

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Setif1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté par

MEKHICHE Lila

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option: Génie Electrochimique

THEME

**Elaboration des conditions de métallisation de matériau
polymérique**

Soutenu publiquement le **11 / 12 /2014**

Devant le jury :

Pr. F.Naamoune	Professeur	Université-Sétif1	Président
Pr. A. Sekki	Professeur	Université-Sétif1	Rapporteur
Pr.S. Bouhelal	Professeur	Université-Sétif1	Examineur
Dr. E. Bentouhami	Docteur	Université-Sétif1	Examineur

Remerciements

Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.

Monsieur le président de jury, professeur F.Naamoune, Messieur les jurys Professeur S.Bouhelal et Docteur. E. Bentouhami qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mes remerciements anticipés.

Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur Professeur Ab.Sekki pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de l'élaboration de ce travail,

Mes parents sont la source de ma réussite et de ma fierté. Ma famille en particulier mon chère frère Docteur Mekhiche Mouhoub pour son aide. Mon amie Sabrina Maiza. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour !

Je tiens à remercier également professeur Abdi pour le temps qu'elle m'a sacrifié, l'équipe de traitement de surface et matériaux du laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide pour l'accueil chaleureux qu'ils nous ont bien voulu nous réserver et en particulier W.Zaim, A.Berchi et S.Derbal.

Lila Mekhiche.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENEALE	01
CHAPITRE I : APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE	03
I.1 Introduction	04
I.2 Traitement de surface ou prétraitement	05
I.2.1 Prétraitements mécaniques.....	06
I.2.2 Prétraitements chimiques	06
I.2.3 Les traitements physiques	07
I.2.4 Conclusions	07
I.3 Métallisation / Métallisation des polymères.....	08
I.3.1 Dépôt à base de métal solide et fondu	08
I.3.2 Dépôt de métal à base de phase gazeuse (procédé à sec).....	08
I.3.3 Dépôt métallique à base de Solution : Dépôt Electroless du métal (procédé humide).....	09
I.3.3.1 Principes et aspect électrochimique.....	11
I.3.3.2 Composition du bain autocatalytique.....	13
I.3.4 Autre méthode : Jet-Metal TM technologie	14
I.4 Le cuivrage electroless	15
I.4.1 Prétraitements des surfaces des polymères	15
I.4.2. Le cuivrage electroless.....	18
I.5 Electrodéposition.....	19
I.5.1 Electrodéposition du cuivre.....	19
1/ Propriétés physico-chimique et électrochimique du cuivre.....	19
2/ Différent types d'électrolyse de cuivre.....	22
I.5.2 Electrodéposition du nickel.....	24
1/ Propriétés physico-chimique et électrochimique du nickel.....	24
2/ Différent types d'électrolyse de nickel.....	25
CHAPITRE II : TECHNIQUE D'OBTENTION DES DEPOTS ET METHODES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATIONS	29
II.1.Préparation du substrat (ABS).....	30
II.1.a. Etude bibliographique.....	30
II.1.b. Préparation des plaques d'ABS.....	31
II.2.Préparation des solutions utilisées dans les procédés de déposition.....	31
II.2.1.Cuivrage electroless.....	31
II.2.2.Bain de cuivrage électrolytique	32
II.2.3.Bain de nickelage électrolytique.....	32
II.3 Dispositifs expérimentaux.....	32
II.3.1.Montage de déposition electroless du cuivre.....	32
II.3.2.Montage de déposition électrolytique du cuivre.....	33
II.3.3.Montage de déposition électrolytique du nickel.....	33
II.3.4.Montage de l'étude électrochimique.....	33
II.3.5.Montage du teste de corrosion	34
II.4. Procédés de revêtement du substrat (ABS)	35
II.4.1.Attaque chimique du polymère.....	35
II.4.2.Etape d'activation du substrat	35
II.4.3.Le dépôt electroless du cuivre.....	35
II.4.4.Le dépôt électrolytique du cuivre.....	35
II.5.Techniques électrochimiques d'étude utilisées.....	35
II.5.1.Voltampérométrie cyclique	35
II.5.2.Méthode des droites de Tafel	36

II.6. Techniques physiques d'analyse utilisées.....	37
II.6.1. Le microscope à force atomique (AFM).....	37
II.6.2. La diffraction des rayons X (DRX)	39
II.6.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)	40
II.6.4. La méthode des «4 pointes»	40
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	42
III.1. Réalisation, analyses et caractérisation des dépôts électroless.....	43
III.1.1. Attaque chimique du polymère	43
III.1.2. Optimisation des conditions d'obtention des couches de cuivre électroless.....	44
A/ Optimisation du volume de formaldéhyde (Réducteur).....	44
B/ Optimisation de la température	44
III.1.3. Optimisation du temps d'obtention des couches de cuivre électroless.....	45
III.1.4 Analyse et caractérisation des dépôts de cuivre.....	45
III.1.4.1 Microscopie optique	45
III.1.4.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	47
III.1.4.3 Microscopie à balayage électronique (MEB).....	50
III.1.4.4 Comportement électrochimique des dépôts dans différents milieux tampons	51
III.1.4.5 Caractérisation électrique des dépôts	54
III.2. Réalisation, analyses et caractérisation des dépôts électrochimiques du cuivre.....	55
III.2.1. Réalisation des dépôts électrolytiques du cuivre	55
III.2.1.1 Caractérisation structurale des dépôts par diffraction des rayons X.....	55
III.2.1.2 <i>Caractérisation morphologique des dépôts au MEB</i>	58
III.2.1.3 Caractérisation électrochimique des dépôts dans différents milieux tampons.....	59
III.2.1.4 Test de corrosion.....	61
III.2.1.5 Caractérisation électrique des dépôts.....	62
III.3 Réalisation, analyses et caractérisation des dépôts électrochimique du nickel.....	62
III.3.1 Réalisation des dépôts.....	62
III.3.2 Analyse des dépôts de nickel par le MEB.....	62
CONCLUSION GENERALE	65
BIBLIOGRAPHIE	65

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Exemples d'applications de métallisation des polymères

Figure I.2 : La distribution des polymères plaqués par un métal

Figure I.3 : Images SEM du substrat ABS (a) et ABS après l'attaque avec l'acide chromique

Figure I.4 : Processus de dépôt chimique divisé en trois étapes principales.

Figure I.5 : Représentation schématique des courbes (i-V) d'oxydation du réducteur et de réduction des cations dans le cas d'un dépôt electroless.

Figure I.6 : Représentation schématique des procédés conventionnels de métallisation «electroless» utilisant le prétraitement chimique des surfaces et les étapes de sensibilisation/activation (procédé à «deux étapes» : chemin A, et procédé à «une étape» : chemin B) conduisant à l'adsorption du catalyseur.

Figure I.7 : Etape d'activation de la surface : présence de palladium métallique entouré de l'hydroxyde stanneux.

Figure I.8 : Diagramme tension-pH du système Cuivre ($10^{-4}M$) - eau

Figure II.1 : Dispositif expérimental du montage de déposition electroless du cuivre.

Figure II.2 : Dispositif expérimental du montage de déposition électrolytique du cuivre et du nickel.

Figure II.3 : Dispositif expérimental de l'étude électrochimique.

Figure II.4 : Dispositif expérimental du test de corrosion.

Figure II.5 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Figure II.6 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

Figure II.7 : Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal

Figure II.8 : Schéma d'une mesure par la méthode des 4 points.

Figure III.1 : Image AFM de la surface du polymère non traité.

Figure III.2 : Image AFM de la surface du polymère traité (attaqué).

Figure III.3 : Images des dépôts électroless du cuivre sur l'ABS par microscopie optique.

Figure III.4 : Spectres des rayons X du substrat (ABS) dans différentes conditions.

Figure III.5 : Images MEB des dépôts électroless de cuivre sur l'ABS

Figure III.6 : Voltamogrammes de différents dépôts de cuivre à des temps d'immersion différents et à pH= 7 et pH =10.

Figure III.7 : Effet du temps d'immersion du substrat sur la résistance électrique des dépôts.

Figure III.8 : Analyse des dépôts électrolytique du Cu par Rayon X.

Figure III.9 : Image MEB du dépôt de Cu électrolytique (t=10 min) sur un dépôt chimique de Cu (t=20 min).

Figure III.10 : Voltamogrammes des dépôts de cuivre électrolytique (t=20 min) déposé sur un dépôt de cuivre électroless obtenus à différents temps d'immersion à pH= 7 et pH =10.

Figure III.11 : Courbes de polarisations du test de corrosion de l'ABS cuivré, obtenus dans NaCl 0.1 M et à pH=3.

Figure III.12 : Images MEB du dépôt de Ni électrolytique (t=20 min) obtenu sur un dépôt chimique de Cu (t=20 min).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physiques du cuivre.

Tableau I.2 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel.

Tableau III.1 : Effet du volume de formaldéhyde sur la qualité du dépôt.

Tableau III.2 : Effet de la température sur la qualité du dépôt.

Tableau III.3 : Effet du temps d'immersion de l'ABS sur la qualité du dépôt du Cu electroless.

Tableau III.4 : Paramètres des R.X caractérisant le cuivre pur.

Tableau III.5 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre electroless (temps d'immersion 10 min).

Tableau III.6 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre electroless (temps d'immersion 20 min).

Tableau III.7 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre electroless (temps d'immersion 30 min).

Tableau III.8 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre electroless (temps d'immersion 60 min).

Tableau III.9 : la taille des grains du dépôt de cuivre obtenu à différentes durées d'immersion dans le bain de Cu electroless.

Tableau III.10 : Résultats de la mesure de la résistance par « 4 point » des dépôts.

Tableau III.11 : Effet du temps d'immersion dans le bain electroless sur la qualité du dépôt électrolytique.

Tableau III.12 : Paramètres des R.X caractérisant le cuivre pur.

Tableau III.13 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre électrolytique (temps d'immersion 10 min).

Tableau III.14 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre électrolytique (temps d'immersion 20min).

Tableau III.15 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre électrolytique (temps d'immersion 60min).

Tableau III.16 : Influence de l'épaisseur de la couche de Cu electroless sur la taille des grains du dépôt électrolytique.

Tableau III.17 : Paramètres de corrosion déterminés à partir des courbes de polarisation.

Tableau III.18 : Effet du temps d'immersion du substrat sur la qualité du dépôt électrolytique du Ni.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale l'utilisation des substrats en plastiques a énormément augmenté en raison de leurs propriétés spécifiques, telles que la légèreté, la souplesse de conception et le faible coût de fabrication. Cela a conduit, à une très large gamme d'applications pour le remplacement des métaux par des polymères en tant que matériaux de construction. Néanmoins, plusieurs propriétés des métaux ne peuvent pas être complétées par les polymères telles que la réflectivité, la luminosité ou la conductivité électrique. Un procédé de revêtement a donc été nécessaire pour fournir l'aspect et les propriétés de surface similaires. Cependant, depuis les premiers jours des années 1960, l'attractivité économique et technologique de la métallisation (ou la finition des métaux) des polymères et matériaux à base de polymère a conduit à l'élaboration de divers processus et est largement utilisé aujourd'hui dans diverses applications technologiques allant des revêtements décoratifs dans la fabrication générale et en particulier dans l'industrie automobile jusqu'à la fabrication de circuits imprimés en microélectronique. En effet, l'utilisation de matériaux organiques combinées au revêtement métallique, dans la fabrication des dispositifs microélectroniques, des dispositifs de bioélectroniques et l'électronique portable a rencontré un intérêt croissant au cours des dernières décennies. A titre d'exemple, la fabrication des tracés de circuits métalliques sur des substrats polymériques devient extrêmement importante ainsi que pour les procédés de fabrication des flexibles électroniques.

Jusqu'à présent, pour l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène), ABS-PC (acrylonitrile-butadiène-styrène-polycarbonate) et PA (polyamide), qui représentent plus de 90% des polymères métallisés industriels, le meilleur procédé (et le plus largement utilisé) est basé sur la croissance de dépôt autocatalytique de métal. Cependant les conditions et les paramètres technologiques de cet important procédé sont la propriété de différentes firmes et ceci a fait qu'ils ne sont pas publiquement accessibles.

Le but principal du présent travail est la déposition autocatalytique afin de rendre les substrats de polymère conducteur et ensuite, selon les applications, différentes étapes de galvanoplastie métallique doivent être appliquées sur ces substrats métallisés chimiquement afin d'augmenter l'épaisseur de la couche du dépôt auto catalysé (electroless).

Une panoplie de méthodes d'études et d'explorations ont été utilisées dans le présent travail ce qui a permis d'arriver au but initial recherché.

Le travail réalisé dans ce mémoire est composé de différente partie, dont la première est l'optimisation des conditions et des paramètres du procédé de prétraitement de la surface du substrat (ABS), en second lieu l'étude de la composition du bain et des paramètres opératoires optimaux du procédé electroless du cuivre, alors que la troisième partie a été consacrée à l'épaississement par voie électrochimique des dépôts electroless du Cu.

Enfin, l'utilisation des conditions optimales arrêtées dans le présent travail, nous ont permis de déposer une couche de cuivre ayant quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et celle-ci a été augmentée par voie électrochimique en déposant soit du cuivre ou du nickel.

Les couches obtenues sont adhérentes, brillantes, lisses et conductrice.

Chapitre I

Approche Bibliographique

I. Métallisation/ Métallisation des polymères

I.1 Introduction :

Dans la vie de tous les jours, nous sommes entourés par des produits et des matériaux qui sont recouverts par des films minces dont le but principal est de combiner les propriétés de la matière en vrac et le revêtement.

Ainsi, depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale l'utilisation des substrats en plastiques a énormément augmenté en raison de leurs propriétés spécifiques, telles que la légèreté, la souplesse de conception et de faible coût de fabrication. Cela a conduit, à une très large gamme d'applications pour le remplacement des métaux par des polymères en tant que matériaux de construction. Néanmoins, plusieurs propriétés de métaux ne peuvent pas être complétées par les polymères tels que la réflectivité, la luminosité ou la conductivité électrique. Un procédé de revêtement a donc été nécessaire pour fournir l'aspect et les propriétés de surface similaire. [01]

Cependant, depuis les premiers jours des années 1960, l'attractivité économique et technologique de la métallisation (ou la finition des métaux) de matériaux à base de polymère a conduit à l'élaboration de divers processus et est largement utilisé aujourd'hui dans diverses applications technologiques allant de revêtements décoratifs dans la fabrication générale et en particulier dans l'industrie automobile jusqu'à la fabrication de circuits imprimés en microélectronique. Figure (I.1) [2-8].

En effet, l'utilisation de matériaux organiques combinées au revêtement métallique, dans la fabrication de dispositifs microélectroniques, des dispositifs de bioélectronique et l'électronique portable a rencontré un intérêt croissant au cours des dernières décennies [08-14]. A titre d'exemple, la fabrication des tracés de circuits métalliques sur des substrats polymères devient extrêmement importante pour les procédés de fabrication des flexibles électroniques.

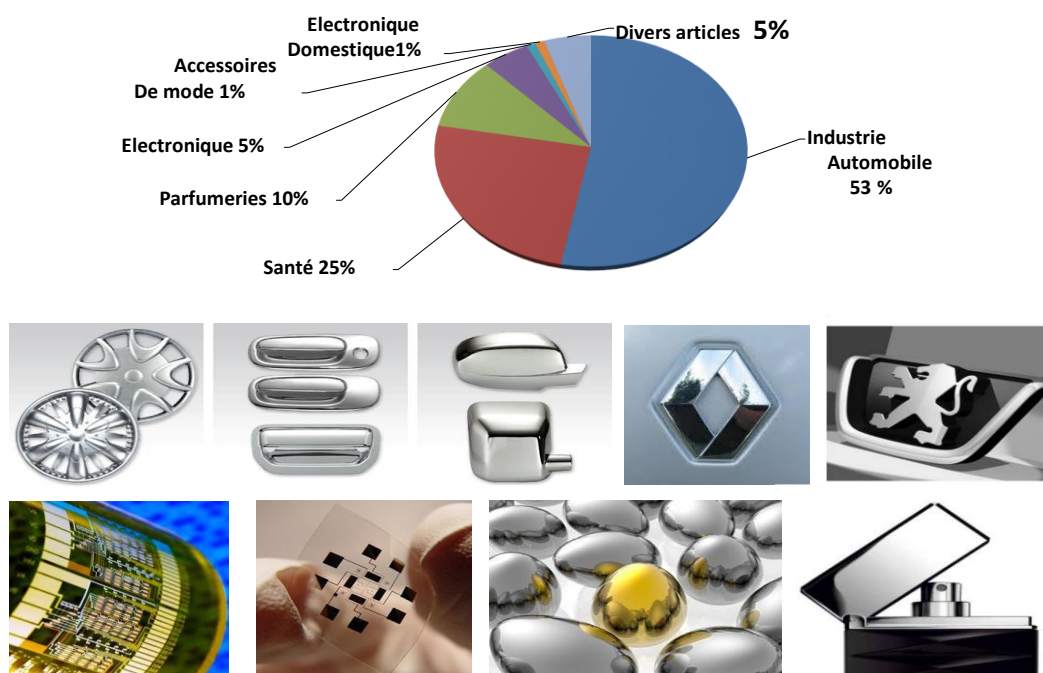


Figure I.1 : Exemples d'applications de métallisation des polymères.

Jusqu'à présent, pour l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène), ABS-PC (acrylonitrile-butadiène-styrène-polycarbonate) et PA (polyamide), qui représentent plus de 90% des polymères métallisés industriellement (Figure I.2). Le meilleur Procédé (et le plus largement utilisé) est basé sur la croissance de dépôt autocatalytique du métal. Ce processus commence par une attaque à l'acide chromique, qui oxyde la surface de polymère en masse. Dans la plupart des cas, ce conditionnement de surface (ou le traitement de surface) est suivie par l'ensemencement de la surface avec un catalyseur et le dépôt non électrolytique lui-même, ce qui est le dépôt chimique d'un film de métal à partir d'une solution contenant un agent réducteur doux et un complexe ionique du métal à plaquer sur le substrat ensemencé [4, 7]. Le but principal de la déposition autocatalytique est de rendre les substrats de polymères conducteurs et ensuite, selon les applications, différentes étapes de galvanoplastie métallique sont utilisées. Enfin, l'épaisseur du revêtement métallique est de l'ordre de quelques dizaines de microns, ce qui induit des contraintes mécaniques à la surface solide. Par conséquent, la capacité de l'ensemble du revêtement de métal pour résister à des contraintes mécaniques est directement liée à l'adhérence de la couche électrolytique du métal sur le substrat ; et c'est ainsi que l'étape de traitement de surface à base de chrome hexavalent est essentielle pour la métallisation des polymères, car il est l'étape qui assure l'adhérence de la couche électrolytique du métal et de là par l'adhérence du revêtement métallique ayant différentes couches électrolytiques [7, 15, 16].

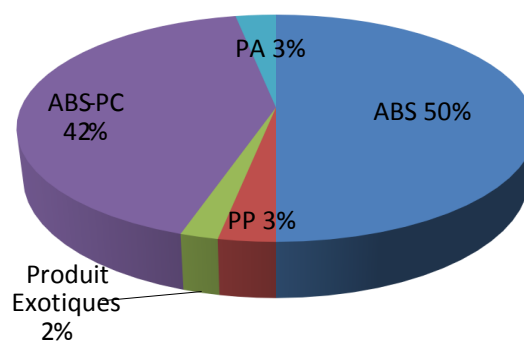


Figure I.2 : La distribution des polymères plaqués par un métal

I.2 Traitement de surface ou prétraitement :

Tout d'abord, afin d'obtenir la meilleure adhérence entre la couche métallique déposée et la surface du substrat, l'état de surface doit être optimisé. Par conséquent, la surface conditionnée, aussi appelée prétraitée, est toujours précédé d'un nettoyage. En effet, les surfaces polymériques sont généralement sujettes à la pollution organique. Ce traitement de

nettoyage consiste principalement en l'immersion des polymères dans une solution organique appropriée.

Une fois que la surface est nettoyée, un prétraitement peut être appliqué en ayant deux objectifs principaux :

- L'augmentation de la rugosité du polymère en masse (par création de vides ou de pores) afin d'augmenter l'ancrage mécanique qui est directement liée à l'adhérence mécanique de la couche du métal déposé.
- L'augmentation de la mouillabilité du polymère par oxydation de la surface pour favoriser l'affinité chimique entre le catalyseur métallique et la surface du substrat qui induit une meilleure adhérence physico-chimique de la couche finale du métal déposé. Alors que l'adhésion mécanique fournit l'adhérence à l'échelle du micromètre, l'adhésion physico chimique améliore les interfaces molécules / substrat (interactions à l'échelle moléculaire par le phénomène chimie- sorption ou physisorption). La meilleure adhérence de la couche métallique sur le substrat est obtenue en combinant logiquement les adhérences mécaniques et physico-chimiques.

I.2.1 Prétraitements mécaniques

Les prétraitements mécaniques sont principalement basés sur une projection d'abrasif et en particulier de sable qui est facilement réglable pour divers types de substrats et permet d'obtenir la rugosité de meilleure adhérence. [18] Cependant, il est assez cher, il produit beaucoup de déchets et il n'est pas pratique pour des substrats en forme complexes. Par conséquent, il a tendance à disparaître des procédés industriels.

I.2.2 Prétraitements chimiques

Les prétraitements chimiques conduisent à l'augmentation de la rugosité de surface sans oxydation. Les prétraitements chimiques fournissent à la fois une rugosité de la surface et son oxydation. En fonction de la nature chimique du substrat, le prétraitement chimique peut être différent. Jusqu'à présent, pour l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène), PA (polyamide) et ABS-PC (acrylonitrile-butadiène-styrène-polycarbonate) et qui représentent plus de 90% des polymères métallisés industriellement (Figure I.2), la meilleure méthode (et la plus largement utilisée) est basée sur une gravure à l'acide chromique, qui oxyde la surface du polymère. Ces phénomènes d'oxydation impliquent à la fois, respectivement l'adhérence chimique et mécanique, grâce à la formation de groupements réactifs chimiques et des trous ou des cavités superficielles, qui augmentent la rugosité de la surface. En outre, à titre d'exemple, dans le cas de l'ABS et de PC-ABS en particulier, l'acide chromique dissout les nœuds de polybutadiène en ABS et l'ABS-PC, ce qui augmente la rugosité de la surface. La figure (I.3) illustre les gravures de l'acide chromique sur substrats ABS.

Néanmoins, ce processus efficace doit être remplacé et de nombreux prétraitements alternatifs sont décrits dans la littérature impliquant l'acide, base, solvants, leur mélange ou

même plusieurs étapes avec une attaque à l'acide suivie par une base [15, 16, 19-22]. Aucun d'entre eux n'est aussi efficace que l'acide chromique à l'échelle industrielle. De même, il faut dire que certains polymères résistent, tels que le poly (éthylène) ou poly (oxyméthylène) ne sont oxydés par la gravure à l'acide chromique, ni par d'autres prétraitements alternatifs disponibles. Ces polymères sont encore considérés comme des polymères non métallisable.

Enfin, l'étape de prétraitement chimique est toujours suivie d'un rinçage et une étape de neutralisation qui permettent de retirer tous les déchets et les impuretés (dérivés du chrome, des acides, des résidus de polymère gravés ...) à partir de la surface.

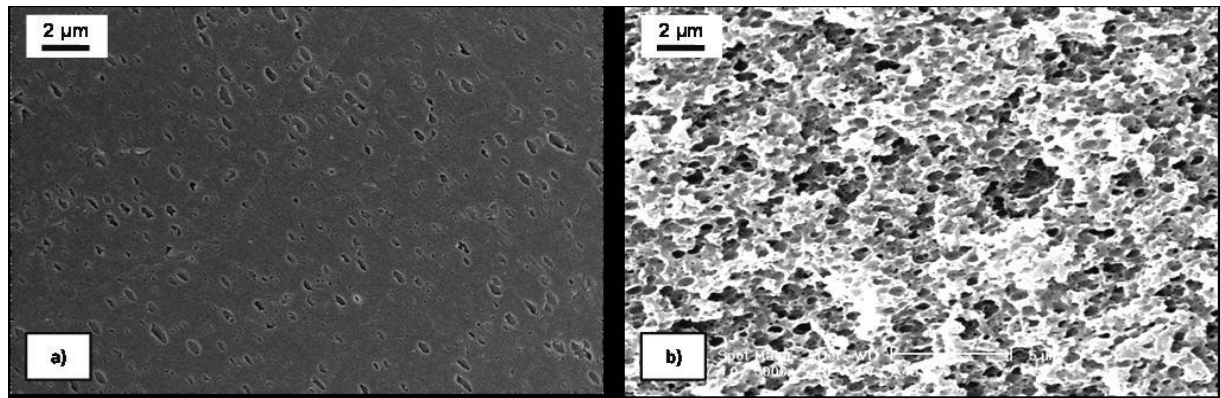


Figure I.3 : Images MEB du substrat ABS (a) et ABS après l'attaque avec l'acide chromique

I.2.3 Les traitements physiques

Pour surmonter les limitations contre l'utilisation de chrome concernant l'aspect de la pollution, de nombreuses techniques sèches [6], tels que le traitement assisté par ions laser [23], la modification au plasma [24-27], VUV irradiation par laser à excimère [28] ou de décharge à barrière diélectrique [29] ont été proposées. Les traitements secs fournissent à la fois l'oxydation de la surface et une légère augmentation de la rugosité de la surface, mais contrairement à la gravure à l'acide chromique ou tous les autres traitements chimiques, un équipement est nécessaire. Néanmoins, la plupart des traitements secs nécessitent des conditions de travail sévères et des chambres à vide qui sont complexes à réaliser sur une chaîne de production industrielle. En outre, les traitements secs ne fonctionnent que sur des substrats de forme plane et sont inutiles pour les substrats de formes complexes.

I.2.4 Conclusions

A ce jour et en guise de conclusion pour l'étape de conditionnement de surface, même si de nombreux traitements alternatifs ont été élaborés et sont en cours de développement, la gravure à l'acide chromique est encore la méthode la plus efficace pour préparer la surface pour le dépôt du métal à l'échelle industrielle. Toutefois, en raison de la future interdiction sur l'utilisation du chrome hexavalent, ce processus efficace doit absolument être remplacé.

I.3 Métallisation / Métallisation des polymères

Une fois l'optimisation et le conditionnement de la surface est réalisé, le dépôt du métal peut être effectué par différents procédés qui sont décrits dans ce qui suit.

I.3.1 Dépôt à base de métal solide et fondu

La métallisation peut être réalisée par l'application d'un dépôt à base de métal solide ou fondu. Les dépôts métalliques à base solide est principalement constitué par estampage à chaud d'une couche mince d'un métal sur un polymère à 100-200 C° [18]. Ce procédé peut être appliqué à divers types de substrats (PS, PP, ABS), mais il est limité à des surfaces planes, ce qui limite les applications. Dans le cas d'un dépôt à base de métal fondu, il consiste en la fusion simultanée et par un procédé de projection thermique sur la surface du polymère [18]. Les gouttelettes métalliques qui sont principalement constituées de métal sont projetées à la surface et ensuite, ils se soudent lors du refroidissement et enfin forment une couche de métal massif. Néanmoins, pour de nombreuses applications telles que la fabrication de cartons pour moules d'injection, ce procédé ne permet pas une bonne adhérence de la couche de métal. En outre, la température de transition vitreuse de la plupart des matières thermoplastiques est en dessous de la température de fonctionnement de ce processus, ce qui limite fortement le nombre de substrats polymères qui peuvent répondre à ce procédé.

I.3.2 Dépôt de métal à base de phase gazeuse (procédé à sec).

Elle consiste en l'évaporation thermique, suivie par la condensation du métal sur un substrat dans une chambre à vide. Différentes techniques coexistent et sont principalement divisées en deux types principaux : les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) et les dépôts physiques en phase vapeur (PVD).

A/ Déposition chimique en phase vapeur (CVD)

Chemical Vapor Deposition (CVD) est un procédé dans lequel le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs volatils, qui réagissent et / ou qui se décomposent sur la surface du substrat pour produire la couche mince de métal désiré. Une alternative est Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), qui est une forme de CVD qui implique la création d'un plasma de gaz de réaction et le dépôt ultérieur sur un substrat. Le plasma est généralement réalisé par une radiofréquence, à courant continu ou une décharge à micro-ondes entre deux électrodes situées dans l'espace dans lequel les gaz réactifs sont introduits.

B/ Déposition physique en phase vapeur (PVD)

Le Processus PVD est un terme général utilisé pour décrire une méthode pour déposer un film mince et solide par la condensation d'une forme vaporisée de la matière solide sur différentes surfaces. Le PVD consiste en l'éjection d'une matière physique comme atomes ou molécules et la nucléation et la condensation de ces atomes sur le substrat. Les procédés PVD les plus courants sont l'évaporation et la pulvérisation cathodique. Les matériaux sont créés physiquement dans la phase vapeur par bombardement d'une source d'énergie (par exemple, cible de pulvérisation cathodique) et l'éjection ultérieure de la matière.

Conclusions

Pour conclure, même si la déposition de vapeur métallique est probablement la méthode la plus propre à obtenir une couche métallique mince et homogène sur différents types de substrats, la chambre à vide nécessite des conditions de travail strictes et des coûts élevés de fabrication qui sont très restrictives pour de nombreuses applications industrielles. De plus, ces techniques ne permettent pas d'assurer la métallisation de substrats en formes complexes et tous les prétraitements bruts sont nécessaires pour assurer l'adhérence de la couche métallique déposée.

I.3.3 Dépôt métallique à base de Solution : Dépôt Electroless du métal (procédé humide)

Le procédé de métallisation par voie chimique n'a cessé d'évoluer depuis sa création dans les années cinquante. Néanmoins, les procédés mis en œuvre actuels trouvent leurs limites vis-à-vis des vitesses de déposition et des propriétés telles que l'épaisseur, l'adhérence ou le taux de contraintes. En d'autres termes, l'élaboration de ces dépôts est lente et leur durée de vie est courte surtout si ces matériaux sont soumis à des contraintes mécaniques et/ou climatiques importantes.

Ce procédé est pourtant assez simple en apparence, tant sur le plan chimique que technologique. Il consiste en une soigneuse préparation de la surface, suivie d'une réduction du métal par catalyse avec un donneur d'électron présent dans la solution [4, 7, 30-32]. Cette étape de dépôt electroless du métal est suivie par diverses étapes de dépôt électrolytique pour mettre toutes les propriétés attendues en termes de luminosité, résistance à la corrosion ou à l'abrasion [17]. En fait, son objectif principal est de rendre le substrat suffisamment conducteur pour permettre une étape ultérieure de la galvanoplastie.

Contrairement au dépôt de métal à l'état gazeux et solide, dont la surface de conditionnement est directement suivie par le dépôt du métal lui-même, les processus autocatalytiques comportent trois étapes principales :

- Conditionnement de la surface (voir la partie I.2),
- L'activation de la surface ou l'ensemencement de la surface avec un catalyseur,
- Dépôt proprement dit sans courant, ce qui est le dépôt chimique d'un film de métal à partir d'une solution contenant un agent réducteur doux et un dérivé du métal à plaquer sur le substrat ensemencé [4, 7](Figure I.4). Comme décrit dans le livre de Mallory [7], presque tous les métaux du groupe VIII du tableau périodique (Au, Pt, Ni, Cu, Co, Fe, ...) peuvent être plaqués et ont un comportement auto-catalytique, par conséquent, le dépôt de métal sans courant n'est pas arrêté une fois que le catalyseur est recouvert par le premier dépôt métallique. Tous ces métaux actifs sont également bien connus en tant que catalyseurs d'hydrogénation / déshydrogénation, ce qui est un point crucial comme expliqué plus loin.

Le dépôt sans courant est en fait un processus complexe impliquant de multiples et simultanées processus d'oxydoréduction sur la surface du substrat, En outre, les détails du mécanisme de dépôt de métal demeurent encore peu clairs. La théorie du potentiel mixte [7, 33] est le modèle le plus utilisé et basé sur l'expérimentation. La déposition de métal sans courant consiste en une oxydation spontanée initiale de l'agent réducteur à la surface

catalytique, ce qui conduit à des électrons qui chargent la surface du substrat jusqu'à ce que son potentiel électrochimique devienne suffisamment négatif pour réduire le dérivé métallique de métal. La théorie du potentiel mixte fournit une description correcte du mécanisme de dépôt autocatalytique. Le transfert d'électrons entre l'agent réducteur et l'ion métallique par l'intermédiaire de la surface activée peut être décrite par les courants partiels de la réaction électrochimique contrôlée [7, 33 - 35].

En effet, en plus de la source d'ions métalliques, la solution de placage autocatalytique contient également des agents complexants et des stabilisants appropriés.

Tous ces éléments créent ensemble une solution qui se trouve dans un état métastable à un pH constant.

En ce qui concerne les agents complexants, ils ont trois fonctions principales dans la solution de dépôt autocatalytique [7]. Tout d'abord, ils exercent un effet tampon qui empêche le pH d'augmenter ou de diminuer rapidement. Ensuite, ils empêchent la formation d'hydroxydes métalliques et réduisent la concentration d'ions métalliques libres et permettent ainsi d'éviter la réduction spontanée de la solution et la décomposition du bain de dépôt autocatalytique. En plus de ces fonctions, les agents complexants affectent également la réaction de déposition et par conséquent le résultat du dépôt métallique [7]. En effet, le taux de déposition de métal est proportionnel à la vitesse de dissociation de l'agent complexant. Ainsi, le taux de placage est inversement proportionnel à la stabilité de l'agent complexant, c'est à dire, plus la stabilité de l'agent complexant est constante, plus le taux de dissociation diminue et plus la vitesse de déposition baisse. Dans certains cas, la nature de l'agent complexant du métal et sa constante de stabilité affectent également la composition du dépôt métallique.

En raison de sa composition complexe, le bain de déposition sans courant est effectivement un mélange métastable, susceptible de se décomposer spontanément à tout moment [7]. La décomposition du bain est généralement précédée par une augmentation du volume de gaz hydrogène dégagé et l'apparition d'un précipité noir dans la masse de la solution. Ce précipité est constitué de particules de métal. Heureusement, des agents chimiques appelés stabilisants (ou inhibiteurs catalytiques, ou poisons de la croissance catalytique) sont présents pour empêcher la réaction homogène qui déclenche la décomposition subséquente aléatoire de l'ensemble du bain de placage. La décomposition du bain de placage peut être éliminée par l'addition de seulement des traces de stabilisant à la solution de placage. Comme décrit dans le livre de Mallory, Gutzeit [7, 37-40] fait remarquer que la plupart de ces dits «anticatalyseurs» sont des matériaux qui empêchent l'hydrogénation/déshydrogénation.

Par conséquent, les propriétés chimiques et physiques d'un revêtement électroless dépendent de la composition de la solution, ce qui, à son tour, dépend des conditions opératoires dont l'électroless est effectuée.

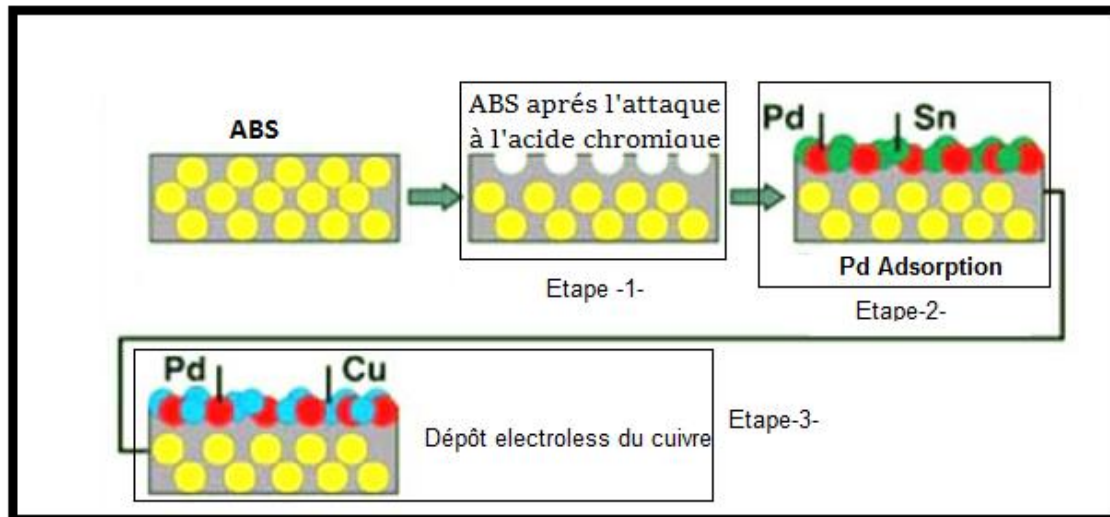
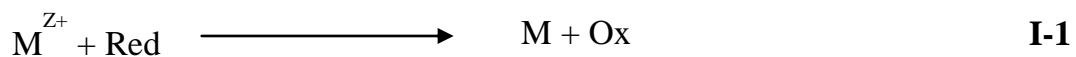


Figure I.4 : Processus de déposition chimique divisé en trois étapes principales.

I.3.3.1 Principes et aspect électrochimique

La technique de déposition auto catalytique, plus couramment appelée « électroless » puis qu'elle ne nécessite pas de source de courant extérieure pour que le dépôt se réalise, consiste à déposer par voie chimique un métal M sur une surface catalytique grâce à un bain contenant des cations métalliques M^{Z+} et un agent réducteur Red. Dans notre cas, une surface est dite catalytique si elle augmente la vitesse de la réaction chimique sans en modifier l'évolution et les produits. La réaction globale s'écrit :



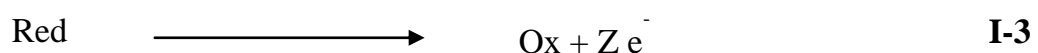
Où : Ox est la forme oxydée de l'agent réducteur Red

Cette réaction se produit uniquement sur la surface activée, également appelée surface du catalyseur et plus précisément sur le métal approprié préalablement adsorbé sur la surface, telles que les particules Pd^0 .

La théorie du potentiel mixte [41] permet d'écrire cette réaction globale comme la somme de deux demi-réactions d'oxydoréduction ayant lieu simultanément. Les cations métalliques sont adsorbés sur la surface catalytique et réduits suivant la réaction cathodique partielle ci-dessous :



La réaction partielle anodique source d'électrons est l'oxydation de l'agent réducteur Red, lui aussi adsorbé à la surface et s'écrit :



Une fois la réaction initiée et le film métallique déposé, la réaction continue puisque le métal est lui-même catalyseur de l'oxydation du réducteur. Les métaux pouvant être déposés par voie auto-catalytique et catalyseurs de la réaction sont : Cu, Ag, Ni, Au, Pd, Pt, Fe, Co... [42]. L'origine du mécanisme catalytique serait liée à la présence de lacunes dans les couches électroniques de ces matériaux. En effet, ces métaux présentant une sous-couche électronique d et parfois s incomplètes, ils pourront :

- Fixer des électrons appartenant à une espèce adsorbée
- Coupler leurs électrons avec ceux de l'adsorbat dans des liaisons fortes
- Céder des électrons de leur bande de valence

Il est à noter toutefois que certains métaux présentent une activité catalytique faible, voire inexistante dans certaines conditions. Plusieurs facteurs à l'origine de ce phénomène peuvent être cités : incompatibilité entre le métal et le réducteur employé (faible capacité d'adsorption, instabilité des composés métalliques formés...), présence d'un oxyde de surface sur le métal [43], adsorption par le métal d'espèces non actives présentes dans le bain[44].

Les équilibres des réactions partielles I-2 et I-3 sont caractérisés par les potentiels redox des couples Ox/Red et M^{Z+}/M qui s'écrivent selon la loi de Nernst [45] :

$$V_{M^{Z+}/M} = V_{M^{Z+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{Z+}} \quad \text{I-4}$$

$$V_{\text{ox/red}} = V_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \quad \text{I-5}$$

Avec $V_{\text{ox/red}}^{\circ}$ et $V_{M^{Z+}/M}^{\circ}$ potentiels standards en volts des couples Ox/Red et M^{Z+}/M respectivement pris par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) dans les conditions standards (température de 25°C, pression de 1bar et concentrations des solutions ioniques de 1mol.L⁻¹)

z : valence de l'ion

F : constante de Faraday = 96 500C/mol

C_{Ox} , C_{Red} et $C_{M^{Z+}}$: Concentrations des espèces en solution en mol.L⁻¹

A l'équilibre, il s'établit alors un potentiel d'équilibre, appelé le potentiel mixte V_m au niveau du substrat où se déroule la réaction et i_a le courant anodique d'oxydation du réducteur Red est égal au signe près au courant cathodique i_c de réduction des cations M^{Z+} comme le montre la figure I.5.

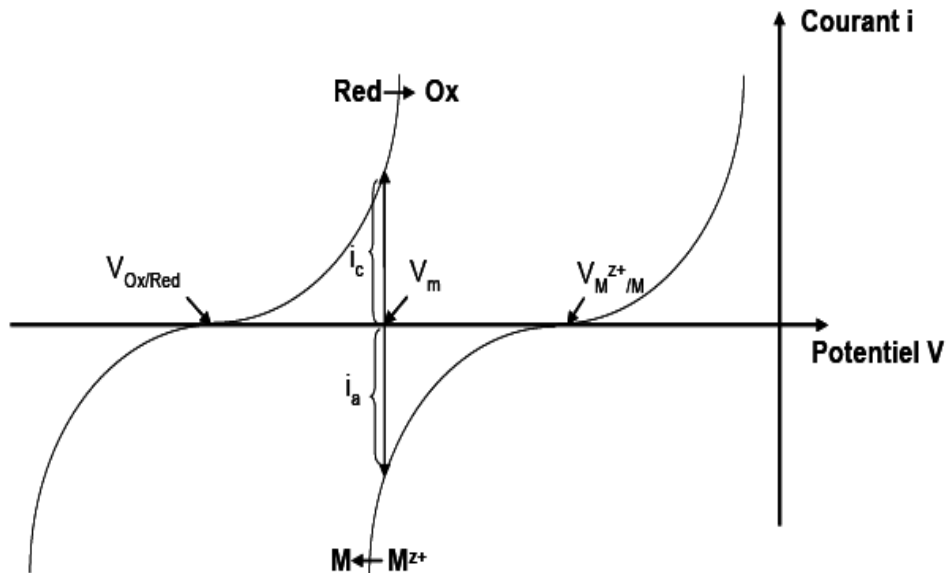


Figure I.5 : Représentation schématique des courbes (i-V) d'oxydation du réducteur et de réduction des cations dans le cas d'un dépôt électroless.

I.3.3.2 Composition du bain autocatalytique

Un bain auto-catalytique comprend les principaux composants suivants :

- un sel métallique (cations du métal à déposer)
- un agent réducteur
- un complexant des cations
- un tampon pH

Le rôle d'un complexant est d'abaisser la concentration des cations métalliques libres de manière à prévenir toute précipitation métallique au sein de la solution qui mènerait à la décomposition spontanée du bain. Son addition a donc pour conséquence de déplacer $V_{Mz+/M}$ et V_m vers les potentiels négatifs. Toutefois, le degré de complexation ne doit pas être trop grand afin d'éviter une vitesse de déposition trop faible.

Les solutions électroless industrielles peuvent également contenir des éléments organiques ou métalliques pour améliorer le fonctionnement du bain ou la texture du dépôt. On peut ainsi, grâce à des additifs spécifiques, accroître la stabilité de la solution, augmenter la vitesse de dépôt, améliorer la structure des dépôts. Parmi eux, on distingue :

- les stabilisants : Ils se fixent sur les germes du métal catalytique en suspension dans le bain et évitent ainsi la décomposition du bain. Ils permettent également de mieux contrôler la cinétique du dépôt et d'obtenir des dépôts brillants en s'adsorbant sur les surfaces catalytiques.

- Les agents exaltants ou accélérateurs : Ils augmentent le pouvoir réducteur de certaines molécules.

- Les agents mouillants : Ils modifient la tension superficielle du milieu liquide et favorisent le dégagement d'hydrogène.

La stabilité et la vitesse de déposition d'un bain autocatalytique sont donc déterminées par le choix de divers paramètres : le type et les concentrations des réactifs, le degré de complexation des cations, le pH et la température de la solution [46] [47].

I.3.4 Autre méthode : Jet-Metal™ technologie

Il existe une technique nouvelle de dépôt par voie "humide" fonctionnant de façon dynamique, appelé communément Jet-Metal™. Cette méthode de métallisation est développée et commercialisée par la start'up « Jet-Metal™ »[48]. Les principaux avantages qu'elle présente sont les suivants :

- procédé à température ambiante et pression atmosphérique
- métallisation directe en une étape (sans activation au préalable)
- large gamme de métaux déposés (Ag, NiP, NiB, Cu, Co, Au)
- technique rapide, stable et compatible aux applications industrielles
- technologie propre (peu d'énergie consommée, possibilité de retraitement des effluents, solutions non nocives pour l'environnement).

Principe de la technique :

La technique dont le principe consiste à projeter grâce à un pistolet pneumatique à doubles buses, une solution stable contenant le cation métallique et une solution stable contenant le réducteur à la surface du substrat. Ces deux solutions forment un mélange thermodynamiquement instable à la surface du substrat. Dans la mesure où le rapport électronique *Ox/Red* est dans des proportions adéquates, que le film aqueux est maintenu suffisamment fin pour éviter un entraînement par précipitation et que l'énergie de surface du substrat est élevée de sorte que la surface présente une bonne mouillabilité. La réaction de dépôt s'amorce et forme un film métallique homogène et adhérent. Le maintien d'un film liquide minimum exige que la projection des deux solutions ne soit pas en continue mais de façon pulsée. Ainsi, la croissance du dépôt métallique sur le substrat a lieu pour une fréquence de projection-relaxation précise.

Dans la première phase, les solutions sont projetées avec des concentrations de réactifs bien déterminées, le débit étant contrôlé par la pression d'alimentation des buses du pistolet. Le substrat est généralement placé verticalement et perpendiculairement au flux. La distance pistolet-substrat est de l'ordre de 50cm. Elle est déterminée de telle façon que la vitesse de l'aérosol arrivant à la surface du substrat soit la plus faible possible. Le débit des solutions pulvérisées est contrôlé pour former un film aqueux limite à la surface du substrat. Au cours de la seconde phase (plusieurs millisecondes) appelée relaxation, le dépôt initié à la surface se forme. La réaction d'oxydoréduction qui se déclenche à la surface est influencée par les propriétés physico-chimiques du matériau à métalliser. Ainsi par une alternance de projection et de relaxation, un film métallique ou d'alliage d'épaisseur comprise entre quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns est élaboré sur n'importe quel support. Il est possible par cette méthode de déposer du Ni, du Cu, du Co ou des alliages, et également d'élaborer des dépôts composites avec des particules de PTFE et de graphite.

Tous ces dépôts sont obtenus à température ambiante et ne nécessitent pas de préparation préalable du support, en particulier pour le rendre catalytique. Cette méthode, applicable sur n'importe quel substrat présente toutefois l'inconvénient de ne pas être sélective, ce qui est nécessaire pour la réalisation d'un motif métallique au travers d'un diélectrique.

I.4 Le cuivrage electroless

Le cuivrage electroless (ou autocatalytique) est une méthode, très efficace et peu coûteuse, utilisée pour déposer le cuivre sur une surface non conductrice. Il connaît un essor considérable dans l'industrie des cartes électroniques [Printed Circuit Board (PCB)].

Le processus electroless de cuivre est une série d'étapes successives et obligatoires qui aboutissent à ce dépôt electroless de cuivre. Avant la métallisation electroless réelle du cuivre, des prétraitements des pièces à métalliser sont nécessaires pour assurer une bonne homogénéité et une forte adhérence du dépôt.

I.4.1 Prétraitements des surfaces des polymères

La métallisation electroless conventionnelle des surfaces des polymères exige, tout d'abord, des prétraitements intensifs de nettoyage des substrats avant leur immersion, généralement, dans des solutions acides chromiques/sulfuriques, qui oxydent la surface du matériau et augmentent sa rugosité. La surface ainsi traitée doit être rendue catalytiquement active. Pour aboutir à l'activation des surfaces, des procédés chimiques sont employés.

Deux méthodes sont généralement utilisées, la première est un procédé à deux étapes ; tandis que la seconde méthode, habituellement utilisée pour des applications pratiques, est un procédé à une étape.

L'activation appropriée est l'étape principale dans le processus de cuivrage electroless. Cependant, afin d'activer convenablement une surface, les autres étapes doivent être toutes en bon état de marche [49].

Le but de l'activation est de fournir des emplacements catalytiques sur la surface du diélectrique. Les deux méthodes chimiques conventionnelles présentant le prétraitement d'une surface de polymère sont schématisées sur la figure I.6 (chemin A : procédé à deux étapes ; chemin B : procédé à une étape, utilisé dans des laboratoires de recherches)

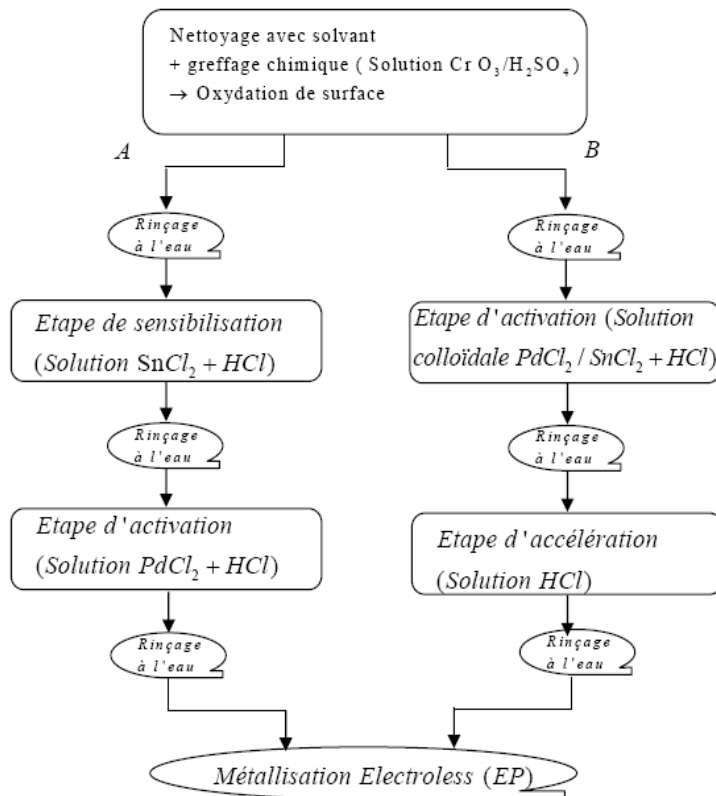


Figure I.6 : Représentation schématique des procédés conventionnels de métallisation «electroless» utilisant le prétraitement chimique des surfaces et les étapes de sensibilisation/activation (procédé à «deux étapes» : chemin A, et procédé à «une étape» chemin B), conduisant à l'adsorption du catalyseur.

A/ Nettoyage des surfaces.

Le nettoyage est l'une des étapes principales dans la ligne de prétraitement. Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, l'état de surface du substrat avant le traitement proprement dit, joue un rôle fondamental sur la qualité et l'adhérence des dépôts [50].

Le but de cette phase est d'enlever les contaminants, les sols légers tels que les empreintes digitales, la saleté et d'autres débris des pièces qui existent sur la surface.

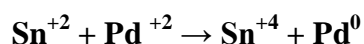
Dans ce nettoyage, on utilise habituellement des décapants alcalins doux [51]. Pour oxyder la surface, on effectue un traitement chimique (généralement un mélange d'acide chromique CrO_3 /acide sulfurique H_2SO_4) [52].

B/ L'activation des surfaces.

1-Procédé d'activation à deux étapes

La version conventionnelle de l'activation était un procédé en deux étapes qui a été décrit dans les années cinquante par Pearlstein [53]. Les activateurs ou les catalyseurs sont des matériaux qui contiennent, dans la plupart des cas, certains métaux précieux tels que le

palladium, le platine ou l'or. La première phase consiste à immerger la substance dans une solution acide (HCl) de chlorure d'étain (SnCl_2) dans laquelle l'ion stanneux (Sn^{+2}) sera adsorbé sur la surface du polymère (étape de sensibilisation) [voir la figure I.6, chemin A]. L'échantillon, après un bon rinçage avec de l'eau distillée, est immergé dans une solution acide (HCl) de chlorure du palladium (PdCl_2). Sous l'effet des ions Sn^{+2} , une réduction de l'ion de Pd^{+2} au Pd^0 sera produite selon la réaction suivante :



Les îlots de palladium (Pd^0) donnent ainsi une surface catalytique propice à l'adsorption chimique pour déposer le cuivre dans un bain de métallisation électroless. Un bain typique d'activation comprendrait ce qui suit :

- 1-Chlorure stanneux : 6 g/l.
- 2-Palladium : 20 à 100 ppm.
- 3-Ion de chlore : 2.5 à 3.5 N.

2-Procédés d'activation à une étape

Dès 1963 [54], Radovsky et Ronkese d'IBM ont découvert pour la première fois la possibilité de cuivrage direct par l'intermédiaire d'activation de Pd/Sn. Cette idée est fondamentalement semblable au processus de cuivrage électroless mis en œuvre par Shipley en 1961 [55] et qui a été employé avec succès dans l'industrie [56]. En d'autres termes, le chlorure de palladium, le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique sont des éléments présents dans une seule solution [57] qui contient : 0.4 g/l de PdCl_2 ; 4.5 g/l de SnCl_2 et HCl (37%) 5 ml/l [figure I.6, chemin B]. Cette solution nous produit un hydrosol (solution colloïdale) de palladium-étain et constitue, en fait, une solution des ions complexes et des particules colloïdales dont l'activité et la stabilité dépendent des concentrations en ions chlore et en ions stanneux. Après le rinçage, le palladium métallique est présent sur la surface du substrat entouré par l'hydroxyde stanneux [58] comme illustré sur la figure I.7.

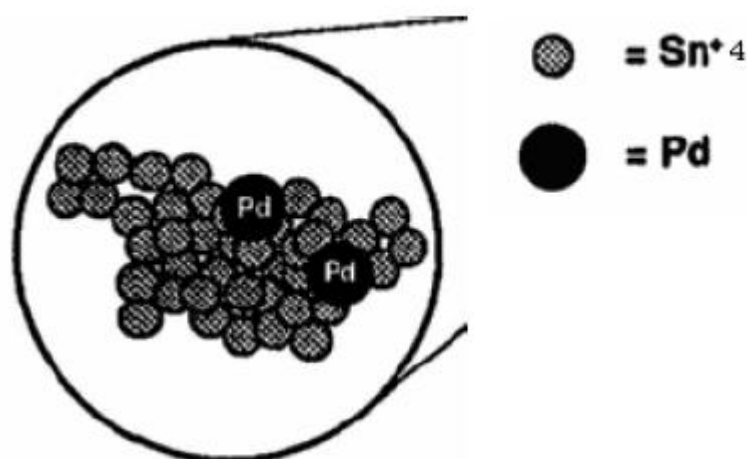


Figure I.7 : Etape d'activation de la surface : présence de palladium métallique entouré de l'hydroxyde stanneux.

L'excès en hydroxyde stanneux doit être éliminé de la surface de l'échantillon avant que le palladium puisse agir en tant que catalyseur (étape d'accélération). Le rôle d'un accélérateur se limite à enlever l'étain excessif de la surface de la pièce tandis que le palladium demeure intact pour initier le dépôt électroless [59].

1.4.2. Le cuivrage électroless

Après rinçage par suite à l'étape d'activation, on aboutit à la phase finale qui consiste en la métallisation proprement dite. Celle-ci se déroule dans le bain électroless. Un film métallique mince se dépose, habituellement de cuivre et adhère sur la surface du polymère, mais après réduction chimique du catalyseur. Ceci est accompli en employant une solution semi-stable contenant un sel en métal, un réducteur, un complexant pour le métal et un stabilisateur [59].

Les bains de cuivrage chimique sont capables de déposer une couche de cuivre sur un support catalytique, sans l'intervention d'une source d'électron extérieure. Généralement, ces bains sont constitués par des solutions aqueuses contenant un sel de cuivre, un agent réducteur et un régulateur de pH. [60].

Le cuivre peut être utilisé sous forme sulfate, halogénure, nitrate, fluoborate, acétate ou sous forme d'autres sels inorganiques ou même organique. En général, pour des raisons économiques, on préfère utiliser le cuivre sous forme de sulfate penta hydrate.

L'agent complexant a la fonction de maintenir en solution le cuivre dans l'ambient alcalin nécessaire à la réaction de déposition. Dans ce but il est possible d'utiliser le sel Rochelle (tartrate de sodium et potassium), ou bien l'acide gluconique ou des gluconates, l'acide nitrile triacétique ou ses sels alcalin, la triéthanolamine ou même des complexants tels que l'acide éthylènediamine tétracétique ((EDTA) et ses sels de sodium.

L'agent réducteur du cuivre qui est normalement utilisé dans les bains de cuivre chimique est constitué par du formaldéhyde ou ses dérivés ou précurseurs, tels que le paraformaldéhyde, le trioxane ou similaire. On utilise aussi comme agent réducteur, les borohydrures des métaux alcalins, tel que le borohydrure de sodium. Ou les boranes du type diméthylaminoborane et d'autres. Dans ce but il est aussi possible d'utiliser des hypophosphites de métaux alcalins.

Le régulateur du pH a la fonction de maintenir un degré d'alcalinité optimale pour la réaction d'oxydo-réduction qui porte au dépôt une couche de cuivre sur le support catalytique. Normalement on travaille à des pH compris entre 10 et 14 et pour maintenir ces valeurs du pH on utilise de l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

En plus de ses composants fondamentaux, les bains de cuivre chimique comprennent aussi toute une série de produits présents en petites concentrations, comme stabilisateurs, mouillants... etc.

Les produits qui exercent une action stabilisante et qui sont employés dans la technique courante sont en générale des sels de mercure, des cyanures de métaux alcalins, des

nitriles organiques ou des composés contenant du soufre en forme bivalente tels que le 2-mercaptobenzotriazol, le thiourée, des sulfures inorganiques tels que les sulfures des métaux alcalin ou des thiocyanates ou dithionates de métaux alcalin. Ces stabilisants sont en générales des poisons catalytiques et beaucoup d'entre eux ont la caractéristique de réduire fortement la vitesse de déposition à la limite, de bloquer totalement le bain, c'est à dire de le rendre non auto catalytique.

I.5 Electrodeposition :

Les techniques qui consistent à aboutir par voie électrolytique, sur une surface conductrice ou rendu conductrice, un ou plusieurs revêtements métalliques, composés d'un ou de plusieurs métaux, relèvent de la galvano-technique. Ces opérations ont pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont :

- Résistance à la corrosion,
- Aspect (mat, décoratif, satiné).
- Propriétés optiques.
- Soudabilité,
- Conductibilité, résistance de contact,
- Dureté et ductilité,
- Résistance à l'usure et à l'abrasion,

Le dépôt électrolytique s'élabore lorsque le métal en contact avec un électrolyte approprié, est suffisamment polarisé cathodiquement, l'anode polarisée positivement étant soluble ou insoluble.

I.5.1 Electrodeposition du cuivre :

Les dépôts du cuivre, qu'ils soient brillants ou mats, ont des utilisations décoratives ou techniques. En raison de sa couleur (métal rouge), de la facilité de son polissage et des patines, il devient un revêtement attrayant pour des applications fonctionnelles, il est déposé sur lui-même, ou comme sous couche sur alliage cuivreux destinés à être étamés ou sur alliage de zinc avec dépôt de Ni, Au ou Ag.

1/Propriétés physico-chimiques et électrochimiques du cuivre :

a- Propriétés physiques :

Le cuivre a une couleur rouge plus au moins foncée facilement reconnaissable .C'est un métal lourd (densité par rapport à l'eau : 8.92 soit une masse volumique de 8920 kg/m³)

dont la température de fusion est relativement élevée 1083°C et sa température d'ébullition est de 2336°C. Il se dilate moins que l'aluminium. Il est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent. Sa résistivité électrique ($\rho=1.67 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ lorsqu'il est pur à 99.99% ; $\rho=1.772 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ pour le cuivre électrolytique à 99.92%), qui augmente beaucoup avec la présence de certaines impuretés (le phosphore par exemple) même en très faibles quantités. Le cuivre se cristallise dans le système cubique à faces centrées [61].

Les différentes caractéristiques physiques du cuivre sont résumées dans le tableau suivant [62].

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cuivre.

Masse atomique	(U)	63.54
Masse volumique	g/cm^3	8.9 à 8.95
Température de fusion	°C	1083
Coefficient de dilatation	K^{-1}	$165 \cdot 10^{-6}$
Conductivité thermique	$(w \cdot m^{-1} K^{-1})$	403(428 pour Ag)
Résistivité électrique à 20°C	($U\Omega \text{ cm}$)	1.72 (1.6 pour Ag)
Résistivité à la rupture	(MPA)	220
Limite d'élasticité	(MPA)	50
Allongement	%	40
Dureté Vickers (Cu recuit)	(HV)	50

b- propriétés chimiques et électrochimiques :

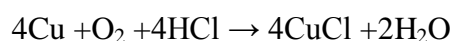
- Le cuivre présente une bonne résistance à la corrosion.
- L'oxydation du cuivre au contact de l'air est lente (exposer à l'air humide, le cuivre se recouvre de vert de gris : l'hydrocarbonate de cuivre ou carbonate basique ($CuCO_3$), $Cu(OH)_2$ vert qui protège le métal contre une altération plus profonde). Mais

par contre la fixation d'oxygène est rapide à chaud (le cuivre se recouvre d'une couche noire d'oxyde de cuivre II, CuO).

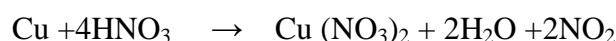
- Le cuivre se combine facilement aux non métaux à chaud (par exemple : le cuivre préalablement chauffé, brûlé dans le chlore, il donne des fumées abondantes de chlorure de cuivre(I) CuCl et dans la vapeur du soufre en donnant du sulfure de cuivre (I) Cu₂S noir). Le cuivre ne s'unit pas à l'hydrogène.

- Le cuivre est attaqué par les acides ordinaires concentrés. Il forme 2 séries de sels :

- Les sels de cuivre (I) à cation Cu⁺(vert bleu), par exemple le chlorure d'hydrogène agissant simultanément avec l'oxygène de l'air donne, à chaud du chlorure de cuivre(I) selon la réaction suivante :



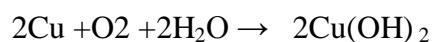
- Les sels de cuivre (II) à cation Cu⁺⁺(bleu), par exemple
 - a) L'acide nitrique concentré donne à froid du nitrate de cuivre (II) et du dioxyde d'azote reconnaissable à ses vapeurs rutilantes.



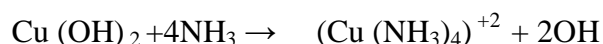
b) l'acide sulfurique concentré donne à chaud du sulfate de cuivre (II) et du dioxyde de soufre reconnaissable à son odeur et sa propriété de décolorer le permanganate de potassium.



- Le cuivre se dissout dans l'ammoniaque (le cuivre, sous l'influence de l'ammoniaque, s'oxyde au contact de l'air :



(L'hydroxyde de cuivre (II) formé se dissout dans l'ammoniaque en formant un complexe qui colore la solution en bleu intense).



Le cuivre, métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydation possible : Cu (+I) et Cu (+II).

D'après l'échelle des potentiels normaux par rapport à l'hydrogène, le potentiel standard du couple Cu/Cu⁺⁺ est supérieur à celui de l'hydrogène + 0,337 V/ENH (Cu/Cu⁺ : 0,52V). Figure (I.8).

En présence de sels ammoniacaux ou de cyanures formant avec les ions Cu^+ des complexes très stables ; on observe une très forte corrosion du cuivre, même en l'absence d'oxydant. En effet, dans ces milieux, le domaine de passivation est excessivement réduit et le potentiel d'équilibre du cuivre abaissé à une valeur considérablement plus basse = -1,1V

(Autrement dit, le cuivre devient beaucoup moins noble). [61]

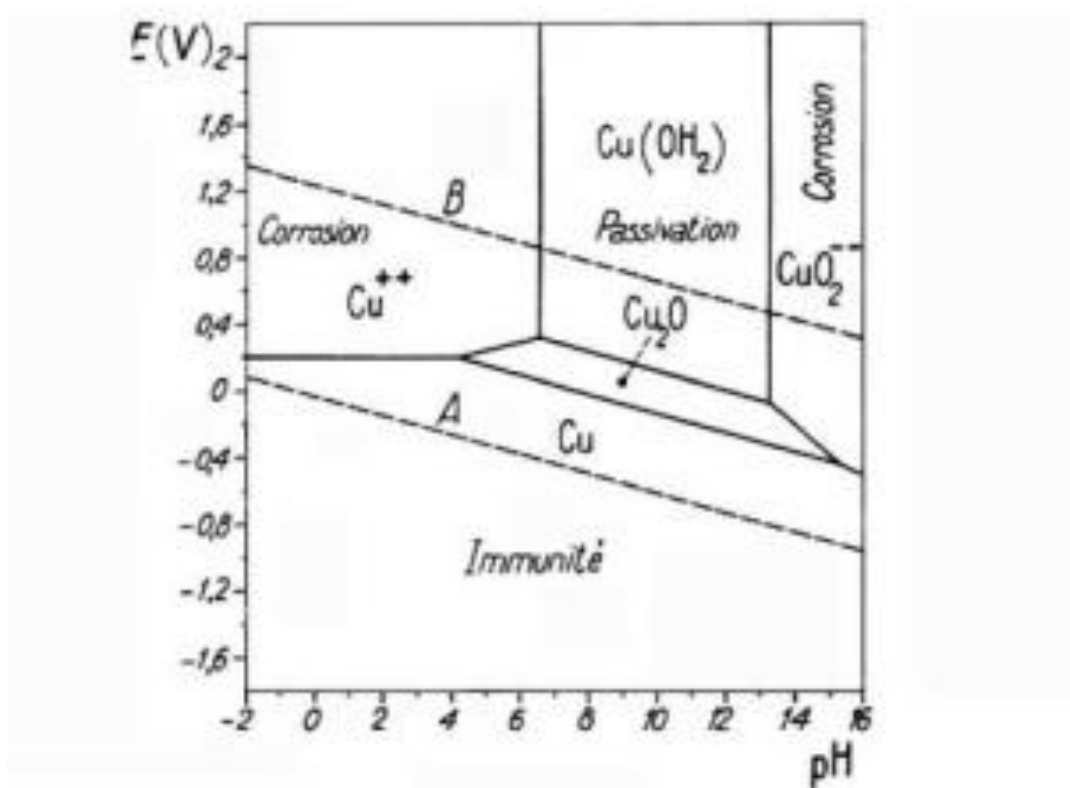


Figure I.8 : Diagramme tension-pH du système Cuivre (10⁻⁴M) - eau

2/Différents types d'électrolytes de cuivre :

Les dépôts du cuivre sont obtenus généralement à partir d'une large gamme d'électrolytes [63] dont les principaux sont :

- Electrolytes acides : Ceux sont des électrolytes à sulfates ou bien des électrolytes à borofluorhydrique.
- Electrolytes basiques : Ceux sont des électrolytes à base de cyanure, les électrolytes pyrophosphates, les électrolytes ammoniacates.

a/ Bains au sulfate cuivrique :

La plus simple des solutions de cuivrage électrolytique est formulée à partir de sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et d'acide sulfurique H_2SO_4 .

- Le cuivre (II) entièrement ionisé Cu^{++} .

L'acide sulfurique est indispensable pour la qualité du dépôt, du fait qu'il accroît la conductivité de l'électrolyte et réduit les polarisations des électrodes.

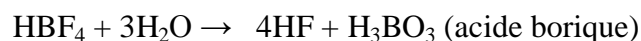
- Il n'est pas trop cher, fonctionnant à température ordinaire et permettant l'utilisation de densités de courant relativement élevées (dans des cas on peut l'utiliser jusqu'à $20\text{A}/\text{dm}^2$). Le rendement dans ces conditions est de l'ordre de 100% à des températures inférieures à $50\text{ }^\circ\text{C}$.

b- bains au fluoborate cuivrique

Le fluoborate de cuivre est beaucoup plus soluble que le sulfate.

Le $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ est la source d'ions cuivriques et l'acide fluoborique (HBF_4) a la même fonction que l'acide sulfurique.

La préparation de ces bains s'effectue par dilution de la solution concentrée de $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ puis un ajustement du pH.



Les rendements anodique et cathodique sont très proches de 100% à toutes densités de courant, alors que la forte concentration des ions Cu^{2+} conduit à un faible pouvoir de répartition du métal sur la surface.

En générale dans ce cas les dépôts de cuivre sont fins et lisses.

c-Bains au CUPRO-CYANUR :

Dans ces bains, le cuivre se trouve sous forme monovalente et qui se dépose deux fois plus rapidement que dans le cuivrage acide.

Cependant, les bains cyanurés ont un rendement cathodique fréquemment inférieur à 100% et fonctionnent à de plus basses densités de courant.

Dans ces bains le cyanure se forme un complexe très stable.



- Les revêtements de cuivre provenant des cyanures ont un excellent pouvoir de répartition et la possibilité de déposer le cuivre directement sur les aciers ou après prétraitement des alliages d'Aluminium.

Ils possèdent une fine granulation ainsi qu'une très bonne adhérence. Mais l'inconvénient majeur de ces électrolytes et leur toxicité.

d- Bains au pyrophosphate cuivrique.

Dans les bains de pyrophosphate cuivrique ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) le cuivre, bien que complexé, est sous sa forme divalente Cu^{2+} , le pyrophosphate cuivrique forme des complexes très solubles et conducteurs.

Le cuivrage s'effectue alors avec un rendement voisin de 100% et un bon pouvoir de répartition du métal sur la couche déposée.

Bien que performants, ces bains ont un usage industriel encore restreint dû au coût élevé des pyrophosphates. [63]

I.5.2 Electrodeposition du nickel :

En 1841 RUOLZ a essayé de déposer des couches de nickel, mais c'était sans résultats. C'est en 1842-1843 que BOETTGER réussit à déposer des couches de nickel.

En 1849 ROSELEUR a réalisé un bon dépôt de nickel sur divers outils. Les recherches ont été suivies jusqu'à 1878 où WESTON obtient le brevet et propose d'ajouter de l'acide borique aux électrolytes de nickel.

Vers 1903 SPINGER proposa d'utiliser des bains de nickelage contenant 40 à 50g/l de nickel devant travailler à une température de 35°C. Ce n'est qu'en 1916 que WATTS décrit son bain pour le nickelage contenant : du sulfate de nickel de chlorure de nickel et de l'acide borique. Ce bain est encore la formule de base et permettait alors d'augmenter la densité de courant à $5\text{A}/\text{dm}^2$ qui était de l'ordre de $0,5\text{A}/\text{dm}^2$.

En 1927 SCHELOITTEr réussit à avoir un bain de nickelage brillant en utilisant le sel de sodium, de l'acide naphthalène trisulfonique, tandis que de son côté WEISBERG préférait l'addition de cobalt et de formide, en 1936.

Aujourd'hui les bains de nickel travaillent tous sans exception sur la base de bain de WATTS [64]

1/Propriétés physico-chimiques et électrochimiques du nickel [65]

a-propriétés physiques :

Le nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. Ses principales propriétés physiques et mécaniques sont regroupés dans le tableau suivant : [66]

Tableau I.2 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel

Symbole		Ni
Masse atomique	(U)	58,71
Masse volumique	g/cm ³	8,907
Température de fusion	°C	1453
Coefficient de dilatation	K ⁻¹	12,8 10 ⁻⁶ à 20°C
Conductivité thermique	(Wm ⁻¹ K ⁻¹)	94 à 0°C
Résistance électrique	μ.Ωcm	7,2 à 20°C
Résistance à la rupture Rm	(MPa)	≥ 350
Limite d'électricité Re	(MPa)	150
Allongement	A%	60 à 40
Dureté vickers	HV	150
Température de curie	°C	359
Cristallisation cubique à faces centrées		

b/Propriétés chimiques et électrochimiques :

Le nickel présente le degré d'oxydation +II et exceptionnellement +IV, métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde NiO qui le passive, alors que l'eau pure est sans action sur lui, le potentiel standard du couple Ni/Ni⁺⁺ (-0,250 V/ENH) le rend plus noble que le fer. Le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieux alcalins, neutres ou même légèrement acides) en absence d'oxydants et de complexants.

Les acides sulfuriques et chlorhydriques diluées ne corrodent que lentement le nickel, au contraire des acides phosphoriques et nitriques où l'attaque est accentuée.

Le nickel peut former de nombreux complexes par ordre déstabilisé croissante : chlorés, aminés, oxaliques, thiocyanurées, pyrophosphoriques cyanurées.

2/ Différents types d'électrolytes de nickel

Les dépôts de nickel s'effectuent à partir de solution de sels simples : sulfates, chlorure, sulfamate, fluoborate, les dépôts peuvent être mats ou brillant, durs ou tendres, ductiles ou tendus.

Le nickel est présent dans l'électrolyte sous forme d'ions nickel et sa teneur détermine les densités de courant maximum admissibles. Sa concentration se maintient par dissolution anodique et par addition de sels de nickel. La source principale d'ions nickel est le sulfate de

nickel ; le chlorure de nickel fournit des ions chlorures qui assurent une bonne dissolution des anodes et augmente la conductivité de l'électrolyte.

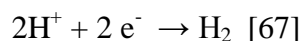
L'acide borique joue un rôle de « tampon » du pH, il limite le dégagement d'hydrogène à la cathode et contribue à l'amélioration de la brillance et de la ductilité des dépôts. [66]

Réactions aux électrodes lors du nickelage :

Les sels simples fournissent une haute activité en cation Ni^{++} puisqu'entièrement dissociés, l'anode et la cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constance de l'électrolyte.



La plus part des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97% entre pH= 2 et 6. L'écart de rendement est due au dégagement d'hydrogène



a- Electrolyte au sulfate de nickel :

Cet électrolyte est beaucoup plus connu sous l'appellation de bain de WATTS. Il a servi et sert encore de base à la plus part des bains industriels. Il trouve une gamme de concentration variée comme suit :

Constituant	Gamme de teneur, g/l	Teneur moyenne g/l
Sulfate de nickel	150 à 400	260
Chlorure de nickel	20 à 80	40
Acide Borique	15 à 60	40
pH	3 à 5	4

Les hautes températures permettent d'accroître les densités de courant maximales, la conductivité de l'électrolyte et secondairement, la limite de solubilité des constituants et le pouvoir de répartition, et de réduire la tension.

b- Electrolyte à fortes teneurs en chlorure :

L'amélioration de la conductivité du pouvoir de répartition et des rendements apportés par les ions chlorures sont caractéristiques de ce type d'électrolytes.

Si les dépôts réalisés avec de tels électrolytes sont avantageux du fait du gain de vitesse de dépôt et de sa meilleure répartition, en revanche, le surcoût et la corrosivité de l'électrolyte ajoutés à la relative fragilité des dépôts seront des éléments à prendre en considération. Parmi ce type d'électrolyte sur les aciers alliés, réalisant ainsi une excellente sous-couche de liaisons (1 à 3 μm); ses conditions opératoires sont :

NiCl ₂ 6H ₂ O	240g/l
HCl concentré (38% en masse)	85 à 125g/l
Densité de courant cathodique	3 à 10A/dm ²
Temps de traitement	1 à 8 min selon la nature de l'acier

c - Electrolyte au sulfamate de nickel :

Les bains constitués avec sels [Ni(NH₂SO₃)₂] hautement soluble permettent de hautes vitesses de nickelage et se caractérisent par une relative simplicité de maintenance et des dépôts de nickel peu tendus, ductile et de bonne résistance. Les conditions opératoires de cet électrolyte sont :

Fluoborate de nickel	300 à 400g/l
Chlorure de nickel	75 à 115g/l
Acide borique	22 à 40g/l
Acide de fluoborique	5 à 40g/l
Densité de courant cathodique	3 à 11 A/dm ²

d - Electrolyte au fluoborate de nickel :

Le pouvoir tampon du fluoborate de nickel est intrinsèquement très élevé (pH =3), à qui s'ajoute une haute conductivité et une bonne dissolution anodique. Mais à cause de son coût et du caractère très corrosif de l'électrolyte son développement reste limité. L'utilisation de ce bain reste limitée à certains dépôts épais, par exemple industrie graphique, et ne permet pas l'utilisation de paniers anodiques en titane.

En fin, il faut noter aussi que certaines formulations ont été développées pour répondre à des applications particulières, mais les fonctions des constituants de base (sulfate de nickel, chlorure de nickel et acide borique) restent les mêmes.

e - bains de nickelage brillant ou semi brillant :

La solution de WATTS donne des revêtements de nickel mats. La brillance est obtenue par addition de trois produits différents :

Un agent de brillance qui contribue à la brillance du dépôt. Il autorise, en outre, une marge plus grande de densité de courant et atténue généralement la sensibilité du bain aux impuretés.

Le troisième produit (anti-piqûres) favorise le dégagement des bulles d'hydrogène à la cathode et empêche ainsi les piqûres.

La liste des agents de brillance minéraux ou organiques très longue. Des familles entières de produits ont été brevetées. Parmi les utilisées actuellement citons le paratoluène sulfanamide, la saccharine et comme anti-piqûre les alkylarylsulfanates de soude [67].

Chapitre II

Techniques d'obtention des dépôts et méthodes d'analyses et de caractérisations

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la métallisation électroless résulte des procédés autocatalytiques, n'utilisant pas de source électrique extérieure. Elle est employée pour déposer certains métaux à partir d'une solution aqueuse, sur une surface solide [67].

Le but de ce travail est d'obtenir une couche métallique de cuivre de bonne qualité, homogène et d'une bonne conductivité ainsi qu'un épaissement de la couche grâce à un dépôt électrolytique du cuivre et du nickel. Pour cerner les différents paramètres, plusieurs appareils et techniques de traitements et de caractérisations des surfaces sont employées.

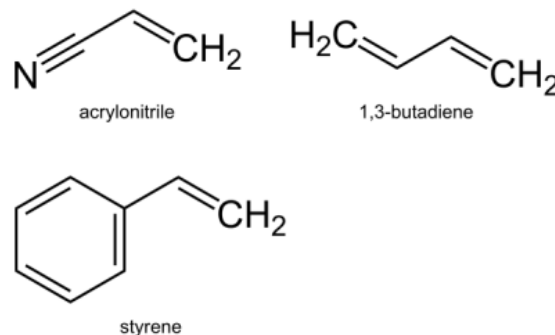
Dans le cadre de cet objectif, les différents dispositifs, appareils ainsi que les techniques d'analyse et de caractérisation associées utilisées au cours de ce travail, seront mentionnés. Une fois le métal en question (le Cuivre, nickel) est déposé sur la surface du polymère, plusieurs tests peuvent être employés pour contrôler la qualité du dépôt obtenu.

II.1 Préparation du substrat (ABS)

III.1.a Etude bibliographique :

L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) est un polymère amorphe fabriqué par émulsion ou polymérisation en masse d'acrylonitrile et de styrène en présence de polybutadiène. Les propriétés les plus importantes de l'ABS sont sa résistance aux chocs et sa dureté.

La plupart des producteurs d'ABS ont généralement recours à la polymérisation par émulsion, mais la polymérisation en masse peut être utilisée.



Formules chimiques des monomères de l'ABS.

L'ABS est généralement défini par trois propriétés principales :

- Fluidité
- Résistance thermique
- Résistance aux chocs

Le monomère styrène donne à l'ABS une bonne transformabilité, l'acrylonitrile assure la raideur ainsi que la résistance thermique et chimique, tandis que le butadiène rend le produit plus dur et plus élastique même à basse température. Le fait de modifier les proportions des composants de l'ABS et d'ajouter des adjuvants spécifiques permet de produire différents grades dotés de propriétés spécifiques.

L'ABS présente une faible résistance aux intempéries et de ce fait, il est recommandé uniquement pour des applications à l'intérieur.

L'acrylonitrile- butadiène- styrène peut généralement s'utiliser dans une plage de températures allant de -20°C à $+80^{\circ}\text{C}$. Il résiste aux acides aqueux, aux bases, aux acides chlorhydrique et phosphorique concentrés, aux alcools et aux huiles animales, végétales et minérales, mais il est attaqué par les acides sulfurique et nitrique concentrés. L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) est soluble dans les esters, les cétones, le di-chlorure d'éthylène ou l'acétone.

L'ABS peut être traité par les procédés de moulage par injection ou de moulage par extrusion.

Les applications types de l'ABS (acrylonitrile butadiène styrène) sont les suivantes :

Grand public : jouets, biens de consommation, téléphones, casques de sécurité

Automobile : panneaux intérieurs de portières, montants, garnitures de sièges, grilles, tableaux de bord, boîtiers de rétroviseurs...

Electroménager : habillages d'appareils de cuisine, boîtiers d'aspirateurs, panneaux de commande de produits blancs...

Extrusion : feuilles, receveurs de douche, toits de tracteurs, chants de meubles, revêtements de réfrigérateurs, bagagerie...[68].

L'ABS granulé utilisé dans notre travail est acquis chez l'AMC El-Eulma,

II.1.b Préparation des plaques d'ABS :

La réalisation des plaques d'ABS est faite au sein du laboratoire de génie des polymères en utilisant la presse manuelle.

II.2 Préparation des solutions utilisées dans les procédés de déposition

II.2.1 Cuivrage electroless [69] :

A/Dégraissage : La solution utilisée pour le dégraissage est l'éthanol de concentration 50%

B/ L'oxydation : Une solution de composition suivante a été utilisée pour l'oxydation de la surface du substrat :

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.38 M
H_2SO_4	4.50 M

C/ l'activation : Pour l'activation de la surface du substrat, la solution colloïdale de composition suivante a été préparée et utilisée :

PdCl_2	0.2 g/l
SnCl_2	2 g/l
HCl	10 ml/l

D/ Bain de cuivrage electroless : de composition

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	13g/L
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	66g/L
NaOH	19.3g/l
HCOOH (37%)	(12-38) ml/L
(Formaldéhyde)		
Température	25 °C

NB : l'instabilité de la solution pour une longue durée et les dépôts spontanés sur les parois des récipients a été le problème majeur de la réalisation des dépôts.

On a procédé à régler le problème de deux manières

A/ En ajoutant quelques traces d'EDTA à la solution

NB : on ajoutant un peu plus soit on obtient plus de dépôt ou on obtient des dépôts sombre presque noirs probablement des oxyde de cuivre.

B/ Ne jamais ajouté du formaldéhyde (réducteur) à la solution mais juste au début des manipulations.

II.2.2 Bain de Cuivrage électrolytique [70] :

a/ Décapage : Une solution de HCl diluée 10 % a été utilisée pour le décapage des substrats d'ABS.

b/ Bain d'électrolyse avait la composition suivante :

CuSO ₄ .5H ₂ O	200 g/L
H ₂ SO ₄	45 g/L
Température	Ambiante
Agitation	Moyenne

II.2.3 Bain de Nickelage électrolytique [71] :

a/ Décapage : Une solution de HCl diluée à 10 %

b/ Bain d'électrolyse ayant la composition suivante :

NiSO ₄ .7H ₂ O	300 g/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	60 g/L
H ₃ BO ₃	45 g/L
Température	55C°
Avec Agitation	Vitesse moyenne

II.3 Dispositifs expérimentaux

II.3.1 Montage de déposition électroless du cuivre :

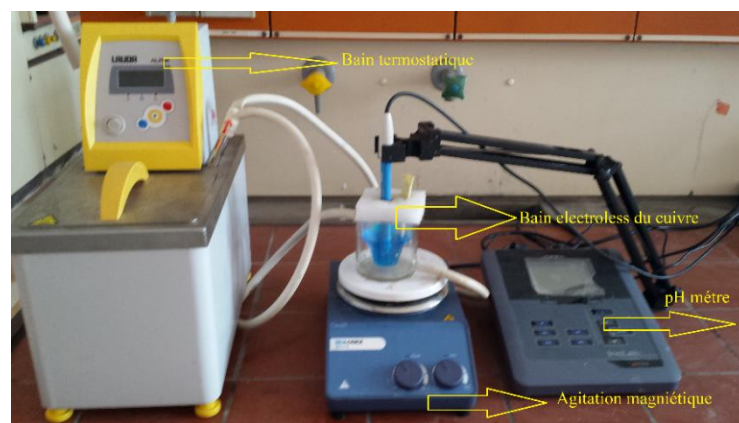


Figure (II.1) : Dispositif expérimental du montage de déposition électroless du cuivre.

II.3.2. Montage de déposition électrolytique du cuivre

Le galvanostat utilisé est de type « supply 20V-2A ». La méthode électrochimique employée est à courant constant, appelée : méthode galvanostatique. Les électrolyses ont été effectuées dans une cellule électrochimique thermostatée à deux électrodes de volume 200 ml (Figure II.2).

Cellules électrolytiques :

Electrodes :

- Electrode de travail : Plaque d'ABS recouverte de cuivre electoless déposé au préalable
- Contre électrode : Electrode en cuivre ou en nickel.

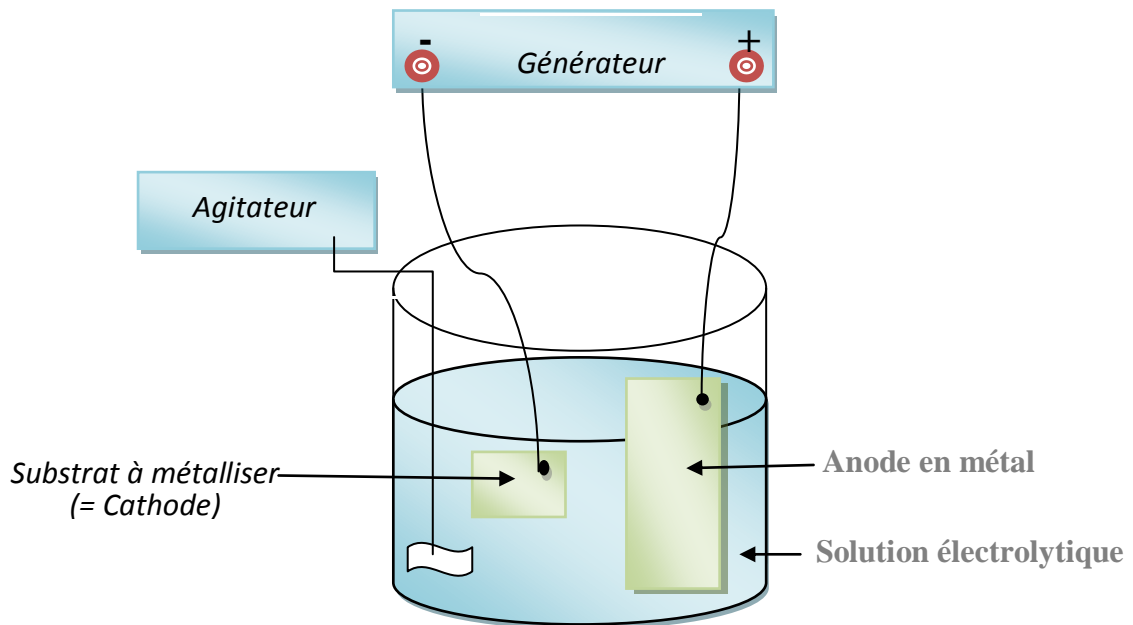


Figure (II.2) : Dispositif expérimental du montage de déposition électrolytique du cuivre et du nickel

II.3.3 Montage du dépôt électrolytique du nickel

Le même montage que celui du cuivrage a été utilisé pour le procédé du nickelage.

Cellule électrolytique :

Electrodes :

- Electrode de travail : Plaque d'ABS recouverte de cuivre electoless préparé au préalable
- Contre électrode : Electrode en nickel

II.3.4 Montage de l'étude électrochimique

Nous avons utilisé le Voltalab 301 piloté par un ordinateur, équipé d'un logiciel Volatamaster.

Cellule électrolytique :

Electrodes :

- Electrode de travail : Plaque d'ABS
- Contre électrode : fil de platine
- Electrode de référence : ECS

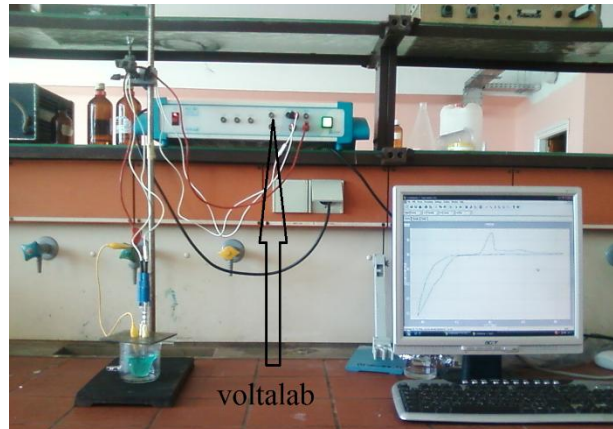


Figure (II.3) : Dispositif expérimental de l'étude électrochimique.

II.3.5 Montage du test de corrosion

Cellule électrolytique :

Electrodes :

- Electrode de travail (ET) : Plaque d'ABS
- Contre électrode (CE) : fil de platine
- Electrode de référence (ER) : Ag / AgCl

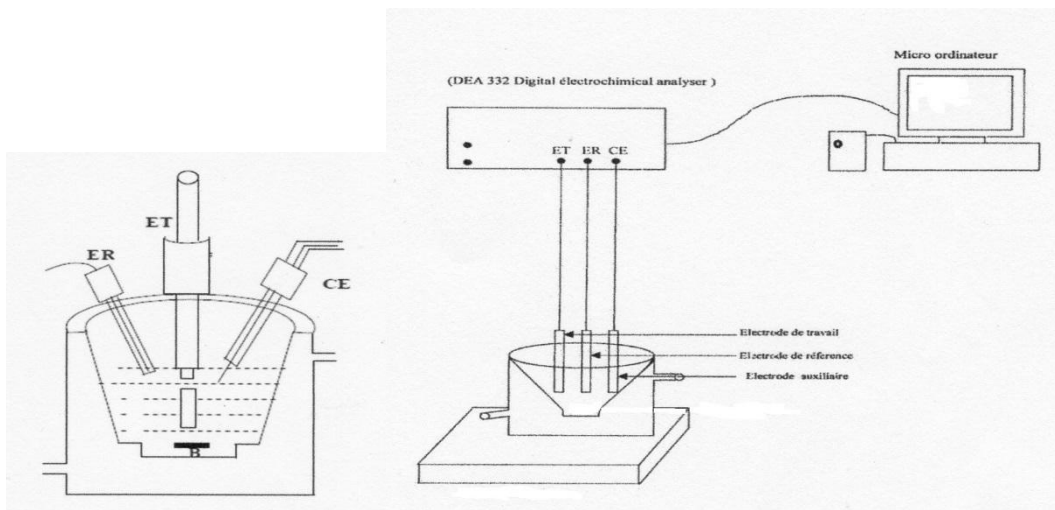


Figure (II.4) : Dispositif expérimental du test de corrosion.

II.4 Procédés de revêtements du substrat (ABS) :

Avant la métallisation proprement dite de l'ABS par voie électroless une préparation spécifique de la surface selon les étapes suivantes est nécessaire.

II.4.1 Attaque chimique du polymère (Oxydation) :

Le décapage de l'ABS est une condition préalable à une bonne adhérence des métaux. Le décapage est effectué dans un mélange aqueux d'acide chromique. Il est appliqué sur les surface de l'ABS afin d'oxyder et de dissoudre le composant de butadiène, et générer ainsi une surface micro-rugueuse.

II.4.2 Etape d'activation du substrat :

Cette étape consiste à déposer les colloïdes (Pd/Sn) sur le polymère par immersion de la plaque de l'ABS dans la solution colloïdale. Par chauffage de la solution, les colloïdes (Pd/Sn) sont formés jusqu'à la consommation totale du Palladium.

II.4.3 Le dépôt électroless du cuivre :

L'idée de base consiste à remplacer partiellement les atomes de Sn par des atomes de Cu afin d'améliorer la conductivité électrique de la surface. Ainsi, le polymère activé est immergé dans une solution basique contenant des ions Cu^{+2} . Ces ions doivent être réduits par Sn^{+2} issus de la couche stabilisatrice des colloïdes. Le cuivre Cu^{+2} qui sera réduit par Sn^{+2} n'étant pas stable dans cet environnement, il se dépose, après réduction, sous la forme de Cu métallique à la surface des colloïdes.

II.4.4 Le dépôt électrolytique du cuivre :

Cette étape se fait par voie électrochimique où un film continu de cuivre est déposé sur la surface d'ABS. Un front de progression de revêtement Cu se développe selon un mécanisme non encore établi.

II.5 Techniques électrochimiques d'étude utilisées

II.5.1 Voltampérométrie cyclique

On appliquant à la cellule un potentiel en dents de scie, généralement symétrique, à partir d'un potentiel initial E_i choisi tel qu'aucune réaction ne se produit à l'électrode.

En supposant que l'on va vers les potentiels réducteurs, avec une vitesse de balayage V , le potentiel varie selon la relation

$$E(t) = E_i + vt \quad \text{Avec : } v = dE/dt \quad \text{II.1}$$

La forme générale du graphe « intensité-potentiel » enregistré est un pic dont la hauteur I_p est proportionnelle à la concentration de l'espèce étudiée.

Cette méthode permet d'examiner le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme des réactions électrochimiques ainsi que les constantes de vitesse de certaines réactions électrochimiques.

Elle intervient notamment, lors de l'étude des réactions successives ou simultanées et surtout des réactions chimiques associées à des réactions électrochimiques, cette méthode permet donc de déterminer l'état physique à l'interface des espèces électro-actives.

II.5.2 Méthode des droites de Tafel [72] :

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i=f(E)$ de *Butler-Volmer*.

$$i/nFS=K_a(C_R)_{x=0} \exp(2.3(E/b_a))-K_c(C_0)_{x=0}\exp.[-2.3(E/b_c)] \quad \text{II.2}$$

n : le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution

F : le Faraday (96500 C/mole)

S : la surface de l'électrode

K_a et **K_c** sont les constantes de vitesse des réactions anodiques et cathodiques.

(C_R)_{x=0} et **(C₀)_{x=0}** sont les concentrations des réactifs anodique et cathodique au voisinage de l'électrode.

E : le potentiel appliqué à l'électrode ;**b_a** et **b_c** sont les pentes de Tafel anodique et cathodique (comptées positivement) exprimées en volts par unité de log décimal.

La relation fondamentale de Butler-Volmer contient des paramètres tels que **K_a**, **K_c**, **(C_R)_{x=0}** et **(C₀)_{x=0}** non connus et difficiles à déterminer.

D'autre part, le paramètre recherché **i_{corr}** n'y figure pas. C'est ainsi qu'une relation plus simple et contenant **i_{corr}** a été déduite de cette relation. Elle est de la forme :

$$i=i_{corr}[\exp(2.3(E-E_{corr})/b_a)-\exp(-2.3(E-E_{corr})/b_c)] \quad \text{II.3}$$

Le système de corrosion est représenté par les réactions simultanées :

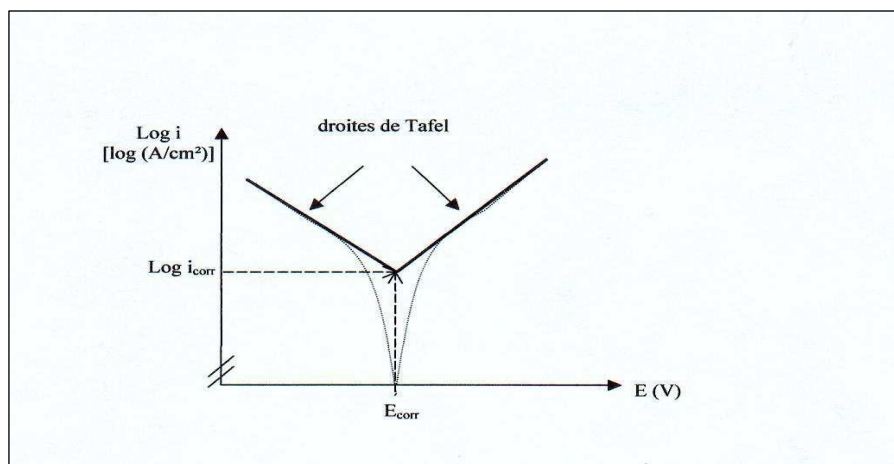
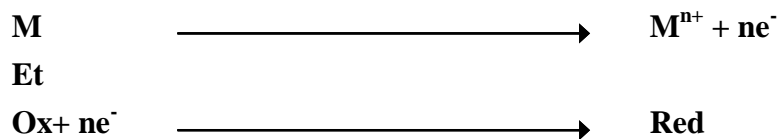


Figure II.5 : détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées logi (densité de courant) = $f(E)$ (Fig. II.7), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A.cm^2) [73].

A partir de la loi de **Faraday**, et en faisant l'hypothèse que les corrosions observées sont uniformes, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion[74]:

$$V_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \cdot t \cdot M / n \cdot F \cdot \rho \quad \text{II.4}$$

Où

M : la masse molaire du métal (g/mol)

ρ : la masse volumique du métal (g/cm^3)

t : la durée de l'immersion du métal dans la solution (seconde)

n : le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution

F : le Faraday (96500 C/mole).

II.6 Techniques physiques d'analyse utilisées

II.6.1 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique AFM (atomic force microscopy), inventée en 1986 par Binnig, Quate et Gerber [75], connaît un essor considérable. Le principe de fonctionnement se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un micro levier. La pointe balaie (scanne) la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur ainsi reconstituée en image de la surface (figure II.8) Cette technique ne peut être utilisée que sur des surfaces propres à l'échelle atomique [76].

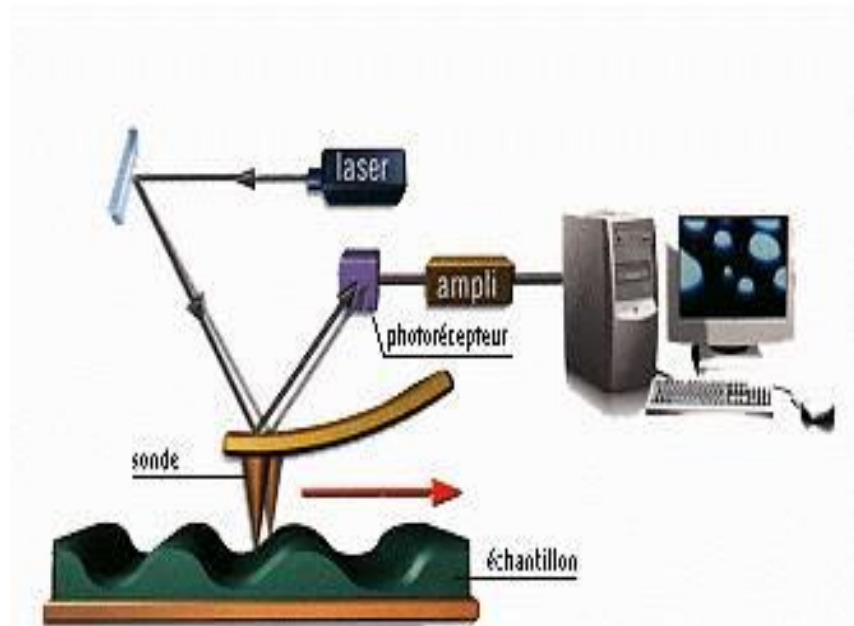


Figure (II.6) : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

En effet, cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles, dans l'espace direct, de la surface de tout type de matériaux (conducteur, semi-conducteur, isolant, biomatériaux...). Son intérêt repose sur sa résolution extrême mais également sur son utilisation possible à l'air libre, dans le vide, ou en milieu liquide.

Modes de fonctionnement de l'AFM

La microscopie à force atomique fonctionne sous deux modes distinctes : le mode contact et le mode vibrant.

i) Mode contact : dans ce mode contact, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée. La pointe supportée par le microlevier est placée en contact avec la surface de l'échantillon. La force d'interaction est évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier, d . La force, F , est donnée par la loi de *Hooke*: $F = k_c d$ ou k_c est la constante de raideur du micro levier.

ii) Mode vibrant : le mode Tapping (TMAFM, pour Tapping Mode AFM) a été développé par Digital Instruments. Le Bimorphe piézoélectrique placé à la base du levier oscille au-dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence proche de la fréquence de résonance et l'amplitude est choisie suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée à l'air libre [77].

Mesure de la rugosité du dépôt

Il est possible de tirer la rugosité d'un échantillon à partir de l'image topographique. Pour cela, plusieurs paramètres de rugosité sont tirés de cette image [78](figure II.8) :

▪ **RMS** (RootMean Square): valeur quadratique moyenne des hauteurs mesurées (valeur moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope) :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2}{n}} \quad \text{II.5}$$

n étant la longueur de mesure du profil et z_i la moyenne arithmétique du profil de rugosité de surface.

▪ R_a : moyenne des hauteurs mesurées:

$$R_a = \frac{\sum_i z_i}{n} \quad \text{II.6}$$

▪ R_{max} : différence de hauteur entre le point le plus haut et le point le plus bas de la section, soit la hauteur maximale d'un pic de la section:

$$R_{max} = [\text{Max}(z(x,y)) - \text{Min}(z(x,y))] \quad \text{II-7}$$

▪ **Rugosité 10 points R_z** : c'est la différence moyenne en hauteur entre les cinq plus hauts pics de la section, et les cinq plus bas.

II.6.2 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive et indispensable pour la caractérisation des matériaux surtout en couches minces. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractomètre enregistré (Figure II). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [79] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{II.8}$$

Où θ : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes, d_{hkl} distance entre les plans, λ longueur d'onde des rayons X, n : Nombre entier positif (souvent égal à 1).

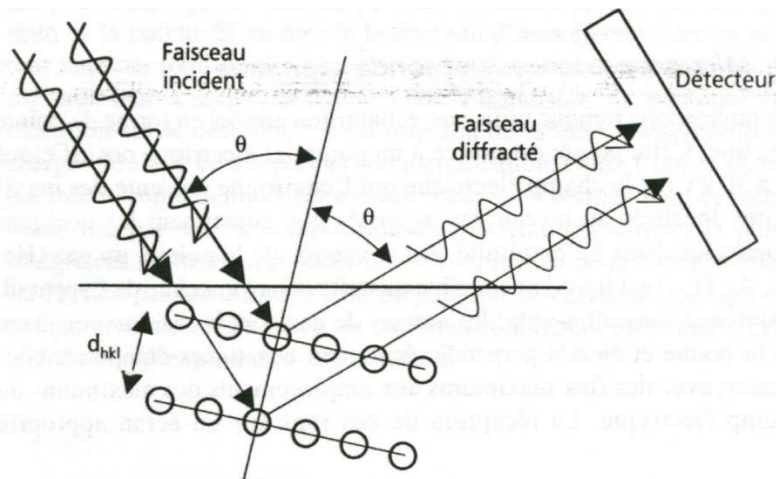


Figure (II.7) : Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [80] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{II.9}$$

Où D : Taille moyenne des cristallites (nm), β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré, θ : Position angulaire (angle de Bragg).

Les mesures du spectre de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur un diffractomètre *SIEMENS-D500*, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CoK_{α_1} , ayant une longueur d'onde de 1.78897 \AA .

II.6.3 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser l'image d'une surface d'un film à l'échelle micrométrique ou nanométrique elle peut aussi nous renseigner sur la taille des grains.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électron, courant induits, potentiels électriques, élévation de la température locale, vibration du réseau.

Les analyses micrographiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type, JSM-700IF.

II.6.4 La méthode des 4 points

La méthode 4 points est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes loin des bords de la couche à caractériser, et les aligner (Figure II.10).

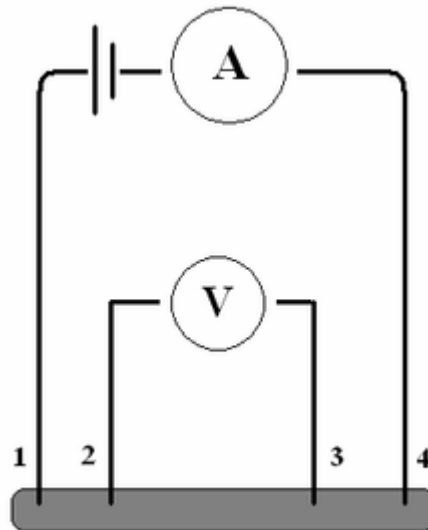


Figure (II.8) : Schéma d'une mesure par la méthode des 4 points.

Le courant est envoyé par un générateur de courant entre les points 1 et 4, tandis que la tension est mesurée entre les points 2 et 3. Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance du tronçon entre les points 2 et 3.

Pour obtenir la résistivité de cette section, on est amené à intégrer les résistances infinitésimales entre la pointe 1 et les points 2 et 3.

En modélisant l'échantillon comme une plaque infinie, deux cas sont à envisager selon la nature des équipotentielles : la répartition des courants peut être à symétrie demi-sphérique ou cylindrique.

Pour le modèle d'une plaque infinie et une répartition de type cylindrique, donc pour une plaque peu épaisse, si e est l'épaisseur de la plaque, alors à une distance r de la source en 1, on aura en considérant la partie à droite de la pointe, l'équation II.10

$$dR = \rho \cdot \frac{dr}{\pi \cdot r \cdot d} \quad \text{II.10}$$

Selon la distance entre les pointes, un facteur correctif de la résistance apparaîtra lors de l'intégration. Si les pointes sont à égale distance, on aura l'équation II.11

$$R = \frac{\pi}{\text{Ln}(2)} \cdot \frac{U}{I} \quad \text{II.11}$$

Si la plaque présente de faibles dimensions devant sa longueur, le modèle de la pièce rectiligne homogène donne l'équation II.12

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{et} \quad R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad \text{II.12}$$

Avec S correspondant à la surface et L à la longueur de l'échantillon étudié.

Chapitre III

Résultats et discussions

L'obtention d'une couche métallique sur le matériau polymère (ABS) est un procédé usuel dans le domaine industriel, pour des applications de finition d'état de surface.

Notre travail consiste en l'étude de la réalisation d'une métallisation d'un polymère qui va servir comme un bon conducteur.

III.1.Réalisation, analyses et caractérisation des dépôts ELECTROLESS :

III.1.1.Attaque chimique du polymère:

L'ABS est un polymère biphasé contenant des sphères de butadiène enrobées dans une matrice d'acrylonitrile-styrène.

La dissolution du butadiène par l'attaque chimique grâce à l'acide chromique crée des trous en surface du polymère, dont la taille est montrée par la figure (III-1) et la figure (III-2) et cela pour accroître la rugosité superficielle du polymère

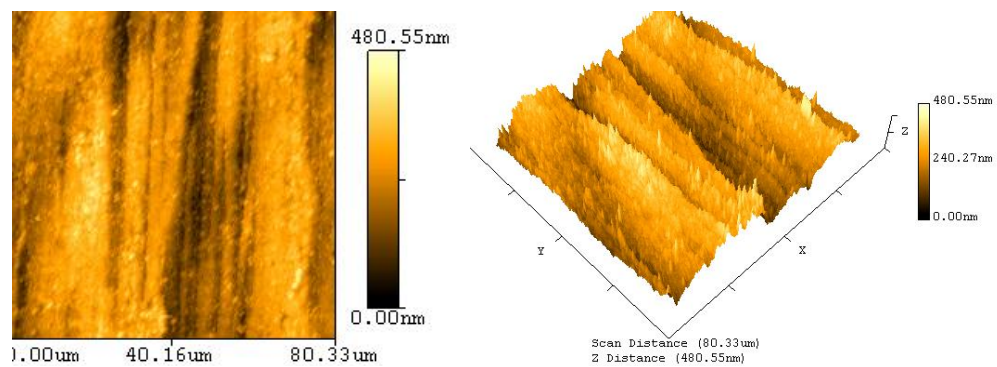


Figure III.1 : Image AFM de la surface du polymère non traité

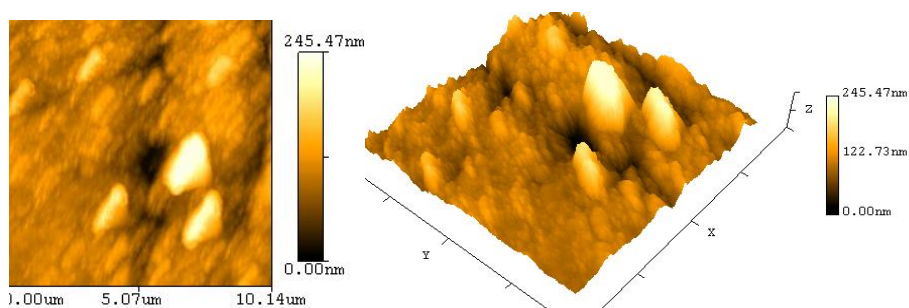


Figure III.2 : Image AFM de la surface du polymère traité (attaqué)

III.1.2 Optimisation des conditions d'obtention des couches de cuivre electroless.

Un dépôt chimique (*electroless*) est la résultante de réactions électrochimiques mixtes qui conduisent à une compétition à la surface du substrat entre une réaction anodique d'oxydation et une réaction cathodique de réduction. Lorsque l'échantillon est plongé dans le bain, sa surface étant catalytique, la réaction ne se produit qu'à cet endroit. Cette réaction est dite autocatalytique, puisque le métal à déposer est lui-même catalytique et il permet d'entretenir la réaction.

Plusieurs conditions doivent être respectées pour que les dépôts se forment préférentiellement sur le substrat de manière uniforme et atteignent une épaisseur importante. Il semble évident que, pour que la réduction du métal soit possible, le réducteur doit être moins noble que le métal à déposer. La nécessité d'un dépôt préférentiel sur le substrat sous-entend un phénomène catalytique : l'oxydation du réducteur ne doit pas être spontanée au risque d'engendrer une réduction du métal dans tout le volume de la solution et donc de générer de fines particules qui se déposent sur toutes les surfaces mises en contacts avec la solution.

Parmi les paramètres influant sur cette spontanéité de déposition, sont le volume du réducteur (le formaldéhyde) et la température de la solution utilisée.

A/ Optimisation du volume de formaldéhyde (Réducteur) :

Après une recherche bibliographique approfondie concernant la composition et les conditions opératoires de l'electroless du cuivre, nous avons obtenu les données suivantes : concernant le volume du formaldéhyde : le volume du formaldéhyde varie dans l'intervalle situé entre 10 et 38 ml/L. Lors de la préparation des solutions, en premier lieu nous avons choisi le volume le plus bas et avons constaté que la déposition se fait lentement, et quand nous avons préparé des solutions avec un volume égal à la valeur maximale, la déposition est spontanée sur toutes les parois du récipient et la solution se décompose. Nous avons essayé de déterminer le volume optimal permettant une longue durée de stabilité de la solution ainsi qu'une vitesse de déposition optimale.

Pour cela nous avons effectué des cuivrages electroless à différents volumes de formaldéhyde présent dans la solution.

Tableau III.1 : Effet du volume de formaldéhyde sur la qualité du dépôt

<i>Volume de HCHO (ml/l)</i>	<i>Remarques visuelles</i>	<i>Trace de dépôt</i>
06		Trace de dépôt
12		Dépôt peu répartie
18	<i>Pas de dépôt sur les parois des récipients.</i>	Dépôt clair, adhérent
24		Dépôt clair, adhérent
28		Dépôt clair, adhérent
30		Dépôt clair adhérent
33	<i>dépôt sur les parois des récipients.</i>	Sombre adhérent
35		Sombre adhérent
38		Sombre adhérent
40		Sombre non adhérent

D'après les résultats ci-dessus tableau (III.1) et selon l'aspect visuel de la surface obtenue le volume optimal du formaldéhyde doit être situé entre 18 et 28 ml/L.

B/ Optimisation de la température :

Afin d'étudier l'effet de la température sur la spontanéité de la déposition du cuivre sur l'ABS nous avons effectué des dépôts electroless à différentes températures en gardant les autres conditions constantes (V=28 ml/L, t= 20 min). V : volume du formaldéhyde ; t : temps du procédé de déposition.

Tableau III.2 : Effet de la température sur la qualité du dépôt.

La Température °C	Remarque <i>visuelles</i>		
25	Pas de dépôt sur les parois des récipients	Dépôt adhérent brillant	
28		Dépôt adhérent brillant	
30		Dépôt adhérent brillant	
40		Dépôt sombre	
50		Dépôt sombre	
55		dépôt sur les parois des récipients	Dépôt sombre
60		Dépôt sombre	
65		Dépôt sombre	
70		Dépôt vert	
80		Pas de dépôt	

A partir des résultats mentionnés dans le tableau (III.2), on remarque que les meilleurs dépôts du point de vue aspects et spontanéité de déposition ont été obtenu à des températures comprise entre [20 -30°C]

III.1.3 Optimisation du temps d'obtention des couches de cuivre electroless.

En choisissant les meilleures conditions optimisées de températures ($T=25^{\circ}\text{C}$) et du volume du formaldéhyde ($V=28\text{ ml/L}$), nous avons réalisés différents dépôts electroless du cuivre sur l'ABS avec différentes durées d'immersion dans le bain de déposition.

Tableau III.3 : Effet du temps d'immersion de l'ABS sur la qualité du dépôt du Cu electroless

Le temps min	Remarques
5	Mauvaise répartition du dépôt
10	Dépôt uniforme
20	Dépôt uniforme clair
45	Dépôt uniforme clair
60	Dépôt uniforme clair
120	Décollage de dépôt dans certaines zones
180	Décollage de dépôt dans certaines zones

D'après les constatations pratiques faites sur les dépôts obtenus à différents temps d'immersion du polymère dans la solution, les meilleurs dépôts sont obtenus pour des temps situés dans l'intervalle allant de 10 à 60 min.

III.1.4 Analyse et caractérisation physique des dépôts de Cu.

III.1.4.1 Microscopie optique.

Afin d'étudier la répartition des dépôts electroless du cuivre sur l'ABS en fonction du temps nous avons effectué plusieurs dépôts à différentes durées d'immersion dans le bain, ensuite nous avons pris des photos agrandies à l'aide d'un microscope optique.

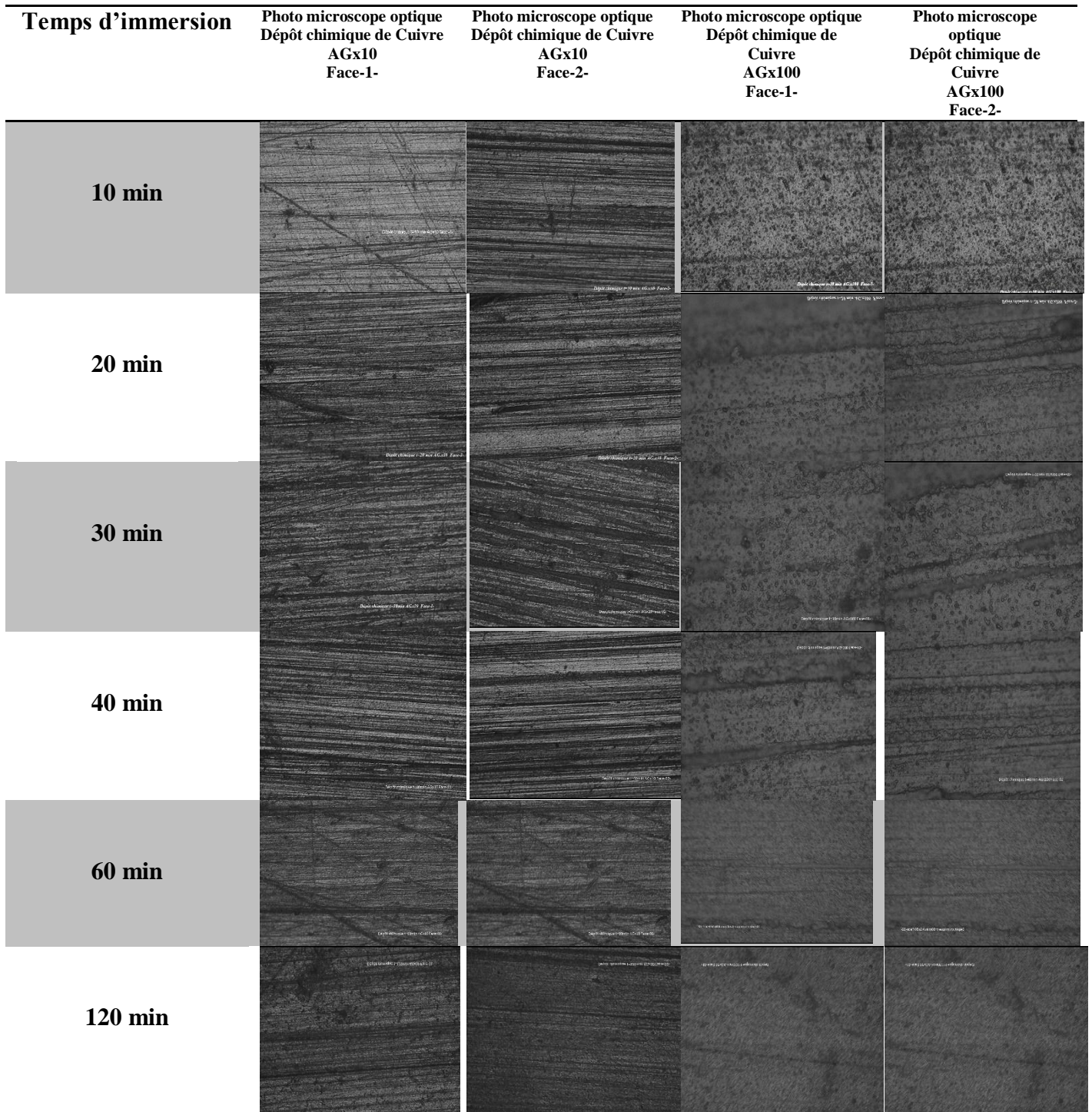


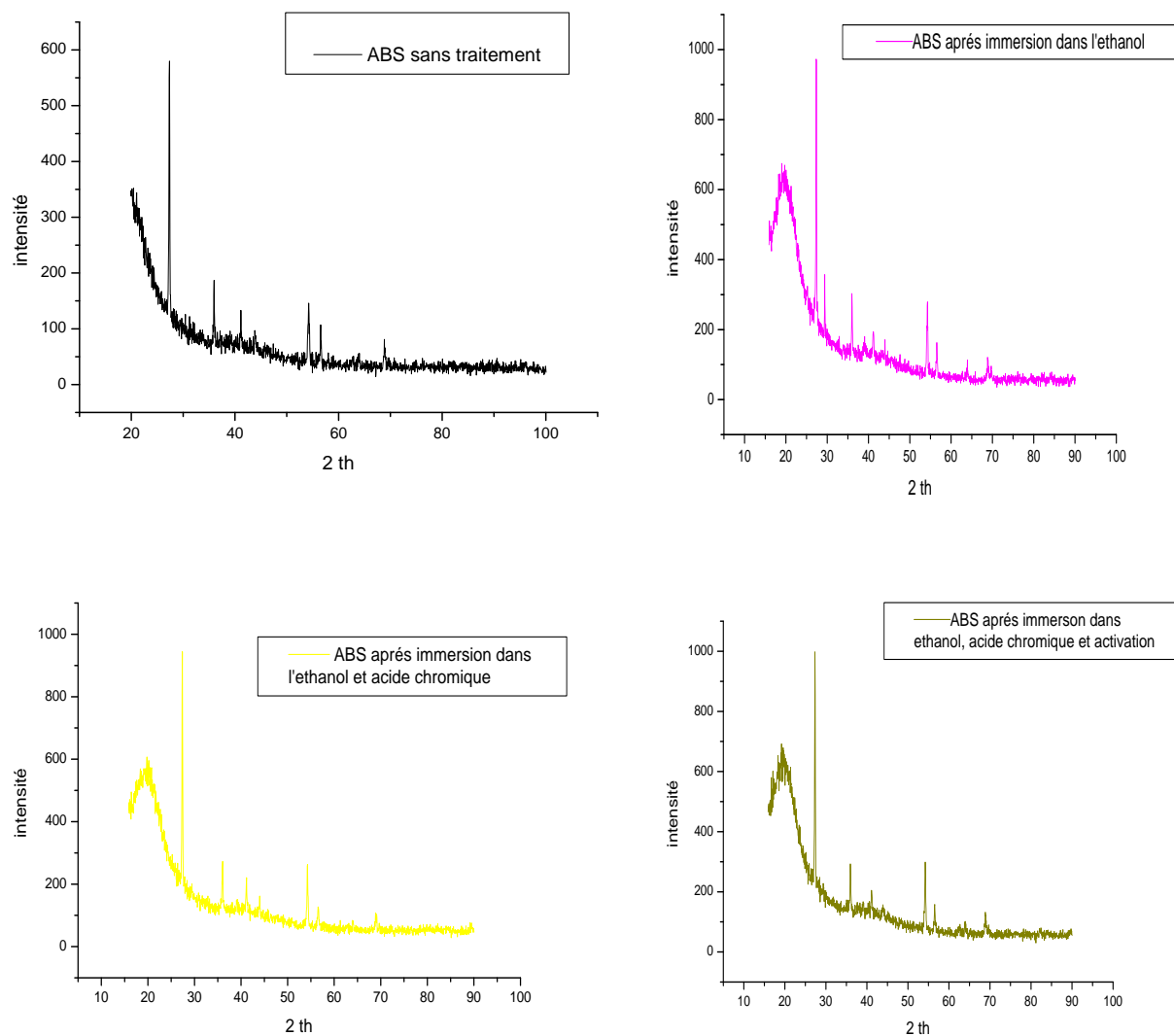
Figure III.3 : Images des dépôts electroless du cuivre sur l'ABS par microscopie optique.

D'après les images obtenues au microscope optique (figure III.3) nous avons constatés que pratiquement tous les échantillons obtenus avec les différents temps d'immersion imposés présentent un aspect visuel identique sur les deux faces qui est uniforme, homogène et sans grandes différences entre les dépôts avec un agrandissement faible de l'ordre de 10.

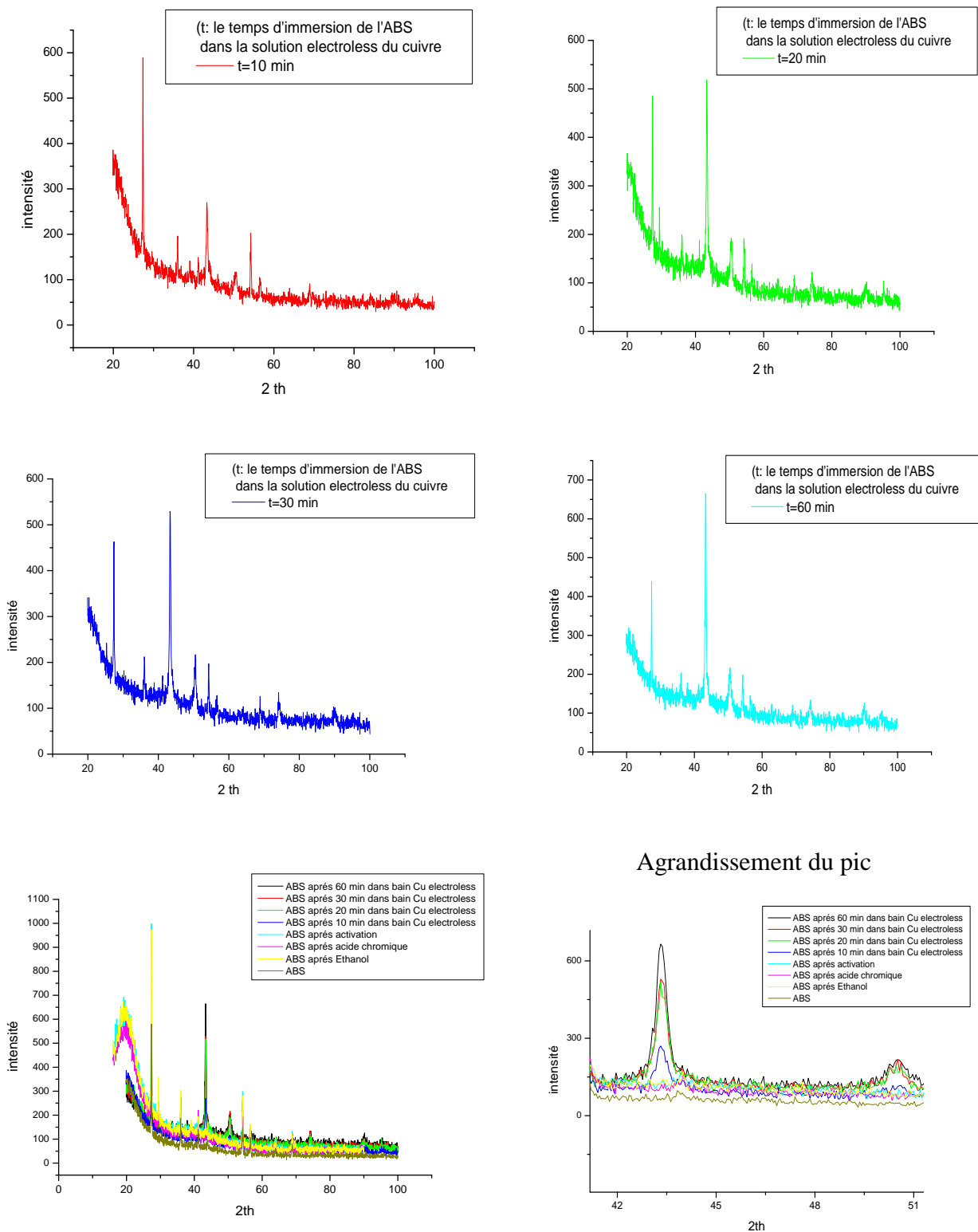
Cependant avec de fort agrandissement (x100) nous remarquons que le début de la déposition se fait par îlots jusqu'au revêtement total de la surface. Ce qui est mieux illustré sur les surfaces obtenues à des durées d'immersion plus longues.

III.1.4.2 Diffraction des rayons X (DRX) :

Les dépôts obtenus à partir des différents temps d'immersions sur le substrat (ABS) et après chaque pré- traitement ont été analysés par diffraction des rayons X figure (III.4).



Figure(III.4) : Spectres des rayons X du substrat (ABS) dans différentes conditions.



Figure(III.4) : Spectres des rayons X du substrat (ABS) dans différentes conditions.

Tableau III.4 : Paramètres des R.X caractérisant le cuivre pur

2Θ (degrés)	I	h	k	l
43.191	999	1	1	1
50.300	427	2	0	0
73.888	172	2	2	0
89.622	157	3	1	1

Tableau III.5 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre electroless (temps d'immersion 10 min)

2Θ (degrés)	I	h	k	l
43.25	268.80	1	1	1

Tableau III.6 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre electroless (temps d'immersion 20 min)

2Θ (degrés)	I	h	k	l
43.34	513	1	1	1
50.16	185.7	2	0	0

Tableau III.7 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre electroless (temps d'immersion 30 min)

2Θ (degrés)	I	h	k	l
43.34	529.25	1	1	1
50.28	213	2	0	0
73.98	133.4	2	2	0

Tableau III.8 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre electroless (temps d'immersion 60 min)

2Θ (degrés)	I	h	k	l
43.34	670.34	1	1	1
50.28	219.51	2	0	0
73.99	130	2	2	0

Selon les tableaux (III.04-08), nous constatons que tout les spectres DRX obtenus présentent le pic le plus intense relatif au cuivre situé à ($2\Theta = 43.19^\circ$). Les dépôts obtenu avec les temps ($t=30$ et $t=60$ min) présentent les trois pics caractéristique du Cu pur, montrant ainsi que les couches de Cu déposées à des temps supérieure à 20 min se cristallisent dans le même système que le Cu pur (cubique a face centrée).

***Tailles des grains des dépôts**

Une des importantes caractéristiques des dépôts métalliques est leurs tailles des grains. Plus la taille des grains est petite, plus la qualité des dépôts est meilleure.

Nous avons calculé la taille des grains à l'aide de la formule de Scherrer.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où D : Taille moyenne des cristallites (nm), β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considérée, θ : Position angulaire (angle de Bragg).

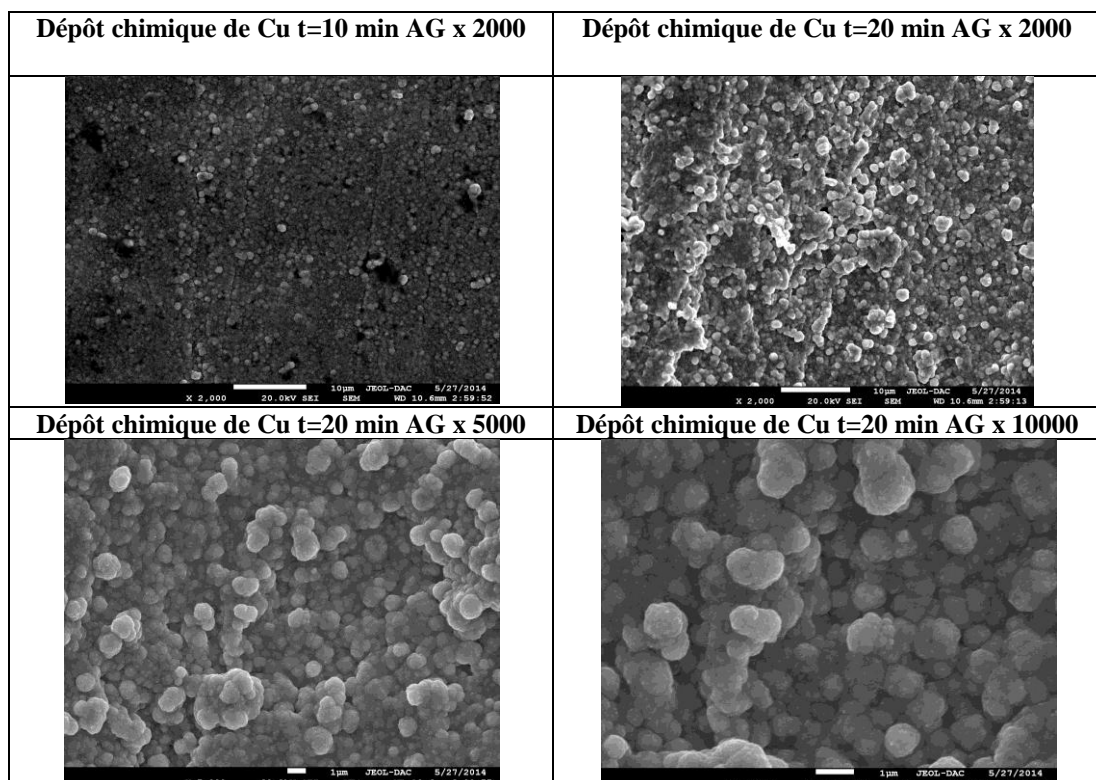
Tableau III.9 : La taille des grains du dépôt de cuivre obtenu à différentes durées d'immersion dans le bain de Cu electroless

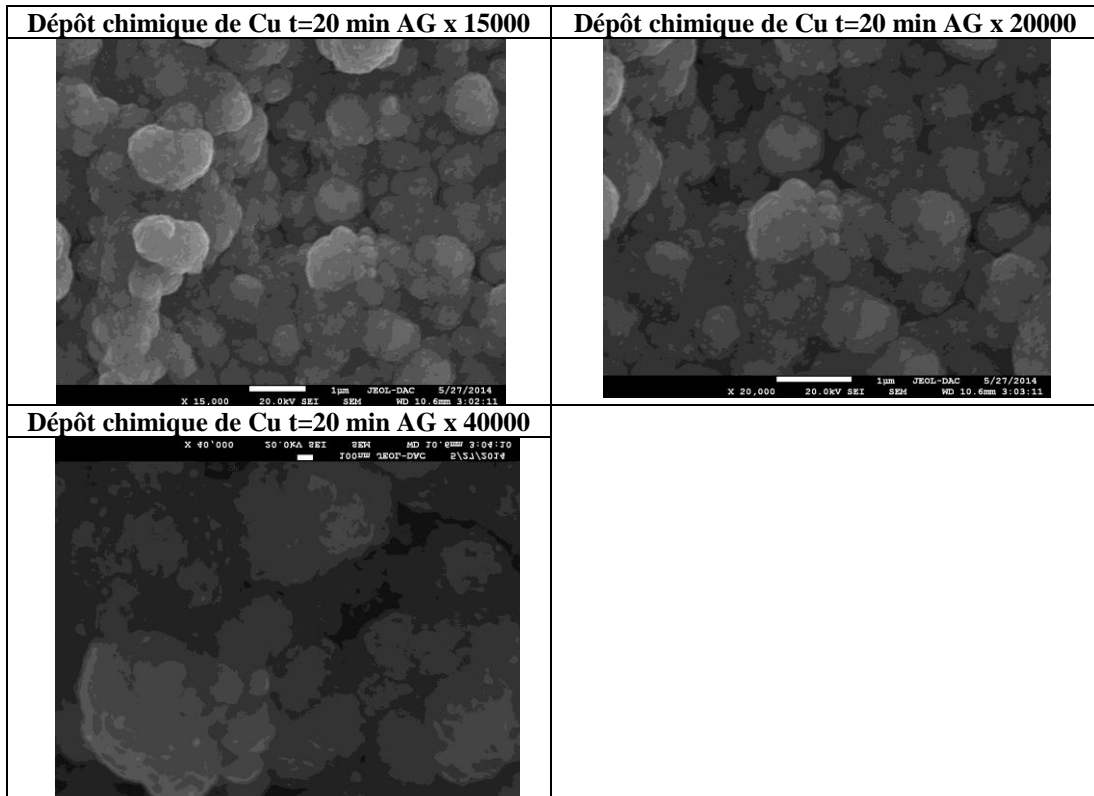
Temps d'immersion	Taille des grains (nm)
10 min	32.464
20 min	36.115
30 min	37.525
60 min	42.469

D'après les résultats rapportés sur le tableau (III.9) la taille des grains du Cu obtenu à des temps de déposition allant de 10 à 60 min varie de 32 à 42 nm. La taille nanométrique des grains améliore sensiblement la qualité des dépôts (dépôts lisses, réfléchifs et durs).

III.1.4.3 Microscopie à balayage électronique (MEB) :

Dans le but de déterminer la morphologie et la propagation des dépôts electroless du cuivre sur l'ABS, deux revêtements ont été effectués à deux durées de déposition différentes et des images de MEB à différents agrandissements ont été prises (Figure III.5)





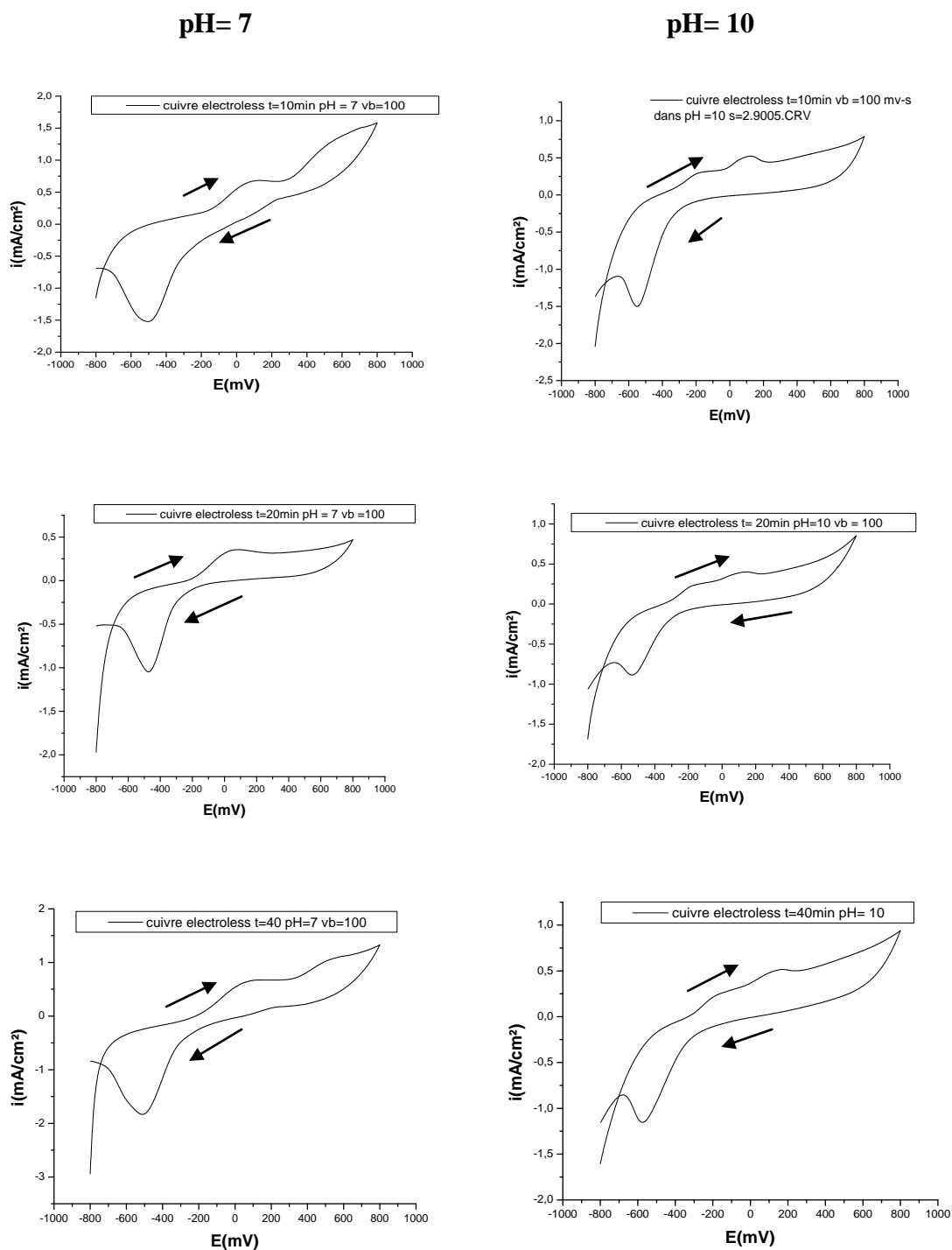
Figure(III.5) : Images MEB des dépôts electroless de cuivre sur l'ABS

D'après les micrographies obtenus par MEB (Figure III.5) les dépôts du cuivre electroless obtenus sur l'ABS présentent une croissance équiaxiale ; à grains fins abord (photo de t= 10 min) avec l'augmentation du temps d'immersion, nous constatons que pour l'agrandissement 2000 le dépôt se présente sous forme d'amas granulaires avec une première couche sous-jacente et dont la croissance s'effectue selon une direction verticale. Avec des agrandissements plus importants (de l'ordre de 5000) on voit que ces amas sont composés de petits grains de dimensions nanométriques et sous forme sphériques. Une structure fine de grain est obtenue initialement, car le catalyseur (colloïde Pd/Sn) est très dispersé sur la surface de l'ABS. Notons que les particules catalytiques sur la surface de l'ABS fonctionnent comme des centres de nucléation distincts.

III.1.4.4 Comportement électrochimique des dépôts dans différents milieux tampons :

Dans le but d'étudier et de comparer le comportement électrochimique des dépôts du cuivre effectués à des différentes durées d'immersion dans le bain de cuivre, nous avons tracé des voltammogrammes cycliques avec une vitesse de balayage de 100 mV/s, dans deux milieu tampon phosphaté de pH =7 et pH=10.

Le premier balayage est anodique c'est-à-dire dans le sens des potentiels croissants jusqu'à +800 mV/ECS. Il est suivi d'un balayage retour cathodique qui permet de ramener le potentiel à -800 mV/ECS. (Figure III.6).



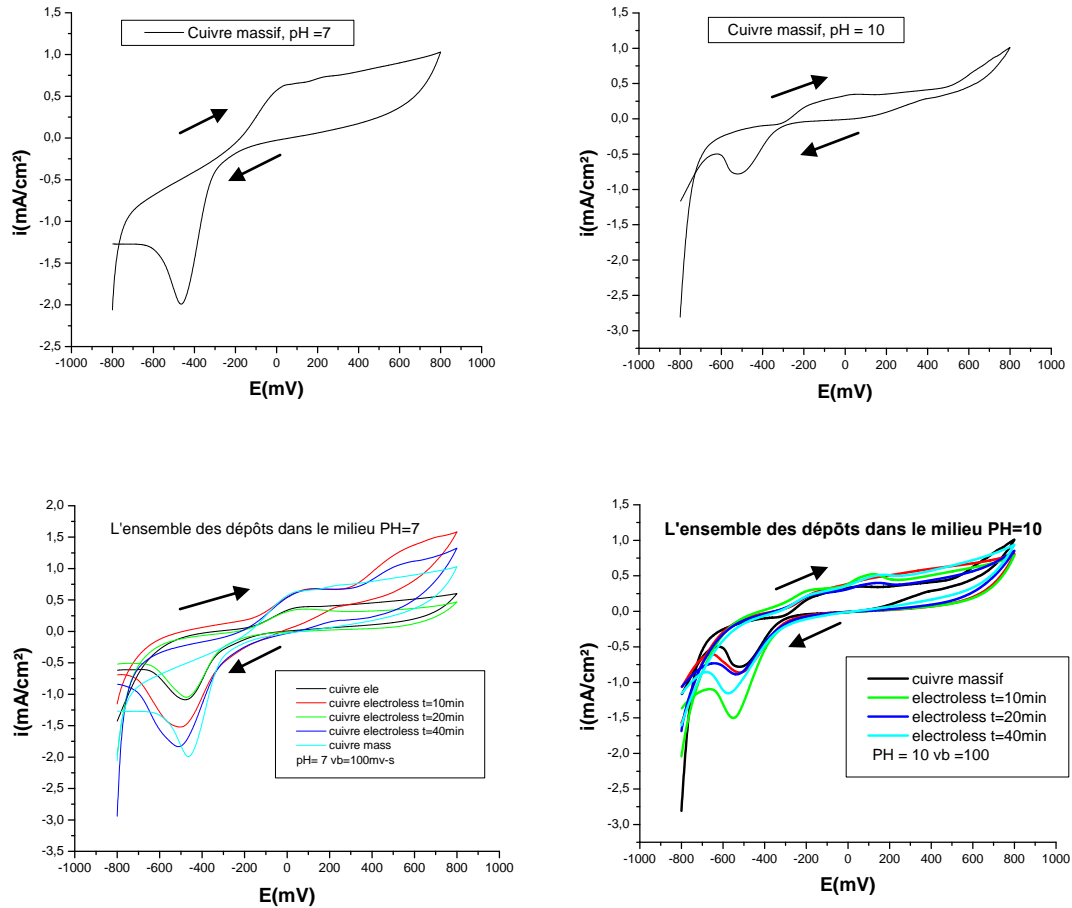


Figure III.6 : Voltammogrammes des différents dépôts de cuivre à des temps d'immersion différents et à pH= 7 et pH =10.

Sur la courbe de balayage anodique et en milieu basique (pH=10), on observe deux pics situés vers $E_1 = -150$ mV et $E_2 = +140$ mV relatifs aux cuivre chimique et pur. Ces deux pics peuvent être attribués, à la formation des deux oxydes Cu_2O et CuO vu la valeur du pH du milieu (pH=10). Après le second pic, on constate une légère diminution du courant qui se stabilise entre 200 mV et 700 mV dénotant une pseudo passivation.

Néanmoins, en milieu neutre, un seul processus redox apparaît vers +70 mV est correspondant probablement à l'oxydation de CuO avec un léger déplacement comparativement aux potentiels obtenus à pH = 10.

La courbe de polarisation cathodique, montre la présence d'un pic situé aux environs de -475 mV pour pH=7 et -540 mV pour pH=10. Les processus cathodiques liés à ce pic de réduction, sont dus probablement à la réduction du film passif formé à la surface de l'électrode principalement le CuO , notant que l'intensité de ce pic cathodique est plus importante pour les pH neutres vu que sa dissolution est plus importante dans ce milieu qu'à pH = 10.

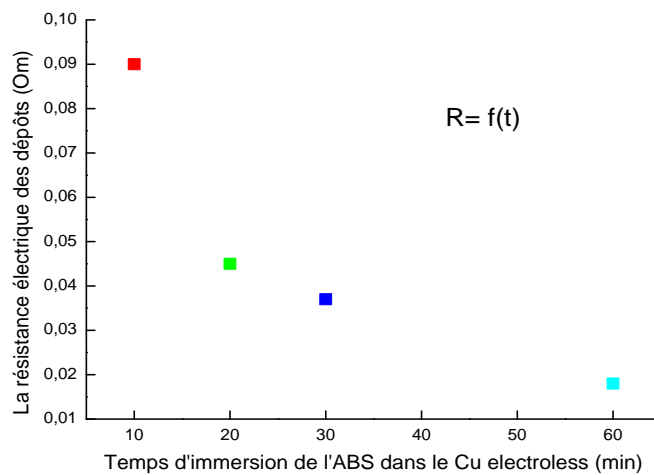
Ceci est valable pour tous les temps d'immersion ainsi que pour le cuivre massif.

III.1.4.5 Caractérisation électrique des dépôts :

Après la préparation et l'analyse des substrats et afin de tester la conductivité de la couche de cuivre obtenu, nous avons mesuré la résistance des différents dépôts de cuivre obtenus à différentes durées d'immersion par la méthode des « quatre points ». Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (III-10). Nous constatons que la résistance du dépôt diminue avec l'augmentation du temps d'immersion du substrat dans le bain de déposition du Cu.

Tableau III.10 : Résultats de la mesure de la résistance par « 4 point » des dépôts

Temps d'immersion min	Intensité de courant (mA)	Potentiel (mV)	Résistance (Om)
10	45.3	0.9	0.090
20	45.3	0.45	0.045
30	45.3	0.37	0.037
60	45.3	0.18	0.018



Figure(III.7) :Effet du temps d'immersion du substrat sur la résistance électrique des dépôts.

D'après les résultats obtenus, tableau (III.10) et figure (III.7) de la mesure de la résistance des dépôts, nous constatons que la résistance diminue avec l'augmentation de la durée de l'immersion du substrat dans la solution, ce qui implique l'augmentation de la conductivité électrique des dépôts proportionnellement à la durée d'immersion.

Cette constatation est en parfaite corrélation avec les résultats obtenus par l'étude de la surface par microscopie optique et MEB (élargissement des ilots homogénéisation du revêtement avec l'augmentation du temps d'immersion du substrat ABS).

III.2 Réalisation, analyses et caractérisation des dépôts électrochimique du cuivre.

Nous avons procédé à l'épaississement de la couche du cuivre electroless par voie électrolytique, afin d'améliorer les performances de nos dépôts notamment du point de vue conductivité.

III.2.I Réalisation des dépôts électrolytiques du cuivre :

Le dépôt électrolytique du cuivre est effectué à une température ambiante, une agitation moyenne et régulière, un pH = 4, de l'électrolyte et une densité de courant cathodique $i = 5 \text{ A/dm}^2$.

Nous avons effectué des dépôts de cuivre électrolytique pendant $t=20$ min sur des substrats en ABS préalablement cuivré par voie electroless pendant des durées d'immersion différentes allant de 5 à 60 minutes (Tab.III.11).

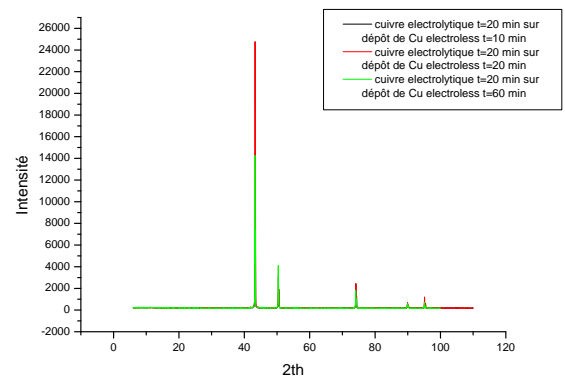
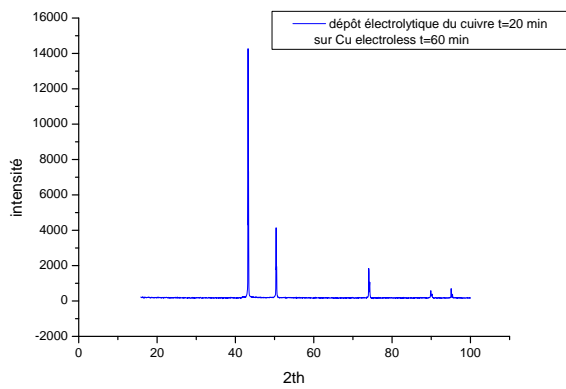
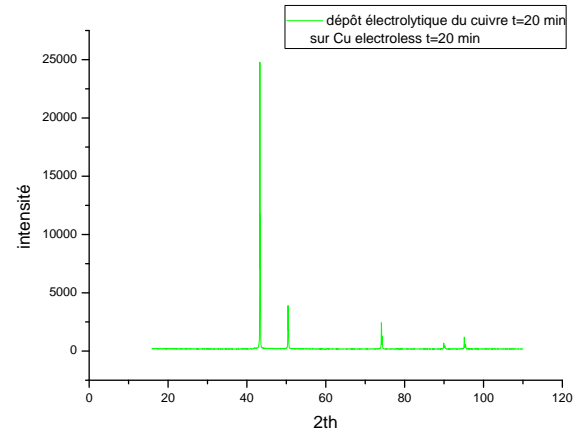
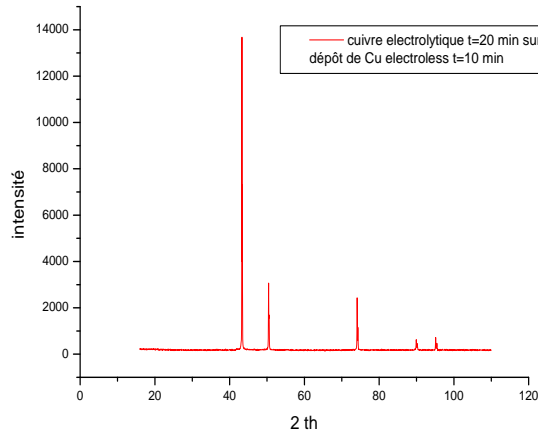
Tableau III.11 : Effet du temps d'immersion dans le bain electroless sur la qualité du dépôt électrolytique

<i>Le temps de déposition (min)</i>	<i>Observations visuelles</i>
5	<i>Mauvaise répartition du dépôt</i>
10	<i>Dépôt uniforme, mât</i>
20	<i>Dépôt uniforme Clair</i>
45	<i>Dépôt uniforme Clair</i>
60	<i>Dépôt uniforme Clair</i>

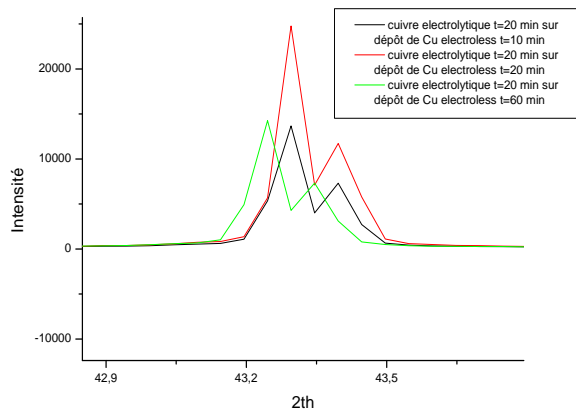
D'après le tableau (III.11) ci-dessus nous remarquons que des dépôts uniformes et clairs sont obtenus dans l'intervalle des temps d'électrolyse allant de 20 à 60 min. Ceci induit que la clarté du dépôt apparait avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt de Cu.

III.2.1.1 Caractérisation structurale des dépôts par diffraction des rayons X :

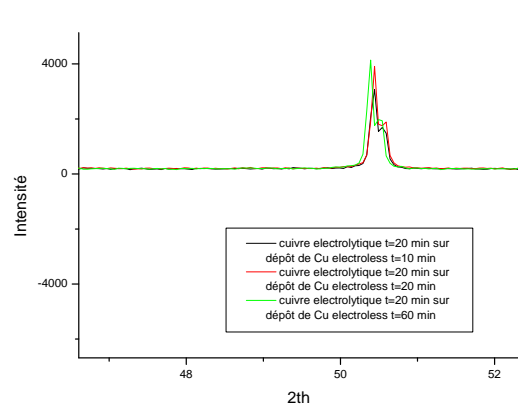
Les dépôts obtenus par voie électrolytique ($t=20$ min) réalisés sur des échantillons cuivrés par electroless pendant différentes durées ($t=10,20$ et 60 min), ont été analysés par la DRX. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure(III.8).



Agrandissement du pic



Agrandissement du pic



Figure(III.8) : Analyse des dépôts électrolytiques du Cu par Rayons X.

Tableau III.12 : Paramètres des R.X caractérisant le cuivre pur

2Θ (degrés)	I	h	k	l
43.191	999	1	1	1
50.300	427	2	0	0
73.888	172	2	2	0
89.622	157	3	1	1

Tableau III.13 : Paramètre des R.X caractérisant le cuivre électrolytique temps d'immersion (10min)

2Θ (degrés)	I	h	k	l
42.3	13703.3	1	1	1
50.4	3184	2	0	0
74	2440.6	2	2	0
89.99	582.21	3	1	1
95.36	708.6			

Tableau III.14 : Paramètres des R.X caractérisant le cuivre électrolytique, temps d'immersion (20min)

2Θ (degrés)	I	h	k	l
43.2	24777.5	1	1	1
50.43	3947.09	2	0	0
74.04	2571.65	2	2	0
89.9	649.18	3	1	1
95.20	1173.53			

Tableau III.15 : Paramètres des R.X caractérisant le cuivre électrolytique, temps d'immersion (60min)

2Θ (degrés)	I	h	k	l
43	14453.7	1	1	1
50.39	4142.48	2	0	0
74.08	1789.56	2	2	0
89.85	595.51	3	1	1
95.07	723.4			

L'analyse des résultats des spectres DRX des dépôts de Cu ayant différentes épaisseurs et leurs comparaisons avec le spectre du Cu pur tableau (III.12-15), montre que les dépôts de Cu obtenus pendant 10,20 et 60 min présentent les mêmes caractéristiques structurales ainsi que les mêmes paramètres de cellules cristallographiques élémentaires que celle du cuivre

pur cubique à face centrée. On peut voir que les spectres présentent des pics fins traduisant une bonne cristallisation de nos dépôts.

-Taille des grains

Nous avons calculé la taille des grains à l'aide de la formule de Scherrer les valeurs sont rapportés sur le tableau (III.16).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où D : Taille moyenne des cristallites (nm), β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considérée, θ : Position angulaire (angle de Bragg).

Tableau III.16 : Influence de l'épaisseur de la couche de Cu electroless sur la taille des grains du dépôt électrolytique.

Substrat	Taille des grains (nm)
t=10 min	204.4
t=20min	235.37
t=60min	120.22

D'après le tableau (III.16) nous constatons que la taille des grains est de l'ordre nanométrique et celle-ci témoigne de la très bonne qualité des dépôts métalliques obtenus.

III.2.1.2 Caractérisation morphologique des dépôts au MEB

Dans le but de déterminer la morphologie des dépôts électrolytiques du cuivre sur l'ABS des images MEB ont été prises pour un dépôt de cuivre électrolytique (t=10 min) sur un dépôt chimique de Cu (t=20 min).

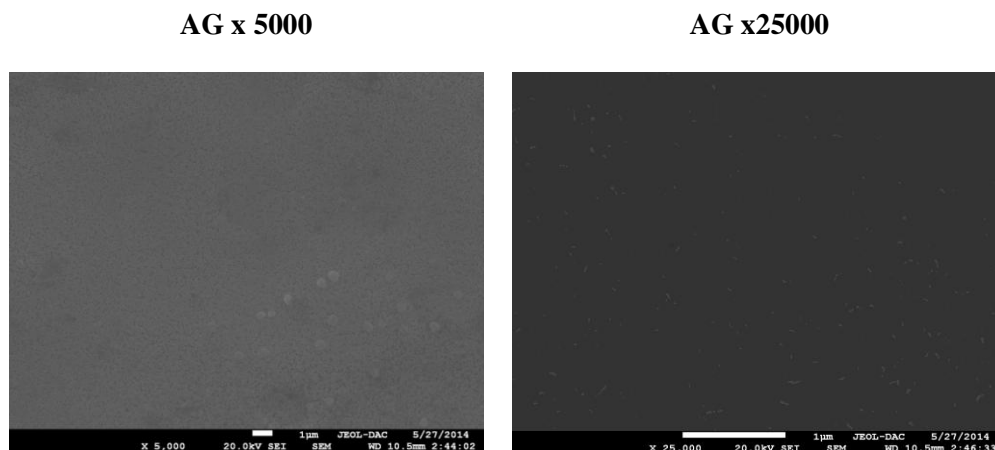


Figure III.9: Images MEB, du dépôt de Cu électrolytique (t=10 min) sur un dépôt chimique de Cu (t=20 min)

Les images du MEB (figure III.9) montrent que le cuivre électrolytique a une texture uniforme régulière sur toute la surface du substrat (ABS). Avec un très fort agrandissement, elle affiche une surface avec une très bonne répartition de grain fin et homogène. Ceci nous permet aussi de déduire que le dépôt du Cu electroless assure une conductivité homogène à la surface du substrat (ABS) et conduit à une épaisseur plus au moins uniforme sur toute la surface cuivrée.

III.2.1.3 Caractérisation électrochimique des dépôts dans différents milieux tampons :

Dans le but d'étudier et de comparer le comportement électrochimique des dépôts de cuivre électrolytique, nous avons choisi l'échantillon obtenu aux conditions suivantes : dépôt chimique de cuivre ($t=20$ min), dépôt électrolytique ($t=20$ min), nous avons tracé des voltamogrammes cycliques avec une vitesse de balayage de 100 mV/s, dans un milieu tampon phosphaté ayant un pH =7 et pH=10.

Le premier balayage est anodique c'est-à-dire dans le sens des potentiels croissants jusqu'à +800 mV/ECS. Il est suivi d'un balayage retour cathodique qui permet de ramener le potentiel à -800 mV/ECS. (Figure III.10).

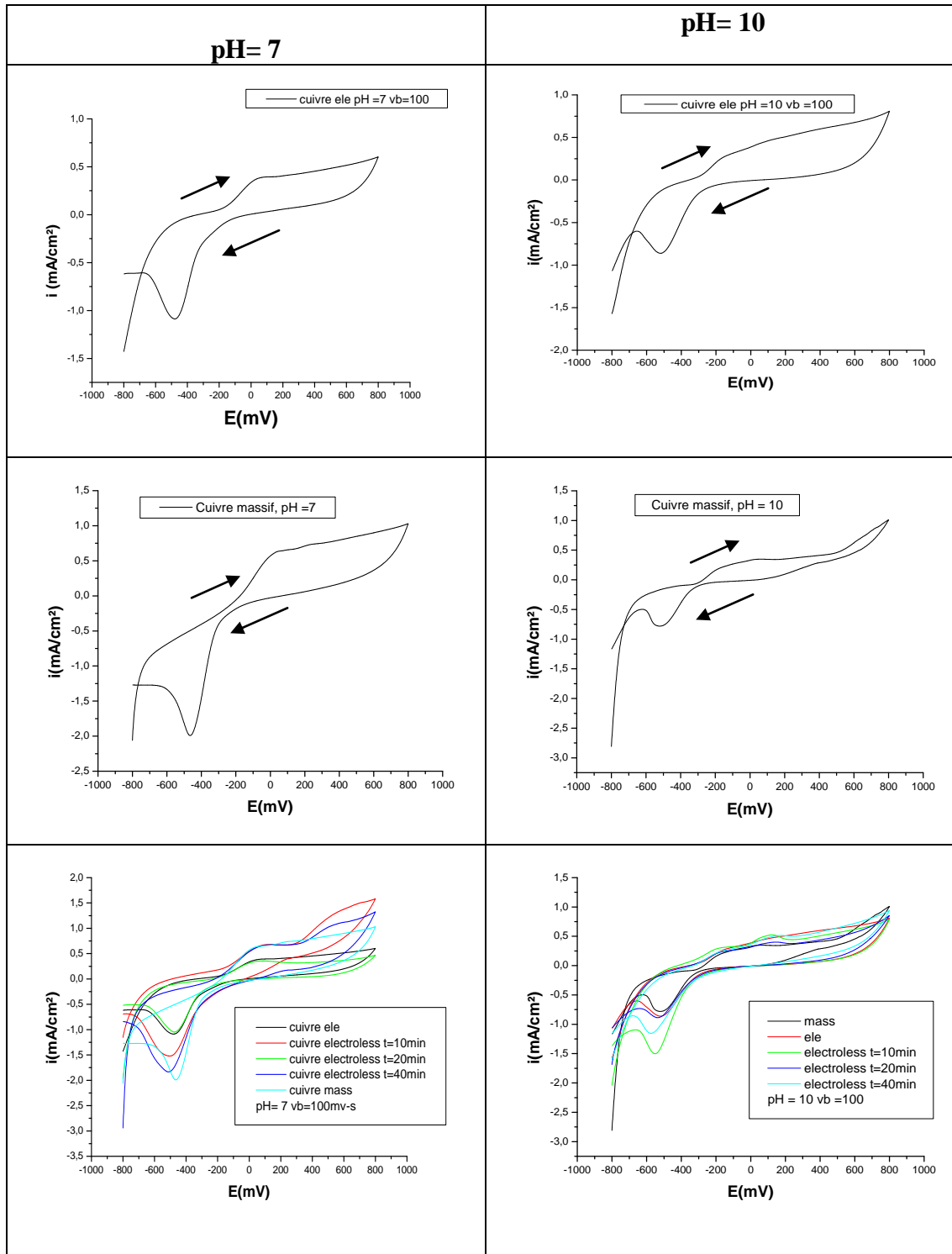


Figure III.10 : Voltammogrammes des dépôts de cuivre électrolytique ($t=20$ min) déposé sur un dépôt de cuivre electroless obtenus à différents temps d'immersion à $\text{pH}=7$ et $\text{pH}=10$

La comparaison de tous les voltammogrammes obtenus dans les solutions tampons phosphatés, montre qu'un pic cathodique apparaît sur toutes les courbes obtenus et à un potentiel situé à $E = -495\text{mV}$ pour $\text{pH}=7$ et $E = -570\text{mV}$ pour $\text{pH}=10$.

Nous remarquons que les intensités des pics obtenus dans la solution tampon acide (pH=7) sont tous supérieures à ceux obtenus dans la solution tampon basique (pH=10).

Les pics obtenus à pH=7 sont presque deux fois supérieurs à ceux obtenus dans la solution à pH=10.

Cela est du probablement a l'importante dissolution dans le milieu neutre par rapport à pH =10.

III.2.1.4 Test de corrosion :

Les tests de corrosion ont été réalisés sur des substrats d'ABS cuivrés ayant différentes épaisseurs (différents temps de déposition) dans une solution de NaCl à 0.1 M et à pH=3.

Les résultats des tests sont montrés sur les graphes suivants : (Figure.III.11)

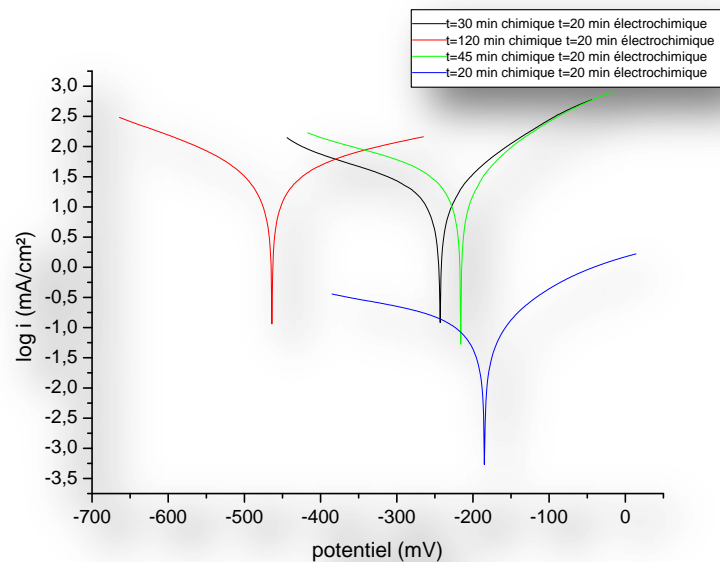


Figure III.11 : Courbes de polarisations du test de corrosion de l'ABS cuivré, obtenues dans NaCl 0.1 M à pH=3.

Sur le tableau (III.17) sont résumés les vitesses et les potentiels de corrosion des substrats soumis aux tests de corrosion et leur comparaison au cuivre massif.

Nous remarquons que le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation de l'épaisseur des dépôts de Cu sur le substrat ; cependant les vitesses de corrosion sont toutes de l'ordre de microampères (10^{-6} A) et les différences restent négligeables entre elles et aussi par rapport à celle mesurée sur le cuivre massif.

En général ils présentent des potentiels de corrosion assez positifs ce qui traduit leur noblesse.

Tableau III.17 : Paramètres de corrosion déterminés à partir des courbes de polarisation

Substrat	$-E_{\text{Corr}}(\text{V/ECS})$	$i_{\text{corr}} (\text{mA/cm}^2)$
Cuivre massif	0.199	$40.20 \cdot 10^{-3}$
t= 20min	0.185	$112 \cdot 10^{-3}$
t= 30min	0.216	$16.69 \cdot 10^{-3}$
t= 45min	0.243	30.9810^{-3}
t= 120min	0.463	$35.92 \cdot 10^{-3}$

III.2.1.5 Caractérisation électrique des dépôts :

Nous n'avons pas pu mesurer la résistance par la méthode des 4 pointes vu la bonne conductance du dépôt électrolytique qui a montré une conductivité métallique.

III.3 Réalisation, analyses et caractérisation des dépôts électrochimique du nickel

III.3.1 Réalisation des dépôts :

Le dépôt électrolytique du nickel est effectué à une température de 55 °C, agitation moyenne et régulière et pH = 4.5, densité de courant $i = 5 \text{ A/dm}^2$.

On a effectué des dépôts de nickel électrolytique de temps $t=20$ min sur des substrats en ABS préalablement cuivré par voie electroless a des durées d'immersions différentes. Les résultats correspondants sont regroupés sur le tableau (III.18)

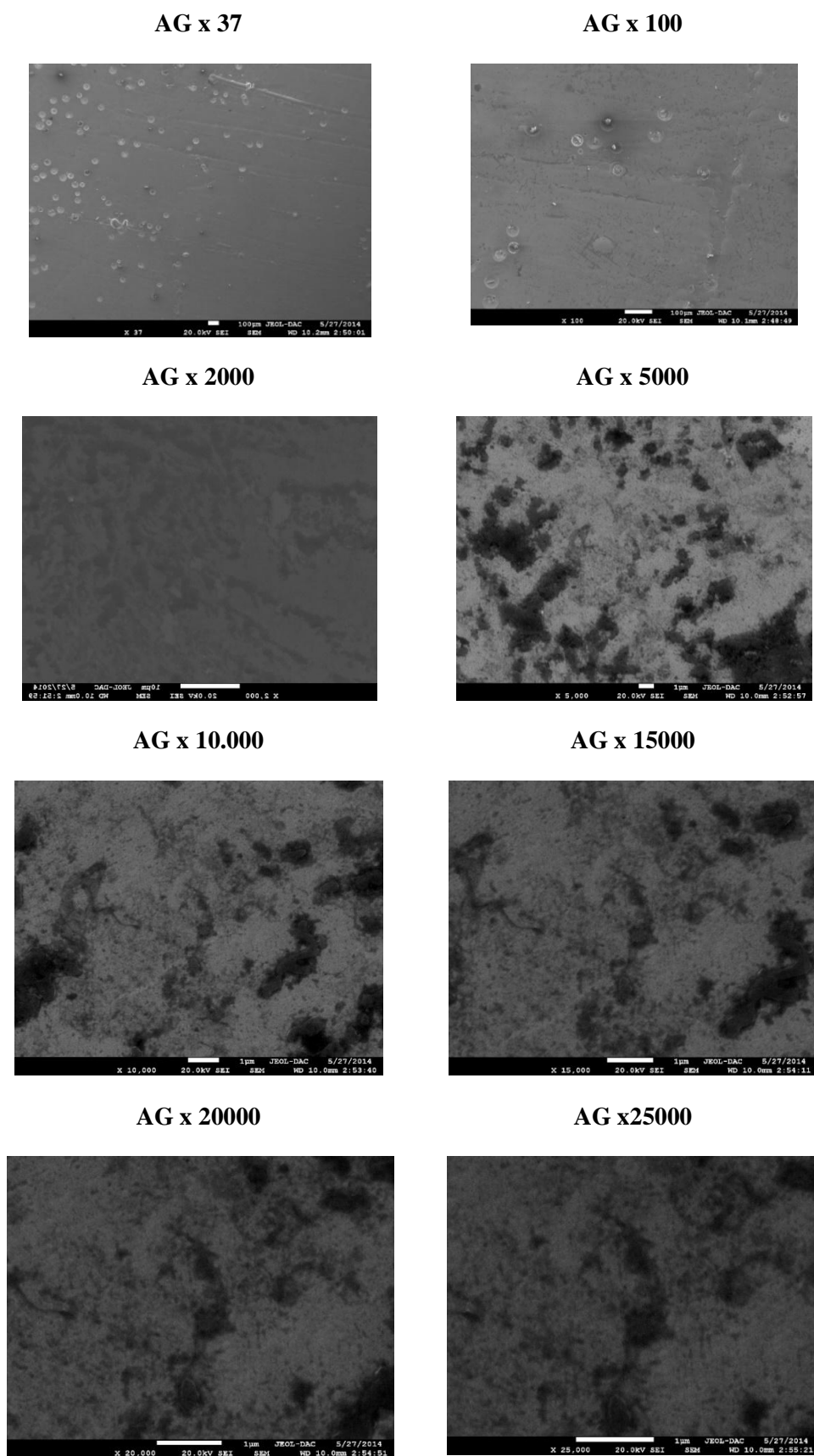
Tableau 18 : Effet du temps d'immersion sur la qualité du dépôt électrolytique du Ni.

<i>Le temps min</i>	<i>Remarque</i>
5	Mauvaise répartition du dépôt
10	Dépôt non uniforme
20	Dépôt uniforme brillant
45	Dépôt uniforme peut adhérent
60	Dépôt uniforme non adhérent

A partir des constatations visuelles des différents dépôts nous avons optés pour le temps de dépôt optimal de 20 min.

III.3.2 Analyse des dépôts de nickel par le MEB

Dans le but de déterminer la morphologie des dépôts électrolytiques du cuivre sur l'ABS, des images MEB ont été prises d'un dépôt de nickel électrolytique ($t=20$ min) réalisé sur un dépôt chimique de Cu ($t=20$ min).



Figure(III.12) : Images MEB du dépôt de Ni électrolytique ($t=20$ min) obtenu sur un dépôt chimique de Cu ($t=20$ min)

Les images MEB montrent que le Ni électrolytique possède une texture uniforme régulière sur toute la surface.

Le dépôt de cuivre electroless peut être utilisé comme sous couche pour effectuer l'électrodéposition de nickel sur des substrats conducteurs ou non (ABS).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de mettre en place les différentes étapes d'un procédé qui permettra de déposer une fine couche de cuivre sur un substrat polymérique non conducteur et de lui conférer une certaine conductivité électrique afin de pouvoir le métalliser chimiquement et augmenter l'épaisseur de la couche par voie électrochimique.

Le procédé a été étudié et ses différentes étapes ont été élucidées et optimisées. Les paramètres de l'étape du prétraitement de la surface du polymère est une attaque chimique pendant une durée de 5 mn, le volume du formaldéhyde optimal varie dans l'intervalle allant de 18 à 28 ml et la température du bain est située entre 20°C et 30°C.

L'analyse de la surface du polymère par force atomique a montré qu'après attaque du polymère, sa surface présente des fontes et une rugosité.

Les couches de cuivre déposées par électroless dans les conditions optimales ont été analysées aux rayons X et les résultats ont montré que le cuivre déposé dans nos conditions optimales se cristallise dans le même système que le cuivre pur massique.

Les tailles des grains de cuivre déposés ont été calculées à l'aide de la relation de Scherrer et varient entre 32 et 42 nm.

La résistance électrique des dépôts de cuivre a été mesurée à l'aide de la méthode des 4 pointes et les résultats ont montré que celle-ci varie de $18 \cdot 10^{-3}$ à $90 \cdot 10^{-3} \Omega$.

L'épaississement des dépôts de cuivre obtenus sur des substrats d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) par électroless a été réalisé par voie électrochimique par dépôt non seulement du cuivre mais aussi du nickel. Ceci permettra l'utilisation du procédé électroless pour la déposition de sous couches conductrices dans l'industrie de la micro-électronique et celle des semi-conducteurs (cellules photovoltaïques).

Les tests de corrosion du cuivre déposé ont été réalisés dans une solution de NaCl à 0,1M et à pH=3 et ont montré que le courant de corrosion est situé autour de 40 mA/cm^2 .

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire doit être poursuivi sur d'autres différents matériaux non conducteurs ayant différentes propriétés physiques et mécaniques afin de pouvoir les recommander pour leur utilisation dans différentes industries (automobiles, micro-électronique, cellules photovoltaïques), ce qui permettra la diminution de l'utilisation des métaux qui deviennent de plus en plus rares.

Enfin, la poursuite du travail doit être orientée aussi dans le remplacement de l'acide chromique, qui est très nocif, par un autre composé chimique.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zesch, W. P. Chan, T. W. Kenny, R. Fearing, R. J. Full, *Nature* **2000**, *405*, 681.
- [2] D. P. Long, J. M. Blackburn, J. J. Watkins, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 913.
- [3] M. Charbonnier, M. Alami, M. Romand, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 472.
- [4] E. Sacher, *Metallization of Polymers 2*, Plenum Publisher, New York **2002**.
- [5] A. Vaskelis, H. J. Norkus, G. Rozovskis, H. J. Vinkevicius, *Trans. Inst. Met. Finish.* **1997**, *75*, 1.
- [6] K. De Bruyn, M. Van Stappen, H. De Deurwaerder, L. Rouxhet, J. P. Celis, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *163*, 710.
- [7] G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *Electroless plating: Fundamentals and Applications*, The American Electroplaters and Surface Finishers Society, Washington, D.C. **1990**.
- [8] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, T. Sakurai, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.A.* **2004**, *101*, 9966.
- [09] D. Zabetakis, W. J. Dressick, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 4.
- [10] B. L. Hassler, T. J. Amundsen, J. G. Zeikus, I. Lee, R. M. Worden, *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *23*, 1481.
- [11] N. Kohli, B. L. Hassler, L. Parthasarathy, R. J. Richardson, R. Y. Ofoli, R. M. Worden, I. Lee, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3327.
- [12] L. A. Bottomley, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 425R.
- [13] X. Q. Liu, H. X. Chang, Y. Li, W. T. S. Huck, Z. J. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 529.
- [14] Y. N. Li, Y. L. Wu, B. S. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3266.
- [15] European parliament and the council, 2002/95/ec, **2003**.
- [16] European parliament and the council, 2005/90/ec, **2006**.
- [17] S. Dalbin, N. Pommier, *Métallisation des plastiques - Préparation par voie chimique*, Techniques de l'Ingénieur, Paris **2009**.
- [18] F. Montfort-Windels, *Métallisation des plastiques*, Centre technique des industries mécaniques, Senlis **2005**.
- [19] L. A. C. Teixeira, M. C. Santini, *J. Mater. Process. Tech.* **2005**, *170*, 37.
- [20] N. Inagaki, H. Kimura, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 1034.
- [21] G. N. Patel, D. Bolikal, H. Petel, *United States Patent US19900488256*, **1992**.
- [22] E. G. Han, E. A. Kim, K. W. Oh, *Synth. Met.* **2001**, *123*, 469.
- [23] H. Kupfer, G. Hecht, R. Ostwald, *Surf. Coat. Technol.* **1999**, *112*, 379.
- [24] M. Charbonnier, M. Romand, E. Harry, M. Alami, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 57.
- [25] M. Charbonnier, M. Romand, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2003**,
- [26] H. W. Kim, J. H. Kim, D. J. Kim, N. E. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, D525.
- [27] F. Bessueille, S. Gout, S. Cotte, Y. Goepfert, D. Leonard, M. Romand, *J. Adhes.* **2009**, *85*, 690.
- [28] M. Charbonnier, M. Romand, H. Esrom, R. Seebock, *J. Adhes.* **2001**, *75*, 381.
- [29] H. Esrom, R. Seebock, M. Charbonnier, M. Romand, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, *125*, 19.
- [30] D. I. Ma, L. Shirey, D. McCarthy, A. Thompson, S. B. Qadri, W. J. Dressick, M. S. Chen, J. M. Calvert, R. Kapur, S. L. Brandow, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4586.
- [31] M. C. Demirel, M. Cetinkaya, A. Singh, W. J. Dressick, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4495.
- [32] R. R. Price, W. J. Dressick, A. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11259.
- [33] I. Ohno, *Mater. Sci. Eng., A* **1991**, *146*, 33.
- [34] A. Zouhou, H. Vergnes, P. Duverneuil, *Microelectron. Eng.* **2001**, *56*, 177.
- [35] L. M. Abrantes, J. P. Correia, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2356.
- [36] A. Garcia, T. Berthelot, P. Viel, A. Mesnage, P. Jegou, F. Nekelson, S. Roussel, S. Palacin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1177.
- [37] G. Gutzeit, *Plating* **1959**, *46*, 1158.

- [38] G. Gutzeit, *Plating* **1959**, 46, 1275.
- [39] G. Gutzeit, *Plating* **1959**, 46, 1377.
- [40] G. Gutzeit, *Plating* **1959**, 47, 63.
- [41] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition* second edition. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [42] J. Flis and D. J. Duquette, "Initiation of electroless nickel plating on copper, palladium-activated copper, gold, and platinum," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 131, no. 2, pp. 254–260, 1984.
- [43] L. Abrantes and al. "On the mechanism of electroless Ni-p plating," *ECS : J. of The Electrochemical Society*, vol. 141, pp. p 2356–2360, 1994, Septembre.
- [44] C. Rochaix, *Electrochimie : thermodynamique et cinétique*. 1996.
- [45] Y. Badé, "Cuivrage", *Ingénieur Electrochimiste du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM)*. Techniques de l'Ingénieur. M 1 605-2.
- [46] E. Quéau, *Etude des mécanismes d'initiation des dépôts autocatalytiques sur matériaux non métalliques*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 1994.
- [47] M. Aleman et al. "Characterization of electroless nickel plating on silicon solar cells for the front side metallization," *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2007.
- [48] Mallory G.O., Hajdu J.B., "Electroless Plating : Fundamentals And Applications" Chapter 1: The Fundamental Aspects Of Electroless Nickel Plating. Pages 3. Sponsored and published by A.E.S.F (American Electroplaters and Surface Finishers Society). © 1990 William Andrew Publishing.
- [49] J. Technologies, "<http://www.jetmetal-tech.com/>." JetMetal, un procédé innovant.
- [50] [Machet, M 1663-12] Machet J., Professeur à l'Université de Limoges ; *Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques M 1 663 -12* ; « Dépôts ioniques © 1990 William Andrew Publishing.
- [51] Goepfert Y. (Ingénieur ENSEEG (INPG)) Thèse N° d'ordre : 223/2004, diplôme de doctorat. Sujet : « Métallisation electroless de matériaux polymères : fonctionnalisation et activation des surfaces. Caractérisation spectrométrique et mécanique » Directeurs de thèse : M. Charbonnier et M. Romand. Université Claude Bernard – Lyon 1, France, 2004..
- [52] Charbonnier M., Goepfert Y., Romand M., in : K.L. Mittal, Ed. *Polyimides and Other High Temperature Polymers, Vol 2, VSP, Utrecht, The Netherlands, 2003*, pp 289-314. *rew Publishing*.
- [53] Pearlstein F. *Met. Finish.* 53 (1958) 59.
- [54] Radovsky D. A. and Ronkese B. J. (1963) Method of electroplating on a dielectric base. U.S. Patent 3, 099,608. (113).
- [55] Shipley C.R. (1961) Method of electroless deposition on a substrate and catalyst solution therefore. U.S. Patent 3, 011,920.
- [56] Wan C.C. *Proc. Natl. Sci. Counc. ROC (A)* Vol. 23, No. 3, 1999. pp. 365-368 : "A Review of the Technology Development of Direct Metallization".
- [57] Mallory G.O., Hajdu J.B., "Electroless Plating : Fundamentals and Applications", Chapter 14 : "Plating on plastic". Pages 387. Sponsored and published by A.E.S.F (American Electroplaters and Surface Finishers Society). © 1990 William Andrew Publishing.
- [58] Mallory G.O., Hajdu J.B., "Electroless Plating : Fundamentals And Applications" Chapter 13 : Electroless Copper In Printed Wiring Board Fabrication. Pages 346. Sponsored and published by A.E.S.F (American Electroplaters and Surface Finishers Society). © 1990 William Andrew Publishing.
- [59] Mallory G.O., Hajdu J.B., "Electroless Plating : Fundamentals and Applications", Chapter 14 : "Plating on plastic". Pages 387. Sponsored and published by A.E.S.F (American Electroplaters and Surface Finishers Society). © 1990 William Andrew Publishing.
- [60] Jagannathan R., Krishnan M. ; "Electroless plating of copper at a low level of PH". *IBM J. Res.*

Develop., Vol. 37 No. 2 March 1993.

- [61] A.DESSART, J.JODOGNE et J.PAUL « Chimie minérale » Edition A.De BOECK ; BRUXELLES (1979)
- [62] N.GLINK « Chimie générale » Tome II, Edition Mir, 1981.
- [63] YVES BADE « Technique d'ingénieur » M6-1605-1982
- [64] R.BRUGER « Le nickelage électrochimique » Edition B.P.T (1970)
- [65] YVES BADE « Technique d'ingénieur » « Revêtement électrochimique M6-1610-(1983)
- [66] POLYNIK « Procédé de Nickelage Brillant Ultrat-nivellant (notice technique) Société continental «PARKER» (1990).
- [67] A.CAMCA « Technologie professionnelle générale pour les mécaniciens » Tome II, P 100-105.
- [68]
- [69] Bunshah R.F., Hand Book of Hard Coatings Deposition Technologies ; University of California, Los Angeles, California; Chapter 8: "Wear and Corrosion Resistant Hard Coatings For Non-Cutting Tool Applications" page 450. Copyright © 2001 by Noyes Publications.
- [70] S. Dalbin, N. Pommier, Métallisation des plastiques - Préparation par voie chimique, Techniques de l'Ingénieur, Paris 2009.
- [71] PAUNOVIC « Modern electroplating » Edition 5, (2010)
- [72] M. TOUIKER, Mémoire de Magister, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl 3% par les méthodes électrochimiques classiques, Univ. Skikda (2002).
- [73] Lionel JAUBERT, Thèse de doctorat, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Univ. Lyon-France (2004).
- [74] G. Binnig, C.F. Quate, C.H. Gerber, Atomic Force Microscopy, Phy. Rev. Lett. 56 (1986) 9.
- [75] J M. Dupeux, *Science des Matériaux*, édition Dunod, Paris (2004).
- [76] R. Luthi, L. Meyer, L. Howald, M. Ruetschi, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 20.
- [77] Z.X. Jiang, P.F.A. Alkemade, J. Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3.
- [78] T.M. Manhabosco, G. Englert, I.L. Müller, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 5203.
- [79] H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiyama, H. Fukushima, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 43.
- [80] R. Lopez-Anton, M. L. Fdez-Gubieda, A. Garcia-Arribas, J. Herreros, M. Insausti, Mater.Sci. Eng. A335(2002) 94.

Résumé

Le but du présent travail est d'établir les conditions d'élaboration de la métallisation d'un matériau polymérique non conducteur en particulier l'acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS).

Les conditions de prétraitement de la surface du substrat (ABS) ont été mises au point ainsi que la composition du bain et les paramètres de l'attaque chimique.

Les différentes étapes du procédé électroless du cuivre, la composition du bain utilisé et ses paramètres ont été optimisés et fixés expérimentalement.

L'étude de la fine couche de cuivre déposée par électroless possède une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres et adhère bien à la surface du substrat.

Sur la couche de cuivre obtenue par électroless, des couches de cuivre et de nickel ayant quelques dizaines de microns ont été réalisées par voie électrochimique. L'exploration des couches par différentes méthodes physiques, physico-chimiques et microscopiques ont montrées de bonnes adhérence, brillance et conduction.

Mots clés : Métallisation - cuivrage - polymère - ABS - electroless - Electrodeposition.

Abstract

The purpose of this work is to establish the conditions for the development of metallization of polymeric non-conductive materials in particular acrylonitrile-butadiene Styrene (ABS).

The conditions of the pretreatment of the surface substrate (ABS) have been developed as well as the composition of the bath and the etching parameters.

The different steps of electroless copper process, the bath composition used and its parameters have been optimized and experimentally determined.

The study of the thin layer of electroless deposited copper has a thickness in the order of a few nanometers and adheres well to the substrate surface.

On the layer obtained by electroless copper, layers of copper and nickel having a thickness of ten microns were electrochemically performed. The exploration of the layers by different physical, physico-chemical and microscopic methods have shown good adhesion, brightness and conduction.

الملخص

الهدف المنشود من خلال هذا العمل هو الإلمام بالعوامل و الشروط المؤدية لمعدنت المواد البلاستيكية الغير ناقلة للكهرباء. و على وجه الخصوص أكرينولتريل بوتاديان ستيران (ABS). لقد تم إيجاد كل الشروط اللازمة لأجل تهيئة سطح (ABS) من مكونات محلول و كذا المكونات، تراكيز المحاليل و شروط العمل. قمنا بتحديد مراحل الغلفنة الكيميائية الغير كهربائية للنحاس و كذلك التركيب الكيميائي للمحاليل و خصائصه.

أوضحت دراسة الغلاف النحاسي ذو السمك الرقيق أنه نانومتري و متضام على السطح قمنا بالغلفنة الكهركيميائية بواسطة النحاس و النيكل مع دراسة خصائصه الفيزيائية و الكيميائية و المجهرية التي بينت زيادة الانضمام إلى السطح مع اللمعان و زيادة الناقلية.