d'argent (épaisseur ~ 90 nm). En recouvrant la couche de cuivre par une couche épaisse d'argent, on crée une interface cuivre/argent stable et on évite ainsi le démouillage de la couche de cuivre.

La figure III.25 présente une vue en coupe transverse de cet échantillon après un recuit de 40h à 345°C. On voit que la couche n'a, comme prévu, pas démouillé. On observe également la présence de petits agrégats de taille approximativement égale à 10 nm dans le Kapton et dans la résine. La microanalyse X (fig. III.26) de ces agrégats révèle qu'il s'agit de cuivre, ce qui est tout à fait encourageant quant à ceux présents dans le Kapton, mais surprenant pour ceux présents dans la résine. Encore pourrait-on comprendre que l'argent ait diffusé dans la résine au cours de l'étuvage (cf. § II.3.1), mais que le cuivre ait diffusé à travers 90 nm d'argent pour ensuite diffuser dans la résine est impossible compte tenu du coefficient de diffusion du cuivre dans l'argent ($D_0 = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $Q = 164 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [5]).

L'étude stéréométrique de cette vue montre que la parallaxe entre ces agrégats est pratiquement nulle et que par conséquent ces agrégats ne sont pas, comme nous le suggérons plus haut, dans le Kapton et la résine mais posés sur la surface de la lame mince (annexe II.1). Il est donc raisonnable de conclure qu'il ne s'agit pas là de diffusion, mais plutôt d'une conséquence de la décohésion de la couche de cuivre causée par le passage du couteau de diamant au cours de la préparation de la lame mince. Le couteau entraîne sur son passage des cristallites de cuivre et les disperse de part et d'autre de la couche en créant ainsi l'illusion d'une diffusion. On appellera cet

effet « l'effet chasse-neige ». Cet effet est purement aléatoire et peut ne pas se produire, il n'est d'ailleurs pas observé sur d'autres coupes du même échantillon. Il est cependant révélateur d'une couche peu cohésive.

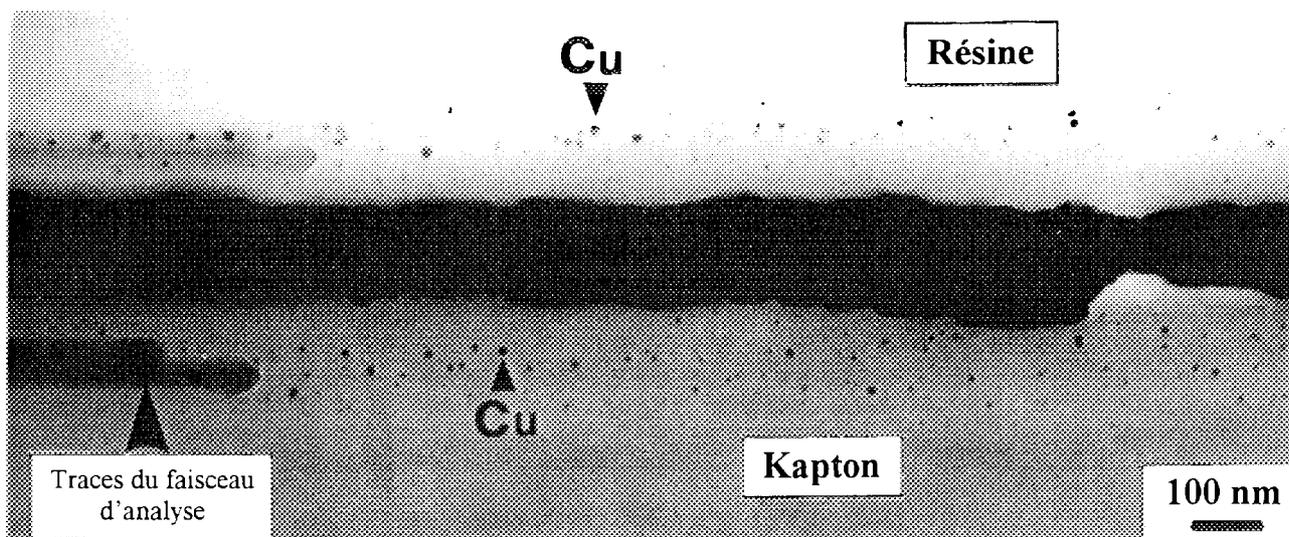


Figure III.25 : Vue en coupe transverse d'une couche de cuivre de 10 nm d'épaisseur élaborée avec des ions Ar^+ de 4 keV recouverte de 90 nm d'argent, après un recuit de 40 h à 345°C. Les traces sombres horizontales sont la conséquence de la pollution en carbone occasionnée par la microanalyse X. Elles permettent de visualiser la zone analysée (fig. III.26).

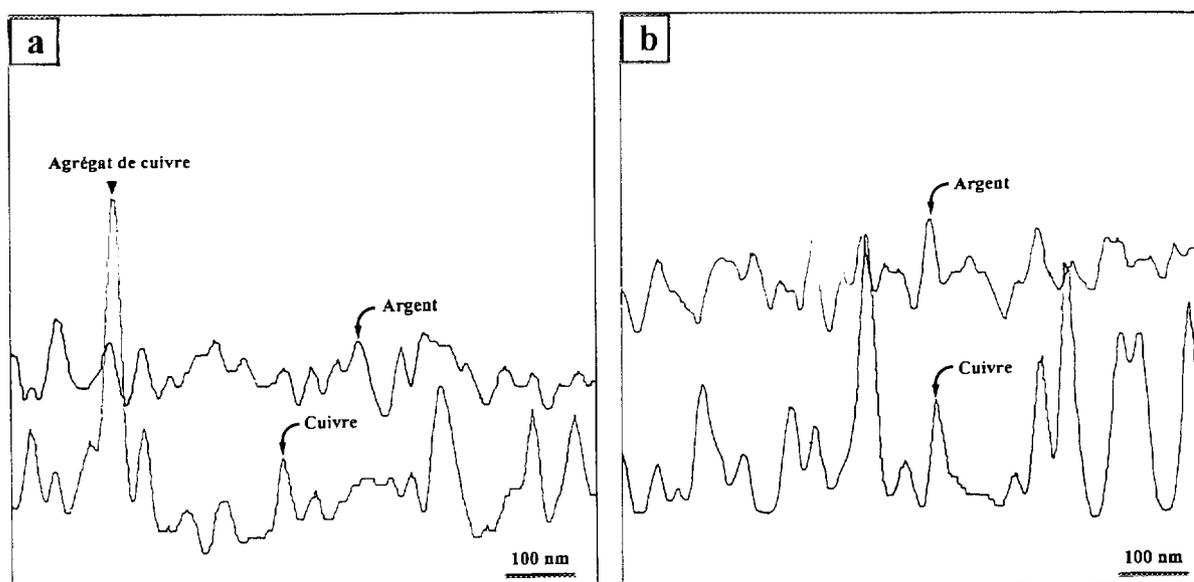


Figure III.26 : Microanalyse X du cuivre et de l'argent, **a** : dans la résine, **b** : dans le Kapton (voir traces fig. III.25). Les agrégats observés sur la vue en coupe transverse dans le Kapton et dans la résine sont constitués de cuivre. Les fluctuations du spectre de l'argent ne reflètent que le bruit de comptage.

b) Cuivre en couche épaisse

L'autre possibilité de limiter le démouillage de la couche de cuivre est de déposer une épaisseur suffisamment élevée pour inhiber les effets de tension superficielle. La figure III.27 représente une vue en coupe transverse d'une couche de cuivre de 100 nm d'épaisseur élaborée avec des ions Ar^+ incidents de 4 keV à une vitesse de l'ordre d'une monocouche atomique à la minute, après un recuit de 40 h à 355°C

On voit que la couche ne démouille pas. Les agrégats présents sous la couche côté Kapton et identifiés comme étant du cuivre par la microanalyse X (fig III.28) sont, comme ceux observés précédemment, posés à la surface et issus d'un effet « chasse-neige ». L'effet « chasse-neige » est dans ce cas encore plus pervers, puisqu'il a projeté les agrégats de cuivre uniquement du côté Kapton. L'illusion de la diffusion du cuivre est d'autant plus forte que la taille des agrégats (~ 10 nm) et leur distribution sont comparables à celles décrites dans la littérature sur des vues en coupe transverse [2, 6-8]

Quoi qu'il en soit, cette étude montre que même quand le démouillage est inhibé le cuivre ne diffuse pas au sein du polymère.

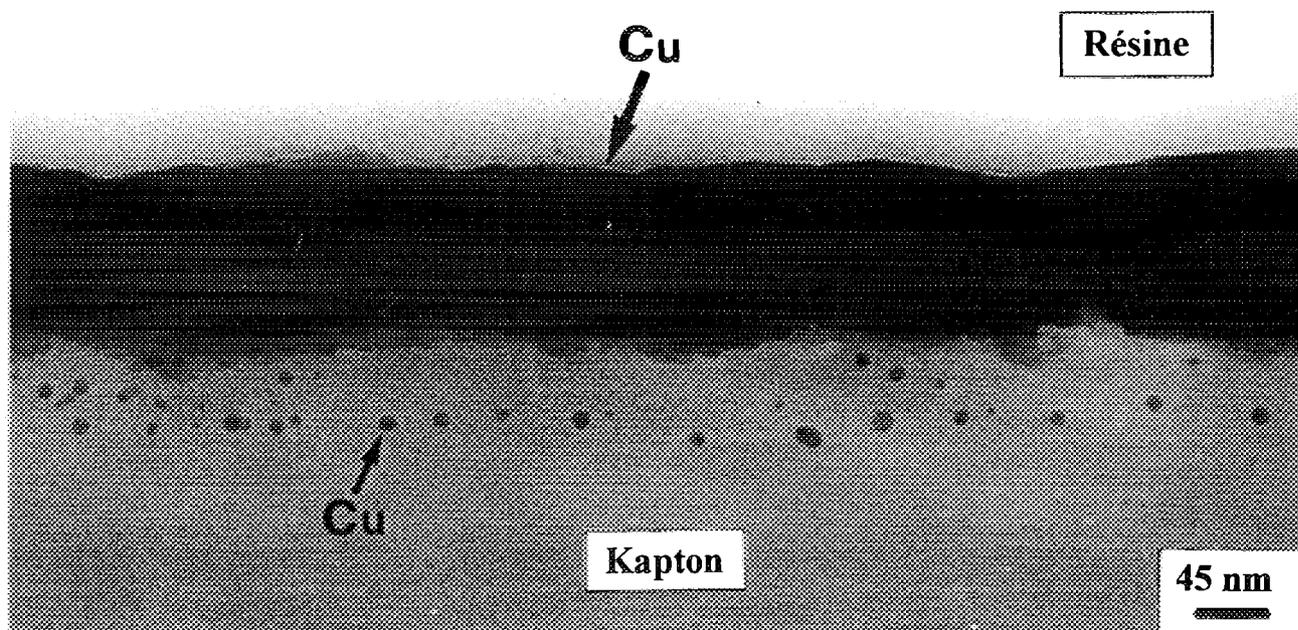


Figure III.27 : Vue en coupe transverse d'une couche épaisse de cuivre (épaisseur ~ 100 nm) élaborée avec des ions Ar^+ de 4 keV, après un recuit de 40 h à 355°C.

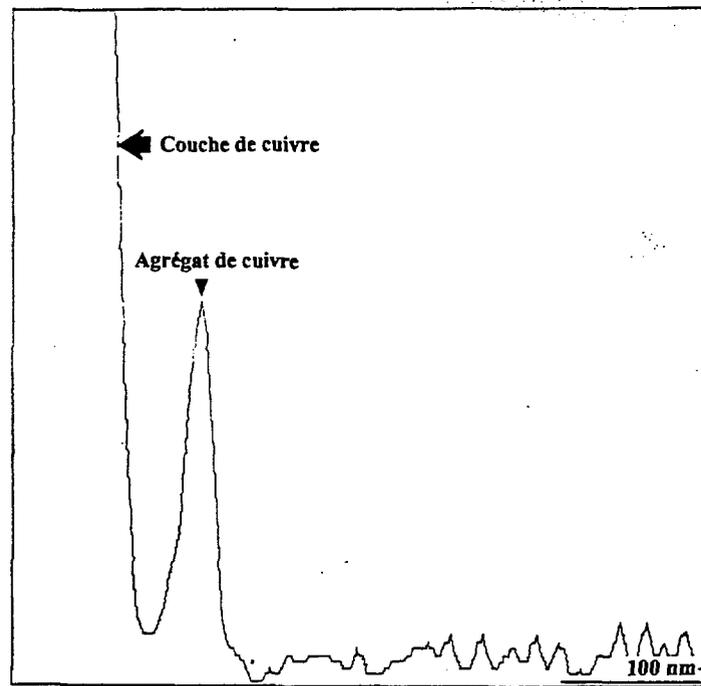


Figure III.28 : Microanalyse X du cuivre de l'échantillon présenté figure III.27.

III.3 Système titane/Kapton

III.3.1 Paramètres de dépôt

Le choix des conditions de dépôt d'une couche de titane est beaucoup plus restreint que pour le cuivre. En effet, le caractère très oxydable du titane nous a contraint à prendre un maximum de précautions sur la qualité du vide, la propreté de l'enceinte et les paramètres de dépôt. Le vide limite de l'enceinte, bien que déjà très poussé ($3 \cdot 10^{-9}$ Torr), est encore insuffisant pour garantir des couches fines de titane purement métalliques. Une des solutions pour palier cet inconvénient est de limiter le temps de dépôt en maximisant la vitesse de dépôt. Le flux d'ions Ar^+ que peuvent produire les canons qui équipent notre installation est malheureusement assez faible. Nous avons donc été obligés d'élaborer toutes nos couches de titane avec des ions Ar^+ incidents les plus énergétiques possibles (8 keV), afin de se placer au maximum du rendement de pulvérisation du titane, qui reste faible même à cette énergie (0,5). Dans ces conditions, la vitesse de dépôt de l'ordre d'une monocouche atomique à la minute reste faible. Tous les échantillons sont élaborés à froid.

III.3.2 Résultats

a) Couche oxydée

Si on compare (fig III.29) le spectre RBS expérimental d'un échantillon titane/Kapton préparé dans les conditions décrites ci-dessus avec un spectre simulé construit sur les profils de concentration d'une couche de titane pure de 10 nm d'épaisseur déposée sur du Kapton (spectre avant extraction), on constate principalement deux discordances révélatrices du caractère oxydé de la couche de titane :

- une plus faible intensité du pic de titane du spectre expérimental, qui s'explique par la plus faible concentration en titane de nos couches causée par la présence d'oxygène substitué au titane,
- un large décalage vers les hautes énergies du front du pic d'oxygène expérimental par rapport à celui du spectre simulé, qui s'explique par la présence d'oxygène dans nos couches en avant de l'interface titane/Kapton, c'est à dire dans la couche de titane.

En respectant cette tendance, on arrive par extraction des profils de titane et d'oxygène à un assez bon ajustement du spectre expérimental (spectre simulé après extraction), mis à part un léger décalage du front d'oxygène pouvant s'expliquer par la présence d'oxygène à la surface de

l'échantillon. L'extraction du profil de concentration de cet oxygène de surface imposerait de définir une couche de matière complémentaire au-dessus de celle du titane. Ce travail ne ferait qu'introduire une difficulté supplémentaire sans apporter de réelle information sur notre système. Les profils de concentration du titane et de l'oxygène (fig. III.30) extraits de cet ajustement montrent qu'il s'agit d'une couche de monoxyde de titane (TiO). On voit donc que malgré toutes les précautions prises (vide propre et poussé, optimisation de la vitesse de dépôt), notre enceinte de dépôt est mal adaptée à l'élaboration de couches métalliques sensibles à l'oxygène.

La vue en coupe transverse de cet échantillon (fig. III.31) montre que la microstructure de la couche est assez peu différente de celle des couches de cuivre. On voit que la couche est constituée de petits cristallites de quelques nanomètres de diamètre répartis de façon homogène à la surface du polymère. On observe cependant qu'à la différence des couches de cuivre, la couche de TiO s'est « plissée » et fragmentée en petites plaquettes sous l'effet probable du passage de couteau de diamant. Ceci suggère que la couche de TiO est plus fragile mais également que les cristallites qui la constituent ont une meilleure cohésion.

L'analyse RBS d'échantillons TiO/Kapton recuits à des températures supérieures ou inférieures à la température de transition vitreuse du polymère (fig. III.32 & 33) montre leur très bonne stabilité sous recuit. Aucune diffusion ou différence de structure n'a été observée par microscopie.

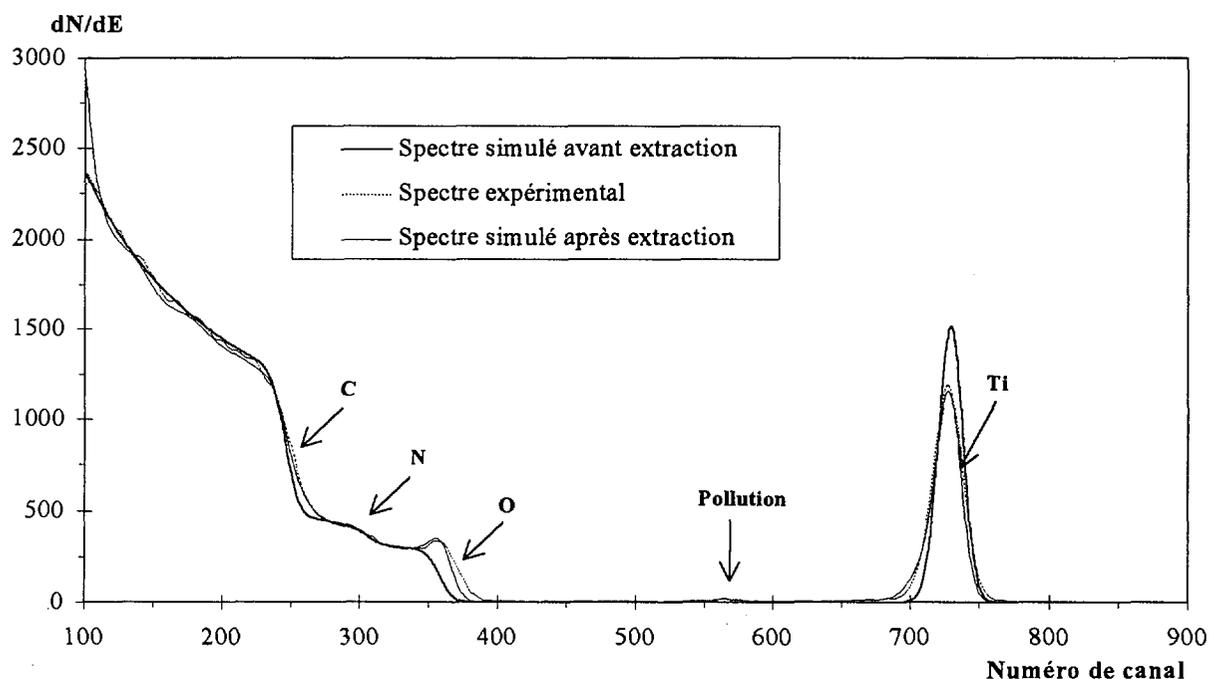


Figure III.29 : Résultat de l'ajustement (spectre simulé après extraction) des profils de concentration de Ti et O d'une couche de titane non-oxydée (spectre simulé avant extraction) sur le spectre expérimental (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$) d'un échantillon titane/Kapton. Les profils de O et Ti après ajustement sont présentés figure III.30. Les spectres sont normalisés entre les canaux 100 et 200.

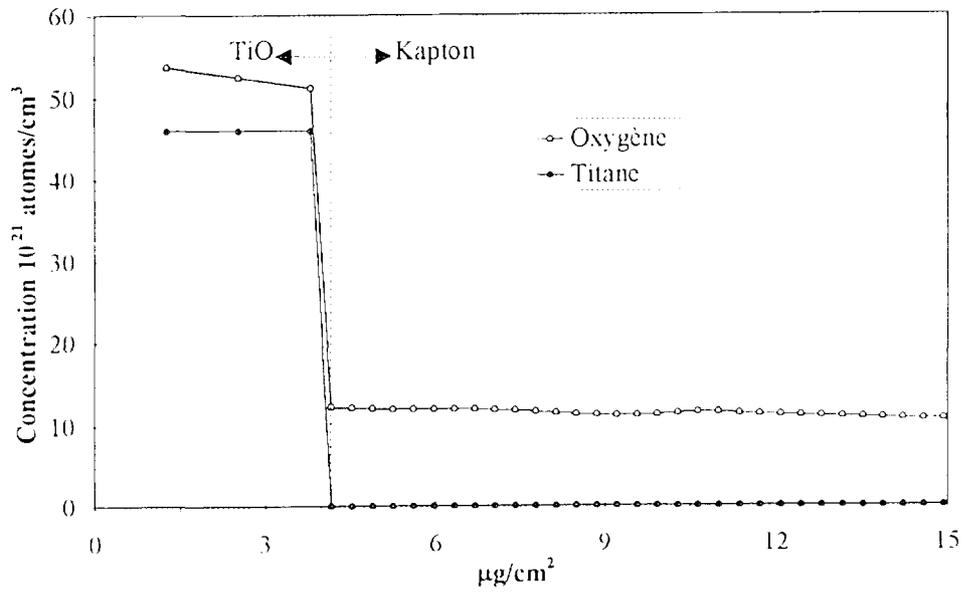


Figure III.30 - Profils de concentration de l'oxygène et du titane des échantillons titane Kapton obtenus par l'ajustement du spectre présenté figure III.29

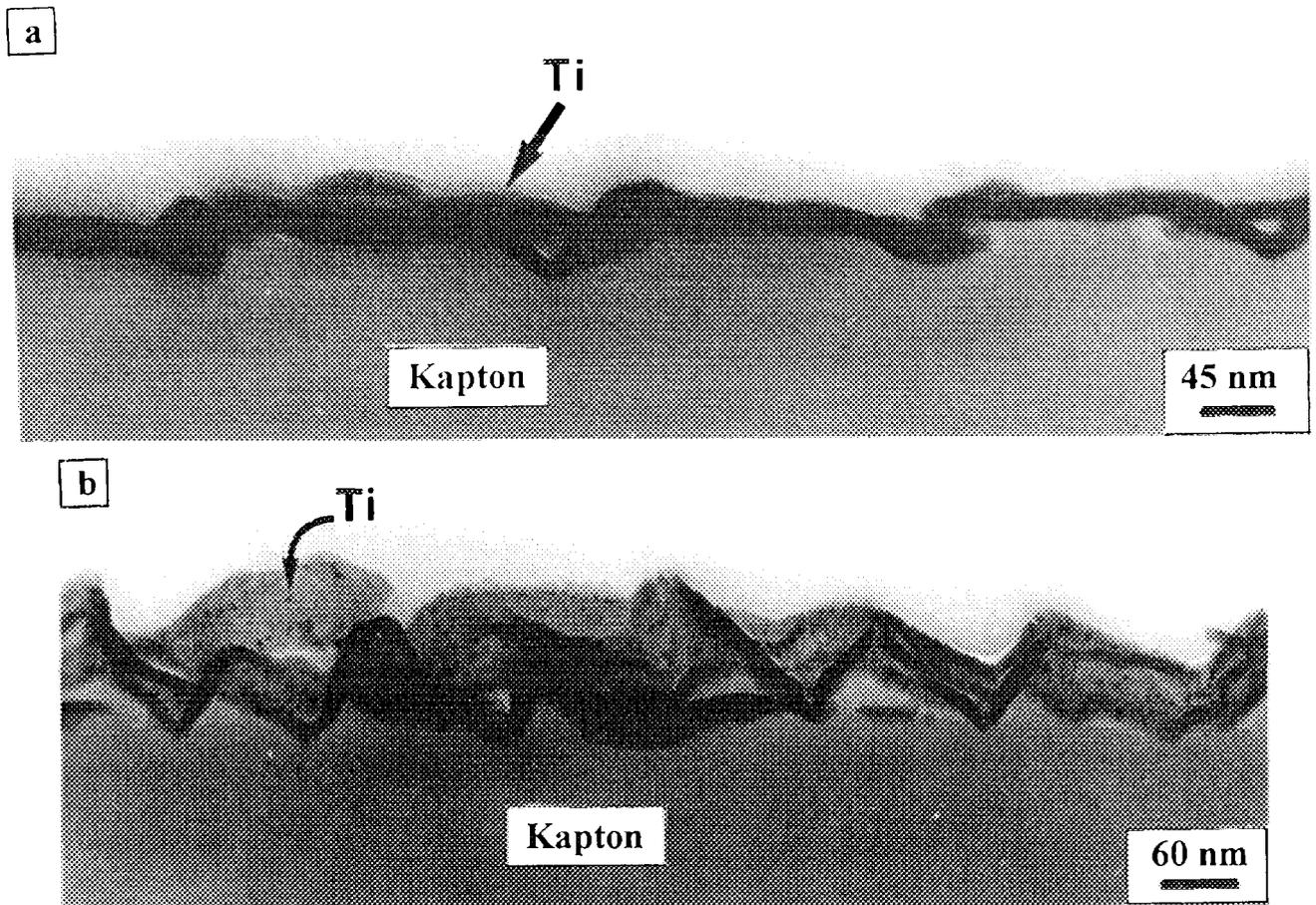


Figure III.31.a : Vue en coupe transverse d'une couche de monoxyde de titane déposée sur du Kapton, b : échantillon incliné de 40° autour d'un axe parallèle à sa surface.

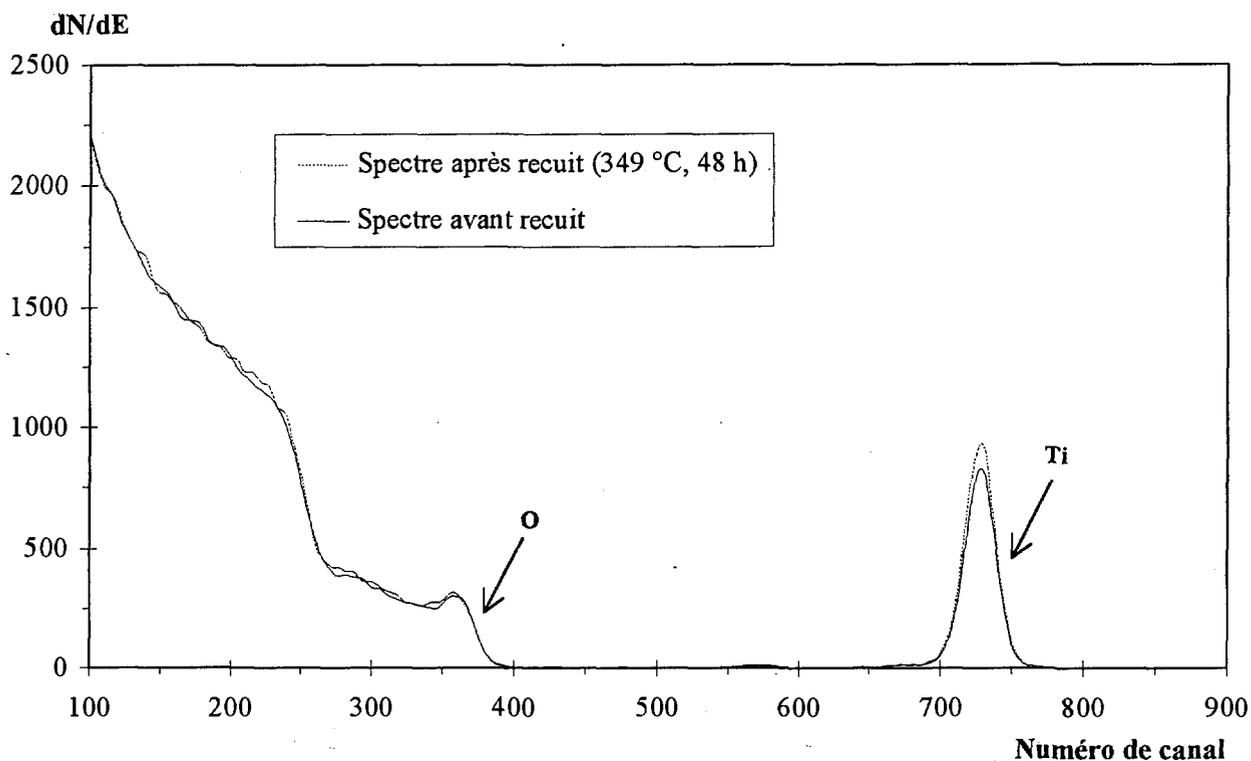


Figure III.32 : Spectres RBS d'une couche de monoxyde de titane avant et après recuit de 48 h à 349°C (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$).

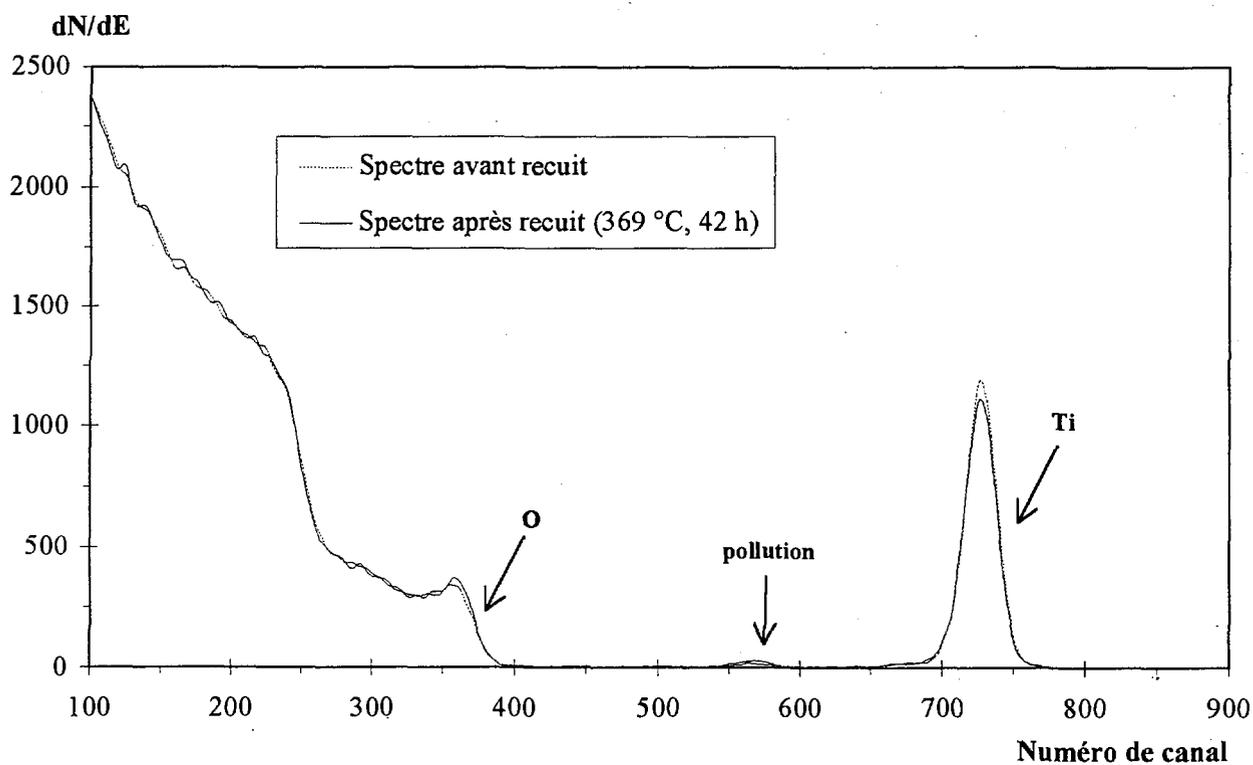


Figure III.33 : Spectres RBS d'une couche de monoxyde de titane avant et après recuit de 42 h à 369°C (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$).

b) Couche non-oxydée

Parmi toutes les couches de titane que nous avons élaborées, une seule n'était pas oxydée. Si on compare le spectre RBS expérimental de cet échantillon avec le spectre simulé d'une couche de titane pure de 10 nm d'épaisseur déposée sur du Kapton (fig. III.34), on constate que les fronts d'oxygène et l'intensité des pics de titane coïncident assez bien. On observe également un étalement des pieds de basse et haute énergie du pic de titane qui, après vérification, s'est révélé être une conséquence d'un défaut de la ligne de comptage (filtrage défectueux du préamplificateur).

On voit que le spectre RBS de ce même échantillon recuit à 410°C durant 50 h est également entaché de cette distorsion du pic (fig. III.35). En supposant que ce signal « parasite » est équivalent pour les deux spectres (avant et après recuit) et qu'il ne fait que s'ajouter comme du bruit de fond au signal réellement mesuré, on peut dire que les deux pics de titane coïncident et que par conséquent la couche de titane n'a pas évolué après recuit. On voit juste que la couche s'est légèrement oxydée après recuit comme l'indique le décalage du front d'oxygène. Quoi qu'il en soit, il semble que le caractère oxydé de la couche de titane ne joue pas de rôle majeur sur son comportement sous recuit. La couche est très stable sous traitement thermique quelle que soit la température .

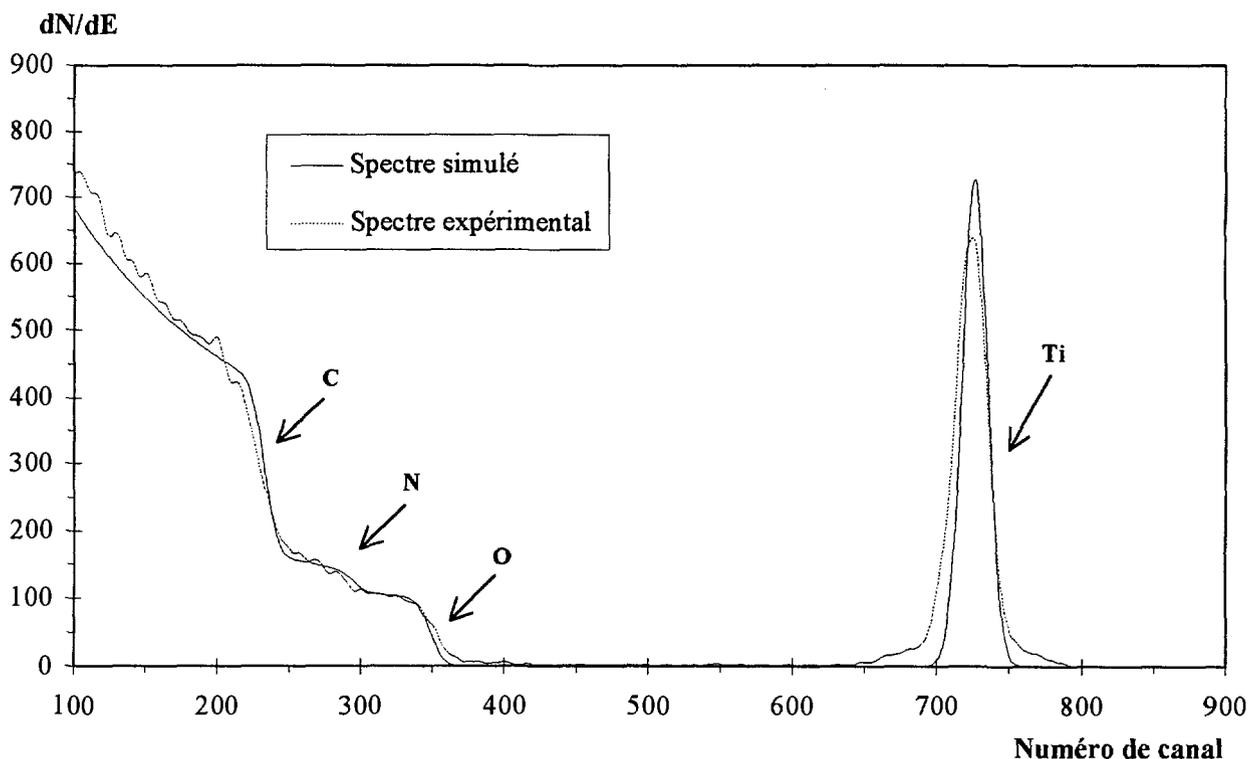


Figure III.34 : Comparaison entre les spectres expérimental d'un échantillon titane/Kapton et simulé d'un échantillon construit sur les profils de concentration d'une couche de titane pure de 10 nm déposée sur du Kapton.

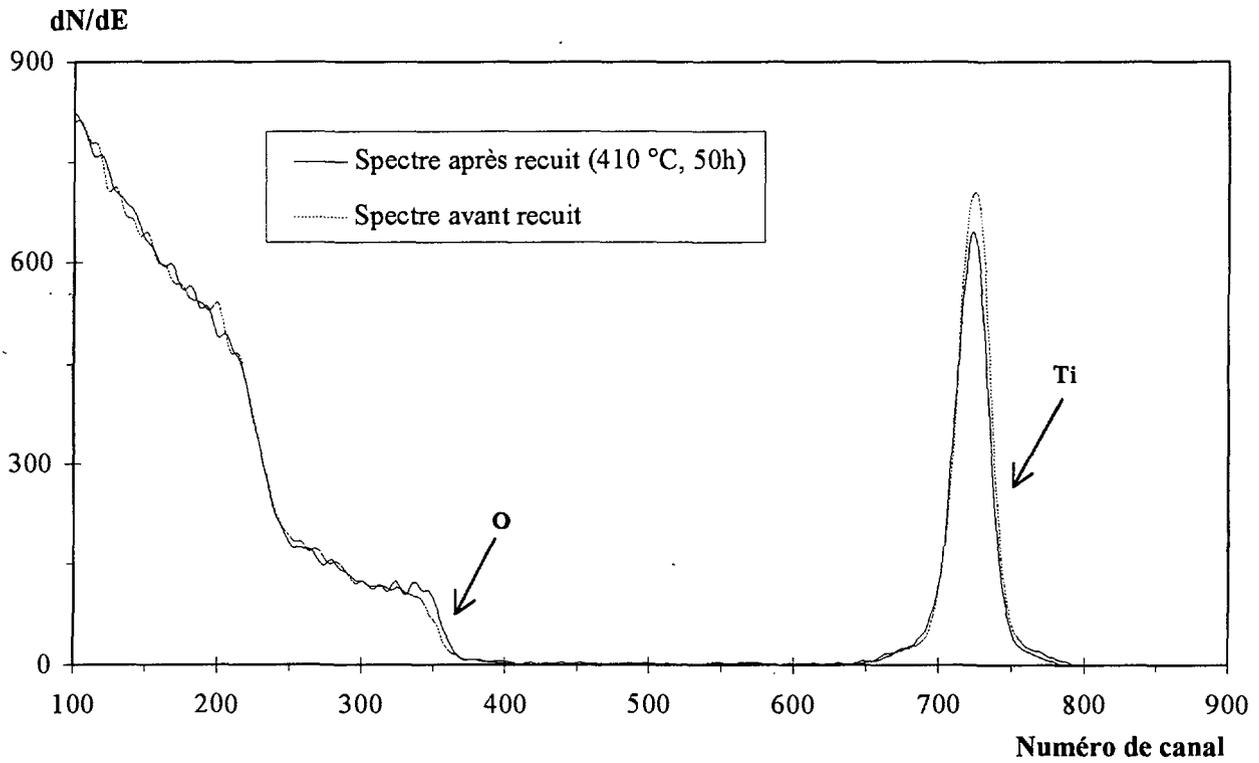


Figure III.35 : Spectres RBS d'une couche de titane avant et après recuit de 50 h à 410°C (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$).

III.4 Système nickel/Kapton

III.4.1 Paramètres de dépôt

Bien que moins oxydable que le titane, le nickel reste un métal relativement sensible à la présence d'oxygène même sous forme de trace. Son fort rendement de pulvérisation (1,5) le rend toutefois moins difficile à déposer en couche mince métallique que le titane. Nous nous sommes cependant limités par manque de temps à des dépôts élaborés avec des ions Ar^+ incidents de 8 keV. Les dépôts sont élaborés à froid avec une vitesse de l'ordre de la monocouche atomique à la minute et leurs épaisseurs sont approximativement égales à 10 nm.

III.4.2 Résultats

L'analyse RBS d'échantillons nickel/Kapton recuits à des températures supérieures ou inférieures à la température de transition vitreuse du polymère (fig. III.36 & 37), montrent la très bonne concordance des pics de nickel avant et après recuit. Ceci suggère que les couches de nickel élaborées dans ces conditions sont très stables sous recuit.

Le nickel est souvent décrit comme un métal moyennement réactif, capable de diffuser en petite quantité sous recuit quand il est déposé par évaporation (cf. § I.4.3.b). On voit qu'élaboré par pulvérisation ionique avec des ions Ar^+ de 8 keV, le nickel se comporte comme un métal réactif, bien qu'en l'absence de vue en coupe transverse rien ne nous permet d'affirmer qu'il n'a pas diffusé en quantité suffisamment petite devant la résolution de l'analyse RBS. Il aurait été intéressant d'étudier le comportement sous recuit d'une couche élaborée avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV, et ainsi de le comparer à celui d'une couche de cuivre.

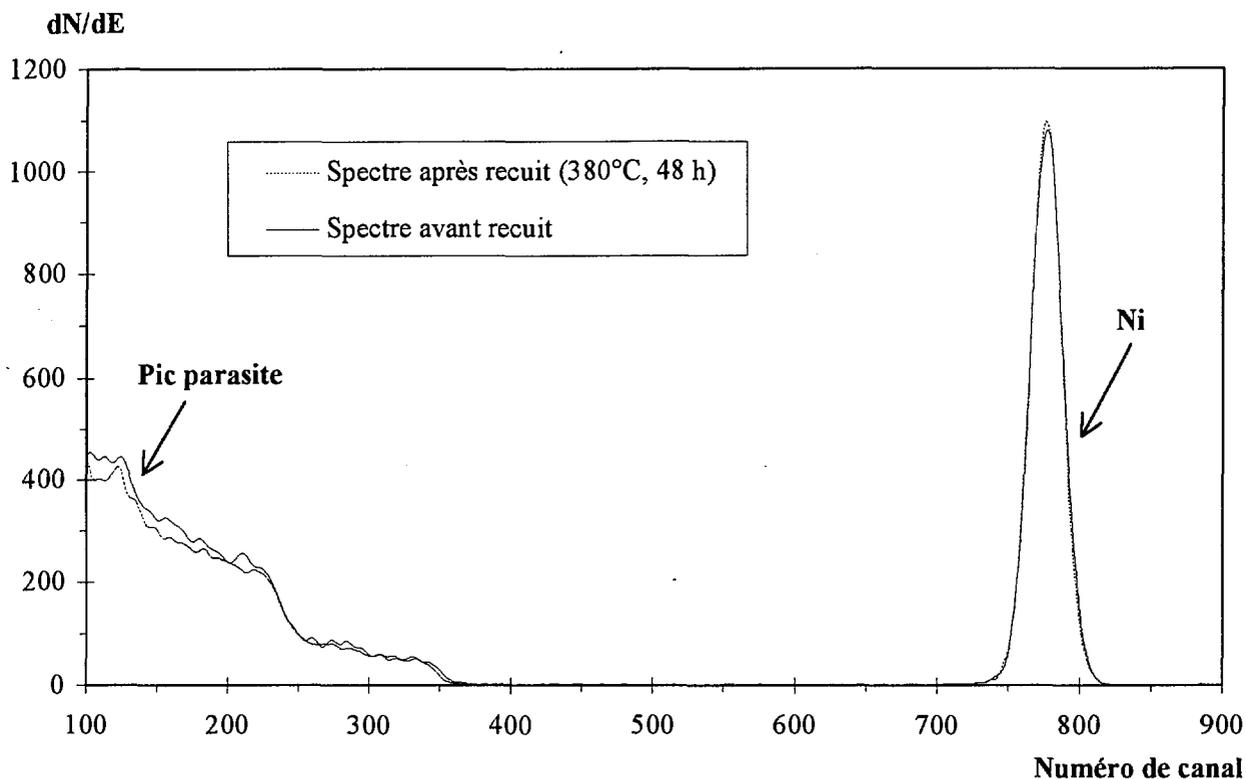


Figure III.36 : Spectres RBS expérimentaux (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$) d'un système nickel/Kapton avant et après recuit de 48 h à 380°C.

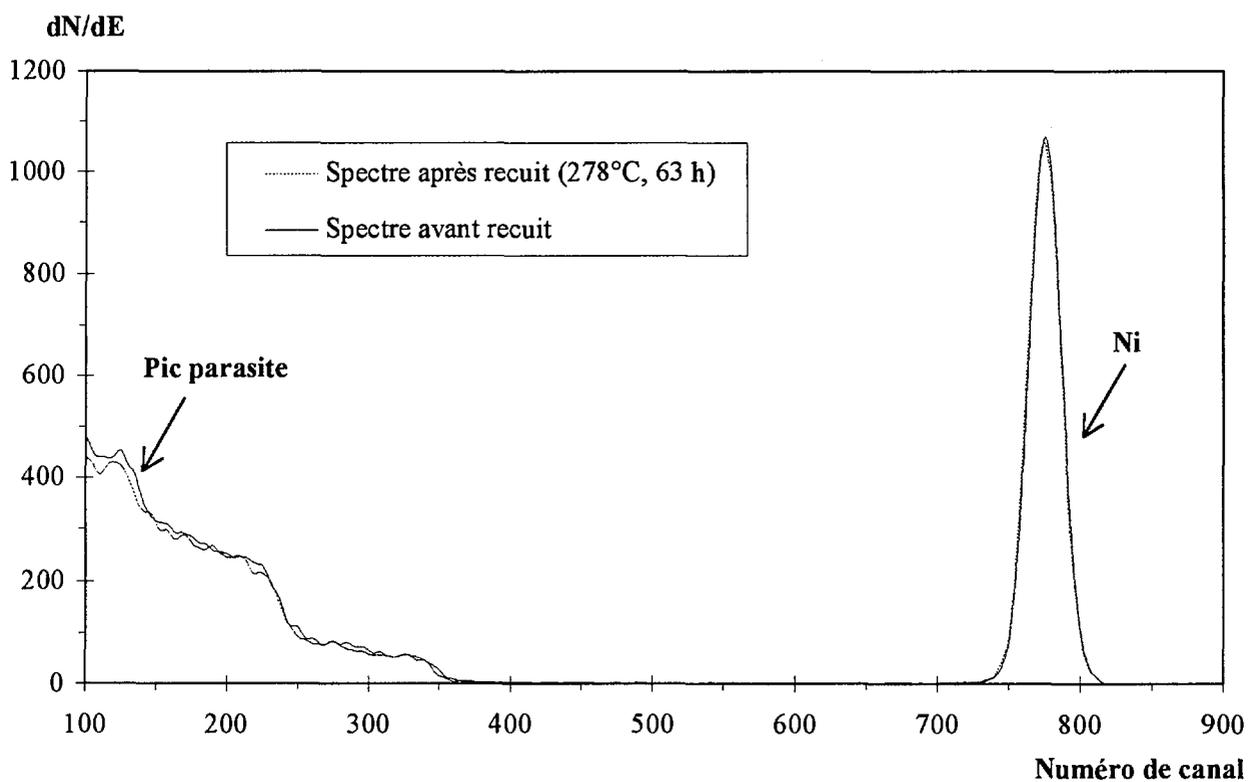


Figure III.37 : Spectres RBS expérimentaux (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$) d'un système nickel/Kapton avant et après recuit de 63 h à 278°C.

III.5 Conclusion et discussion

III.5.1 Techniques d'analyse

a) La rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La rétrodiffusion Rutherford est l'une des techniques les plus utilisées et les mieux adaptées aux études de diffusion. Elle peut cependant conduire à de mauvaises interprétations et des conclusions erronées quand l'hypothèse d'uniformité latérale de l'échantillon n'est pas respectée. Nous avons pu montrer à travers cette étude la forte ambiguïté que peut introduire une non-uniformité latérale sur l'interprétation des spectres RBS, qui est ici d'autant plus forte que les variations du paramètre ζ , reflet de la non-uniformité latérale, simulent un comportement Fickien. A la lumière de ce point, on est en droit de s'interroger sur la validité de certains travaux montrant la diffusion du cuivre au sein d'un polyimide par RBS. C'est le cas de l'étude de Paik et Ruoff [9] qui, semble-t-il sans complément d'observation microscopique de l'interface, interprètent l'étalement du pic du cuivre comme de la diffusion et ainsi obtiennent des coefficients de diffusion proches de ceux donnés ici à partir d'une non-uniformité latérale. Dans une moindre mesure, l'analogie du procédé de pelage utilisé par Faupel [2] avec la méthode d'interprétation de la RBS peut également porter à confusion.

Alors qu'un échantillon non-latéralement uniforme est souvent considéré comme inexploitable par RBS, nous montrons que, grâce au modèle présenté chapitre II.4.2.b, elle peut apporter des informations quantitatives précieuses sur la non-uniformité latérale. Ainsi, nous avons pu estimer avec une bonne précision la fraction surfacique de Kapton nu et les hauteurs des agrégats de cuivre, ce qui n'aurait pas été possible par d'autres techniques (par exemple MEB) vu le caractère isolant des échantillons étudiés.

Il est clair que le modèle proposé ne prétend pas donner une description complète de la non-uniformité latérale, mais uniquement des données statistiques sur sa distribution. Nous ne sommes pas en mesure de déterminer la forme de la non-uniformité à partir d'un spectre RBS. Par exemple, rien ne permettrait de distinguer deux spectres dont l'un correspondrait à une succession de petits îlots plans de même épaisseur dispersés à la surface et l'autre à un îlot unique de même épaisseur et dont la fraction surfacique est équivalente à la somme des fractions surfaciques des petits îlots. Il est donc indispensable de compléter l'analyse RBS par une autre technique mieux adaptée à l'étude morphologique comme le MET ou le MEB quand l'échantillon le permet. Ceci est d'autant plus vrai

que l'étalement d'un pic peut être à la fois issu d'une non-uniformité latérale de l'échantillon et d'une diffusion en volume. L'effet concomitant des deux phénomènes ne permettrait alors pas l'exploitation du spectre RBS.

La principale approximation du modèle consiste à affecter la même valeur du paramètre ζ (dans notre cas, hauteurs des couches de cuivre) pour le trajet aller et retour de la particule. Les points d'entrée et de sortie de l'ion sont cependant assez rapprochés vu le grand angle de rétrodiffusion utilisé ($\theta = 165^\circ$) et la « douceur » de la rugosité. On sait que dans ces conditions le modèle n'est pas réellement sensible aux variations de ζ entre les points d'entrée et de sortie [10].

b) La microscopie électronique en transmission

Cette étude aura été l'occasion de mettre en évidence les éventuels artefacts de l'ultra-microtomie sur l'interprétation des vues en coupe transverse. Les fortes contraintes mécaniques produites par le passage du couteau de diamant sont susceptibles d'entraîner la décohésion de l'échantillon. L'effet « chasse-neige » que nous décrivons dans ce chapitre est tout à fait révélateur du type d'ambiguïté que peut produire l'ultra-microtomie sur l'interprétation des vues en coupe transverse. Il est donc recommandé de vérifier en opérant par inclinaison de la lame mince que les images observées traduisent des objets à trois dimensions, qui peuvent éventuellement mettre en évidence une diffusion.

L'ultra-microtomie reste cependant une technique de préparation des lames minces très bien adaptée à ce genre d'étude, si on a une conscience exacte des artefacts qu'elle peut produire. Ces effets peuvent être évités en limitant la vitesse de coupe et en optimisant l'orientation du couteau par rapport à l'échantillon (cf. § II.3.2). Si ces paramètres sont bien choisis, le risque de produire la décohésion de l'échantillon est largement réduit. Les figures III.25 et III.27 ont été choisies pour mettre en évidence l'effet « chasse-neige », mais ne reflètent pas la majorité des vues en coupe transverse obtenues sur ces échantillons.

III.5.2 Comportement sous recuit des systèmes métal/Kapton

a) Synthèse des résultats

Cette étude révèle que le comportement sous recuit de couches de cuivre élaborées par pulvérisation ionique à la surface d'un film Kapton varie avec l'énergie des ions Ar^+ utilisée et donc

indirectement avec l'énergie des atomes de cuivre arrivant à la surface du polymère. Nous montrons que les couches de cuivre élaborées avec des ions Ar^+ de plus de 5 keV sont très stables sous recuit à des températures inférieures et supérieures à la température de transition vitreuse du polymère ($T_g \sim 360^\circ\text{C}$). La couche ne démouille pas et aucune diffusion du cuivre en volume n'a été observée. Les systèmes cuivre/Kapton ainsi obtenus garantissent une bonne conduction de la couche de cuivre dans des conditions thermiques extrêmes et répondent donc aux exigences de l'industrie. A l'opposé, les couches élaborées avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV démouillent rapidement. Ceci montre que le cuivre déposé dans ces conditions est mobile en surface et donc interagit peu avec le Kapton. Le chiffre rond de 5 keV comme valeur seuil est employé ici pour alléger le texte et ne représente pas réellement un seuil précis.

En ce qui concerne le système titane/Kapton, nous montrons que le caractère oxydé de la couche n'a pas d'influence sur son comportement sous recuit. La couche est très stable quelle que soit la température de recuit. Cette grande stabilité peut s'expliquer par la forte réactivité « naturelle » du titane, qui est sans doute renforcée par le surplus d'énergie produit par la pulvérisation ionique.

Nous montrons que le comportement du nickel, souvent décrit comme un métal moyennement réactif quand il est déposé par évaporation, est identique à celui d'un métal réactif comme le titane quand il est déposé par pulvérisation ionique avec des ions Ar^+ de 8 keV. Cependant en l'absence de couche élaborée avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV, rien ne nous permet d'affirmer que son comportement est différent de celui du cuivre.

Nous attirons l'attention au chapitre I (cf. § I.1.1) sur la différence de morphologie entre les faces dites « mate » et « brillante » du Kapton H ou V. Il est donc important de préciser que les comportements décrits ci dessus sont identiques pour les deux faces du Kapton, et qu'aucune différence n'a pu être observée entre Kapton H et V.

Nous allons maintenant nous attarder sur le cas du cuivre pour lequel deux points sont à discuter :

- l'influence de l'énergie des ions Ar^+ sur le comportement de la couche,
- le pourquoi de la non-diffusion du cuivre.

b) Influence de l'énergie des ions Ar^+ sur le comportement du cuivre

Comme nous l'avons vu (cf. § I.3.3.a), à la différence des dépôts élaborés par évaporation où l'énergie moyenne déposée par les atomes est du même ordre que l'énergie des liaisons covalentes (c'est à dire quelque eV), les particules issues d'une pulvérisation sont énergétiques et peuvent atteindre plusieurs keV [11, 12].

Les études menées pour chercher à améliorer l'adhésion métal/polymère montrent que le traitement préalable de la surface du polymère par bombardement ionique est un moyen efficace pour créer de nouveaux sites réactifs à l'origine de la stabilité de couches métalliques faiblement réactives (cf. § I.3.5.b). Elles révèlent notamment que des ions mêmes inactifs de faible énergie (~ 10 eV) sont susceptibles de modifier la surface du polymère. La technique de dépôt par pulvérisation est un moyen d'obtenir les mêmes effets de traitement de surface, grâce à l'effet conjugué du bombardement de la surface du substrat par les ions Ar^+ rétrodiffusés sur la cible et des particules de cuivre énergétiques venant s'y déposer.

Les études montrant l'efficacité du traitement de surface par bombardement ionique sur l'adhésion ayant été effectuées sur des polyimides modèles, on peut expliquer la différence de comportement du couple cuivre/Kapton en fonction des conditions de dépôt par le caractère commercial du film Kapton. En effet, il est bien connu que les polymères commerciaux contiennent de nombreux additifs destinés à améliorer leurs performances (colorants, plastifiants, agents antioxydants et antistatiques, inhibiteurs de radicaux libres). Ces polymères étant notamment plus résistants aux effets d'un bombardement ionique, grâce à la présence d'éléments d'addition comme les plastifiants et les inhibiteurs de radicaux libres, on comprend que pour qu'un traitement de la surface du Kapton soit efficace, il est nécessaire que l'énergie des ions émis soit suffisamment importante pour inhiber l'effet de ces additifs.

Afin de déterminer l'origine de la différence de comportement entre les couches de cuivre élaborées avec des ions Ar^+ de 4 keV et 8 keV, nous nous sommes donc attachés, à l'aide de simulation TRIM, à estimer les différences dans l'énergie des particules émises à la surface du Kapton (particules de cuivre pulvérisées et Ar^+ rétrodiffusés) selon les conditions de dépôt. On voit (fig. III.38) que les distributions en énergie des atomes de cuivre pulvérisés par des ions Ar^+ de 4 keV et 8 keV arrivant à 25° d'incidence sur une cible en cuivre sont peu différentes, et que la proportion de particules de cuivre émises dans la gamme d'énergie de l'ordre du keV ($\sim 1\%$) est faible dans les deux cas. Par contre, la proportion d'ions Ar^+ de forte énergie (typiquement supérieure à 1 keV) susceptibles d'atteindre le Kapton dans nos conditions expérimentales, c'est à

dire rétrodiffusés autour d'un angle de 10° par rapport à la normale de la cible ($\sim 10\%$ du nombre total d'ions Ar^+ rétrodiffusés), est beaucoup plus importante quand leur énergie incidente est de 8 keV (fig. III.39). Dans ces conditions, le traitement de la surface par les ions Ar^+ rétrodiffusés est plus efficace et permet d'atténuer les effets des additifs en laissant la possibilité aux particules de cuivre d'interagir à la surface du Kapton avec la création de sites réactifs à l'origine de la stabilité de la couche sous recuit. On peut alors raisonnablement imaginer que, quand l'énergie des ions Ar^+ est inférieure à un certain seuil, le traitement de la surface du Kapton est insuffisant et la couche de cuivre démouille sous recuit.

Tout ceci suppose que les conditions et les paramètres de dépôt annoncés sont fiables. En effet un mauvais positionnement de la cible ou du substrat (Kapton) peut tout à fait influencer l'énergie des ions cuivre déposés. L'exiguïté de l'enceinte de dépôt ne nous permet pas de mesurer avec une grande précision l'angle d'incidence du faisceau d'ion Ar^+ avec la cible et la position du porte substrat.

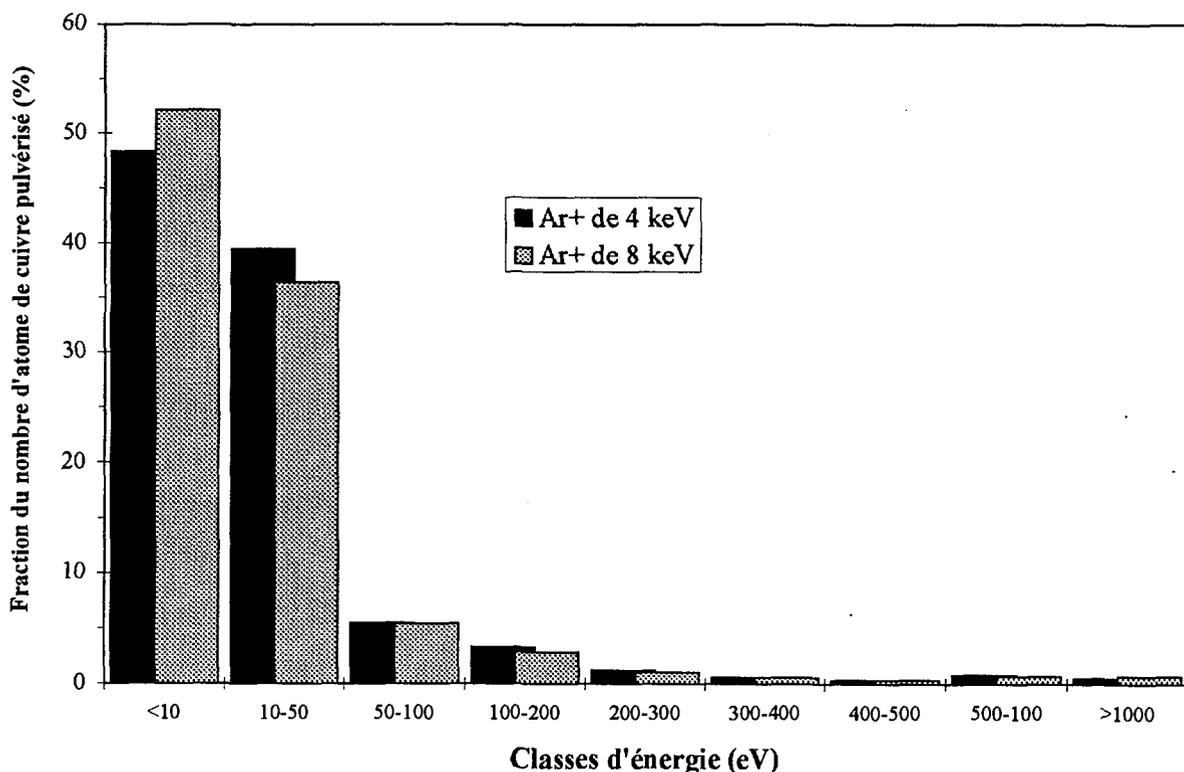


Figure III.38 : Répartition en classes d'énergie des atomes de cuivre arrivant à la surface du Kapton au cours d'élaboration de couche mince par pulvérisation ionique avec des ions Ar^+ incidents de 4 keV ou 8 keV dans nos conditions expérimentales (Résultats issus de simulations TRIM 93).

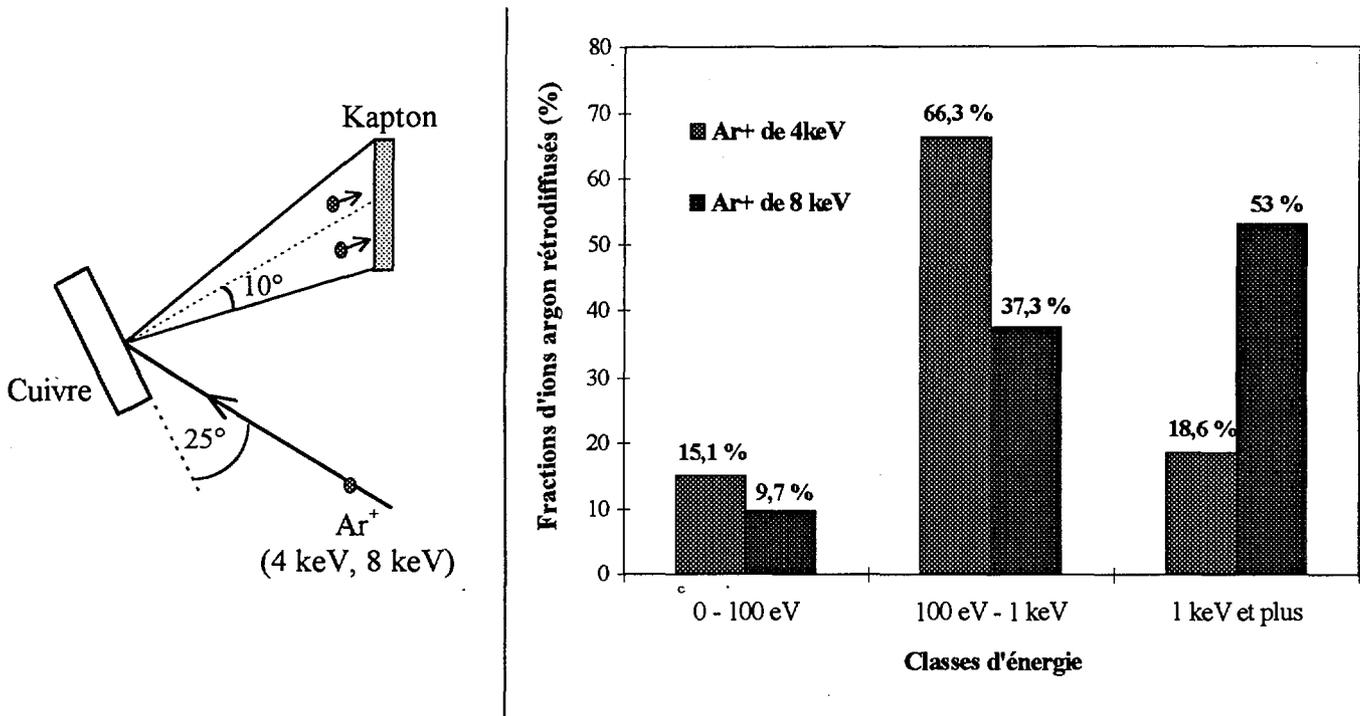


Figure III.39 : Répartition en classes d'énergie des ions Ar^+ rétrodiffusés autour d'un angle de 10° par rapport à la normale de la cible de cuivre selon que leur énergies incidentes sont égales à 4 keV ou 8 keV (Résultats issus de simulation TRIM 93).

c) Influence de l'interface métal/Kapton sur la diffusion

Si on se réfère à la littérature (cf. § I.4.4), il apparaît que l'interaction du métal avec les fonctionnalités de surface du polymère joue un rôle essentiel sur la diffusion. Plus un métal interagit, plus il adhère et moins il diffuse. On comprend donc aisément que dans le cas des couches élaborées avec des ions Ar^+ de 8 keV, le cuivre se comporte comme un métal réactif et ne diffuse pas. Le démouillage des couches élaborées avec des ions Ar^+ de 4 keV étant révélateur d'une faible interaction du cuivre avec les fonctions chimiques du Kapton, on doit s'attendre que le cuivre diffuse au sein du polymère comme on a pu l'observer dans des polyimides « modèles » [2]. Or le cuivre ne diffuse pas quelle que soit la température de recuit et la température dépôt. Deux hypothèses peuvent être avancées : soit la cinétique de démouillage est si rapide que le cuivre s'agrège avant même de pouvoir diffuser sous forme atomique ou de petits cristallites, soit l'ajout d'additifs qui différencie les polymères commerciaux des polymères modèles inhibent cette diffusion. Des couches de cuivre élaborées avec des Ar^+ de moins de 5 keV, en couche épaisse ou fine mais recouverte d'argent (alors « non-démouillable ») ne révélant pas non plus de diffusion en volume (cf. § III.2.5), il semble bien que la seconde hypothèse soit la bonne.

L'analyse par SIMS en temps de vol* (ou ToF-SIMS) de la surface d'une feuille de Kapton nue ne révèle aucun pic intense caractéristique d'une fragmentation de la structure moléculaire d'un polyimide PMDA-ODA (fig. III.40). La figure III.40 ne représente qu'une vue d'ensemble du spectre obtenu, cependant l'extrême sensibilité de cette technique aux pollutions hydrocarbonées produisant une multitude de pics à pratiquement chaque masse jusqu'à des masses supérieures à 200 u.m.a ne nous permet pas de présenter tout le spectre. Cette prolifération de pics rend délicate la reconnaissance de chaque pic, et ne nous a pas permis d'identifier avec certitude la nature des additifs présents en surface. Il est cependant clair que si la surface du Kapton était constituée de chaînes macromoléculaires de type purement polyimide des pics caractéristiques auraient pu être identifiés. Ces résultats confirment l'hypothèse de la présence en surface du Kapton de substances, semble-t-il organiques, susceptibles de modifier complètement le comportement chimique du polymère et donc d'influencer l'interaction métal/polymère. La présence d'éléments d'addition, comme les plastifiants ou des inhibiteurs de radicaux libres susceptibles d'atténuer les effets d'un bombardement ionique peuvent expliquer, comme nous le suggérons plus haut, la faible réactivité des atomes de cuivre produits par des Ar^+ de 4 keV, mais également la non-diffusion du cuivre au sein du polymère, dans la mesure où ils peuvent occuper les volumes libres du polymère dont la présence semble indispensable à la diffusion des métaux (cf. § I.4.3).

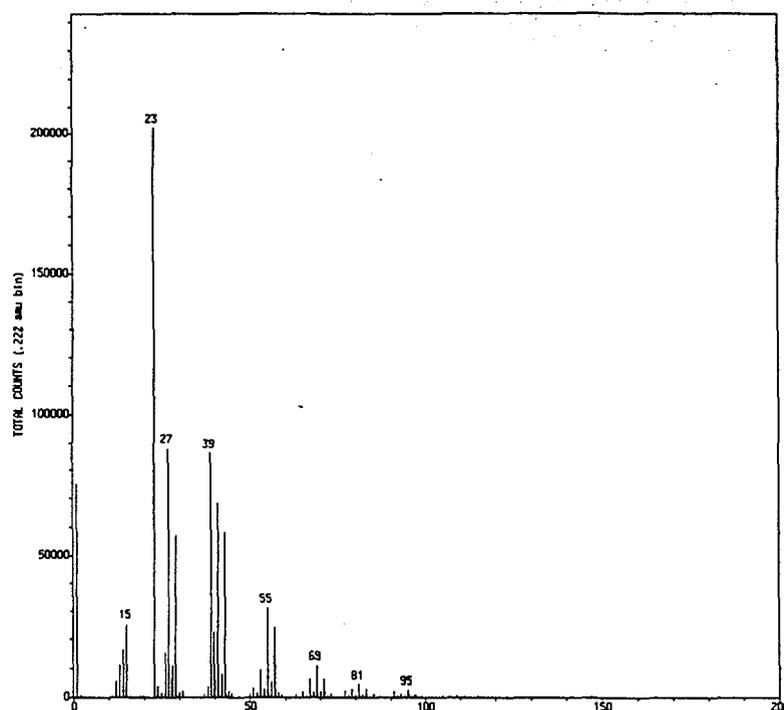


Figure III.40 : Spectre ToF-SIMS d'une feuille de Kapton nue.

*Analyses effectuées au laboratoire de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux, Université Catholique de Louvain (Belgique).

Comme nous l'indiquons au chapitre I (cf. § I.3.3), la technique ToF-SIMS s'est largement développée dans l'étude des caractérisations d'interface. Nous avons donc analysé un dépôt de cuivre de quelques monocouches atomiques élaboré avec des ions Ar^+ de 8 keV. Malheureusement, le transfert de l'échantillon de l'enceinte de dépôt à l'enceinte d'analyse a nécessité des remises à l'air entraînant ainsi une pollution de surface trop importante pour prétendre identifier avec certitude d'éventuels pics d'interaction. Dans l'avenir, il serait intéressant pour une meilleure compréhension des effets observés dans notre étude d'identifier la nature des interactions Cuivre/Kapton à l'origine de la stabilité des couches élaborées avec des ions Ar^+ de 8 keV, et pouvoir ainsi la comparer à celles décrites dans la littérature pour des métaux réactifs déposés par évaporation sur des polyimides modèles (cf. § I.3.3). Mais ce travail demande la mise en place d'une enceinte de dépôt communicante avec l'enceinte d'analyse, si on veut éviter les problèmes de pollution de surface.

Deux paramètres nous séparent des études antérieures sur le sujet : le caractère commercial du polymère et la technique de dépôt. La discussion faite ci-dessus amène à penser que les particularités du polymère commercial utilisé est la principale cause de la non-diffusion du cuivre. Il reste cependant un doute quant au rôle joué par la technique de dépôt. La réactivité du cuivre, quand il est déposé par le biais d'ions Ar^+ de moins de 5 keV, peut être suffisamment faible pour qu'il puisse diffuser en surface mais trop forte pour lui permettre de diffuser en volume. Afin d'établir une réelle comparaison avec les résultats de la littérature, on s'est affranchi d'un de ces paramètres en élaborant sur du Kapton des couches de cuivre par évaporation.

Nous nous sommes placés dans des conditions les plus proches de celles décrites dans la littérature, c'est à dire à faible vitesse de dépôt (inférieure à une monocouche atomique à la minute), et à des températures de dépôt et de recuit proches de T_g . On observe aucune trace de la diffusion du cuivre au sein du Kapton que la couche soit élaborée à chaud (fig. III.41) où à froid puis recuit (fig. III.42). La couche de cuivre démouille dans les deux cas. A la différence des couches élaborées par pulvérisation ionique avec des ions Ar^+ de 4 keV, on voit que la couche élaborée à froid par évaporation démouille avant même d'être recuite. Il semble donc que le cuivre évaporé interagisse moins. Quoi qu'il en soit le cuivre ne diffuse pas dans le Kapton contrairement à ce qui a été observé sur des polyimides « modèles », ce qui confirme bien notre hypothèse.

Dans la suite, il serait intéressant d'étudier le comportement d'une couche de cuivre élaborée sur un polyimide « modèle » par pulvérisation ionique. On pourrait ainsi, dans le cas où une couche de cuivre élaborée avec des ions Ar^+ de 4 keV est stable, confirmer que la pulvérisation ionique est

une technique adaptée à l'élaboration de couches adhérentes et que la présence d'additifs dans le Kapton est bien à l'origine de la faible réactivité des atomes de cuivre produits par des Ar⁺ de 4 keV.

Toute cette discussion tient pour acquis les résultats de la littérature en matière de diffusion du cuivre dans les polyimides. Il est bien évident que si la non-uniformité latérale jouait un rôle dans les expériences qui concluent à cette diffusion, la non-diffusion du cuivre observée ici ne ferait que refléter un cas général : *les métaux ne diffusent pas dans les polymères sous recuit*.

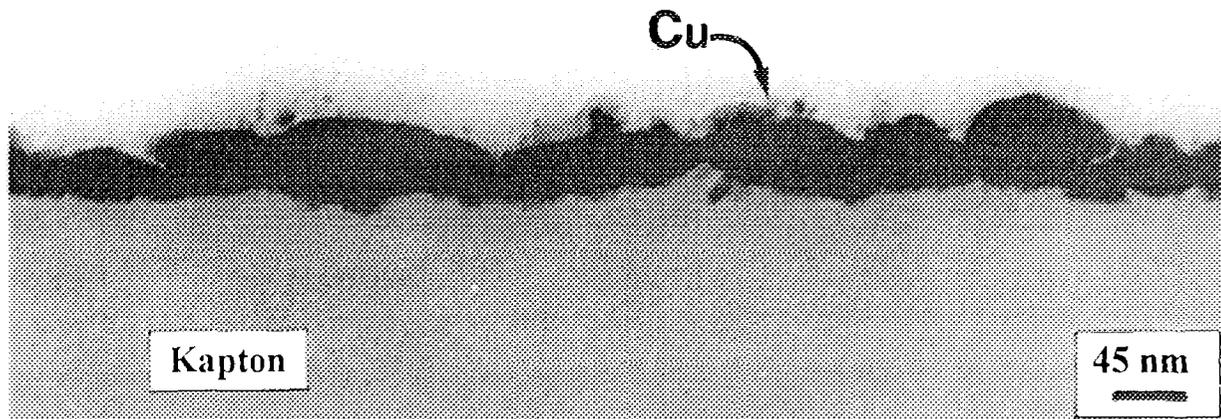


Figure III.41 : Vue en coupe transverse d'une couche de cuivre élaborée par évaporation sur une feuille de Kapton chaude (300°C). Nous n'observons pas de diffusion et la présence de gros amas de cuivre issus du démouillage de la couche.

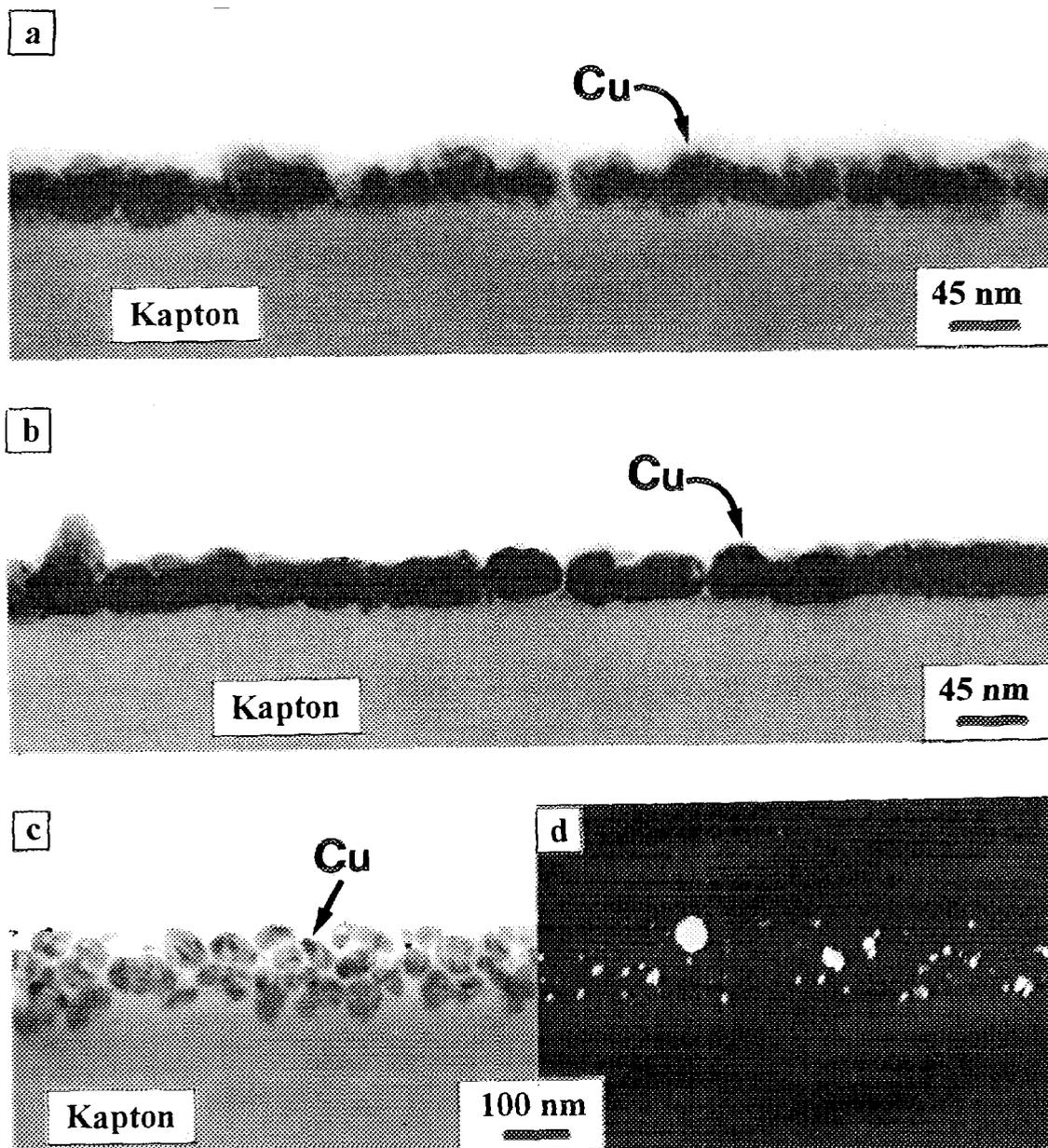


Figure III.42 : Vue en coupe transverse d'une couche de cuivre élaborée par évaporation sur une feuille de Kapton froide (25°C), a : après dépôt, la couche a déjà démouillé, b : après recuit de 48 h à 322°C, c : vue de l'échantillon recuit incliné de 60°, on distingue nettement les agrégats de cuivre à la surface du Kapton. Ces agrégats apparaissent blancs sur l'image en fond noir d si un faisceau diffracté par ces cristallites a été sélectionné par le diaphragme objectif.

III.6 Annexe du chapitre III

Annexe III.1

Reconstruction en trois dimensions d'une image projetée sur un plan (Stéréométrie)

On se place dans le cas de la figure III.A-1, où l'opérateur voit deux objets distincts séparés d'une distance Δx , les deux objets se trouvant à des profondeurs différentes (fig. III.A-2.b). On peut alors reconstituer une image en trois dimensions, c'est à dire déterminer la distance Δz , en créant une parallaxe p (déplacement de la position apparente d'un objet, dû à un changement de position de l'observateur) par l'inclinaison de l'échantillon autour d'un axe parallèle à la surface (fig. III.A-2) :

$$p = (x_{B2} - x_{A2}) - (x_{B1} - x_{A1}) = \Delta x_2 - \Delta x_1 = 2\Delta z \sin \gamma \quad \text{(III.A-1)}$$

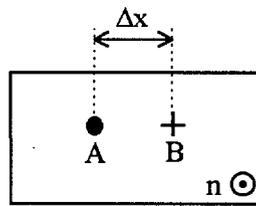


Figure III.A-1 : Projection sur un plan de deux objets de profondeur différente (fig. III.A-2.a).

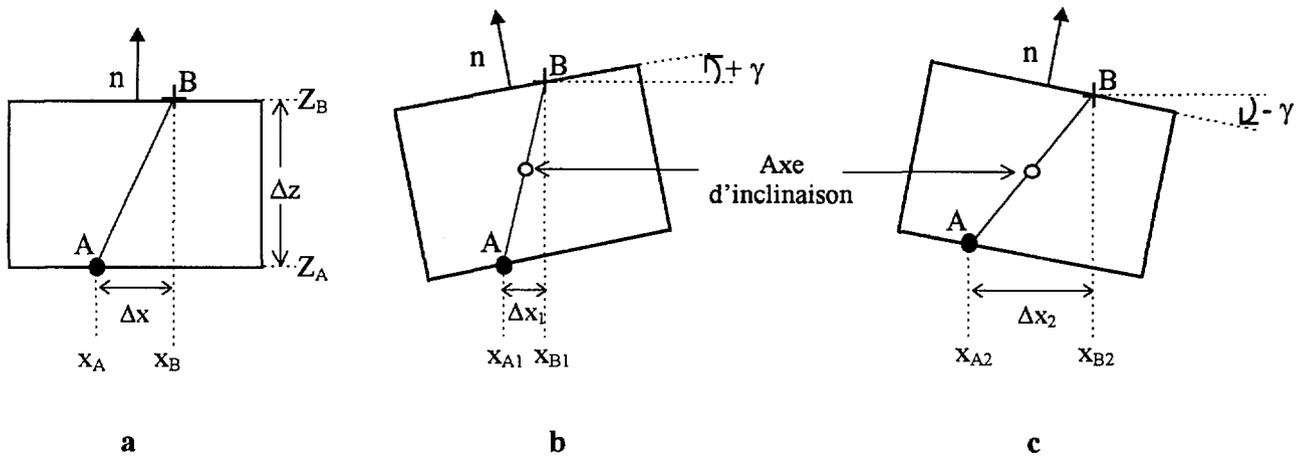


Figure III.A-2 : Définition géométrique des paramètres utiles à la reconstruction stéréométrique, l'écart entre A et B vu par l'opérateur est, a : Δx quand l'échantillon est non-incliné (fig. III.A-1), b : Δx_1 quand l'échantillon est incliné de $+\gamma$, c : Δx_2 quand l'échantillon est incliné de $-\gamma$.

Dans le cas particulier où les deux objets sont à une même profondeur Z ou à profondeur nulle (c'est à dire placés en surface), Δx_2 est égale à Δx_1 et par conséquent la parallaxe p est nulle.

III.7 Références du chapitre III

- [1] K. W. Paik, A. L. Ruoff, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **153**, 143 (1989).
- [2] F. Faupel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **134**, 9 (1992).
- [3] Note technique du Kapton, Du Pont de Nemours.
- [4] *Metals Handbook*, American Society for Metals (1948).
- [5] Landolt-Börnstein new series, Diffusion in Solid Metals and Alloys, group III vol. 26 (1990).
- [6] T.-H. Wang et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 1057 (1993).
- [7] S. P. Kowalczyk, Y.-H. Kim, G. F. Walker, J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 375 (1988).
- [8] F. K. Legoues, B. D. Silverman, P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 2200 (1988).
- [9] K. W. Paik, A. L. Ruoff, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **153**, 143 (1989).
- [10] N. Marin, Y. Serruys, *Nucl. Instr. Meth.* (1995), sous presse.
- [11] R. Behrisch, *Topics in Applied Physics*, R. Behrisch Ed., Springer-Verlag Berlin, Sputtering by Particle Bombardement I **47**, 1 (1981).
- [12] R. G. Hart, C. B. Cooper, *Surface Science* **94**, 105 (1980).

Chapitre IV

Comportement et diffusion des systèmes métal/Kapton sous irradiation

IV.1	Rappels sur les effets d'irradiation dans les polymères	150
IV.1.1	Processus et effets élémentaires de la radiolyse	150
IV.1.2	Effets d'irradiation par bombardement d'ions énergétiques	154
	a) Interaction ion-polymère	154
	b) Modifications structurales du polymère	157
IV.2	Evolution des systèmes métal/Kapton sous irradiation d'ions Kr⁺ de 300 keV	161
IV.2.1	Conditions et paramètres des irradiations	161
IV.2.2	Endommagement du Kapton vierge	162
IV.2.3	Evolution du système cuivre/Kapton	167
IV.2.4	Evolution du système titane/Kapton	172
IV.2.5	Synthèse des résultats	174
IV.3	Evolution du système cuivre/Kapton sous irradiation d'ions He⁺ de 450 keV	175
IV.3.1	Paramètres de l'irradiation	175
IV.3.2	Résultats	175
IV.4	Discussion	179
IV.4.1	Modification du Kapton sous irradiation	179
IV.4.2	Comportement sous irradiation des systèmes métal/Kapton et diffusion	180
IV.5	Annexes du chapitre IV	183
IV.6	Références du chapitre IV	188

IV.1 Rappels sur les effets d'irradiation dans les polymères

Il est nécessaire de comprendre les mécanismes élémentaires des effets d'irradiation dans les polymères pour une meilleure compréhension des processus à l'origine de la diffusion des métaux sous irradiation. Il est difficile de résumer ici en quelques pages un sujet aussi vaste et complexe. Nous nous attacherons juste à rappeler les aspects généraux en focalisant nos exemples sur le cas des polyimides. Nous ne pouvons aborder les effets d'irradiation dans les polymères par bombardement ionique sans un bref rappel des processus de radiolyse.

IV.1.1 Processus et effets élémentaires de la radiolyse

Les premières études menées sur les effets d'irradiation dans les polymères datent des années 50. A cette époque, l'émergence de la radiochimie a permis de mettre en évidence les premiers effets de radiolyse dans les matériaux organiques. Chapiro en France [1] et Charlesby en Angleterre [2] ont largement contribué à établir les mécanismes élémentaires de la radiolyse dans les polymères, qui constituent aujourd'hui les bases de la connaissance dans ce domaine.

L'énergie transmise au cours de l'interaction du rayonnement avec le cortège électronique des molécules provoque l'ionisation ou l'excitation des molécules et la libération d'électrons secondaires relativement énergétiques (un faisceau d'électrons primaires de 1 MeV peut produire l'émission d'électrons secondaires de plus de 100 eV). Très rapidement, cet état hautement instable va évoluer vers un état plus stable avec la création de paires de radicaux libres par rupture de liaisons chimiques. La formation de radicaux libres peut se produire sur la chaîne principale avec la cassure d'une liaison C—C ou sur une chaîne latérale avec, par exemple, la coupure d'une liaison C—H (fig. IV.1).

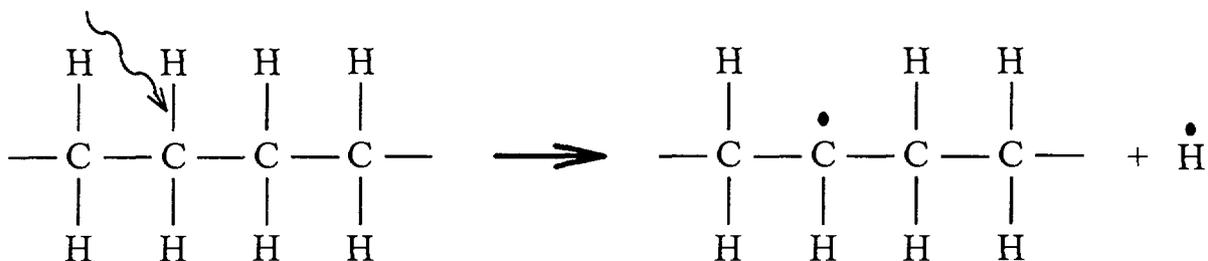


Figure IV.1 : Formation d'une paire de radicaux libres par rupture d'une liaison dans le polyéthylène.

On ne peut pas prédire la liaison particulière qui sera rompue uniquement par des considérations énergétiques. En effet, dans le polyéthylène, par exemple, les liaisons C—H sont coupées préférentiellement alors que leur énergie de liaison ($\sim 4,8$ eV) est supérieure à celle des liaisons C—C ($\sim 3,65$ eV). Dans le polyisobutylène, l'effet est inverse : les liaisons C—C sont plus fragiles. L'énergie transférée à un électron est en moyenne assez grande pour que l'énergie de liaison n'aie en fait que peu d'importance. La probabilité qu'une liaison soit coupée dépend alors de son « exposition » au rayonnement, qui est plus ou moins grande selon la configuration de la molécule. La stabilité chimique des radicaux dépend en grande partie de l'endroit de la chaîne où ils sont créés. Selon la liaison rompue, un radical peut être très mobile (hydrogène), moyennement (radical méthyle) ou très peu mobile (coupure sur la chaîne principale).

Les modifications chimiques et structurales des polymères induites par irradiation sont issues des réactions des radicaux libres entre eux. La probabilité que des radicaux libres se recombinent est fonction d'une part de leur structure chimique et d'autre part de différents facteurs physiques qui déterminent leur mobilité. En particulier, la température d'irradiation joue un rôle primordial. Le degré de cristallinité peut également intervenir, la migration des radicaux étant beaucoup plus lente dans les zones cristallines que dans les zones amorphes [3]. Cette probabilité peut aussi dépendre de la présence d'éléments d'addition, comme les plastifiants ou des inhibiteurs de radicaux libres susceptibles de la réduire et ainsi d'atténuer les effets d'irradiation en limitant la mobilité des radicaux ou en s'y substituant.

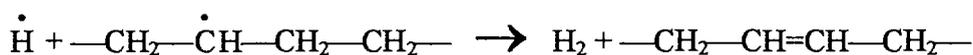
La nature, la localisation, et la diffusion des radicaux formés déterminent le processus et la vitesse d'endommagement du polymère. On peut distinguer principalement trois types de modifications chimiques à l'origine de l'endommagement des polymères sous irradiation :

- La réticulation :

On appelle réticulation la formation de liaisons chimiques entre deux molécules (réticulation intermoléculaire) ou deux portions d'une même macromolécule (réticulation intramoléculaire) par recombinaison de deux radicaux formés sur des chaînes latérales. Le polyéthylène est l'exemple type du polymère qui se réticule sous irradiation (fig. IV.2).

La réticulation a pour effet d'augmenter le poids moléculaire, la température de transition vitreuse, et de diminuer la solubilité. Dans le cas extrême où toutes les chaînes moléculaires sont réunies pour former une molécule unique, le polymère devient insoluble et forme un gel quand il est placé dans un solvant [4].

carbone adjacents d'une même chaîne, il y a création d'une double liaison avec libération d'une molécule d'hydrogène :



A l'opposé, l'addition d'hydrogène gazeux sur des liaisons doubles les font disparaître.

De façon générale, ces différents processus surviennent simultanément. Cependant, leur vitesse respective peut largement varier en fonction de la structure chimique du polymère et des conditions d'irradiation. Il est, par exemple, bien connu que les polymères contenant des cycles aromatiques sont les plus résistants à l'irradiation. En effet, l'excitation électronique est alors délocalisée sur tout le cycle, ce qui empêche la formation des radicaux libres. Ainsi, en introduisant des cycles aromatiques dans un polymère aliphatique, on augmente sa résistance à l'irradiation. Une excitation initialement créée sur le polymère pourra être transférée sur le cycle aromatique qui joue le rôle de protecteur vis à vis de l'ionisation.

Les paramètres physiques de l'irradiation, et en particulier le dépôt d'énergie par unité de longueur $-\left(\frac{dE}{dx}\right)$ (L.E.T. pour Linear Energy Transfer) jouent un rôle essentiel dans les processus de modification chimique du polymère. Le rendement radiochimique G, qu'on définit pour une transformation chimique donnée comme le nombre d'événements pour une énergie de 100 eV absorbée, est également un facteur dominant dans la compréhension des modifications chimiques induites par irradiation dans les polymères [5].

Les processus de radiolyse décrivent essentiellement les effets d'irradiation « douce » par des rayonnements ionisants de type γ ou de type β créés par un faisceau d'électrons dont la densité de dépôt d'énergie est faible et peut être considéré comme presque uniquement électronique (collision inélastique), tout au moins dans une certaine gamme énergie (typiquement inférieure à 1 MeV). Les processus de radiolyse ne décrivent pas les effets induits par les collisions élastiques (dépôt d'énergie nucléaire).

Les irradiations par faisceau d'ions créent des dépôts d'énergie élevés et induisent des modifications beaucoup plus fortes à la fois dans la structure moléculaire et dans les propriétés du polymère. De plus, la perte d'énergie par collisions nucléaires peut devenir importante selon la masse et l'énergie de la particule, et est toujours importante en fin de parcours.

IV.1.2 Effets d'irradiation par bombardement d'ions énergétiques

Contrairement aux processus de radiolyse maintenant bien définis, l'interprétation des mécanismes de dégradation des polymères par bombardement ionique reste empirique. Cependant l'aspect « inhabituel » des effets induits, ainsi que les nouvelles propriétés (transition isolant-conducteur) qu'il est possible d'obtenir expliquent l'intérêt grandissant pour ce type d'irradiation à fort dépôt d'énergie.

a) Interaction ion-polymère

Les interactions d'ions énergétiques avec les polymères organiques induisent des effets spécifiques différents de ceux observés pour des rayonnements purement ionisants (γ , rayons X, électrons de moins de 1 MeV). En particulier, trois facteurs déterminants sont à l'origine de ces différences :

- Le transfert d'énergie des ions dans la matière se fait par deux processus simultanés : excitations électroniques (S_e) et collisions nucléaires (S_n). La proportion d'énergie dissipée par l'un ou l'autre de ces mécanismes dépend de l'énergie cinétique de l'ion incident (fig. IV.3).

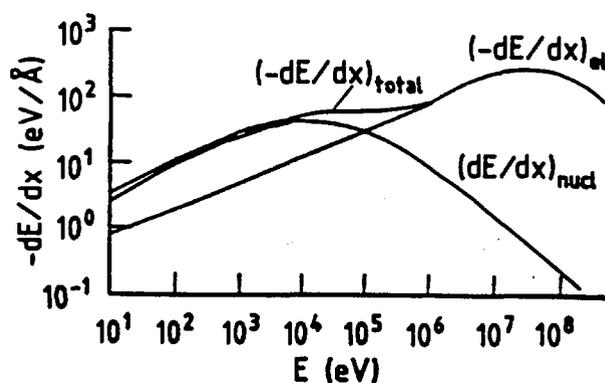


Figure IV.3 : Représentation logarithmique du pouvoir d'arrêt d'ions argon dans du polystyrène en fonction de leur énergie (calcul obtenu par TRIM) [9].

Les réactions chimiques résultant respectivement de ces deux mécanismes de dépôt d'énergie sont différentes. Le terme électronique produit des effets de radiolyse avec formation d'espèces

hautement excitées, de molécules ionisées et d'excitations collectives capables de se relaxer. Les fragments, les espèces excitées et les radicaux induits par collisions nucléaires sont produits aléatoirement et sont, contrairement à ceux produits par le processus électronique, hautement instables d'un point de vue thermodynamique [6-8].

- La quantité d'énergie déposée (typiquement comprise entre 50 et 500 eV/Å pour des ions lourds d'énergie de l'ordre du keV [10]) est de deux à trois ordres de grandeur supérieure à celle des radiations ionisantes classiques [11]. Cette énergie se dépose en un temps très court (10^{-14} à 10^{-13} s) dans un volume dont la géométrie et la taille dépendent de la quantité totale d'énergie déposée et surtout du mécanisme de dépôt dominant.

Pour des ions de haute énergie (MeV/amu), le processus électronique domine. La trajectoire de l'ion est approximativement linéaire et forme autour d'elle un cylindre d'endommagement produit par les électrons secondaires émis lors des ionisations et excitations de la molécule par l'ion (fig. IV.4.b). La structure de la *trace* se divise grossièrement en deux parties : une région de rayon r_c située au coeur de la trace dans laquelle plus de 50% de l'énergie est déposée, et une région correspondant au parcours des électrons secondaires dont les énergies cinétiques déterminent le rayon r_p (5-10 Å pour des électrons de moins de 100 eV, 50-500 Å pour des électrons de plus de 100 eV) [12,9].

Pour des ions de faible énergie (keV/amu), c'est le dépôt d'énergie par collision élastique qui domine. Le volume de dissipation d'énergie correspond alors au volume de la cascade de collisions dont la forme aléatoire ressemble à une « goutte » de taille moyenne de l'ordre de 100 Å (fig. IV.4.b) [13]. Les mécanismes d'excitation électronique sont également présents et contribuent à augmenter le rayon de la trace de l'ion, dont la valeur est typiquement égale à 10-30 Å pour des ions d'énergie de l'ordre du keV [13].

Dans le cas où les deux processus de dépôt d'énergie (électronique et nucléaire) contribuent de manière significative à l'endommagement du polymère, l'ion produit à la fois des ionisations très localisées issues d'excitations électroniques, et des sous-cascades de collisions distribuées aléatoirement au cours de sa trajectoire.

La distribution de l'endommagement le long de la trajectoire de l'ion est très différente comparée au cas des électrons ou des neutrons. Alors que les zones d'endommagement le long de la trace d'un électron de 1 MeV consistent en une série de « lobes » d'ionisation séparés en moyenne

de quelques centaines d'Angström [14], les distances séparant les zones endommagées sur la trajectoire d'un ion énergétique sont assez réduites et se recouvrent facilement.

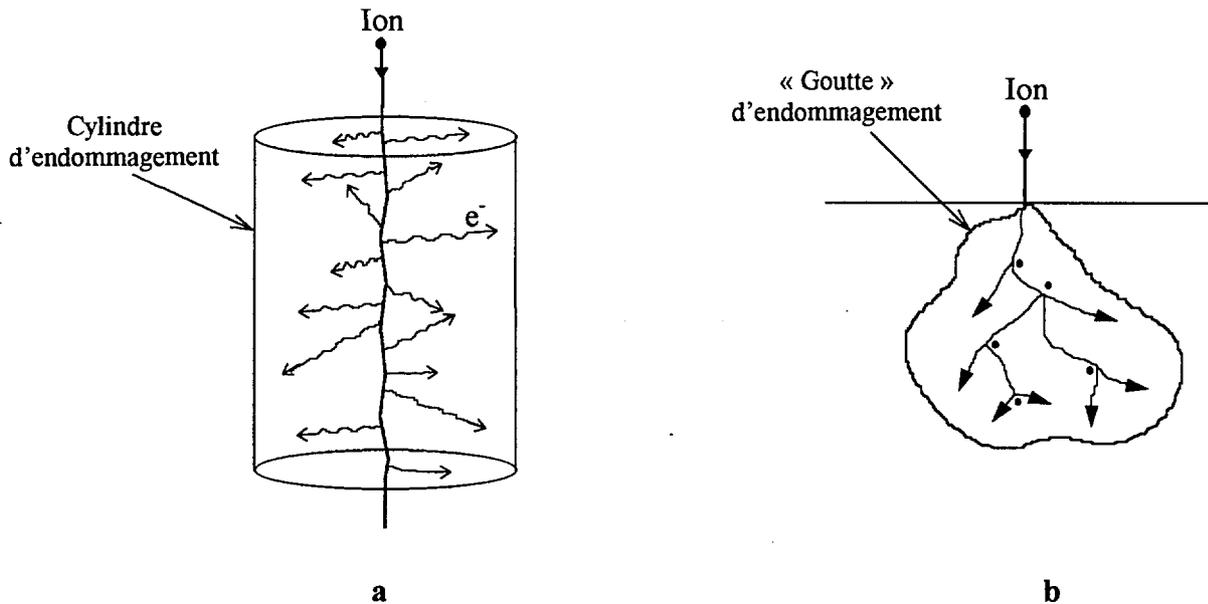


Figure IV.4 : Forme du volume d'endommagement selon le mécanisme de dépôt d'énergie dominant, a : forme cylindrique quand le processus est électronique, b : forme de « goutte » quand il est nucléaire.

- Lors de l'irradiation d'un polymère par des ions énergétiques à un flux suffisamment élevé, il y a recouvrement temporel des effets d'irradiation produits successivement. Cela signifie qu'un ion incident succédant à un autre ion dans la même zone libère son énergie dans un matériau encore modifié par le passage de l'ion précédent. Plusieurs facteurs sont à l'origine de ce phénomène. Tout d'abord, la faible conductivité thermique et électrique des polymères ne permet pas à l'échauffement local induit par le passage de l'ion de s'évacuer rapidement. Le fort dépôt d'énergie produit par l'ion lors de son passage implique que le nombre d'événements pour une transformation chimique donnée est important. En termes de radiolyse, on peut dire que le rendement chimique par rayonnement G d'un ion est très élevé comparé à celui des photons ou des électrons. Ceci est d'autant plus vrai que la distribution spatiale des réactifs produits est assez homogène et que leur réaction se produit localement à l'intérieur même de la trace de l'ion [15].

Par conséquent, les états excités induits par des ions dans un polymère au cours d'impacts successifs peuvent interagir. En ce qui concerne le dépôt d'énergie électronique, on se trouve donc dans une configuration typiquement opposée à celle des métaux ou des semi-conducteurs, où la

vitesse de relaxation vers un état d'équilibre est si grande que le recouvrement d'état excités produits successivement est impossible [13].

Les concepts introduits ici montrent que les irradiations à fort dépôt d'énergie, tels que les faisceaux d'ions, provoquent des effets spécifiques dans les polymères résultant à la fois du recouvrement temporel entre deux événements successifs, et spatial entre les volumes d'endommagement associés à chaque particule. La réponse du matériau devient rapidement non-proportionnelle aux perturbations externes, ce qui conduit à des effets fondamentalement non-linéaires [11,16].

b) Modifications structurales du polymère

La complexité des effets chimiques induits par l'interaction d'un ion énergétique avec un polymère ne permet pas encore une bonne compréhension des mécanismes élémentaires à l'origine des modifications structurales des polymères. En particulier, il n'existe pas de modèle simple bien établi expliquant la multiplicité des effets chimiques produits par un ion. Il apparaît cependant clairement que les effets d'irradiation dépendent en grande partie de l'énergie de la particule et de la dose d'irradiation.

- Ions de faible énergie (< 100 keV/amu) :

Quand le processus de collision nucléaire est dominant, c'est à dire à faible énergie, on distingue trois régimes de modification en fonction de la dose d'irradiation [17,18] :

- A faible dose ($< 10^{13}$ ions/cm²), l'irradiation produit des modifications chimiques semblables à celles décrites pour des processus de radiolyse (dégradation, réticulation, perte de matière). Cependant, la forte concentration d'événements induit des effets supplémentaires dus aux interactions des produits issus de la dissociation moléculaire [18]. A ce stade de l'irradiation, les effets observés sont typiquement similaires à ceux observés dans les polymères radiolysés (évolution de la solubilité et du poids moléculaire) [17].

- Le régime de dose d'irradiation moyenne ($10^{13} \sim 5 \cdot 10^{14}$ ions/cm²) est caractérisé par une chimie complexe spécifique à chaque polymère. La complexité de l'organisation moléculaire conduit à la formation de liaisons chimiques à la fois fortes et faibles. Par conséquent, il existe un nombre important de recombinaisons possibles. Peu d'études ont été menées dans cette gamme de dose

d'irradiation. On peut seulement affirmer que la structure originale du polymère est modifiée et que ses propriétés physiques (optiques et électriques) commencent à se modifier.

- La situation est beaucoup plus claire à forte dose d'irradiation ($\sim 5 \cdot 10^{14}$ à 10^{16} ions/cm²). Il est maintenant bien établi que de la structure moléculaire initiale du polymère se dissocie avec la perte des éléments les plus faiblement liés (H, N, O, F, etc.), qui, sous forme gazeuse, (par exemple, H₂, CO, CO₂ pour les polyimides et CF, CF₃ pour le Téflon [19]) diffusent jusqu'à la surface avec des coefficients de diffusion de l'ordre de 10^{-8} cm²s⁻¹ [20], pour ensuite s'échapper du matériau [19-21]. La quantité de gaz émis au cours de l'irradiation décroît exponentiellement avec la dose totale d'ions reçue à la surface du polymère [22]. Cette perte des éléments les plus volatils s'accompagne d'un réarrangement structural du polymère, généralement interprété en termes de carbonisation ou de graphitisation. Les propriétés physiques du polymère sont alors considérablement modifiées. Le polymère s'opacifie jusqu'à devenir noir, se densifie [23] et dans le cas des polyimides devient dur et fragile [24]. Mais l'effet le plus marquant est l'augmentation de la conductivité [25,26], qui dans le cas des polyimides peut être supérieure à 10 ordres de grandeur [27-30].

Wasserman [31] montre que l'endommagement induit dans les polymères par l'irradiation d'ions de faible énergie est de nature fractale, et qu'il est par conséquent possible d'interpréter le transport électronique par un processus de percolation. Il est ainsi possible d'interpréter les effets d'irradiation par l'étude des propriétés électriques du matériau endommagé.

En accord avec le modèle de Wasserman, de nombreuses études ont permis d'établir que la restructuration moléculaire des polyimides est issue d'un réarrangement des atomes de carbone vers un état plus stable. Ce réarrangement conduit à la formation d'un nouveau matériau carboné, dont les propriétés semblent assez similaires à celles d'un carbone amorphe hydrogéné [32], constitué d'amas graphitiques dispersés au sein d'une phase de carbone amorphe contenant une faible proportion d'hydrogène [27-29,33-35].

- Ions de forte énergie (100 keV-MeV/amu) :

Cette forte dépendance des effets d'irradiation avec la dose d'ions se retrouve également pour des ions de forte énergie, c'est à dire lorsque le dépôt d'énergie est essentiellement électronique et la trace du faisceau continue. Cette dépendance peut s'expliquer macroscopiquement en termes de recouvrement spatial entre les volumes cylindriques des traces propres à chaque ion émis à la surface du polymère [17]. Ainsi, à faible dose, les points d'impact des ions sont suffisamment éloignés les uns des autres pour que les volumes endommagés issus de ces impacts ne se recouvrent pas. Les

modifications chimiques restent alors confinées dans les cylindres respectifs de chaque trace d'un ion. Lorsque la dose augmente, la probabilité que deux traces interfèrent augmente et la surface exposée au bombardement se trouve progressivement recouverte jusqu'à former au sein du polymère un agrégat continu de zones endommagées. On peut alors définir un taux de recouvrement qui peut être double quand deux volumes se recouvrent, triple pour trois volumes, etc., jusqu'à atteindre une valeur critique qui, dans le modèle de percolation, définit un amas infini. La probabilité pour qu'un point de la surface soit irradié peut alors s'écrire en fonction de la dose ϕ [36] :

$$p = 1 - \exp(-\sigma\phi) \quad (\text{IV.1})$$

où σ est la probabilité qu'un ion tombe dans un polymère déjà modifié, et appelé « section efficace de région endommagée » d'après [36].

A ce stade de l'irradiation, les propriétés optiques et surtout électriques sont fortement modifiées [36-40]. En particulier, il a été observé que la résistivité d'un film de Kapton H irradié avec des ions N_2^+ de 1 MeV à une dose de 10^{17} ions/cm² est de l'ordre de 10^{-2} Ω .cm, c'est-à-dire inférieure de 20 ordres de grandeur à sa résistivité d'origine ($\sim 10^{18}$ Ω .cm) [41]. Venkatesan et al. [42] proposent une classification des différents effets résultant de l'irradiation des polymères avec des ions Ar^+ de 2 MeV (fig. IV.5). On observe bien deux domaines :

- à faible dose, les modifications reflètent un processus de radiolyse,
- à forte dose, les modifications sont beaucoup plus intenses. Le polymère perd sa structure et ses propriétés d'origine.

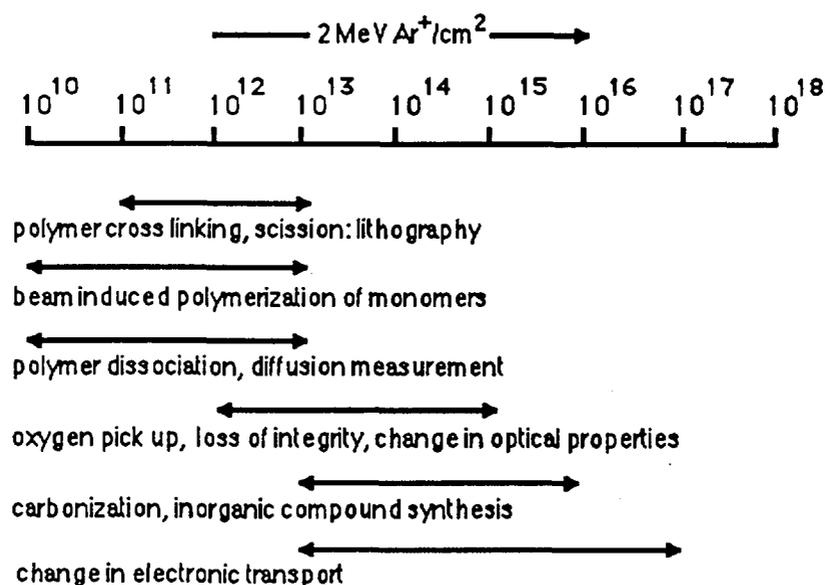


Figure IV.5 : Phénomènes induits dans les polymères par une irradiation d'ions Ar^+ de 2 MeV en fonction de la dose [42].

Le débit de dose ou flux (exprimé en ions/cm²s⁻¹) agit également sur les effets d'irradiation. Cependant, peu d'études ont été menées dans ce domaine, et son rôle dans les mécanismes de dégradation est encore loin d'être établi. Ces effets sont généralement interprétés en terme d'échauffement de l'échantillon causé par l'intensité du faisceau. A fort flux, des effets de pyrolyse (T~400°C pour les polyimides) accompagnent les effets d'irradiation [43].

Grâce à sa structure en chaînes cycliques aromatique et aliphatique, et à la présence d'additifs, dont nous ignorons la nature, les films Kapton ont une excellente tenue à l'irradiation. Le Kapton fait certainement partie des films plastiques commerciaux dont la résistance aux irradiations est la meilleure [44].

Nous avons choisi d'irradier le Kapton avec des ions Kr⁺ de 300 keV et des ions He⁺ de 450 keV. Dans le cas de l'irradiation aux ions He⁺, le régime de trace est typiquement continu alors que pour l'irradiation aux ions Kr⁺, il est plutôt intermédiaire entre un régime de cascade et un régime linéaire. La dose choisie pour ces deux types d'irradiation étant élevée (> 10¹⁶ ions/cm²), on s'attend que le Kapton subisse de fortes modifications structurales et par conséquent perde largement ses propriétés d'origine.

IV.2 Evolution des systèmes métal/Kapton sous irradiation d'ions Kr⁺ de 300 keV

IV.2.1 Conditions et paramètres des irradiations

Nous avons réalisé nos irradiations sur l'accélérateur Van de Graaff 1 MV du laboratoire, utilisé également pour l'analyse RBS.

Le porte-objet conçu pour accueillir les échantillons est équipé d'un dispositif de chauffage relié à un thermorégulateur programmable, destiné à atteindre la température d'irradiation souhaitée (jusqu'à des températures supérieures à 600°C) et à la réguler tout au long de l'expérience. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à la surface du porte-objet en contact avec la face de l'échantillon non exposée aux ions. Ce dispositif permet une bonne reproductibilité de la température d'irradiation mais ne donne qu'une mesure approximative de la température de la surface de l'échantillon irradié. Le Kapton étant mauvais conducteur thermique, un fort gradient de température peut s'établir entre les deux faces de l'échantillon.

La dose totale reçue par l'échantillon est évaluée en intégrant le flux sur la durée de l'expérience. La défocalisation du faisceau et le balayage de la cible permettent une assez bonne homogénéisation du flux sur l'ensemble de la zone irradiée (diamètre d'impact ~ 15 mm). D'un point à l'autre de la zone irradiée, on obtient au maximum 15 % d'écart sur la mesure du flux. La valeur du flux (ions/cm².s) s'obtient grâce à la densité de courant cible ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) mesurée au moyen d'une cage de Faraday mobile, qui vient se placer devant l'échantillon sur la trajectoire du faisceau. Bien qu'elles imposent une brève coupure du faisceau et qu'elles ne donnent que des indications instantanées, ces mesures sont utiles au réajustement du flux à la valeur souhaitée. La stabilité du courant incident est toutefois appréciée tout au long de l'irradiation par la mesure en continu du courant intercepté par le diaphragme.

L'un des objectifs de ce travail étant de comparer le comportement sous irradiation de systèmes métal/Kapton selon la nature réactive du métal déposé, nous avons procédé à l'irradiation de deux feuilles de Kapton : l'une recouverte d'une fine couche de cuivre et l'autre de titane. Nous détaillons dans la suite les conditions de dépôt de ces deux échantillons.

En complément, l'irradiation d'une feuille de Kapton vierge nous permettra de mesurer avec précision par RBS la quantité de Krypton implanté, et d'étudier le rôle éventuel d'une couverture métallique sur l'endommagement du Kapton par irradiation.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, nous nous sommes attachés à ce que les paramètres d'irradiation soient les plus reproductibles possibles d'une irradiation à l'autre (tableau IV.1).

Echantillon irradié	Ion	Energie (keV)	Dose moyenne 10^{16} (ions/cm ²)	Flux moyen 10^{12} (ions/cm ² .s)	Temps (mn)	Température échantillon (°C)
Kapton vierge	Kr ⁺	300	3,6	7,91	76	205 ⁺²⁰ ₋₁₇
Cuivre/Kapton	Kr ⁺	300	3,0	5,8	86	205 ⁺¹⁵ ₋₁₀
Titane/Kapton	Kr ⁺	300	3,1	8,6	60	229 ⁺¹¹ ₋₄

Tableau IV.1 : Paramètres des irradiations aux ions Kr⁺. Les doses et les flux annoncés sont des valeurs moyennées sur toute la zone irradiée.

Malgré le système de régulation, on constate que la température de l'échantillon peut largement varier au cours de l'irradiation (tableau IV.1). Ceci s'explique par le fait que le faisceau contribue simultanément avec le four à échauffer l'échantillon. Ainsi, lorsqu'en cours d'expérience l'échantillon n'est plus bombardé, c'est-à-dire à chaque mesure de courant, la température diminue. La forte inertie du four ne permet pas de compenser immédiatement cette baisse et entraîne par la suite un dépassement de la température de consigne. Le temps de séjour aux extrêmes de ces excursions de température est néanmoins peu considérable.

IV.2.2 Endommagement du Kapton vierge

Après l'irradiation, le Kapton devient noir au reflet métallique et complètement opaque. La vue en coupe transverse de l'échantillon bombardé, obtenue par microscopie électronique en transmission, est présentée figure IV.6. On distingue très nettement la zone endommagée qui se caractérise par une succession de blocs sombres enchevêtrés les uns dans les autres, la plupart d'entre eux s'étant désolidarisés du Kapton non irradié. L'analyse de la surface par microscopie à force atomique (AFM : Atomique Force Microscopy) ne révèle pas de différences marquées entre les planités du Kapton vierge et irradié (fig. IV.7). Par conséquent, « l'éclatement » de la zone

bombardée n'est pas dû à l'irradiation, mais aux fortes contraintes mécaniques produites par le passage du couteau de diamant lors de la préparation de la lame mince par microtomie. Ceci suggère, conformément à la littérature (cf § IV.1 2.b) et à nos mesures de nano-indentation (fig. IV 8), que le Kapton irradié à une forte dose par des ions lourds perd toute plasticité pour devenir dur et fragile. On peut estimer, en s'appuyant sur la hauteur des blocs encore en place, que la zone endommagée s'étend jusqu'à une profondeur de 360 nm correspondant à la distance maximale de pénétration des ions d'après une simulation par TRIM 93 (Annexe IV.1).

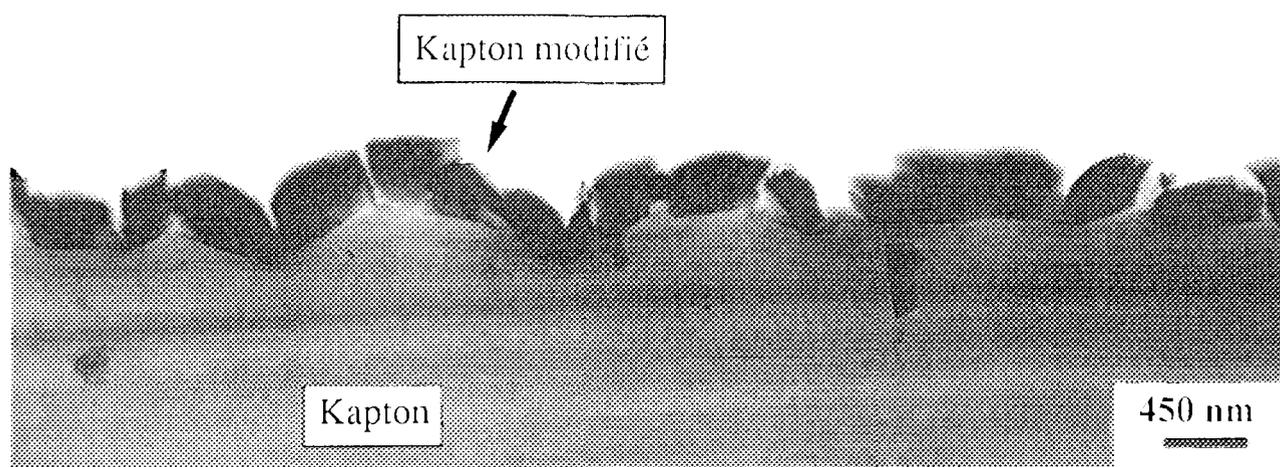


Figure IV.6 : Vue en coupe transverse d'une feuille de Kapton irradiée aux ions Kr^+ de 300 keV.

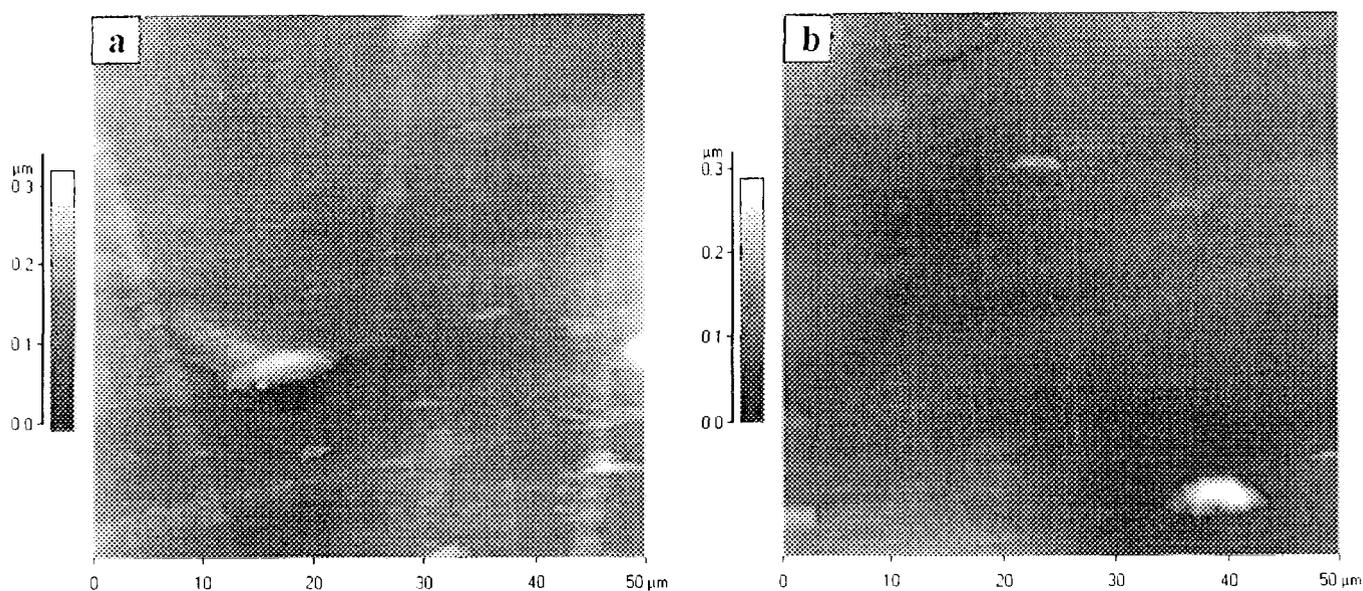


Figure IV.7 : Analyse par AFM de la surface du Kapton, a : vierge, b : après irradiation

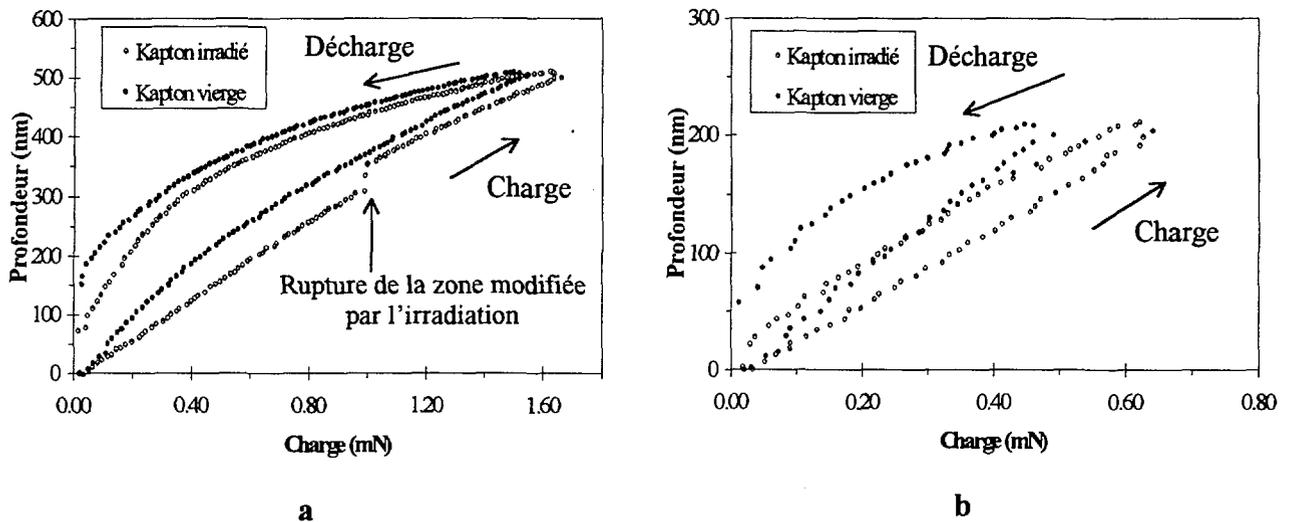


Figure IV.8 : Essais de pénétration à l'aide d'un diamant de Berkovitch (nano-indentation) dans du Kapton vierge et irradié, **a** : sous faible charge, on observe un décrochement à 300 nm correspondant à la rupture de la zone modifiée par l'irradiation, **b** : sous très faible charge, on n'atteint pas la rupture de la zone modifiée. La profondeur à charge nulle représente la profondeur de l'emprunte permanente du poinçon (nulle, elle reflète une plasticité nulle). On remarque que le Kapton a perdu toute plasticité après irradiation.

Afin de déterminer les modifications chimiques subies par le Kapton irradié, nous avons procédé à son analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS).

La figure IV.9 représente le spectre expérimental du Kapton irradié et un spectre simulé construit sur le profil de composition du Kapton vierge, les deux spectres sont normalisés entre les canaux 100 et 200.

Le choix de l'intervalle de normalisation est rendu difficile par le fait qu'il n'existe pas réellement d'intervalle d'énergie à l'intérieur duquel les profils de composition du Kapton vierge et irradié soient parfaitement équivalents. En effet, on constate que l'allure de la partie du spectre représentatif des éléments constitutifs du Kapton irradié est très différente de celle du Kapton vierge (canaux compris entre 100 et 400). Il apparaît clairement dans la littérature que parmi les éléments constitutifs du Kapton le carbone est le moins touché par l'irradiation. Nous admettons donc que le Kapton n'a subi que peu de perte en carbone et que par conséquent il est raisonnable de normaliser le spectre entre les canaux 100 et 200. Cette opération n'est évidemment pas idéale dans l'absolu, puisqu'une évolution des profils de concentration de l'oxygène et de l'azote peut induire une modification du spectre dans cet intervalle d'énergie. Cependant, il s'agit là de l'unique possibilité de normaliser les deux spectres, et c'est la solution qui permet le mieux de s'affranchir des effets de l'oxygène et de l'azote parce que dans cette intervalle la contribution du carbone est largement dominante.

En admettant que le choix de l'intervalle de normalisation est correct et que le profil de concentration du carbone est inchangé après irradiation, on peut, en raisonnant en termes de rapport d'intensité, établir une tendance générale de l'évolution des profils de concentration des différents éléments et affirmer qu'après l'irradiation le Kapton a perdu une grande quantité d'azote et d'oxygène.

En respectant cette tendance, on arrive par extraction des profils d'oxygène et d'azote à un assez bon ajustement du spectre expérimental aux basses énergies (figure IV.9).

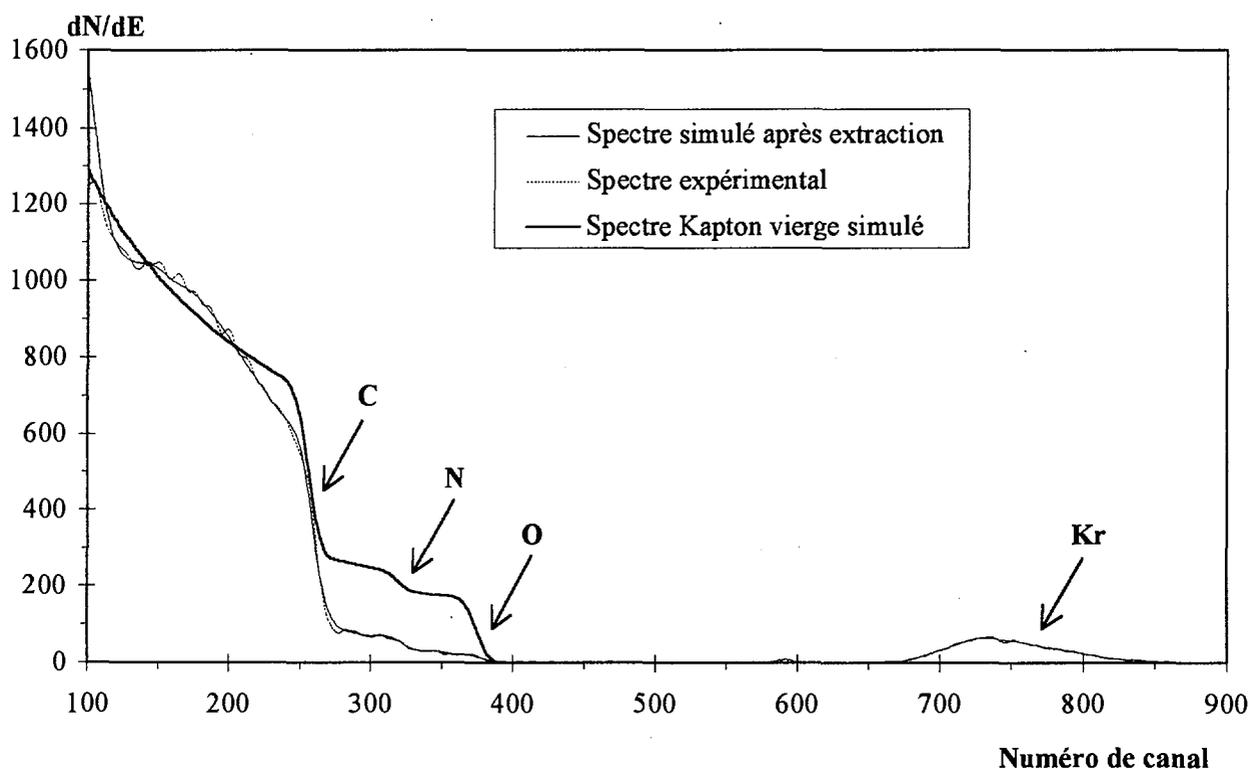


Figure IV.9 : Résultat de l'ajustement (spectre simulé après extraction) des profils de concentration de N, O et Kr sur le spectre expérimental (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$) du Kapton irradié aux ions Kr^+ de 300 keV. Le spectre expérimental du Kapton irradié et le spectre simulé du Kapton vierge sont normalisés entre les canaux 100 et 200.

On observe sur le spectre expérimental du Kapton irradié l'apparition à haute énergie d'un pic très étalé correspondant à l'implantation du krypton dans le Kapton (entre les canaux 650 et 850). De ce spectre est tiré un profil de concentration du krypton (fig. IV.10) par la méthode de reconstitution de profil (cf. § II.4.2.a). L'ajustement du pic du krypton issu de cette extraction est excellent. On voit que le krypton s'implante dans le Kapton à des profondeurs comprises entre 50 et 350 nm avec un maximum de concentration à une profondeur de 250 nm. Ces résultats sont assez

proches de ceux prédits par une simulation faite avec TRIM (annexe IV.1). Cependant, on constate que la quantité d'ions réellement implantés, donnée par la figure IV.10 ($\sim 0,27 \cdot 10^{21}$ at/cm³ à 250 nm), est dix fois plus faible que le nombre d'ions ayant pénétré dans le polymère (paramètre donné par TRIM, $\sim 2,8 \cdot 10^{21}$ at/cm³ à 250 nm). Ceci suggère que les ions krypton ne se fixent au sein du polymère qu'en très faible quantité ($\sim 10\%$). Outre le fait que le krypton, de par sa neutralité chimique, peut facilement diffuser pour ensuite s'échapper du polymère, on sait que le Kapton se densifie sous irradiation (cf. § IV.1.2.b). Il est donc concevable que le krypton ne trouve pas de sites (cavité, volume libre) en quantité suffisante pour se fixer.

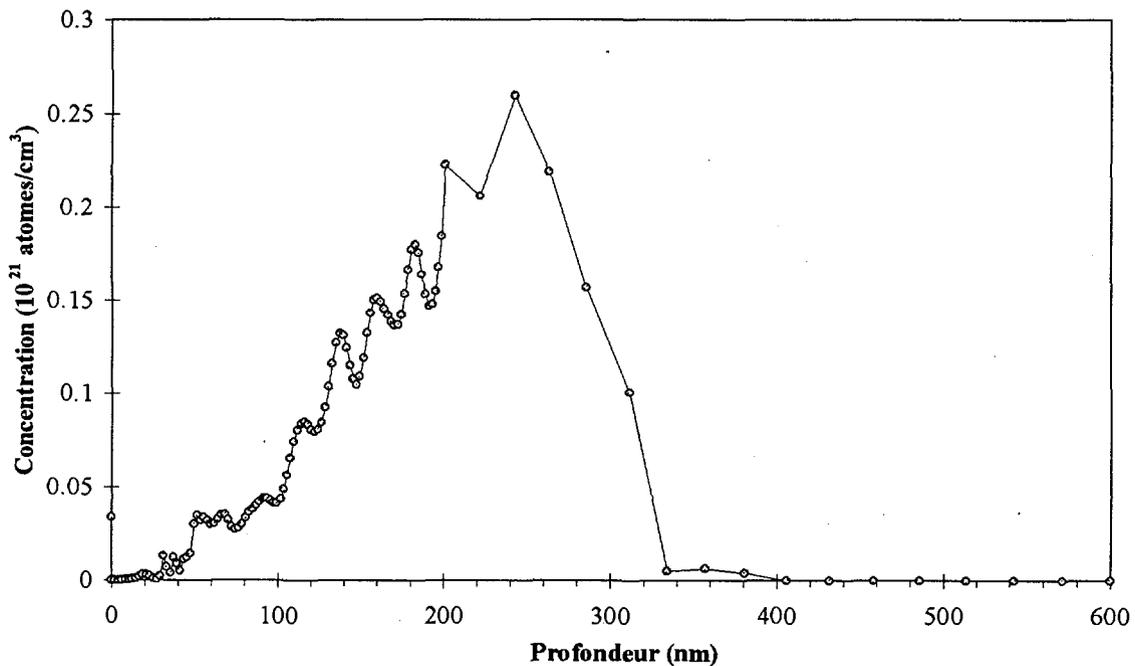


Figure IV.10 : Profil de concentration du Krypton implanté au sein du Kapton, reconstitué à partir de l'ajustement par PERM du spectre RBS expérimental (figure IV.9). Les fluctuations rapides résultent du bruit de comptage et ne sont pas significatives.

IV.2.3 Evolution du système cuivre/Kapton

La figure IV.11.a représente une vue en coupe transverse de l'échantillon cuivre/Kapton destiné à l'irradiation. La couche de cuivre d'épaisseur approximativement égale à 20 nm a été préparée par pulvérisation ionique à une tension accélératrice des ions incidents Ar^+ égale à 5 kV. La couche semble parfaitement homogène et continue. La bande plus claire, que l'on observe sous la couche métallique, peut s'expliquer par une variation locale de l'épaisseur de la lame mince.

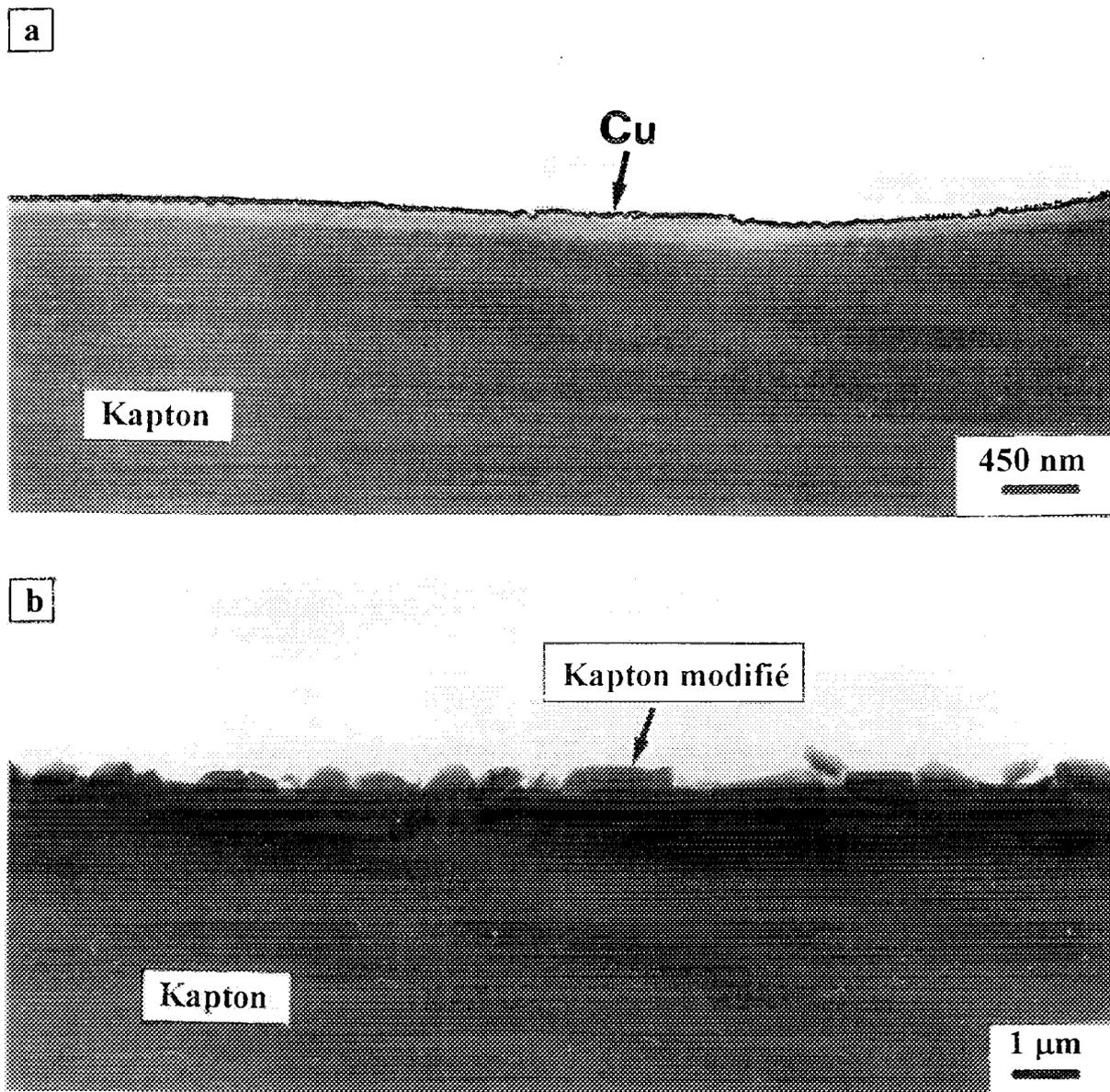


Figure IV.11 : Vue en coupe transverse obtenue par microscopie électronique en transmission d'un dépôt de cuivre sur une feuille de Kapton, **a** : avant irradiation, **b** : après irradiation aux ions Kr^+ de 300 keV.

La vue en coupe transverse à faible grandissement de ce même échantillon irradié aux ions Kr^+ (fig IV.11 b) révèle que l'endommagement est similaire à celui décrit précédemment pour le Kapton vierge. La zone irradiée s'étend sur approximativement 300 nm et se fragmente sous le passage du couteau de diamant.

A plus fort grandissement (fig. IV.12.a), on voit qu'après irradiation le cuivre se retrouve dispersé dans le Kapton modifié sous forme d'amas sphériques. L'image en fond noir de la figure IV.12 a (fig. IV.12 b) révèle que ces amas sont des cristallites (monocristaux de petite taille). Grâce à un très fort grandissement (fig. IV.13), on peut estimer que leur diamètre varie de 5 nm à 40 nm avec une valeur moyenne de l'ordre de 15 nm qui correspond assez bien à la taille des volumes libres du Kapton vierge (cf. § 1.2.2 b).

Il est important de préciser que la fracturation de la zone irradiée peut entraîner une mauvaise interprétation des vues en coupe transverse (annexe IV 2). Nous nous sommes donc assurés qu'il sagit bien là de diffusion, en inclinant la lame mince de $\pm 60^\circ$ autour d'un axe parallèle au plan de la surface. Pour toutes les vues présentées ici, l'échantillon est perpendiculaire au faisceau (c'est à dire non incliné).

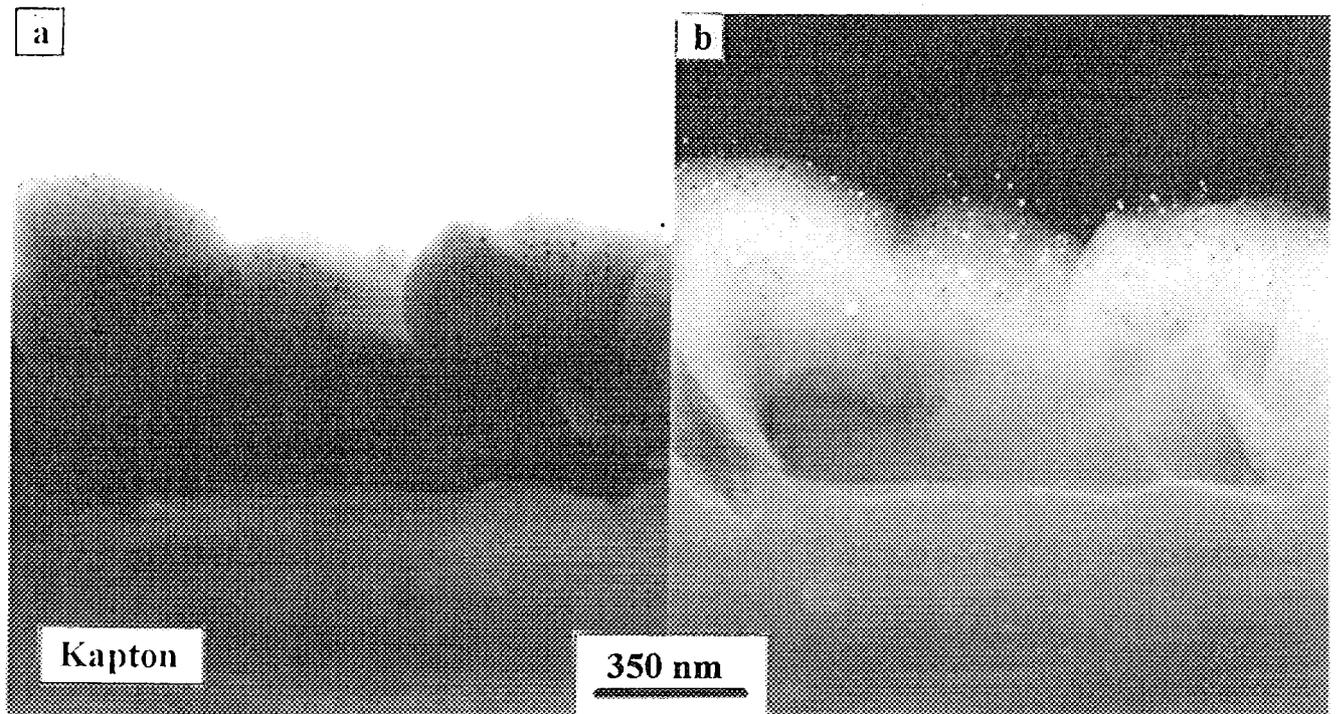


Figure IV.12 : Vue en coupe transverse de la zone irradiée, *a* : image en fond clair, *b* : image en fond noir (les cristallites apparaissent blancs si un faisceau diffracté par ces cristallites a été sélectionné par le diaphragme objectif). On distingue nettement les cristallites de cuivre isolés à l'intérieur du Kapton modifié.

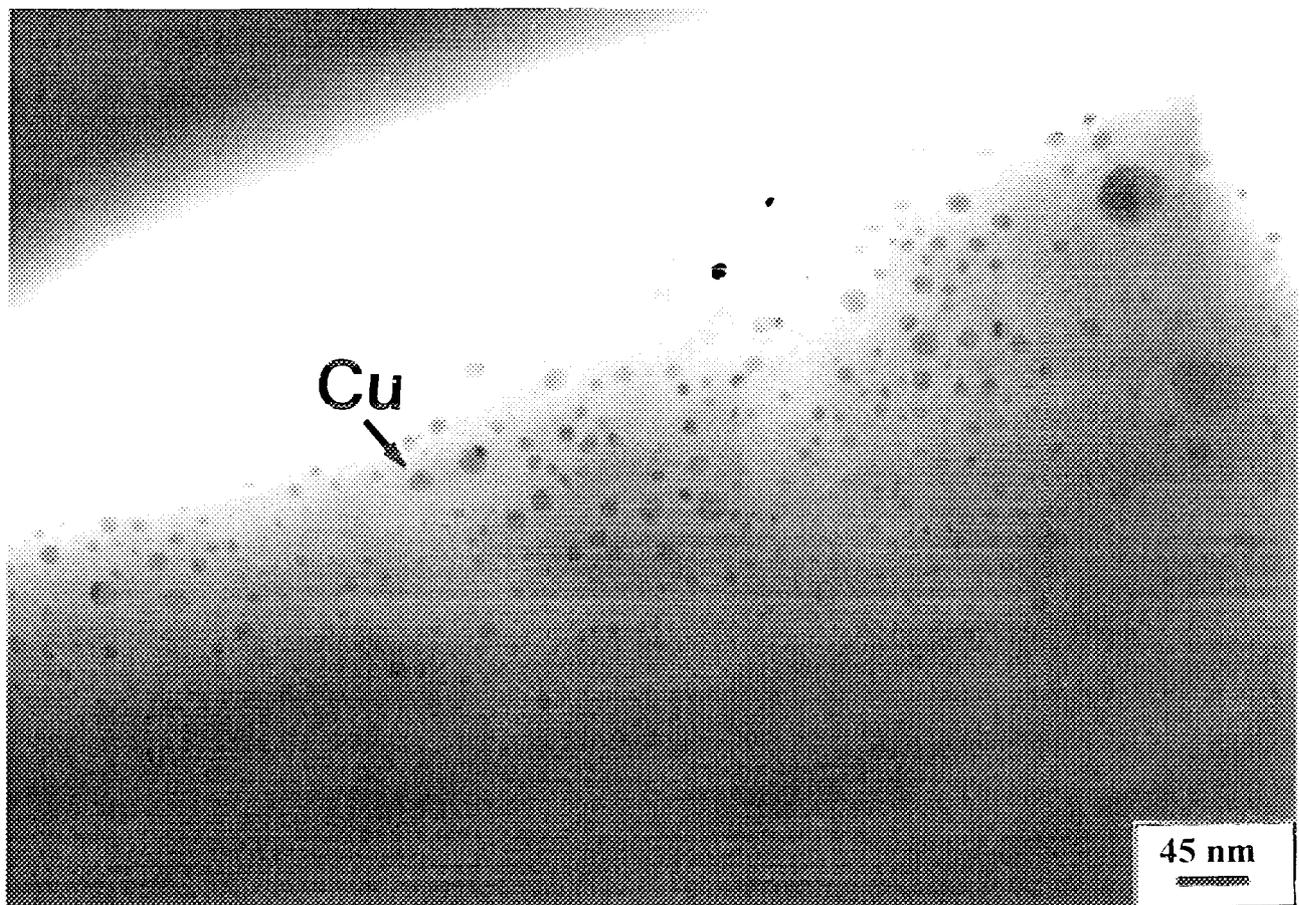


Figure IV.13 : Image en fond clair et à fort grossissement de la zone modifiée par l'irradiation. Le diamètre moyen des amas de cuivre est de l'ordre de 15 nm.

Le spectre RBS simulé avant extraction de la figure IV.15 est construit sur les profils de concentration d'une couche de cuivre de 20 nm déposée sur du Kapton vierge contenant le profil d'implantation du Krypton obtenu précédemment (fig. IV.10). Une représentation schématique de l'échantillon simulé est faite figure IV.14. Cela suppose évidemment que les profils d'implantation d'ion Kr^+ de 300 keV dans du Kapton nu ou recouvert de 20 nm de cuivre sont équivalents. La perte d'énergie totale d'un ion Kr^+ de 300 keV dans une couche de cuivre de 20 nm étant approximativement égale à 70 keV, la profondeur du maximum de concentration est surestimée de 40 nm.

Si on compare ce spectre avec le spectre expérimental de l'échantillon irradié (fig. IV.15), on constate que le pic de cuivre s'est largement étalé vers les basses énergies après irradiation. Cet effet traduit une nette diffusion du cuivre au sein du polymère conformément aux images obtenues par

microscopie. Le profil de concentration du cuivre après irradiation (fig. IV.16), issu de l'ajustement du spectre simulé sur le spectre expérimental par extraction du profil de cuivre entre les canaux 400 et 800, montre que le cuivre a diffusé de manière significative jusqu'à une profondeur de 100 nm avec un maximum de concentration vers 40 nm. L'absence presque totale de cuivre à la surface montre que l'intégralité du cuivre déposé initialement sur le Kapton a diffusé. L'allure du profil semble refléter la distribution des amas de cuivre au sein du polymère modifié.

L'ajustement du spectre aux basses énergies (canaux compris entre 100 et 350) est issue de l'extraction des profils d'oxygène et d'azote, en respectant les conditions définies plus haut (cf. § IV.2.2). Il semble que les pertes en oxygène et azote induites par l'irradiation sont moins importantes dans le cas du Kapton nu. Effectivement, on observe pour l'échantillon cuivre/Kapton (fig. IV.15) la presque entière disparition des pics d'azote et d'oxygène après irradiation.

Il est important de préciser qu'il n'aurait pas été correct d'extraire le profil de concentration du cuivre, sans avoir au préalable introduit dans la simulation les paramètres d'implantation du krypton. En effet, vu que le pic de krypton est entièrement « caché » par l'étalement du pic de cuivre, il n'est pas possible d'estimer la contribution du krypton à l'intensité du spectre dans l'intervalle d'énergie concernée. On comprend mieux l'intérêt d'avoir extrait les paramètres d'implantation du krypton à partir de l'irradiation d'un Kapton nu pour les intégrer ensuite dans la simulation.

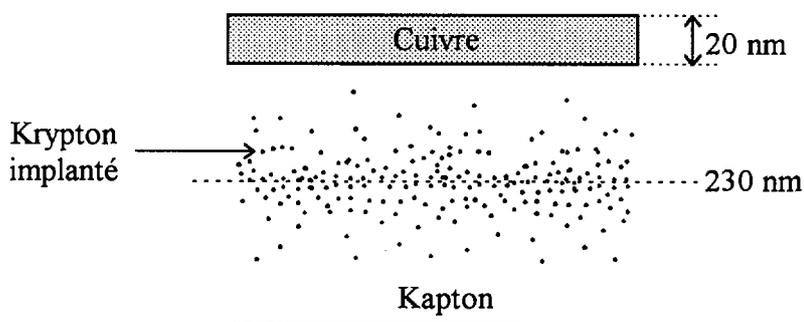


Figure IV.14 : Représentation schématique de l'échantillon ayant servi à la construction du spectre simulé avant extraction de la figure IV.15.

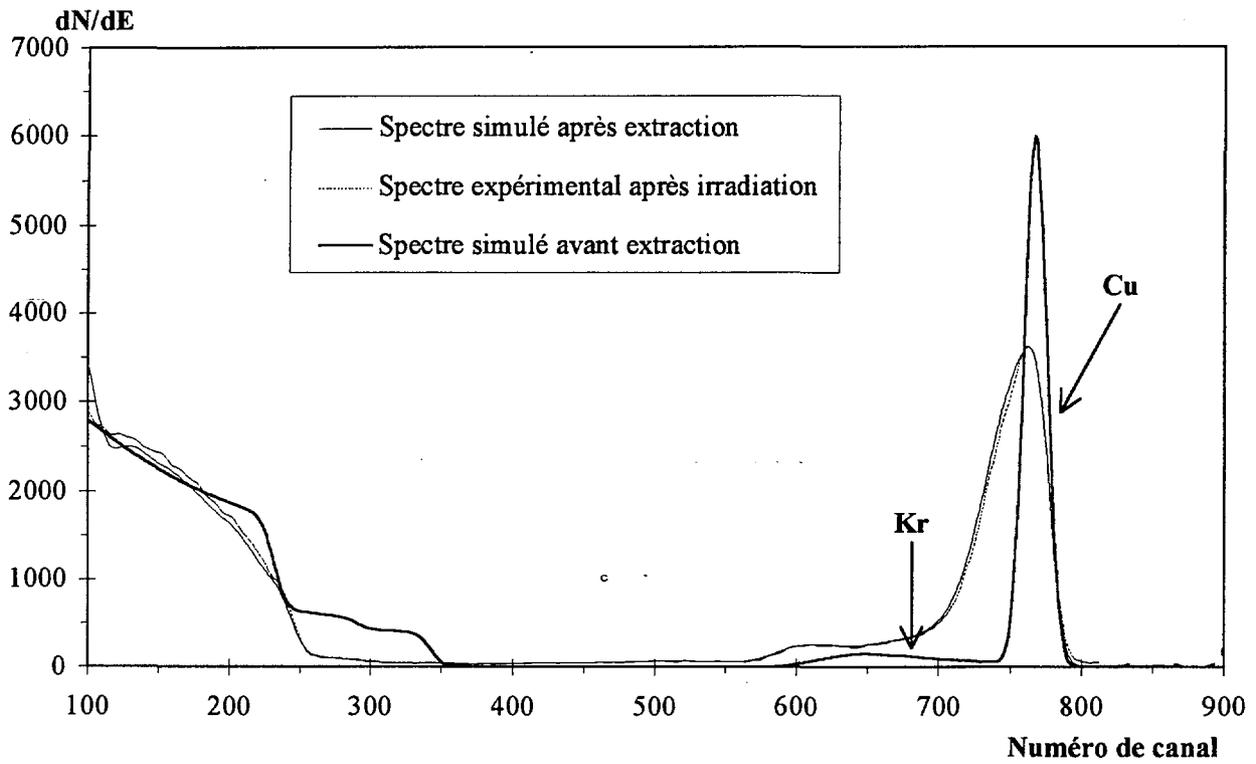


Figure IV.15 : Résultat de l'ajustement (spectre simulé après extraction) des profils de concentration de N, O et Cu sur le spectre expérimental (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$) de l'échantillon cuivre/Kapton irradié aux ions Kr^+ de 300 keV.

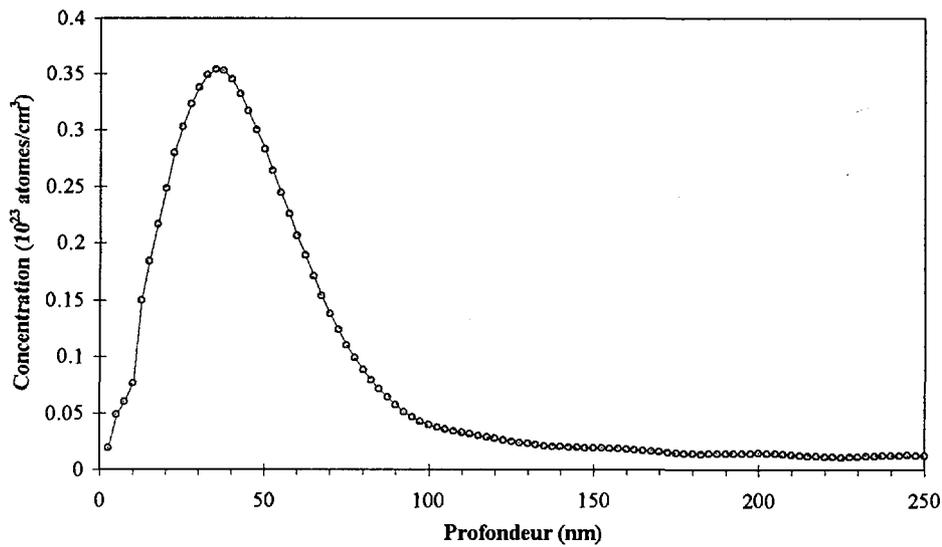


Figure IV.16 : Reconstitution du profil de concentration du cuivre présent dans le Kapton après irradiation, à partir de l'ajustement par PERM du spectre RBS expérimental (fig.IV.15).

IV.2.4 Evolution du système titane/Kapton

La difficulté d'élaborer et de conserver une couche fine de titane métallique non oxydée (cf. § III.3.1), nous a contraint à réaliser cette irradiation sur une feuille de Kapton recouvert d'une couche de monoxyde de titane (TiO). L'épaisseur de cette couche est approximativement égale à 10 nm.

La figure IV.17 représente les spectres RBS de ce même échantillon avant et après irradiation aux ions Kr^+ . On constate que, contrairement au cuivre, le pic du titane n'a pratiquement pas évolué après irradiation. On remarque un léger étalement du pic vers les hautes énergies, que nous pouvons attribuer à la présence de krypton implantés au sein du polyimide, mais pas d'étalement significatif du pic vers les basses énergies susceptible de traduire une éventuelle diffusion du titane.

L'allure du spectre de l'échantillon irradié aux basses énergies est assez différente de celles décrites précédemment pour le Kapton nu et le couple cuivre/Kapton irradiés. On découvre que l'oxygène de surface lié au titane (oxygène de TiO), n'a pas subi de modification après irradiation. Le profil de concentration de l'oxygène (fig. IV.19) issu de l'ajustement du spectre expérimental de l'échantillon irradié (fig. IV.18) révèle que le Kapton a perdu en profondeur plus de la moitié de son oxygène initial. Cette perte est importante mais paraît moins spectaculaire que dans le cas de l'irradiation du système cuivre/Kapton, si on raisonne en termes de rapport d'intensité. La surconcentration d'oxygène à l'interface TiO/Kapton-modifié semble indiquer que la couche de TiO a tendance à piéger l'oxygène ou à faire obstacle à sa diffusion au cours de l'irradiation.

Nous n'avons malheureusement pas pu obtenir de lame mince de cet échantillon. Cependant, au vu des résultats de l'analyse RBS, il apparaît clairement que la couche d'oxyde de titane est chimiquement très stable sous irradiation.

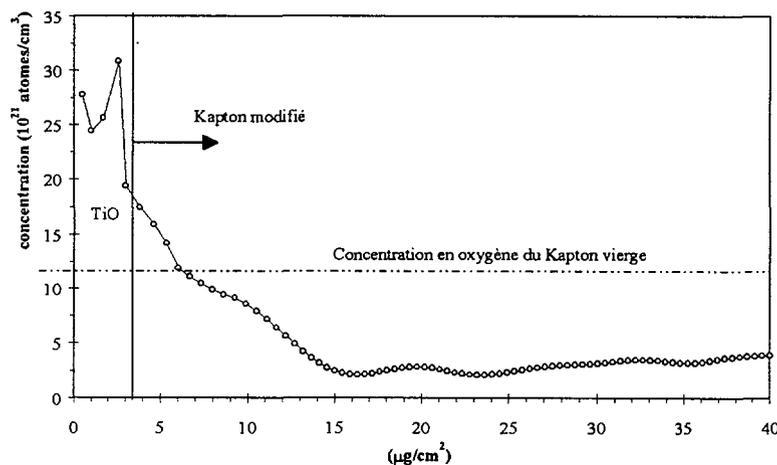


Figure IV.19 : Profil de concentration de l'oxygène de l'échantillon TiO/Kapton irradié, reconstitué à partir de l'ajustement par PERM du spectre RBS expérimental (fig. IV.18).

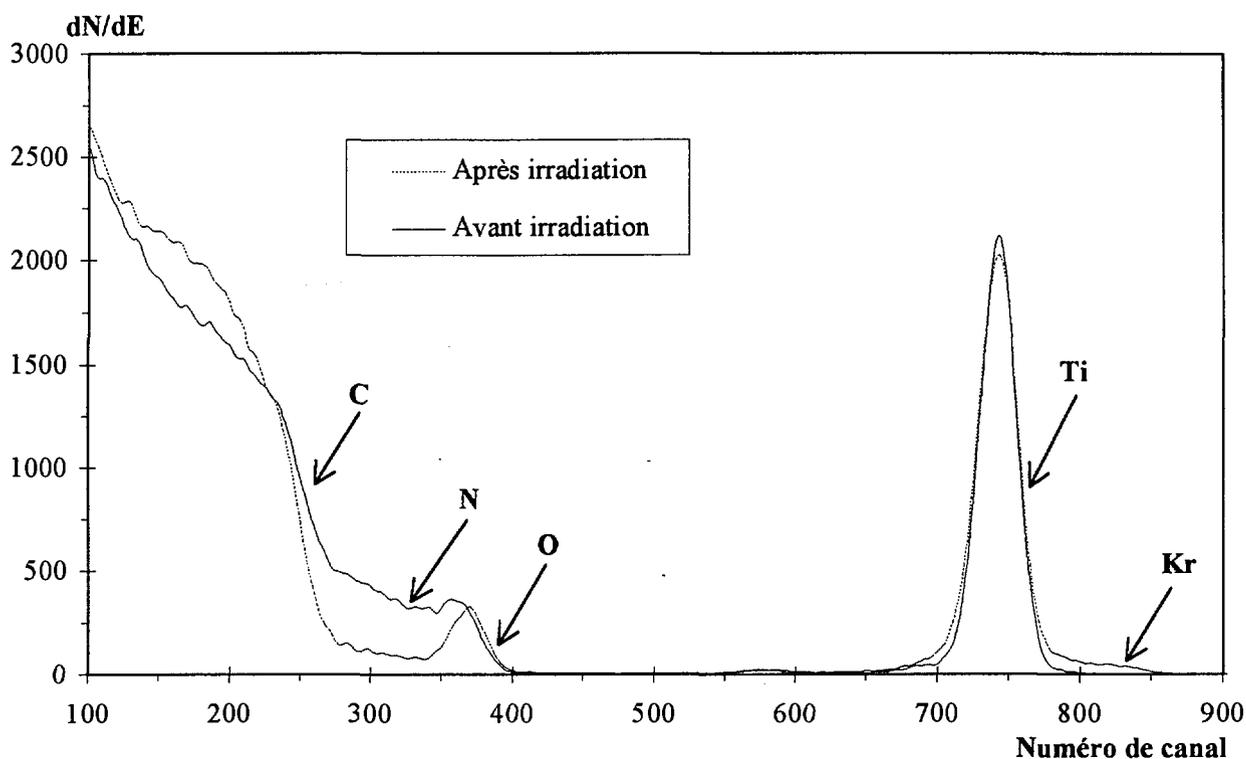


Figure IV.17 : Spectres RBS expérimentaux (He^+ , 1 MeV, $\theta = 165^\circ$) du couple titane/Kapton avant et après irradiation aux ions Kr^+ de 300 keV. Les spectres sont normalisés entre les canaux 700 et 800.

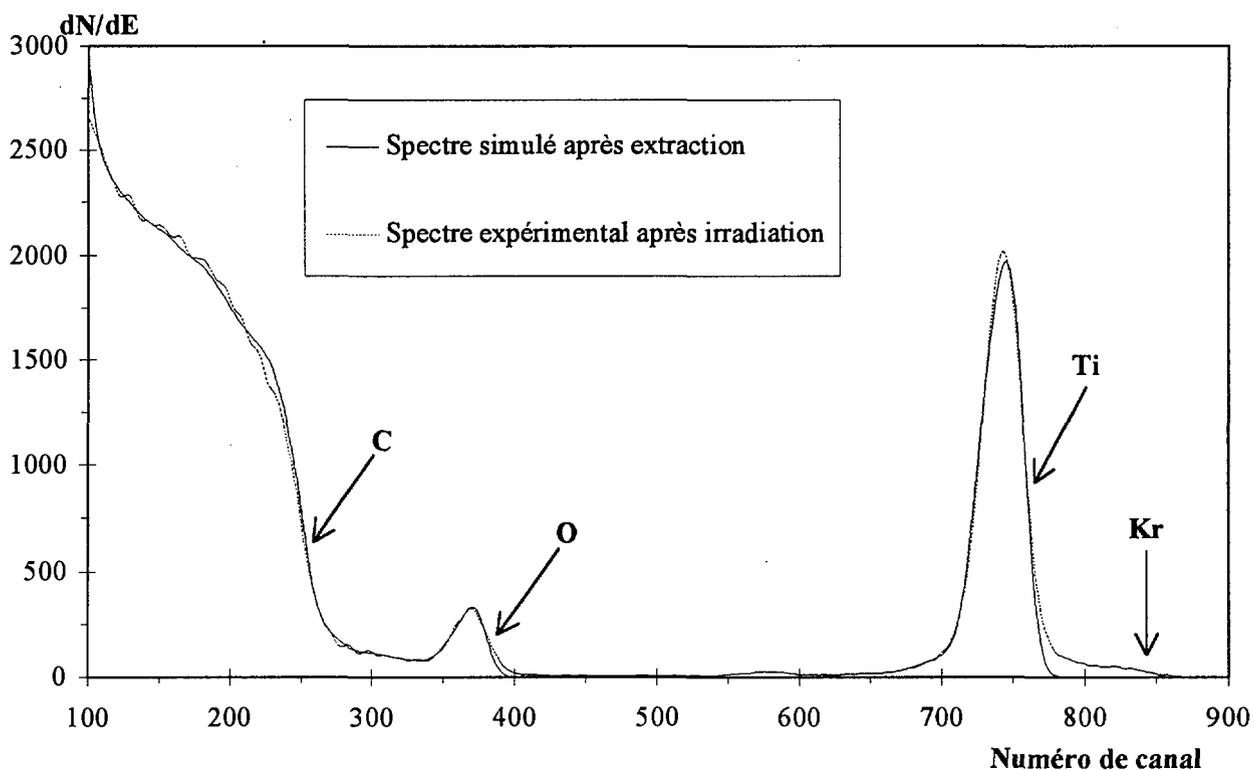


Figure IV. 18: Résultat de l'ajustement du spectre expérimental de l'échantillon irradié au ions Kr^+ de 300 keV par extraction des profils d'azote et d'oxygène (fig. IV.19).

IV.2.5 Synthèse des résultats

Les effets induits dans le Kapton nu par une irradiation aux ions Kr^+ de 300 keV à une dose de $3 \cdot 10^{16}$ ions/cm² sont tout à fait spectaculaires. Le polymère perd une forte proportion d'azote et d'oxygène. Ces modifications chimiques s'accompagnent d'un noircissement et d'un changement dramatique des propriétés mécaniques initiales du film, habituellement attribué à une forte perte en hydrogène du polymère (le Kapton devient extrêmement cassant). Ceci montre conformément à la littérature (cf. §.IV.1.2.b), que, par dissociation de sa structure moléculaire initiale, le Kapton se carbonise sous irradiation avec la perte des éléments les plus volatils (H, N, O).

Nous montrons que le krypton ne se fixe pas ou très peu au sein du polyimide. Seul 10% du nombre total d'ions Kr^+ ayant pénétré dans le polymère sont implantés.

Le comportement de la couche métallique sous irradiation est fortement dépendant de son caractère réactif. Le cuivre diffuse de façon significative dans le polymère jusqu'à une profondeur de 100 nm avec un maximum de concentration à 40 nm. Le cuivre initialement déposé sur le Kapton a complètement disparu de la surface et forme au sein du film modifié des amas sphériques de rayon moyen de l'ordre de 10 nm. A l'opposé, la couche d'oxyde de titane (TiO) est très stable sous irradiation.

Le rôle de la couche métallique sur l'endommagement du polymère n'est pas flagrant. Néanmoins, il semble que la couche de titane tend à piéger l'oxygène ou à faire obstacle à sa diffusion au cours de l'irradiation. Au contraire, dans le cas du système cuivre/Kapton, la totalité du cuivre ayant diffusé, l'oxygène et l'azote peuvent librement s'échapper du polymère. Les pertes en oxygène et azote sont alors plus importantes.

Le fait le plus marquant de cette étude est sans aucun doute la diffusion du cuivre sous irradiation, qui n'avait jusqu'à présent jamais été mise en évidence. Afin de déterminer lequel des transferts d'énergie électronique ou nucléaire est à l'origine de cette diffusion, nous avons procédé à l'irradiation d'un couple cuivre/Kapton par des ions légers He^+ .

IV.3 Evolution du système cuivre/Kapton sous irradiation d'ions He⁺ de 450 keV

IV.3.1 Paramètres de l'irradiation

Dans le but de faciliter l'interprétation des résultats, nous nous sommes attachés à optimiser l'énergie des ions He⁺ et les paramètres de l'irradiation (dose et flux) pour que le dépôt d'énergie électronique à la surface et le flux thermique soient équivalents à ceux produit dans l'irradiation précédente aux ions Kr⁺ de 300 keV.

Après des calculs s'appuyant sur des simulations TRIM (annexe IV.3), on peut raisonnablement affirmer que ces conditions sont satisfaites en irradiant l'échantillon avec des ions He⁺ de 450 keV avec une dose de $8,5 \cdot 10^{16}$ ions/cm² et un flux de $3,87 \cdot 10^{12}$ ions/cm².s.

En pratique, les valeurs du flux et de la dose pouvant fluctuer de façon significative d'un point à l'autre de la zone irradiée, des points de mesure répartis à quatre endroits nous permettent d'en établir une cartographie. Les valeurs du flux varient de $3,36$ à $5,79 \cdot 10^{12}$ He⁺/cm².s et celles de la dose de $7,38$ à $12,7 \cdot 10^{16}$ He⁺/cm² d'un point à l'autre de l'échantillon. Dans la suite, les positions du faisceau d'analyse RBS et du prélèvement destiné à la microscopie sont choisies dans une zone où les paramètres d'irradiation sont les plus proches de ceux fixés.

La durée totale de l'irradiation et la température de l'échantillon sont respectivement de 366 mn et 205_{-11}^{+15} °C.

IV.3.2 Résultats

Les conditions d'élaboration de la couche de cuivre sont identiques à celles définies pour l'échantillon irradié aux Kr⁺ (épaisseur ~20 nm, tension accélératrice des Ar⁺ ~ 5 kV).

La figure IV.20.a représente une vue en coupe transverse de l'échantillon après l'irradiation aux ions He⁺ de 450 keV. La zone endommagée par l'irradiation s'étend jusqu'à une profondeur de 2,4 µm correspondant à la distance maximale de pénétration des ions He⁺ (fig. IV.A-3.b), et se distingue du Kapton vierge par la présence de lignes de fracture parallèles entre elles. Sa morphologie est assez comparable à celle décrite pour l'échantillon irradié aux He⁺ de 1 MeV (cf. § II.4.3). Les parties plus sombres sont la conséquence de la superposition de deux fragments désolidarisés. Ces fractures provoquées par le passage du couteau de diamant révèlent évidemment une

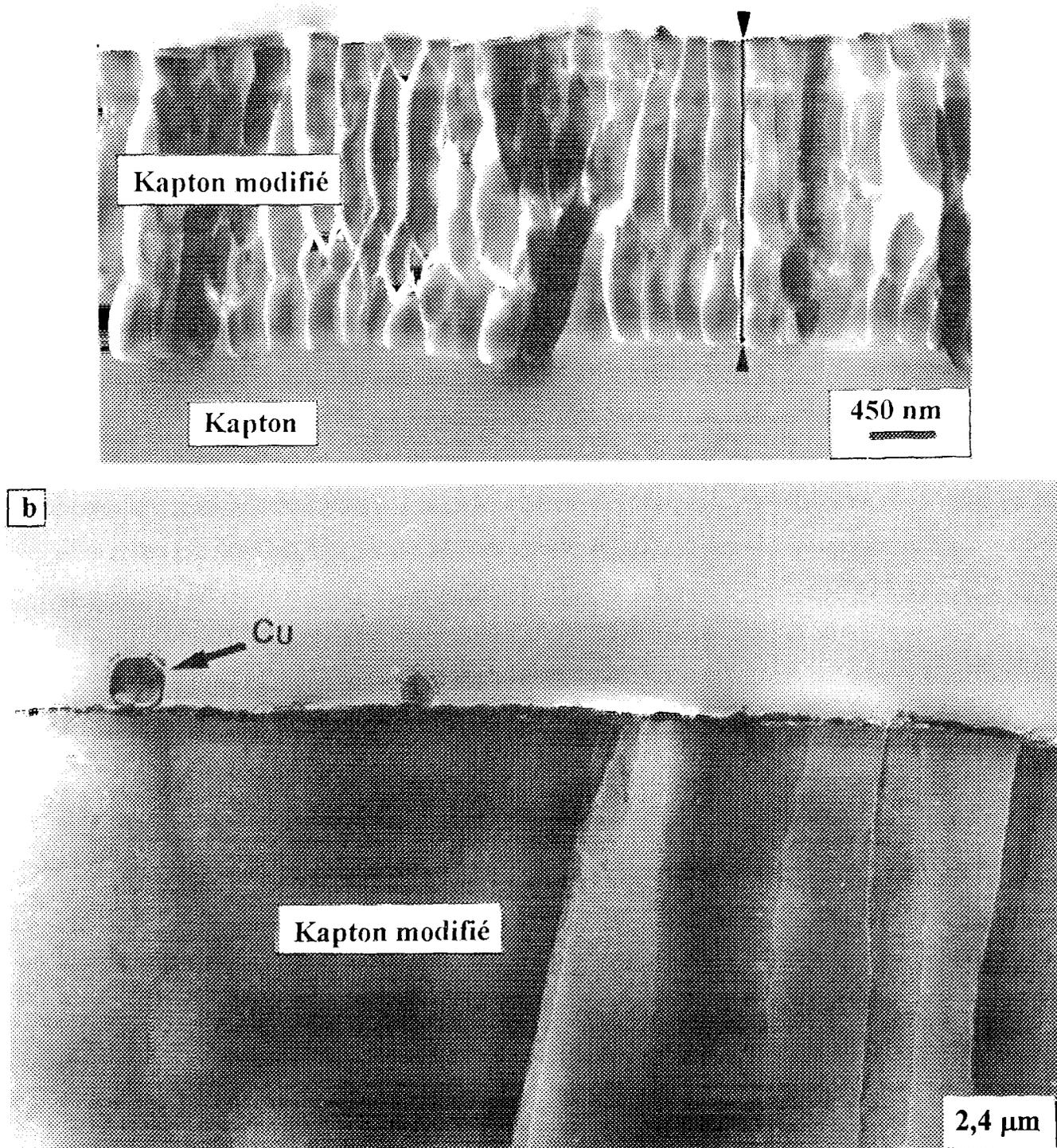


Figure IV.20 : Vue en coupe transverse de l'échantillon cuivre/Kapton irradié aux ions He^+ de 450 keV, a : à faible grossissement, on peut visualiser la zone irradiée sur 2,4 μm , b : à plus fort grossissement, on distingue nettement des agrégats de cuivre posés à la surface du polymère.

perte des propriétés plastiques du polymère. Cependant la décohésion est moins importante que pour l'irradiation aux ions Kr^+ , ce qui tend à montrer que cette perte n'est que partielle.

La transition très marquée entre le Kapton modifié et vierge suggère que l'endommagement est assez homogène, et que les ions He^+ induisent de forts dommages en fin de parcours, malgré leur faible énergie.

Si on observe l'échantillon près de la surface à plus fort grossissement (fig. IV.20.b), on voit que la couche de cuivre a démouillé pour former à la surface du Kapton modifié de gros agrégats de cuivre. Nous n'avons pas pu déceler la moindre trace de diffusion du cuivre au sein du polymère, que ce soit à très fort grossissement ou par micro-analyse X (EDXS).

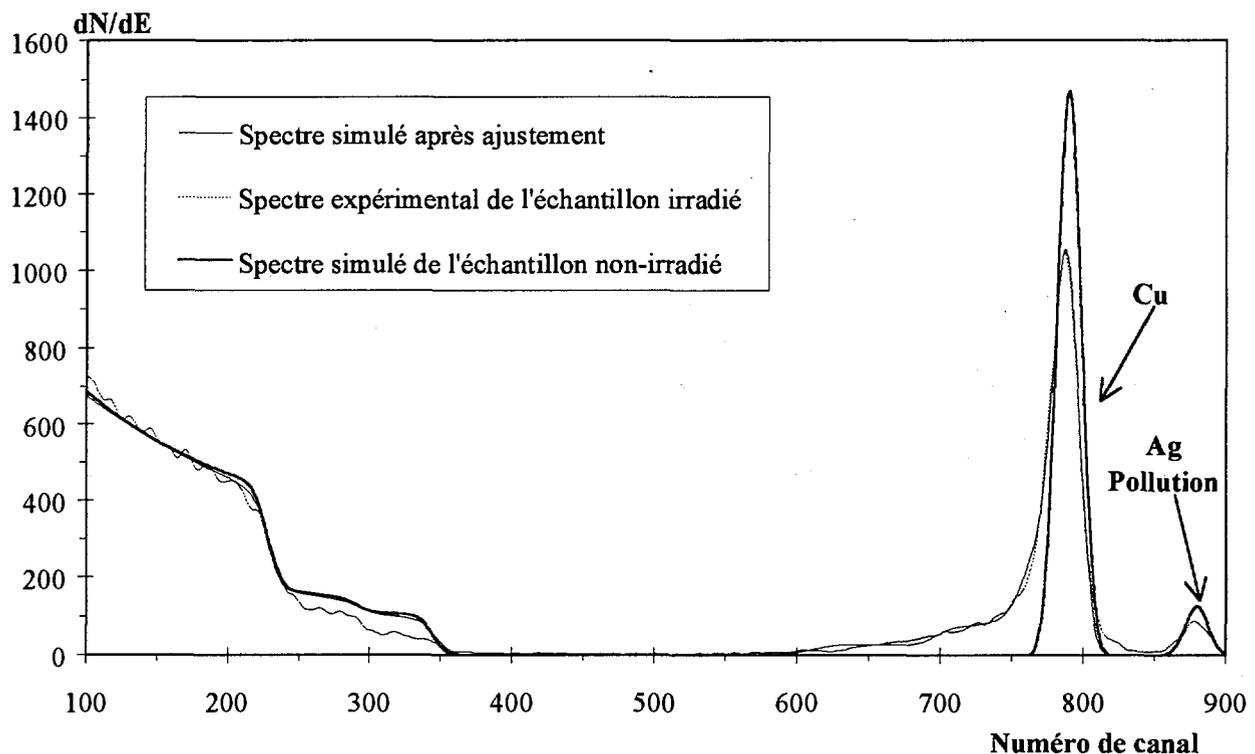


Figure IV.21 : Ajustement du spectre expérimental (He^+ , 1MeV, $\theta = 165^\circ$) de l'échantillon irradié en utilisant le modèle de non-uniformité latérale avec les fractions surfaciques présentées figure IV.22, comparé avec le spectre simulé de l'échantillon non-irradié. Les spectres sont normalisés entre les canaux 100 et 200.

L'analyse par RBS montre que le pic de cuivre s'étale de façon très significative vers les basses énergies après irradiation (fig. IV.21). Cet effet classiquement interprété comme de la diffusion (annexe IV) traduit en fait la non-uniformité latérale de l'échantillon due à la présence des agrégats de cuivre de différente taille à la surface de l'échantillon. Grâce au modèle de non-uniformité latérale utilisé par PERM (cf. § II.4.2.b), on arrive par ajustement du spectre expérimental

à obtenir les fractions surfaciques associées aux hauteurs des différents agrégats de cuivre (fig. IV.22). On voit que les agrégats de grande taille sont minoritaires et que la surface est principalement nue ou recouverte de petits agrégats de 10 nm de diamètre (fig. IV.22), contrairement à ce que peut suggérer la vue transverse de la figure IV.20.b

On constate également que, comme le sous-entendait le comportement mécanique de la lame mince irradiée, l'endommagement chimique subi par le polyimide est ici beaucoup moins important qu'après l'irradiation aux ions Kr^+ . Effectivement, l'évolution du spectre aux basses énergies (fig. IV.21) révèle que le Kapton perd après l'irradiation aux ions He^+ de l'azote et de l'oxygène, mais en quantité beaucoup plus faible que sous l'irradiation aux ions Kr^+ (fig. IV.15). Néanmoins une perte importante d'hydrogène n'est pas exclue, et même probable d'après la littérature.

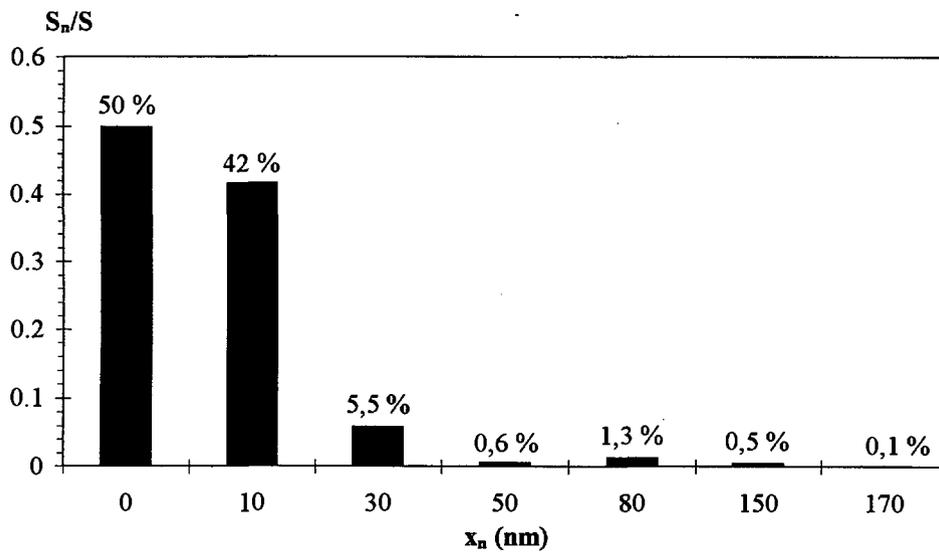


Figure IV.22 : Histogramme des épaisseurs (x_n) de cuivre associées à leur fraction surfacique (S_n/S), issu de l'ajustement du spectre expérimental par le modèle de non-uniformité latérale (fig. IV.21).

IV.4 Discussion

IV.4.1 Modification du Kapton sous irradiation

On voit à travers cette étude que les effets induits dans le Kapton par un bombardement ionique de forte énergie sont tout à fait spectaculaires. Nous montrons grâce à l'analyse RBS que le polymère perd une forte proportion d'azote et d'oxygène. Ces modifications chimiques s'accompagnent d'un noircissement et d'un changement dramatique des propriétés mécaniques initiales du film (le Kapton devient extrêmement cassant) habituellement attribuées à une forte perte en hydrogène que la technique RBS ne permet pas de révéler. Ceci montre, conformément à la littérature (cf. § IV.1.2.b), que par dissociation de sa structure moléculaire originale le Kapton se carbonise sous irradiation avec la perte des éléments les plus volatils (H, N, O). Ces effets ont pu être observés à la fois pour l'irradiation aux ions Kr^+ et He^+ . Les pertes en azote et oxygène sont toutefois moins marquées dans le cas de l'irradiation aux ions He^+ , pour laquelle la perte d'énergie est purement électronique à 450 keV à la différence de l'irradiation aux ions Kr^+ où le dépôt d'énergie nucléaire à 300 keV représente plus des deux tiers de l'énergie totale déposée et ne cesse d'augmenter quand l'énergie diminue (fig. IV.23). La perte d'énergie nucléaire des ions He^+ est maximale à faible énergie, mais sa contribution dans le pouvoir d'arrêt reste négligeable sur l'ensemble de leur parcours dans le Kapton. On voit donc que le processus électronique contribue largement à modifier le Kapton et que la contribution nucléaire ne fait qu'accentuer les effets produits en renforçant les pertes d'azote et d'oxygène. On peut donc dire que les dépôt d'énergie électronique et nucléaire contribuent simultanément à modifier le Kapton.

Les résultats de la figure IV.23 ont été obtenus par une simulation TRIM. Les pouvoirs d'arrêt du Kapton sont donnés par la loi de Bragg par sommation des pouvoirs d'arrêt de chacun de ses éléments constitutifs (C, H, N, O) pondérés par leur stœchiométrie respective. On sait que la loi de Bragg est mal adaptée aux composés fortement covalents comme les molécules organiques. Elle reste cependant, en l'absence d'une autre loi plus appropriée, la seule permettant le calcul du pouvoir d'arrêt de composé. De plus les approximations qu'elle introduit concernent essentiellement l'échelle des profondeurs et n'empêchent pas une bonne estimation en termes de rapport de perte d'énergie.

Nous ne pouvons pas quantifier avec précision les pertes en azote, oxygène qu'a subi le Kapton après irradiation. En effet, de par sa faible précision sur les éléments légers (C, N O) et son incapacité à analyser l'hydrogène la technique RBS est mal adaptée à l'étude des polymères. De plus, comme nous le montrons au chapitre II (cf. § II.4.3), les modifications chimiques induites par le

faisceau d'analyse sont loin d'être négligeables et peuvent influencer de façon significative les profils de composition des éléments constitutifs du Kapton. La microanalyse X (EDXS) qui a permis d'obtenir ce résultat est également mal adaptée. Elle nécessite une préparation de lame mince souvent longue et fastidieuse et ne permet d'obtenir que des mesures semi-quantitatives. Peu de techniques sont cependant sensibles aux éléments légers. Les nouvelles possibilités de la technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) en champs croisés, évoquées par Serruys et al. représentent certainement une technique d'avenir en matière de caractérisation chimique des polymères qui devrait permettre de suivre avec précision les profils de concentration de H, C, N et O [45]. L'ERDA classique est en tout état de cause une technique adaptée à l'analyse de H. Plusieurs essais ont été faits au cours de ce travail, mais malheureusement sans résultat pour des raisons techniques qui par faute de temps n'ont pu être résolues.

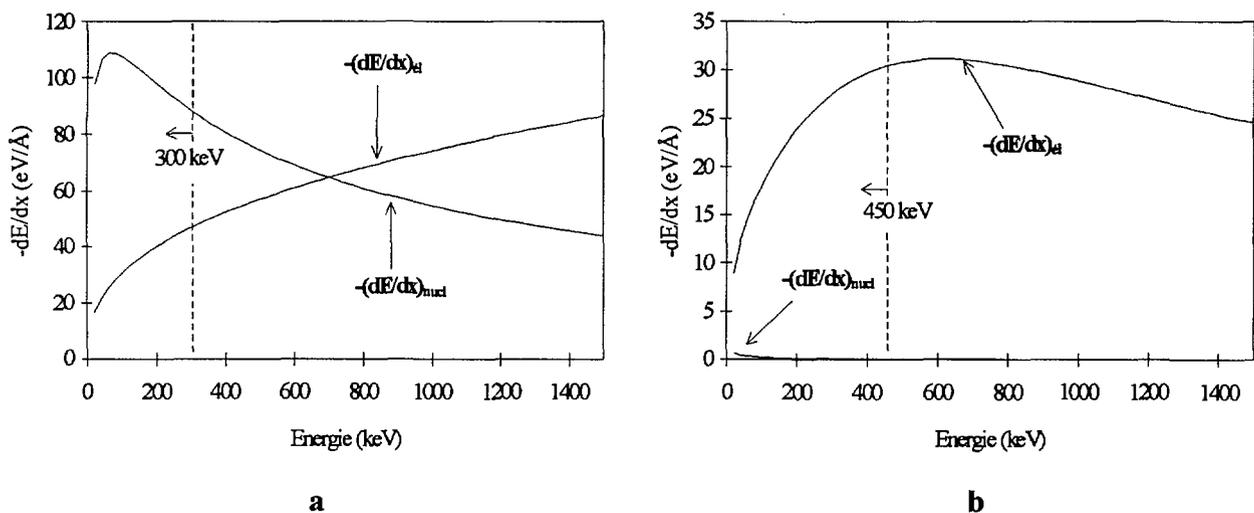


Figure IV.23 : Pouvoirs d'arrêt, a : d'ions Kr^+ , b : d'ions He^+ , dans du Kapton en fonction de leur énergie (calculs TRIM 93). Les pouvoirs d'arrêt (électronique et nucléaire) du Kapton sont obtenus par sommation des pouvoirs d'arrêt de chacun de ses éléments constitutifs (C, H, N, O) pondérés par leur stœchiométrie respective (loi de Bragg).

IV.4.2 Comportement sous irradiation des systèmes métal/Kapton et diffusion

Dans cette étude, nous avons pu mettre en évidence que le cuivre diffuse dans le Kapton sous l'effet d'une irradiation aux ions Kr^+ de 300 keV. Pour chercher à mieux comprendre les mécanismes à l'origine de cette diffusion, nous avons représenté sur la figure IV.23 les pertes d'énergie

électronique et nucléaire d'ions Kr^+ et He^+ dans du cuivre en fonction de leur énergie. La perte d'énergie d'un ion He^+ de 450 keV est purement électronique. La perte d'énergie nucléaire est maximale à faible énergie, mais sa contribution dans le pouvoir d'arrêt reste négligeable. A l'opposé, le dépôt d'énergie nucléaire d'un ion Kr^+ à 300 keV représente plus des trois quarts de l'énergie totale déposée et ne cesse d'augmenter quand l'énergie diminue (sauf à très faible énergie), contrairement à la contribution électronique qui diminue constamment.

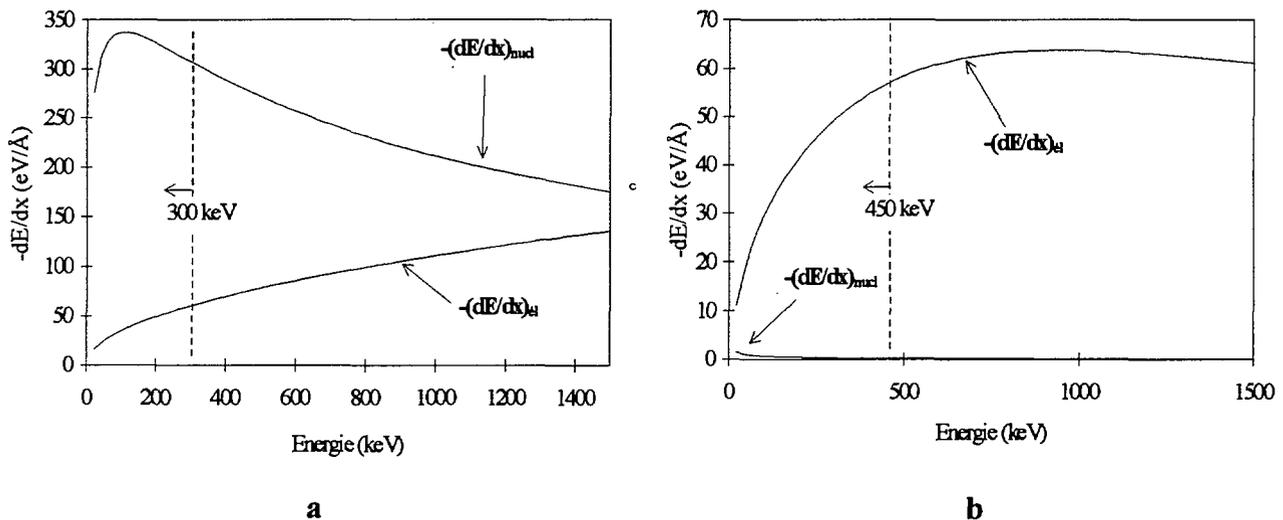


Figure IV.24 : Pouvoirs d'arrêt, a : d'ions Kr^+ , b : d'ions He^+ , dans du cuivre en fonction de leur énergie (calculs TRIM 93).

Sachant que le cuivre ne diffuse pas sous l'effet de l'irradiation aux ions He^+ et que près de la surface la quantité de dépôt d'énergie électronique est équivalente pour les deux irradiations (Kr^+ et He^+), il apparaît clairement que les collisions nucléaires sont à l'origine de la diffusion du cuivre dans le Kapton. Nous ne sommes pas en mesure d'en établir les mécanismes avec certitude. Il est cependant raisonnable d'imaginer que sous l'effet des collisions nucléaires avec les ions Kr^+ (effet balistique), les atomes de cuivre sont expulsés sous la surface du polymère. Ces atomes isolés diffusent sous l'effet de la température ($\sim 205^\circ\text{C}$) pour enfin former des amas au sein du polymère, selon un processus comparable à celui décrit dans la littérature dans le cas d'une diffusion thermiquement activée (cf. § I.4.3). Il reste cependant à déterminer la cinétique de cette diffusion. Ce point est essentiel, car selon que cette cinétique est plus ou moins rapide que la vitesse d'endommagement du polymère, il s'agira d'une diffusion au sein d'un Kapton considéré vierge ou déjà modifié. Vu que la taille des amas de cuivre correspond à celle des volumes libres du Kapton vierge et que le Kapton irradié se densifie, il est concevable que la diffusion du cuivre soit

extrêmement rapide et que la morphologie microstructurale du polymère ne change dramatiquement qu'après totale diffusion du cuivre. Il ne s'agit là que d'une description qualitative probable des mécanismes à l'origine de la diffusion du cuivre fondée sur une observation macroscopique du phénomène. Nous manquons cependant de paramètres pour les quantifier et les confirmer. Plusieurs points permettraient de nous éclairer sur le sujet :

- quel est le coefficient de diffusion du cuivre dans le Kapton modifié ?
- combien faut-il d'atome de cuivre pour former un agrégat stable ?
- combien faut-il de Kr^+ et d'énergie pour libérer un atome de cuivre de la surface ?

Mais notre étude et l'état d'avancement des travaux dans ce domaine ne permettent pas encore aujourd'hui de répondre à ces questions.

Si on se réfère (cf. § III.2.1.b) à notre étude sur le comportement sous recuit thermique d'une couche de cuivre préparée dans des conditions équivalentes à celles utilisées pour l'irradiation (Ar^+ de 5 keV), on peut aisément affirmer que l'effet de la température d'irradiation est à l'origine du démouillage de la couche de cuivre irradiée aux ions He^+ . Mis à part l'endommagement du Kapton, une irradiation, où le ralentissement des ions est purement électronique, n'induit pas d'effets spécifiques sur la couche de cuivre.

Nous avons montré que la cinétique de démouillage d'une couche de cuivre préparée dans ces conditions est rapide (cf. § III.2.4.a). Or, les conditions d'élaboration de la couche de cuivre et la température de l'échantillon sont équivalentes pour les deux irradiations. Ceci suggère et confirme que la diffusion du cuivre observée sous irradiation d'ions Kr^+ est très rapide, et quelle se produit avant même que la couche démouille.

Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, la couche de titane est, comme sous traitement thermique, très stable sous irradiation. Nous n'avons pu observer ni diffusion ni démouillage. Il semble donc que son fort caractère réactif induit une si forte interaction avec les fonctionnalités chimiques de la surface du Kapton qu'elle reste stable même sous l'effet d'une irradiation aux ions Kr^+ . N'ayant pas pu obtenir de vues en coupe transverse de cette échantillon, il n'est pas exclu que sa morphologie microstructurale (densification par exemple) ait pu être modifiée.

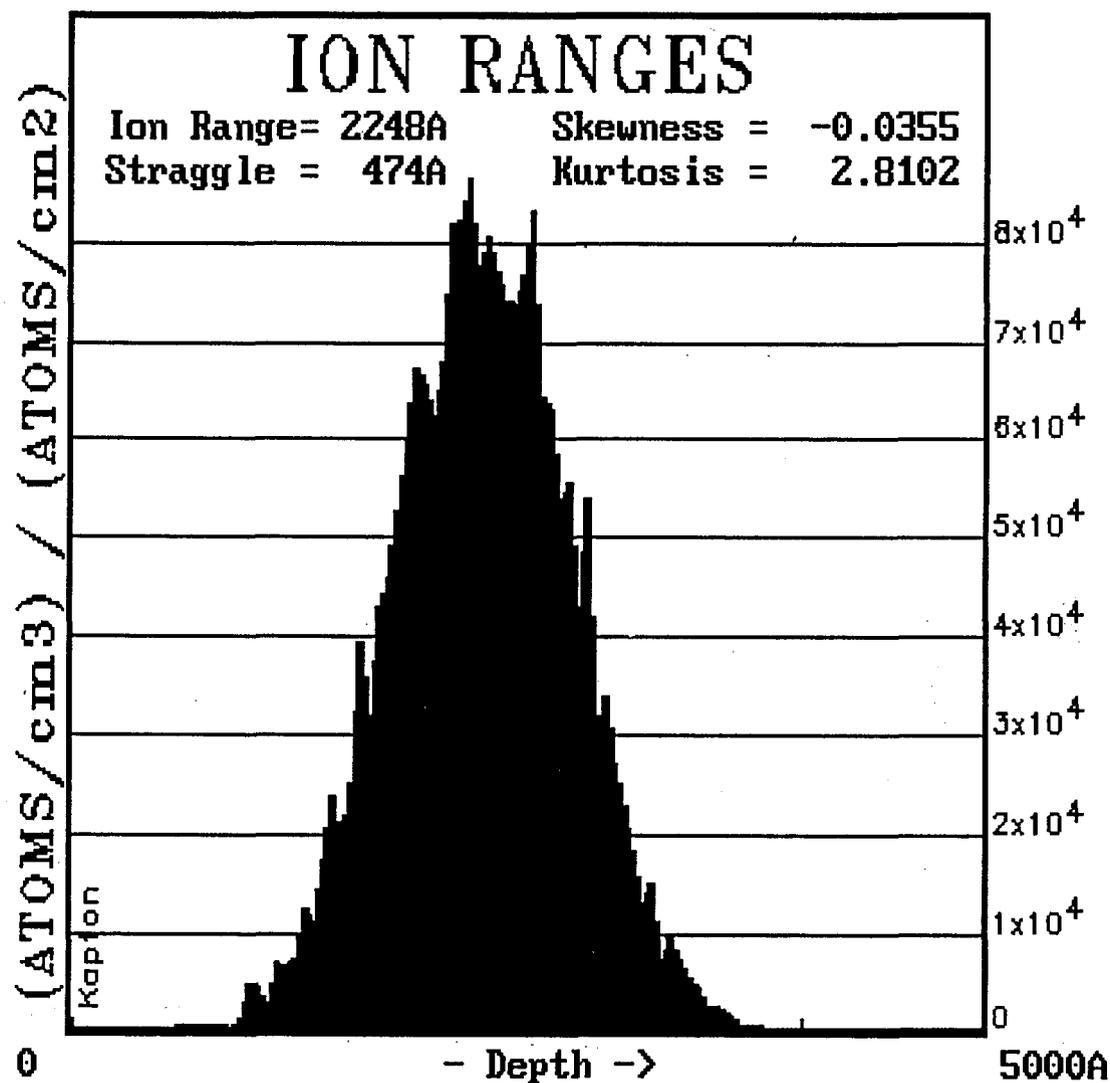
Il serait maintenant intéressant de savoir comment se comporte une couche de cuivre préparée par pulvérisation avec des ions incidents Ar^+ de plus forte énergie ($\sim 7-8$ keV). Le comportement de ces couches étant comparable aux couches de titane sous recuit (c'est à dire très stable), il est probable que, comme nous le montrons pour la couche de titane, elle resterait également très stable sous irradiation.

IV.5 Annexes du chapitre IV

Annexe IV.1

Profil d'implantation des ions Kr^+ de 300 keV dans le Kapton

(Résultat d'une simulation de TRIM 93)



La concentration des ions Kr^+ est maximale à une profondeur de 230 nm et est égale à $2,8 \cdot 10^{21}$ at/cm³. La concentration des ions implantés (at/cm³) s'obtient en multipliant l'échelle de l'axe des ordonnées de TRIM par la dose totale d'irradiation ($=3,6 \cdot 10^{16}$ at/cm³).

Annexe IV.2

*Mauvaise interprétation des vues en coupe transverse
due à la fracturation de la zone observée par le diamant*

On dit qu'un échantillon est vu en coupe transverse quand son plan de surface est parallèle au faisceau d'électron (fig. IV.A-1).

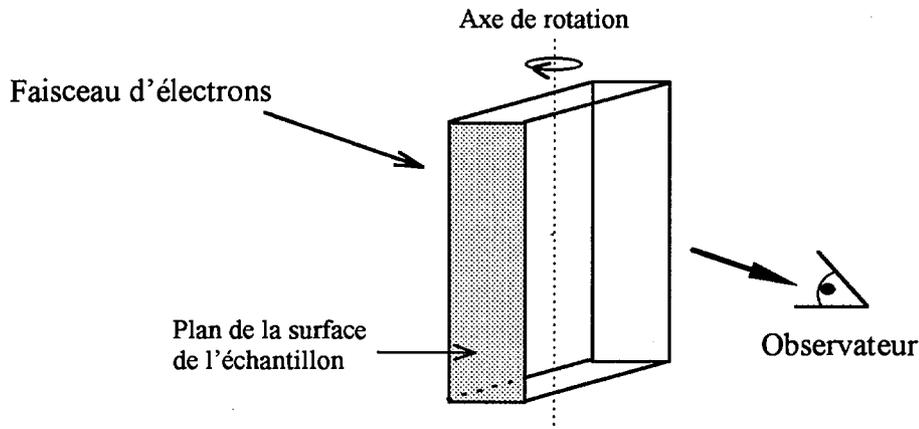
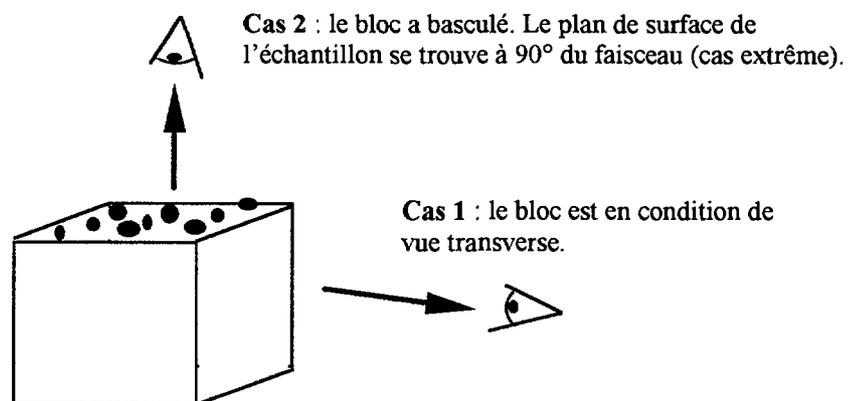


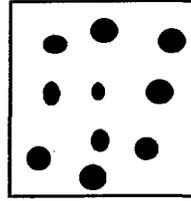
Figure IV.A-1 : Configuration géométrique de la vue en coupe transverse. Le faisceau d'électrons est parallèle au plan de surface de l'échantillon

La préparation des lames minces par microtomie permet d'obtenir une telle configuration (cf. § II.3). Cependant cette condition, dans le cas où la géométrie d'une partie de la lame mince est modifiée, peut ne plus être respectée. C'est par exemple le cas des échantillons irradiés avec des ions Kr^+ de 300 keV, où l'on observe une fracturation de la zone irradiée après le passage du couteau de diamant. Les fragments issus de cette fracturation peuvent basculer aléatoirement et ne plus respecter les conditions de vue transverse. Une mauvaise interprétation des images obtenues est alors possible.

Par exemple, si on se place dans le cas où des amas de cuivre sont posés sur la surface du Kapton et que l'on considère un fragment (schématisé par un cube) :



L'opérateur voit dans le cas 2:



et peut conclure à une diffusion, pensant étudier une vue transverse de l'échantillon.

Il est possible d'éviter une mauvaise interprétation des vues en coupe transverse, en inclinant l'échantillon autour d'un axe parallèle à la surface (fig. IV.A-1) jusqu'à ce que le faisceau se trouve parallèle à la surface du fragment (cas 1). S'il s'agit réellement d'une diffusion, la vue est semblable au cas 2 quel que soit l'angle d'inclinaison (fig. IV.A-2).

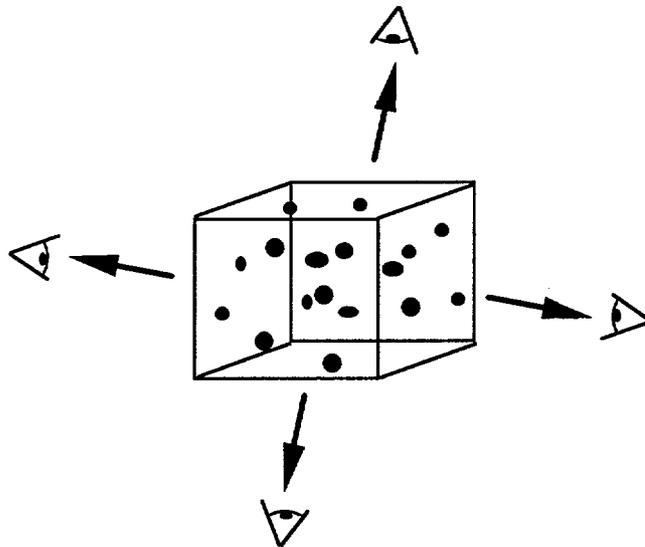


Figure IV.A-2 : Cas où les amas sont à l'intérieurs du bloc. Quel que soit l'angle de vue, on observe une image qui traduit un objet à 3 dimensions (diffusion par exemple).

On ne peut donc réellement bien interpréter une vue en coupe transverse d'un échantillon susceptible de se fracturer sans l'avoir, au préalable, incliné selon un axe parallèle à son plan de surface.

Annexe IV.3

Recherche par TRIM 93 de la dose et du flux d'ions He^+ de 450 keV équivalents à ceux d'ions Kr^+ de 300 keV en termes de dépôt d'énergie électronique

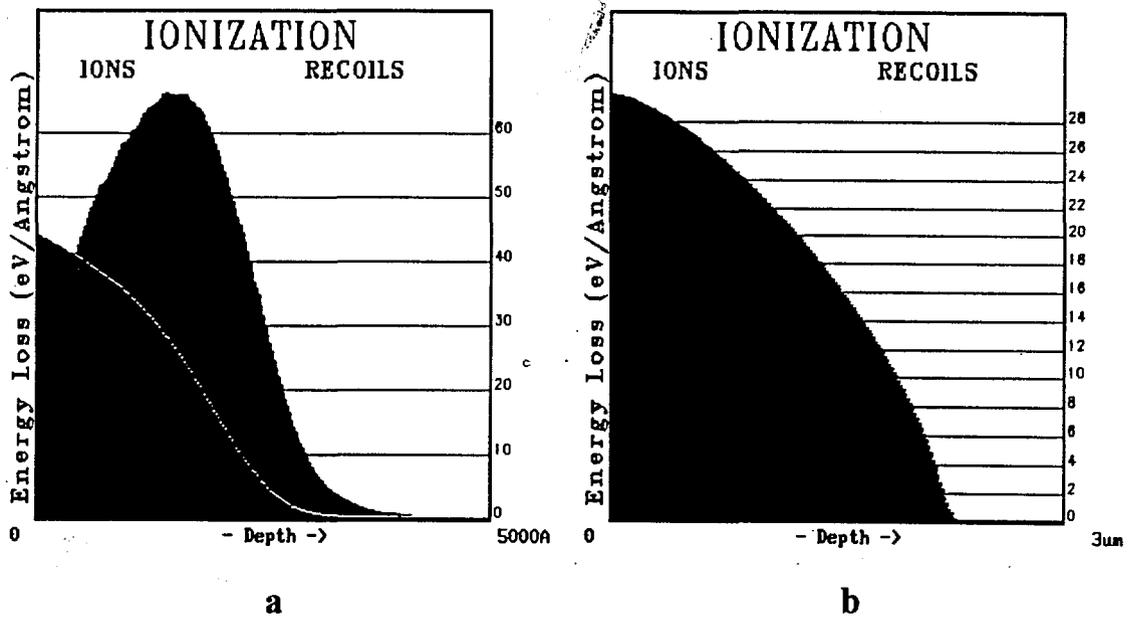


Figure IV.A-3 : Perte d'énergie électronique d'ions, a : Kr^+ de 300 keV, b : He^+ de 450 keV, dans du Kapton (valeurs obtenues par une simulation de TRIM 93).

On constate que la variation du dépôt d'énergie électronique par des ions Kr^+ de 300 keV est importante et très différente pour les ions et les atomes de recul (fig. IV.A-3.a). Cependant, on observe que le dépôt d'énergie électronique total (ions + recoils) varie peu sur l'intervalle 1000-2000 Å autour d'une valeur moyenne de 85 eV/Å. Pour les He^+ de 450 keV, le dépôt électronique varie peu en début de parcours. Sa valeur près de la surface (entre 0 et 5000 Å) est en moyenne égale à 30 eV/Å (fig. IV.A-3.b). La dose d'ions Kr^+ étant de $3 \cdot 10^{16}$ ions/cm², la dose d'ions He^+ doit être égale à :

$$3 \cdot 10^{16} \times \frac{85}{30} = 8,5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ / \text{cm}^2$$

pour que les dépôts d'énergie électronique soient équivalents.

Pour avoir également un flux thermique équivalent, en admettant que pratiquement toute l'énergie incidente se retrouve finalement sous forme de chaleur dans une couche mince par rapport à l'épaisseur de l'échantillon, il faut que le flux d'ions He^+ soit égal à :

$$5,8 \cdot 10^{12} \times \frac{300}{450} = 3,87 \cdot 10^{12} \text{ He}^+ / \text{cm}^2 \cdot \text{s}.$$

Annexe IV.4

Interprétation de l'étalement du pic du cuivre de l'échantillon irradié aux ions He^+ de 450 keV comme de la diffusion

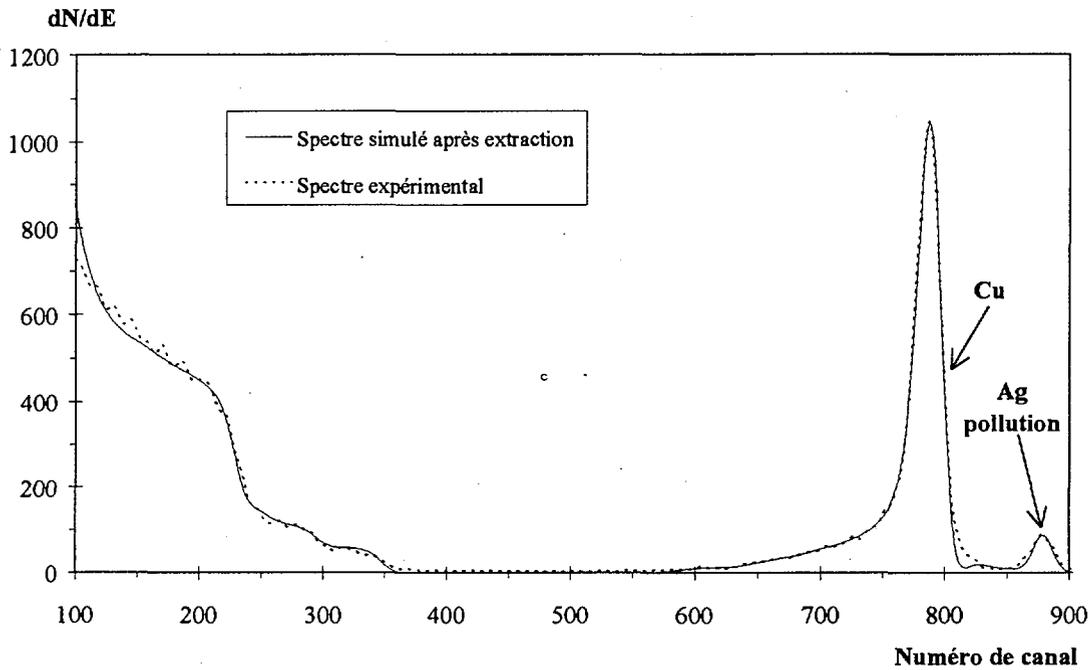


Figure IV.A-4 : Ajustement du spectre expérimental par extraction du profil de cuivre en supposant qu'il ait diffusé au sein du polymère. L'ajustement aux basses énergies est obtenu par extraction des profils d'oxygène et d'azote.

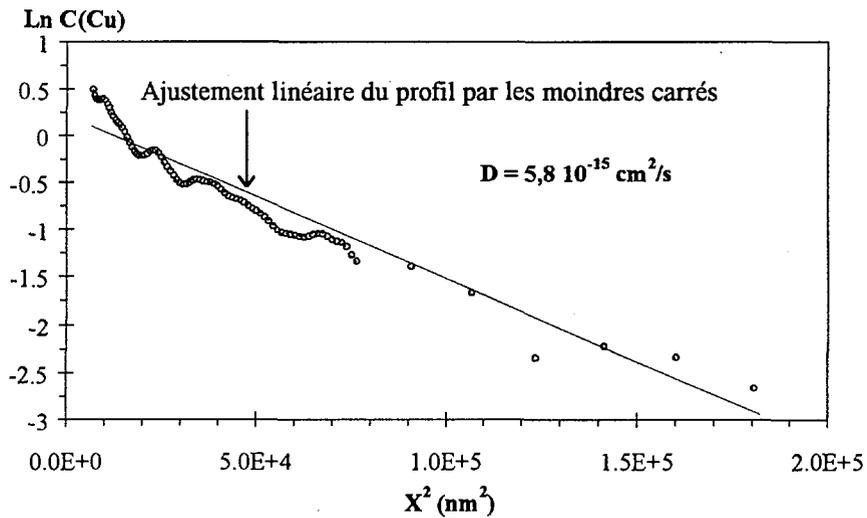


Figure IV.A-5 : Logarithme de la concentration en cuivre en fonction du carré de la profondeur extrait de l'ajustement du pic du cuivre (fig. IV.A-4). L'allure linéaire du profil correspondrait à un comportement Fickien qui permettrait de déterminer un coefficient de diffusion $D = 5,8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$.

IV.6 Références du chapitre IV

- [1] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience New York (1963).
- [2] A. Charlesby, *Atomic Radiation of Polymers*, Pergamon London (1960).
- [3] A. Charlesby et al., *Proc. Royal. Soc.* **262 A**, 207 (1961).
- [4] A. Charlesby dans *Irradiation Effects on polymers*, D. W. Clegg et A. A. Collyer (Eds), Elsevier Appl. Sci., 39 (1991).
- [5] M. Dole, *The irradiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press New York (1973).
- [6] O. Puglisi, G. Marletta, S. Pignataro, G. Foti, A. Trovato, E. Rimini, *Chem. Phys. Lett.* **78**, 207 (1981).
- [7] O. Puglisi, G. Marletta, A. Torrisi, L. Torrisi, G. Foti, *Radiat. Eff.* **65**, 11 (1982).
- [8] T. M. Hall, A. Wagner, L. F. Thompson, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1189 (1979).
- [9] W. Schnabel, Q. Q. Zhu, S. Klaumünzer dans *Radiation Effects on Polymers*, R. L. Clough, S. W. Shalaby (Eds), ACS Symposium Series 475, 44 (1991).
- [10] J. P. Biersack dans *Ion Beam Modification of Insulators*, P. Mazzoldi, G. Arnold (Eds), Elsevier Amsterdam, 301 (1987).
- [11] S. Tagawa, Proc. 12^{ème} ISIAT Symp., ed. T. Takagi, Tokyo, 475 (1989).
- [12] T. Venkatesan, L. Calcagno, B. S. Elman, G. Foti dans *Ion Beam Modification of Insulators*, P. Mazzoldi, G. Arnold (Eds), Elsevier Amsterdam (1987).
- [13] J. A. Davies dans *Surface Modification and Alloying by Laser, Ions and Electrons Beams*, J. M. Poate, G. Foti, D. C. Jacobson (Eds), Plenum New York, 189 (1983).
- [14] F. A. Makhlis dans *Radiation Physics and Chemistry of Polymers*, Wiley New York, Chap. 3 (1975).
- [15] G. Marletta, *Nucl. Instr. Meth.* **B46**, 295 (1990).
- [16] O. Puglisi, G. Marletta, G. Foti, S. Pignataro, *Chem. Phys.* **75**, 417 (1983).
- [17] G. Marletta, S. M. Catalano, S. Pignataro, *Surface and Interface Analysis* **16**, 407 (1990).
- [18] J. Davenas, *Solid State Phenomena* **30 & 31**, 317 (1993).
- [19] M. B. Lewis, E. H. Lee, *Nucl. Instr. Meth.* **B61**, 457 (1991).
- [20] T. Venkatesan et al., *Polymer Engineering and Science* **23**, 931 (1983).
- [21] J. Davenas, X. L. Xu, G. Boiteux, D. Sage, *Nucl. Instr. Meth.* **B39**, 754 (1989).
- [22] J. Davenas, X. L. Xu, G. Boiteux, *Synthetic Metals* **24**, 81 (1988).
- [23] L. Calcagno, G. Foti, *Nucl. Instr. Meth* **B19/20**, 895 (1987).
- [24] J. C. Pivin., *Nucl. Instr. Meth.* **B84**, 484 (1994).
- [25] I. H. Loh, R. W. Oliver, P. Sioshansi, *Nucl. Instr. Meth.* **B34**, 337 (1988).
- [26] H. Mazurek et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **21**, 537 (1983).
- [27] J. Davenas, G. Boiteux, *Advanced Materials* **2**, 521 (1990).

- [28] J. Davenas, G. Boiteux, X. L. Xu, E. Adem, *Nucl. Instr. Meth.* **B32**, 136 (1988).
- [29] G. Marletta, S. Pignataro, C. Oliveri, *Nucl. Instr. Meth.* **B39**, 792 (1989).
- [30] G. Marletta, C. Oliveri, G. Ferla, S. Pignataro, *Surface and Interface Analysis* **12**, 447 (1988).
- [31] B. Wasserman, *Phys. Rev.* **B34**, 1923 (1986).
- [32] L. Calcagno, G. Foti, *Nucl. Instr. Meth.* **B59/60** 1153 (1991).
- [33] D. Fink, K. Ibel, P. Gobbelt, J. P. Biersack, L. Wang, M. Behar, *Nucl. Instr. Meth.* **B46**, 306 (1990).
- [34] J. Davenas, X. L. Xu, G. Boiteux, D. Sage, *Nucl. Instr. Meth.* **B39**, 754 (1989).
- [35] D. Xu, X. Xu, S. Zou, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3110 (1991).
- [36] F. H. Ruddy, J. Bartko, K. F. Schoch Jr, *J. Mater. Res.* **3**, 1553 (1988).
- [37] J. Bartko, B. O. Hall, K. F. Schoch Jr, *J. Appl. Phys.* **59**, 1111 (1986).
- [38] J. Davenas, P. Thevenard, *Nucl. Instr. Meth.* **B59/60**, 1249 (1991).
- [39] T. Venkatesan, S. R. Forrest, M. L. Kaplan, C. A. Murray, P. H. Schmidt, B. J. Wilkens, *J. Appl. Phys.* **54**, 3150 (1983).
- [40] L. J. Matienzo, F. Emmi, D. C. Van Hart, T. P. Gall, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 1784 (1989).
- [41] T. Hioki et al., *Appl. Phys. Lett.* **43**, 30 (1983).
- [42] T. Venkatesan, *Nucl. Instr. Meth.* **B7/8**, 461 (1985).
- [43] J. Davenas, *Appl. Surf. Sci.* **43**, 218 (1989).
- [44] R. L. Clough, K. T. Gillen, M. Dole dans *Irradiation Effects on polymers*, D. W. Clegg et A. A. Collyer (Eds), Elsevier Appl. Sci., 79 (1991).
- [45] Y. Serruys, J. Tirira, « ERDA analysis from hydrogen to oxygen using a modified E×B filter », soumis à *Nucl. Instr. Meth. B*.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de déterminer le comportement de diffusion de couches métalliques élaborées par pulvérisation dans le film polyimide Kapton à la lumière des premiers résultats exposés dans la littérature pour des polyimides « modèles » métallisés par évaporation.

Nous avons choisi d'étudier le comportement de trois métaux de nature réactive différente (cuivre, nickel, titane) sous deux conditions : traitement thermique et irradiation.

En ce qui concerne *le comportement sous recuit* :

D'un point de vue général, cette étude aura permis de montrer deux points essentiels :

- Tout d'abord, l'importance des particularités des polymères commerciaux sur le comportement de la diffusion métallique. Les additifs qu'ils contiennent modifient les caractéristiques chimiques de leur surface et donc la diffusion. Ainsi, à la différence de ce qui a été vu dans les polyimides « modèles », nous montrons que les métaux même faiblement réactifs ne diffusent pas au sein du Kapton.

- Ensuite que la technique de dépôt par pulvérisation ionique est un moyen d'obtenir des couches métalliques adhérentes grâce à l'effet concomitant produit par des ions incidents sur le substrat, aussi bien ceux de cuivre pulvérisés que ceux d'argon rétrodiffusés, susceptibles de traiter la surface en cours de dépôt.

Cette étude révèle que le comportement sous recuit du cuivre déposé par pulvérisation ionique à la surface du Kapton varie avec l'énergie des ions Ar^+ utilisés pour la pulvérisation :

- Les couches élaborées avec des ions Ar^+ de plus de 5 keV sont très stables à des températures inférieures et supérieures à la température de transition vitreuse du polymère. La couche ne démouille pas et aucune diffusion du cuivre en volume n'a été observée. Les systèmes cuivre/Kapton ainsi obtenus garantissent une bonne conduction électrique de la couche dans des conditions thermiques extrêmes et répondent donc aux exigences de l'industrie.

- A l'opposé, les couches élaborées avec des ions Ar^+ de moins de 5 keV interagissent peu avec le Kapton et démouillent rapidement. Nous n'observons pas non plus de diffusion en volume.

Nous expliquons cette différence de comportement par la présence d'éléments d'addition destinés à améliorer la résistance du polymère au bombardement ionique (plastifiants, inhibiteurs de

radicaux libres), et dont l'efficacité s'atténue à partir d'un certain seuil d'énergie, laissant ainsi la possibilité aux particules de cuivre d'interagir à la surface du Kapton en créant des sites réactifs.

En ce qui concerne le système titane/Kapton, nous montrons que le caractère oxydé de la couche n'a pas d'influence sur son comportement sous recuit. La couche est très stable quelle que soit la température. Cette grande stabilité du titane s'explique par sa forte réactivité « naturelle » renforcée par le surplus d'énergie produit par la pulvérisation ionique.

Nous montrons que le comportement du nickel, souvent décrit comme un métal moyennement réactif susceptible de diffuser dans un polyimide « modèle » quand il est déposé par évaporation, est identique à celui d'un métal réactif quand il est déposé sur du Kapton par pulvérisation ionique avec des Ar^+ de 8 keV.

En ce qui concerne *le comportement sous irradiation* :

L'effet le plus marquant dans l'étude du comportement des systèmes métal/Kapton sous irradiation, qui au delà de l'intérêt technologique est digne de susciter la curiosité du scientifique, est la mise en évidence de la diffusion du cuivre sous irradiation d'ions Kr^+ de 300 keV pour laquelle un premier mécanisme est proposé. Cette diffusion se traduit par la dispersion du cuivre au sein du polymère modifié sous forme d'amas sphériques de rayon moyen de l'ordre de 15 nm. Nous montrons que cette diffusion rapide est produite par l'effet concomitant des collisions nucléaires et de la température.

La bonne stabilité de la couche de titane sous irradiation révèle que cette diffusion dépend du caractère réactif du métal.

Cet aspect de la question aura également été l'occasion de mettre en évidence les effets spectaculaires induits dans le Kapton par bombardement ionique de forte énergie, avec notamment la perte des éléments les plus volatils (H, N, O). Nous montrons que les dépôts d'énergie électronique et nucléaire contribuent simultanément aux modifications chimiques du Kapton qui s'accompagnent d'un changement dramatique des propriétés initiales du film :

- mécaniques, le film devient extrêmement fragile,
- optiques, le film se noircit.

Ces résultats confortent les études précédemment publiées montrant que par dissociation de sa structure moléculaire originale le Kapton se carbonise sous irradiation avec la perte de H, N et O.

D'un point de vue *méthodologique* :

Ce travail aura permis de démontrer l'aptitude des moyens d'exploitation des spectres de rétrodiffusion Rutherford mis au point au laboratoire dans des études même complexes de la diffusion de métaux dans des matériaux organiques. Nous avons, par exemple, pu obtenir avec précision le profil de concentration du cuivre ayant diffusé au sein du Kapton sous irradiation. Cette étude aura également été l'occasion de mettre en évidence la forte ambiguïté dans l'interprétation de la distorsion de spectre causée par une hétérogénéité latérale quand celle-ci n'est pas révélée par une technique mieux adaptée à l'étude morphologique comme la microscopie électronique (MET, MEB) où la microscopie en champ proche (AFM, STM). Alors qu'un échantillon latéralement non uniforme est souvent considéré comme inexploitable par rétrodiffusion, nous montrons que, grâce au modèle développé au cours de cette étude, celle-ci peut apporter des informations quantitatives précieuses sur la distribution statistique des propriétés de non-uniformité latérale de l'échantillon quand cela n'est pas possible par d'autres techniques. Cette méthode a montré son efficacité dans le cas d'un démouillage assimilable à une rugosité de surface, mais peut très bien s'adapter à toute forme d'inhomogénéité latérale introduisant des variations de perte d'énergie et de section efficace, telles que porosité, craquelure ou hétérogénéité chimique.

En ce qui concerne la microscopie électronique en transmission, nous montrons que la préparation des lames minces par ultra-microtomie pour l'obtention de vues en coupe transverse est bien adaptée à l'étude morphologique d'interfaces métal/polymère, si on a une conscience exacte des artefacts qu'elle peut produire. Nous montrons que ces artefacts, qui ont été attribués aux conséquences de la décohésion de l'échantillon par les fortes contraintes produites par le passage du couteau de diamant, peuvent conduire à une mauvaise interprétation des images obtenues. Des solutions sont proposées pour les mettre en évidence et les éviter.