

MÉTALLISATION DE FILMS POLYIMIDE. MISE AU POINT DU TRAITEMENT CHIMIQUE

METALLIZATION OF POLYIMIDE FILMS. DEVELOPMENT OF THE EXPERIMENTAL CONDITIONS

Saule K. KUDAIKULOVA,^{a, b} Vitali L. LIPIK,^b Vanda Yu. VOYTEKUNAS,^b
Alain PERICHAUD^c et Marc J.M. ABADIE^b

^a Institut of Chemical Science of Kazakh Academy of Science, Almaty, Kazakhstan

^b Laboratory of Polymer Science & Advanced Organic Materials – LEMP/MAO, Université Montpellier 2
Science et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, Montpellier 34095 Cedex, France

^c Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université Aix Marseille 2, Marseille, France

Reçu le 9 février 2007

Cet article a pour but de préciser les conditions de traitement de films polyimide conduisant à un processus chimique de métallisation, en particulier la préparation et le conditionnement du film qui s'est avéré être une des étapes clefs du procédé que nous avons mis au point.

The objective of this paper is to specify the experimental conditions of the pretreatment of polyimide films along the chemical metallization process which has been previously set up.

INTRODUCTION

L'obtention de surface miroir par traitement de films polymère, en particulier du type polyimide, présente un intérêt stratégique important pour des applications de revêtements thermo-régulants, des réflecteurs de lumière, des collecteurs d'énergie solaire, des antennes satellites ou de l'isolation thermique d'écrans sous vide. Une des propriétés importantes recherchées étant le gain de poids.

Industriellement, la métallisation de films polymère se fait par traitement au plasma (plasma froid) en vue de créer des fonctions actives en surface du film, fonctions chimiques qui sont fortement dépendantes de la structure chimique du polymère. Cette étape de préparation est suivie par dépôt de métal par CVD (chemical vapour deposition) en utilisant différents procédés techniques.¹⁻⁴ Cependant l'inconvénient majeure de cette technique réside dans le mauvais contrôle de l'adhérence et de la distribution du dépôt métallique sur le film conduisant à une hétérogénéité de surface.

Récemment des travaux de Saint Clair⁵ ont fortement améliorés le processus de métallisation. La technique du prétraitement du film polyimide consiste à traiter le polymère en milieu CO₂ supercritique en présence de métal, ce qui a pour effet d'infuser le métal dans l'épaisseur du film traité. Cependant pour assurer une bonne métallisation, il est nécessaire de terminer le procédé chimique par un traitement thermique à 250-300°C. Cette dernière étape, si elle assure une bonne homogénéité du film métallique, n'en reste pas moins limite pour la stabilité thermique du film polyimide qui se dégrade partiellement.

La méthode que nous avons développée⁶⁻⁷ réside dans un procédé entièrement chimique comprenant cinq étapes majeures :

Prétraitement du film polyimide

Hydrolyse du polyimide

Métallation chimique

Réduction (métallisation)

Traitement thermique

* Corresponding author: abadie@univ-montp2.fr

Nous allons revenir sur ces différentes étapes qui permettent une optimisation du traitement chimique.

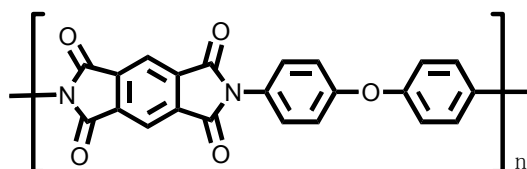
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Films polyimide

Dans un premier temps nous avons utilisé un film de polyimide préparé par ICS/Almaty qui résultait d'une réaction de polycondensation de l'oxydianiline et de l'acide méthylènedianthranilic.

Par la suite deux autres films industriels ont été retenus pour notre étude :

– Le Kapton[®] HN de DuPont de Nemours (USA)



– L'Upilex[®] S de UBE (Japon)

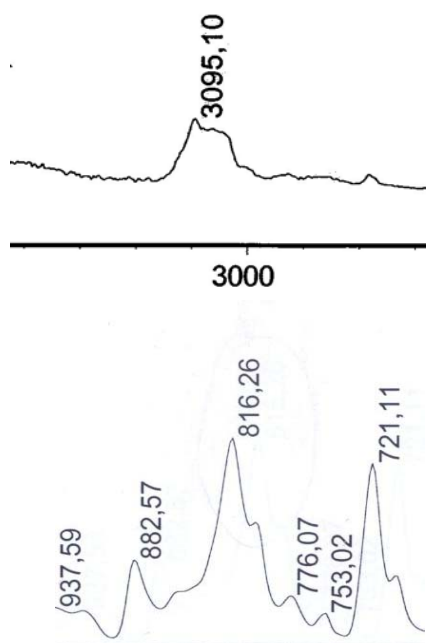
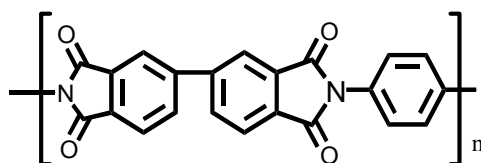


Fig. 1 – Polyimide A.



Dans cet article nous nous limiterons à l'étude de films Kapton[®] 100 HN, d'épaisseur 100 μm .

Les films polyimide sont obtenus industriellement par coulée-évaporation et la technique de mise en oeuvre nécessite un contrôle méticuleux des paramètres régissant le procédé, en particulier la nature du solvant, la température de séchage ainsi que le facteur temps des différentes opérations.

Nous avons ainsi remarqué que, pour un même échantillon Kapton 100 HN provenant de lots différents, des différences notables de comportement dans le procédé de métallisation et de métallisation. Cette observation est due à de faibles modifications dans la structure même du film polyimide. Ainsi par FTIR nous avons pu observer, pour un même traitement chimique, une légère différence entre le polyimide donnant une mauvaise métallisation Fig.1 (Polyimide A) et une bonne métallisation Fig. 2 (Polyimide B).

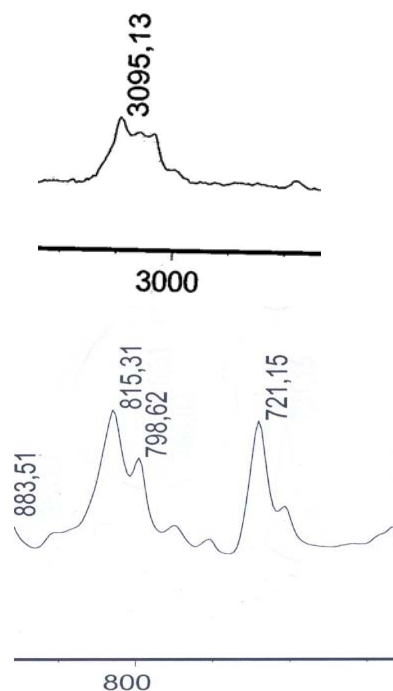


Fig. 2 – Polyimide B.

On note une légère différence dans l'épaule à 798 cm^{-1} correspondant au

mouvement de H en dehors du plan en position *p*-substitué du groupement phényle.

Ces deux échantillons sont utilisés dans une étude comparative pour expliquer la différence de leur comportement.

Les échantillons sont traités dans le méthanol pendant 6 heures à 25°C, puis séchés à 120°C

pendant 1 heure ; ils sont respectivement pesés avant et après traitement.

Tableau 1

Variation de poids de films de polyimide traités avec le méthanol à 25°C

	Polyimide A			Polyimide B		
	avant	après	différence	avant	après	différence
1	17,020	15,949	1,07 (-6,29%)	12,010	11,763	0,25 (-2,06%)
2	20,115	19,454	0,66 (-3,29%)	11,782	11,944	0,16 (+1,37%)
3	17,206	15,944	1,26 (-7,33%)	16,149	14,667	1,48 (-9,18%)
	totale		- 16,91			- 9,87

On observe du Tableau 1, que l'échantillon A a perdu plus de poids que B, ce qui implique que A contient plus d'impuretés (solubles dans le méthanol) que B.

La même expérience reprise avec le dibutylphthalate – Tableau 2, montre une plus grande perte de poids de l'échantillon B par rapport à A.

Tableau 2

Variation de poids de films de polyimide traités avec le dibutylphthalate à 25°C

	Polyimide A			Polyimide B		
	avant	après	différence	avant	après	différence
1	26,927	26,940	0,013 (+0,05%)	33,299	33,190	0,109 (-0,33%)
2	27,895	27,809	0,009 (-0,09%)	35,670	35,623	0,047 (-0,13%)
3	21,899	21,865	0,034 (-0,16%)	35,564	35,403	0,161 (-0,45%)
	totale		- 0,20			- 0,91

Ces expériences préliminaires confirment que l'échantillon A a davantage d'impuretés que B (solubilité dans le méthanol) mais qu'il a une porosité plus faible que B (gain de poids plus faible avec un solvant non volatil).

2. Procédé chimique de métallation

2.1. Prétraitement du film vierge

Trois phases distinctes représentent la mise en condition de la surface du film vierge :

Le film est d'abord lavé à l'isopropanol à 25°C pour nettoyer le film et enlever les empreintes de doigt. D'autres solvants ont été utilisés, mais l'isopropanol s'est révélé être le meilleur.

Ensuite le film est séché à l'étuve à 200°C pendant 1 heure en vue d'éliminer toute trace de solvant ainsi que les tensions superficielles du film résultant du procédé de mise en œuvre.

Enfin le gonflement du film PI dans un solvant adéquate. On montrera que le procédé est optimisé avec le DMF à 25°C pendant 20 min. Cette étape s'est avérée cruciale et déterminante pour la suite des opérations car elle assure une porosité au film, facilitant de ce fait la pénétration du métal à travers le film lors du processus de traitement chimique.

2.2. Hydrolyse

L'hydrolyse du polyimide conduit à l'ouverture du cycle imide, nécessaire à la suite des opérations de métallation – Fig. 3.

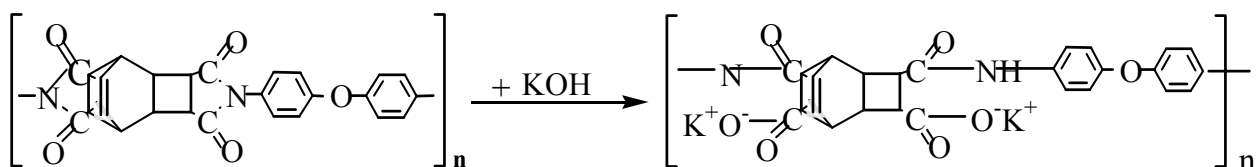


Fig. 3 – Hydrolyse basique du polyimide.

Cette réaction d'ouverture du cycle est confirmée par spectrométrie infrarouge FTIR, Fig. 4 où l'on observe la disparition de la fonction imine

(1.755 cm^{-1} et 1.090 cm^{-1}) avec apparition de la fonction carboxylate (1.555 cm^{-1}) et les vibrations de valence des OH à 3.500 cm^{-1} .

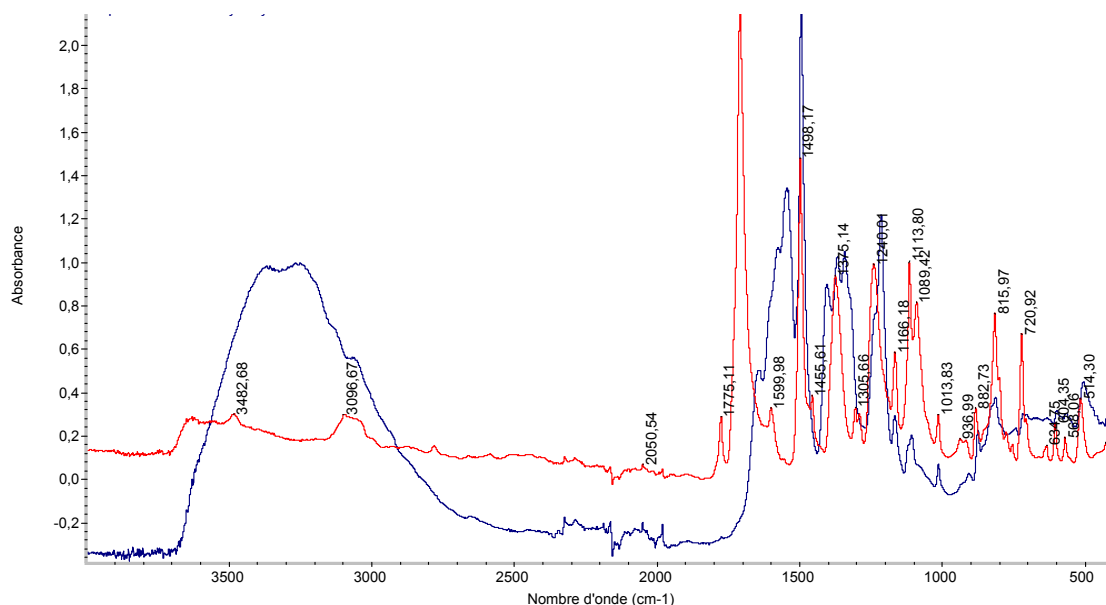


Fig. 4 – Spectres infrarouge du polyimide initial (rouge) et du polyimide après hydrolyse (bleu).

Trois solvants pour le gonflement du film vierge à 25°C ont été testés : le méthanol, la diméthylformamide et le mélange DMF/MeOH/acétone dans les rapports 2/1/1. Les conditions d'hydrolyse à 25°C sont conduites respectivement avec KOH, NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les solutions d'hydrolyse contiennent un mélange

d'isopropanol/eau dans le rapport 20/1 et la concentration de l'alcali est de 0,002 mole/L pour KOH et 0,003 mol/L pour NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Les résultats sont portés dans le Tableau 3, étant entendu que le processus est conduit à son terme, la meilleure note est attribuée à l'échantillon parfaitement métallisé.

Tableau 3

Etude de l'influence du solvant et de l'hydrolyse alcaline sur la métallisation des films de polyimide

Alcali	Traitement au Solvant		
	Méthanol	DMF	Mélange
Gonflement du film pendant 20 min			
KOH	4	8	3
NaOH	5	10	6
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0	0	0
Gonflement du film pendant 1 heure			
KOH	5	7	3
NaOH	4	0 ?	8
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0	0	0
Gonflement du film pendant 3 heures			
KOH	4	2	0
NaOH	0	8 (film froissé)	0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0	0	0

Deux paramètres importants peuvent être optimisés, le meilleur résultat étant obtenu pour un gonflement au DMF pendant 20 min suivi par une hydrolyse en présence de NaOH, toujours à 25°C . On peut penser que la taille de l'atome du métal de

l'alcali joue un rôle et que l'hydrolyse se fait mieux avec un atome de taille réduite. L'échantillon est ensuite lavé au mélange isopropanol/eau 20/1 pendant 10 min.

2.3. Métallation

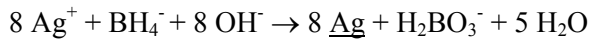
Cette opération permet de faire l'échange métal alcalin/métal, autrement dit de transformer la fonction $-\text{CO}_2\text{Na}^+$ en $-\text{CO}_2\text{Ag}^+$. La réaction s'effectue par une solution aqueuse de AgNO_3 à 3% en poids, pendant 20 min à 25°C , suivi par un lavage à l'eau pendant 10 min.

2.4. Réduction du métal (métallisation)

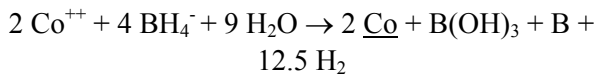
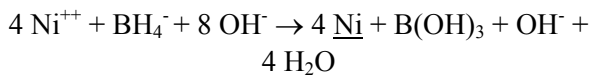
La réduction de l'argent de la fonction $-\text{CO}_2\text{Ag}^+$ en Ag est réalisée à l'aide d'une solution NaBH_4 à 0,035 % en poids pendant une minute suivant la réaction :



En dehors de l'argent,

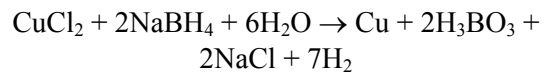


cette réaction a été réalisée avec d'autres métaux tels que le Co, Ni :

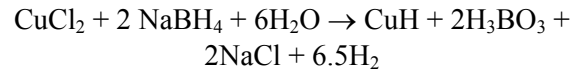


et le Cu :

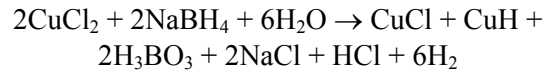
- a $\alpha = 0.1 - 0.25$; pH 9 – 9.5 :



- at $\alpha = 0.25 - 0.5$; pH 7 - 9 :



- at $\alpha = 1$; pH 5 :



L'échantillon est ensuite lavé à l'eau pendant 10 min pour éliminer les sels formés. Des études récentes réalisées à ICS, Almaty (Dr Rinat Iskakov) ont montré toute l'importance du lavage à l'eau sur les propriétés thermiques du film métallisé. Ainsi une dialyse pendant 24 heures à 25°C permet d'éliminer les sels et d'assurer le bon comportement thermique du film métallisé.

2.5. Traitement thermique

Le traitement thermique de l'échantillon est alors nécessaire pour deux raisons principales :

– D'abord permettre au métal Ag de diffuser en surface pour assurer une bonne homogénéité de la couche métallique – Fig. 5.



Fig. 5 – Diffusion du métal avec migration en surface.

– Ensuite permettre la réaction de recyclisation de la fonction imine, préalablement ouverte lors de l'hydrolyse pour assurer la réaction de métallation – Fig. 6. Cette réaction de cyclisation de la fonction amide-acide permet d'assurer et de retrouver les bonnes propriétés inhérentes à toute structure polyhétérocyclique.

Le traitement thermique a été optimisé pour 2 heures à 180°C .

Des observations au microscope électronique à balayage ont montré l'infusion du métal à travers l'épaisseur du film – Fig. 7, ce qui confirme la

bonne adhérence de la couche métallique à la surface du film polyimide.

La forte adhérence de la couche métallique a également été confirmée par l'observation d'échantillons soumis à un étirement, provoquant en surface des craquelures sans pour autant provoquer de délaminage de la couche métallique – Fig. 8.

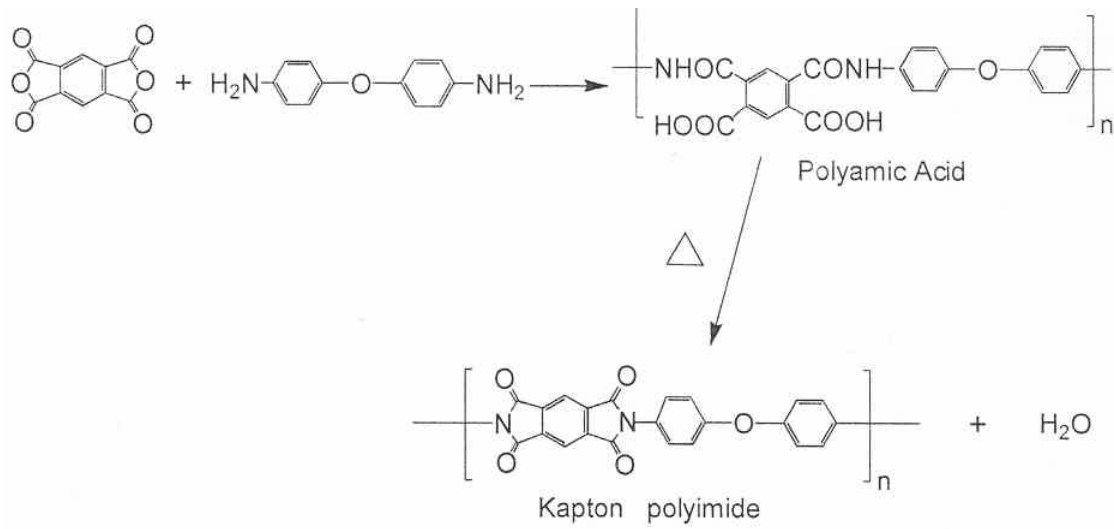


Fig. 6 – Réaction de synthèse du polyimide Kapton.

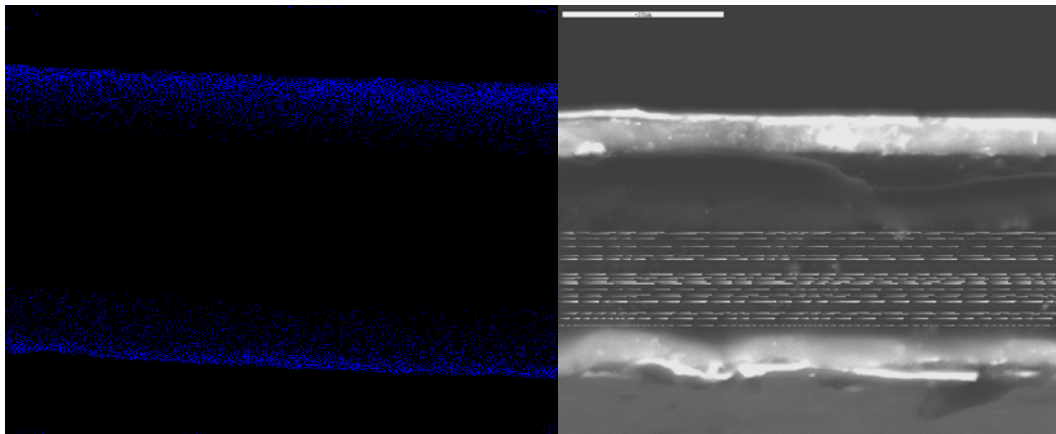


Fig. 7 – Cartographie aux rayons X du film de polyimide métallé à l'argent (photo de gauche) et observation au MEB (photo de droite).

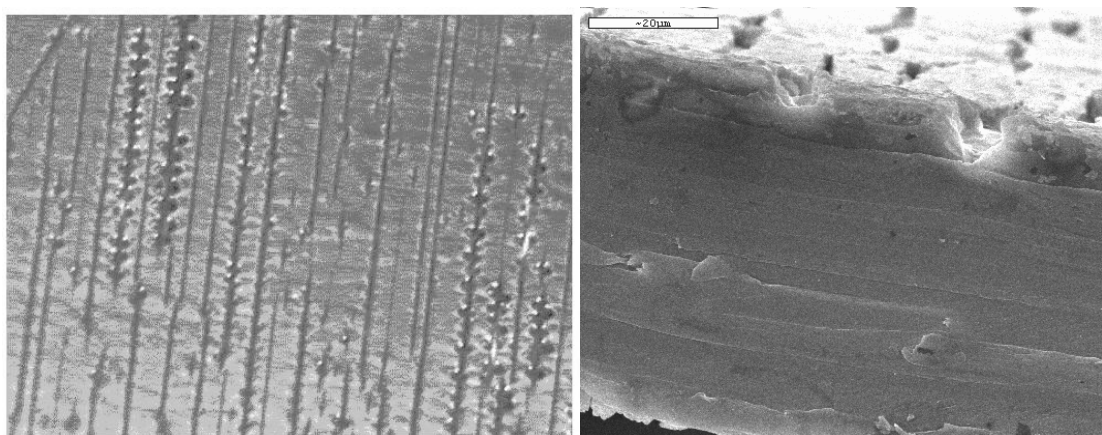


Fig. 8 – Polyimide soumis à étirement avec apparition de craquelures en surface (photo de gauche) et vue de la tranche du film polyimide métallisé (photo de droite).

CONCLUSIONS

Le processus de métallisation par voie chimique a été optimisé en consignnant les conditions expérimentales. La très bonne intégration du film métallique sur le support polyimide a été démontrée et confirmée.

En ce qui concerne la métallisation à l'argent des films polyimide Kapton[®], l'éclat obtenu en procédant par hydrolyse avec NaOH est plus élevé et de meilleur aspect (aspect glacé) par rapport à l'hydrolyse en milieu KOH. Par ailleurs et du fait de sa petitesse, la migration du Na est supérieure à celle du K, ce qui provoque par la suite une meilleure adhésion du métal Ag.

Enfin, des expériences réalisées en présence d'agitation ont démontré dans tous les cas – modification, hydrolyse, métallation, métallisation, pris séparément ou bien successivement, la prépondérance du non emploi de l'agitation sur le résultat final de la métallation.

REMERCIEMENTS : Ce travail fait l'objet d'un contrat NATO Sfp # 978013. Plusieurs équipes sont impliquées et

doivent être remerciées ; équipe kazakh : Prof. Tleuken Akhmetov, Dr Andrei Kurbatov, Dr Oleg Prokhodko, Dr Rinat Iskakov – équipe russe : Prof. Irina Razumovskaya, Dr Serguei Bazhenov - équipe française : Prof. Brigitte Mutel

BIBLIOGRAPHIE

1. D.M. Stoakley et A.K.S. Clair, *Polym. Prepr.*, **1996**, 37, 541.
2. R.E. Southward, D.S. Thompson et A.K.S. Clair, *Chem. Mater.*, **1997**, 2, 501.
3. R.E. Southward, C.M. Bogges, D.W. Thompson et A.K.S. Clair, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1408.
4. R.E. Southward, D.S. Thompson, D.W. Thompson et A.K.S. Clair, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 501.
5. J. Rosolovsky, R.K. Bogges, A.F. Rubira, L.T. Taylor, D.M. Stoakley et A.K.S. Clair, *Polym. Prepr.*, **1997**, 38, 282.
6. S.K. Kudaikulova, O. Prokhodko, G. Boiko, B.A. Zhubanov, V. Yu. Voytekunas et M.J.M. Abadie, "Polyimides and Other High Temperature Polymers", Volume 2, Editor : K. L. Mittal, VSP Utrecht-Boston, 2003, p.389-406.
7. S.K. Kudaikulova, O. Prokhodko, G. Boiko, B.A. Zhubanov, A. Kurbatov, T. Akmetov, V.Yu. Voytekunas et M.J.M. Abadie, *Eurasian Chemico-Technological J.*, **2004**, 6, 1-66.