



Métallisation d'objets stéréolithographiques

Philippe Desprez

► To cite this version:

Philippe Desprez. Métallisation d'objets stéréolithographiques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997. Français. NNT : 1997INPL077N . tel-01750953

HAL Id: tel-01750953

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750953>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

97 IN PL 077N

Institut National Polytechnique de Lorraine

THESE

pour l'obtention du diplôme de

Docteur de l'I.N.P.L.

par

Philippe DESPREZ

Ingénieur E.N.S.I.C.

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Métallisation d'objets stéréolithographiques

Soutenance le 28 août 1997 devant la Commission d'Examen :

Rapporteurs :

A. BERNARD
M. DE LA BACHELERIE
A.C. WEST



D 136 003267 4

ANDRE
CORBEL
MATLOSZ

Institut National Polytechnique de Lorraine

[M] 1997 DESPREZ, P.

THESE

pour l'obtention du diplôme de

Docteur de l'I.N.P.L.

par

Philippe DESPREZ

Ingénieur E.N.S.I.C.

Métallisation d'objets stéréolithographiques

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Soutenance le 28 août 1997 devant la Commission d'Examen :

Rapporteurs : A. BERNARD
M. DE LA BACHELERIE
A.C. WEST

Examineurs : J.C. ANDRE
S. CORBEL
M. MATLOSZ

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier J.C. André qui m'a accueilli et permis le financement de ma thèse dans le groupe de Recherches et Applications en Photophysique et Photochimie (GRAPP) au sein du Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR), ENSIC-INPL.

Je remercie S. Corbel pour la direction de mes travaux de recherche ainsi que M. Matlosz, pour l'encadrement et mon accueil au sein du laboratoire TREP-LSGC.

Mes remerciements vont aussi à F. Baronnet, Directeur du laboratoire DCPR et M.L. Viriot, Directeur du GRAPP pour l'ensemble des moyens mis à ma disposition.

Ces travaux de recherche n'auraient pu être menés à bien sans l'aide organisationnelle et technique du Personnel Administratif et Technique du DCPR que je tiens à remercier : N. Groos, D. Hagnier, A. Wallerich, G. Escoffier, P. Pommier et A. Paternotte.

Je tiens également à remercier J.F. Rémy (LSGC), pour les analyses en microscopie à balayage (MEB).

Je ne saurais conclure ces remerciements sans évoquer les nombreux échanges avec l'ensemble des chercheurs et thésards des groupes de recherche : GRAPP-DCPR et TREPP-LSGC.

A mon Epouse,

A ma Famille.

SOMMAIRE

Introduction générale.	7
CHAPITRE I : OBJETS STEREOLITHOGRAPHIQUES, VERS DE NOUVELLES APPLICATIONS.	9
I.1. Introduction.	9
I.2. Différentes techniques de métallisation.	10
I.2.1. Introduction.	10
I.2.2. Croissance électrolytique et procédé de stéréolithographie.	10
I.2.3. Microfabrication par électrodéposition localisée.	12
I.2.4. Procédé LIGA.	12
I.3. Objectifs de l'étude.	14
I.3.1. Stéréolithographie et pièces métalliques.	14
I.3.2. Cahier des charges.	14
I.3.3. Techniques retenues.	14
I.4. Conclusion.	16
Bibliographie.	17
CHAPITRE II : PROCEDE DE STEREOLITHOGRAPHIE.	18
II.1. Introduction.	18
II.2. Procédé de stéréolithographie.	18
II.2.1. Principe du procédé de stéréolithographie.	18
II.2.2. Chaîne de l'information.	19
II.3. Bases physico-chimiques du procédé de stéréolithographie.	20
II.3.1. Système chimique.	20
II.3.2. Relation de Beer-Lambert.	22
II.3.3. Distribution de la densité de puissance d'un laser en mode gaussien.	22

II.3.4. Epaisseur photopolymérisée en fonction du temps d'irradiation.	22
II.3.5. Profil des zones photopolymérisées.	23
II.4. Conclusion.	24
Bibliographie.	25
CHAPITRE III : INTERFACE CAO - STEREOLITHOGRAPHIE, DU VIRTUEL AU REEL.	26
III.1. Introduction.	26
III.2. Environnement informatique.	27
III.2.1. Conception Assistée par Ordinateur (CAO).	27
III.2.2. Exemple de chaîne CAO.	28
III.2.3. Environnement informatique existant.	29
III.2.4. Structures des formats de fichiers utilisés.	30
III.3. Interface CAO - stéréolithographie.	31
III.3.1. Introduction.	31
III.3.2. Conversion des fichiers de format STL.	32
III.3.3. Logiciel de tranchage.	32
III.3.4. Programmes d'optimisation.	37
III.3.5. Compilation.	39
III.3.6. Perspectives de développement.	40
III.4. Application à l'architecture.	40
III.4.1. Maquette du Pont - Neuf, Paris.	40
III.4.2. Maquette de la Porte Héré, Nancy.	42
III.5. Conclusion et perspectives.	43
Bibliographie.	44
Annexe 1 : Structure des fichiers de format STL, TRI et SPL	45
Annexe 2 : Utilitaire de conversion de fichiers de format STL binaire en STL ASCII.	49

CHAPITRE IV : METALLISATION PAR PROCEDE AUTOCATALYTIQUE.	51
IV.1. Introduction.	51
IV.2. Principe du procédé de déposition autocatalytique.	51
IV.2.1. Introduction.	51
IV.2.2. Vue globale du procédé.	52
IV.2.3. Pré-traitement de surface	53
IV.2.4. Solution de palladium colloïdal.	53
IV.2.5. Solution accélératrice.	53
IV.2.6. Déposition autocatalytique.	53
IV.3. Application aux objets fabriqués par stéréolithographie.	56
IV.3.1. Introduction.	56
IV.3.2. Pré-traitement des échantillons.	57
IV.3.3. Métallisation autocatalytique.	59
IV.3.4. Métallisation globale de prototypes stéréolithographiques.	61
IV.3.5. Procédés de métallisation localisée par voie autocatalytique.	61
IV.4. Conclusion.	66
Bibliographie.	67
 CHAPITRE V : POLYMERE CONDUCTEUR UTILISE COMME COUCHE D'ACCROCHAGE.	 69
V.1. Introduction.	69
V.2. Polymères conducteurs.	69
V.2.1. Introduction.	69
V.2.2. Revue bibliographique.	72
V.3. Déposition chimique du polypyrrole.	75
V.3.1. Introduction.	75
V.3.2. Pré-traitement de surface.	75
V.3.3. Polymérisation en solution aqueuse.	75
V.3.4. Déposition couche par couche.	76
V.4. Analyse des dépôts de polypyrrole.	77
V.4.1. Analyse de la conductivité.	77

V.4.2. Microscopie à balayage électronique (MEB).	81
V.4.3. Epaisseur des dépôts de polypyrrole.	84
V.5. Procédé d'électrodéposition.	86
V.5.1. Introduction.	86
V.5.2. Dispositif expérimental.	86
V.5.3. Prototypes.	87
V.5.4. Adhésion des dépôts métalliques.	87
V.6. Conclusion.	90
Bibliographie.	91
ANNEXE 1 : Analyse de l'épaisseur des dépôts de polypyrrole.	93
ANNEXE 2 : Prototypes métallisés.	96
ANNEXE 3 : Tests d'adhésion	97
CHAPITRE VI : ETUDE THEORIQUE DE L'ELECTRODEPOSITION SUR SUBSTRATS RESISTIFS	100
VI.1. Introduction.	100
VI.2. Exposé du problème.	100
VI.2.1. Constatations expérimentales.	100
VI.2.2. Revue bibliographique.	101
VI.2.3. Enoncé du problème.	102
VI.3. Résultats numériques.	103
VI.3.1. Mise en équation.	103
VI.3.2. Résultats numériques.	105
VI.4. Analyse par perturbation singulière.	107
VI.4.1. Introduction.	107
VI.4.2. Position du problème.	108
VI.4.3. Mise en équation.	109
VI.4.4. Solution composite.	112
VI.5. Prédiction de la vitesse de propagation.	114
VI.5.1. Vitesse de propagation du front métallique.	114
VI.5.2. Application à la métallisation de films en polymère conducteur.	117
VI.5.3. Prédiction de l'uniformité du dépôt métallique.	119

VI.6. Conclusion.	129
Liste des symboles.	131
Bibliographie.	133
ANNEXE 1 : Propagation du dépôt métallique de cuivre.	135
ANNEXE 2 : Equation de Laplace et distribution de potentiel.	136
ANNEXE 3 : Problème formulé sous forme adimensionnelle.	140
ANNEXE 4 : Résolution numérique de l'équation de Laplace.	142
ANNEXE 5 : Expression approchée pour $\bar{i}(\bar{x})$.	154
ANNEXE 6 : Uniformité du dépôt métallique.	155
 CHAPITRE VII : ETUDE EXPERIMENTALE DE METALLISATION DE SUBSTRATS RESISTIFS.	 158
VII.1. Introduction.	158
VII.2. Dispositif expérimental et électrode à disque tournant.	158
VII.2.1. Dispositif expérimental	158
VII.2.2. Revue théorique de l'électrode à disque tournant.	159
VII.3. Résultats expérimentaux.	161
VII.3.1. Introduction	161
VII.3.2. Acquisition et interprétation des résultats.	161
VII.3.3. Electrodeposition sur un substrat en polymère conducteur.	162
VII.3.4. Electrodeposition sur un dépôt métallique résistif.	169
VII.4. Conclusion.	176
ANNEXE 1 : Electrodeposition de cuivre sur un dépôt résistif or-palladium.	177
 CONCLUSION ET PERSPECTIVES.	 178

Introduction générale.

Les premiers brevets définissant le procédé de stéréolithographie sont déposés en 1984, les premières unités fonctionnant sur ce principe sont commercialisées dès l'année 1987. Le développement commercial de ce procédé poursuit une croissance rapide tout particulièrement dans le domaine du prototypage rapide.

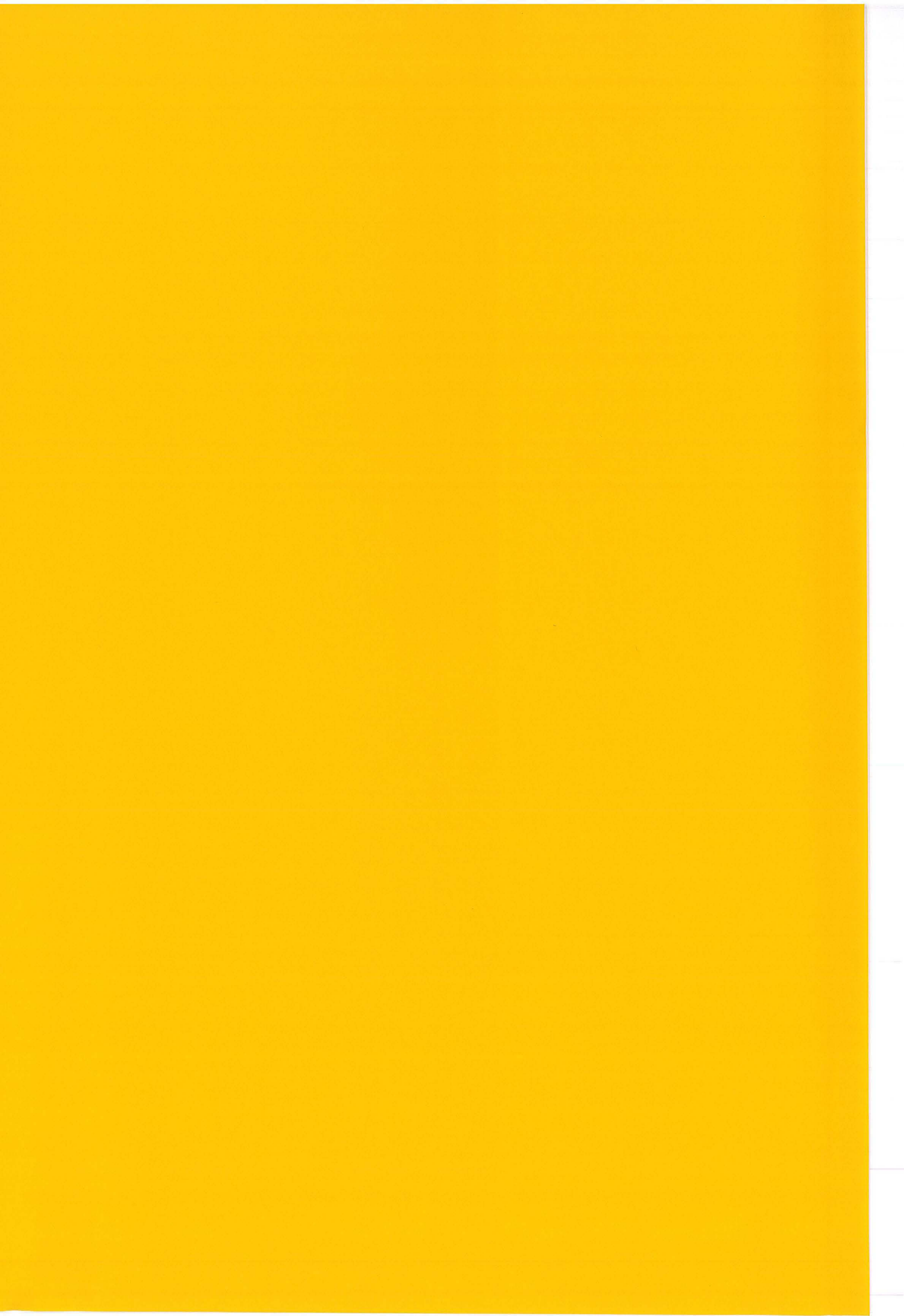
Le thème du sujet de recherche développé au cours de ce doctorat est l'extension des applications potentielles du procédé de stéréolithographie par l'élaboration de pièces fonctionnelles, conductrices de l'électricité, permettant la réalisation de connecteurs électriques.

Ce travail de recherche a débuté par le développement d'une interface informatique entre les données issues de la Conception Assistée par Ordinateur (CAO) et le procédé de fabrication par stéréolithographie. Cette interface informatique, présentée dans le chapitre III, permet de fabriquer par stéréolithographie des prototypes issus de maquettes virtuelles conçues sur des modeleurs CAO.

Dans un deuxième temps, deux procédés de métallisation ont été développés afin de métalliser, ceci de façon localisée ou globale, les maquettes physiques fabriquées par stéréolithographie. Le premier procédé, développé dans le chapitre IV, applique un procédé de métallisation par voie autocatalytique, en tenant compte des particularités des objets fabriqués. Le second procédé, présenté dans le chapitre V, utilise un dépôt de polymère conducteur comme couche d'accrochage pour la métallisation par voie électrolytique. Le procédé d'électrodéposition présente une particularité singulière. En effet, le dépôt métallique s'effectue dans un premier temps proche du contact électrique puis se propage sur la surface de l'échantillon.

Cette propriété singulière a été étudiée en modélisant la densité de courant d'électrodéposition le long de la cathode constituée de l'objet fabriqué par stéréolithographie et recouvert d'un dépôt de polymère conducteur. Les résultats numériques et issus de la méthodologie d'analyse des perturbations portant sur la propagation d'un dépôt métallique sur un substrat résistif, présentée dans le chapitre VI, permet d'estimer la vitesse de propagation ainsi que l'uniformité du dépôt métallique. Ces résultats sont généraux et débordent du domaine de la métallisation de polymères conducteurs. Une procédure expérimentale spécifiquement dédiée à la validation expérimentale des prédictions théoriques est développée dans le chapitre VI et des conclusions sont données afin d'optimiser le procédé d'électrodéposition.

Ainsi, ce manuscrit parcourt le procédé de stéréolithographie, en décrivant une interface en amont de ce procédé et en donnant des solutions pour la réalisation de connecteurs électriques. Une thématique est apparue au cours de ces travaux, la propagation d'un dépôt très conducteur sur une surface faiblement conductrice. Cette problématique est traitée d'un point de vue théorique et des procédures expérimentales sont développées pour discuter de la pertinence des résultats théoriques obtenus.



Chapitre I. Objets stéréolithographiques conducteurs, vers de nouvelles applications.

I.1. Introduction.

Le procédé de stéréolithographie (SL), appelé également procédé de stéréophotolithographie (SPL), développé à partir de brevets français et américains déposés en 1984, est largement utilisé industriellement dans le cadre du prototypage rapide. Les premiers procédés de prototypage rapide utilisant le procédé de stéréolithographie sont disponibles commercialement depuis 1987. Ce marché est occupé en Europe Occidentale par deux principaux fournisseurs, EOS et 3D Systems.

A partir de 1987, les recherches se sont orientées essentiellement vers trois domaines. Le premier axe de développement est la diffusion de ce procédé vers des métiers potentiellement porteurs, des travaux ont ainsi été effectués au laboratoire (GRAPP / DCPR URA 328 CNRS) afin de développer des interfaces informatiques dans le domaine de l'architecture et dans le domaine médical et dentaire [1] dans un premier temps. Le deuxième axe développé au laboratoire est l'utilisation du procédé de stéréolithographie dans le domaine des microtechnologies en poussant le procédé traditionnel à ses limites puis en développant des procédés propres [2] et [3]. Le troisième axe, auquel appartient le travail présenté, consiste à fabriquer des objets stéréolithographiques dits « bonne matière », afin de pouvoir les utiliser comme produits finis et sortir le procédé de stéréolithographie du domaine du prototypage rapide.

Plusieurs pistes sont suivies afin de fabriquer des objets par stéréolithographie directement utilisables. La première consiste à développer de nouvelles résines photosensibles ou de modifier le procédé afin d'effectuer du frittage de poudres [4]. Dans le domaine des nouveaux matériaux utilisés, des procédés sont étudiés au laboratoire (GRAPP) afin d'utiliser des résines chargées, un procédé de coloration des résines permettant d'approcher la photographie 3D a également été développé [5]. Une propriété particulièrement recherchée est de rendre les objets fabriqués par stéréolithographie partiellement conducteurs afin de les utiliser comme connecteurs électriques ou dans la micro fabrication de moteurs. Une première thèse [6], portant sur le thème de la métallisation a été effectuée et le présent travail porte également sur ce thème.

Pour l'étape de métallisation, la méthodologie du génie électrochimique est utilisée afin de se placer dans des conditions opératoires optimales et de pouvoir modéliser la réalisation des dépôts. La maîtrise du procédé de métallisation permet d'obtenir des dépôts de bonne qualité et de donner les limites et les voies à suivre pour améliorer les procédés envisagés.

Ce chapitre introductif présente différents procédés de métallisation développés autour du procédé de stéréolithographie et dans le domaine des microtechnologies puis présente le cahier des charges défini dans le cadre du présent travail de thèse.

I.2. Différentes techniques de métallisation.

I.2.1. Introduction.

Ce paragraphe présente une liste non exhaustive des procédés de métallisation pouvant être utilisés ou intégrés dans le processus de fabrication des objets par stéréolithographie. Dans un premier temps, les résultats obtenus au laboratoire dans ce domaine sont présentés puis des techniques aussi diverses que le procédé LIGA utilisé dans le domaine des microtechnologies, et le procédé de métallisation par voie autocatalytique seront exposées.

I.2.2. Croissance électrolytique et procédé de stéréolithographie.

Le procédé développé par J. Chassaing [6] utilise une structure isolante fabriquée par stéréolithographie comme guide de croissance pour le dépôt métallique déposé par électrolyse. Le schéma du procédé est décrit sur la figure I.1.

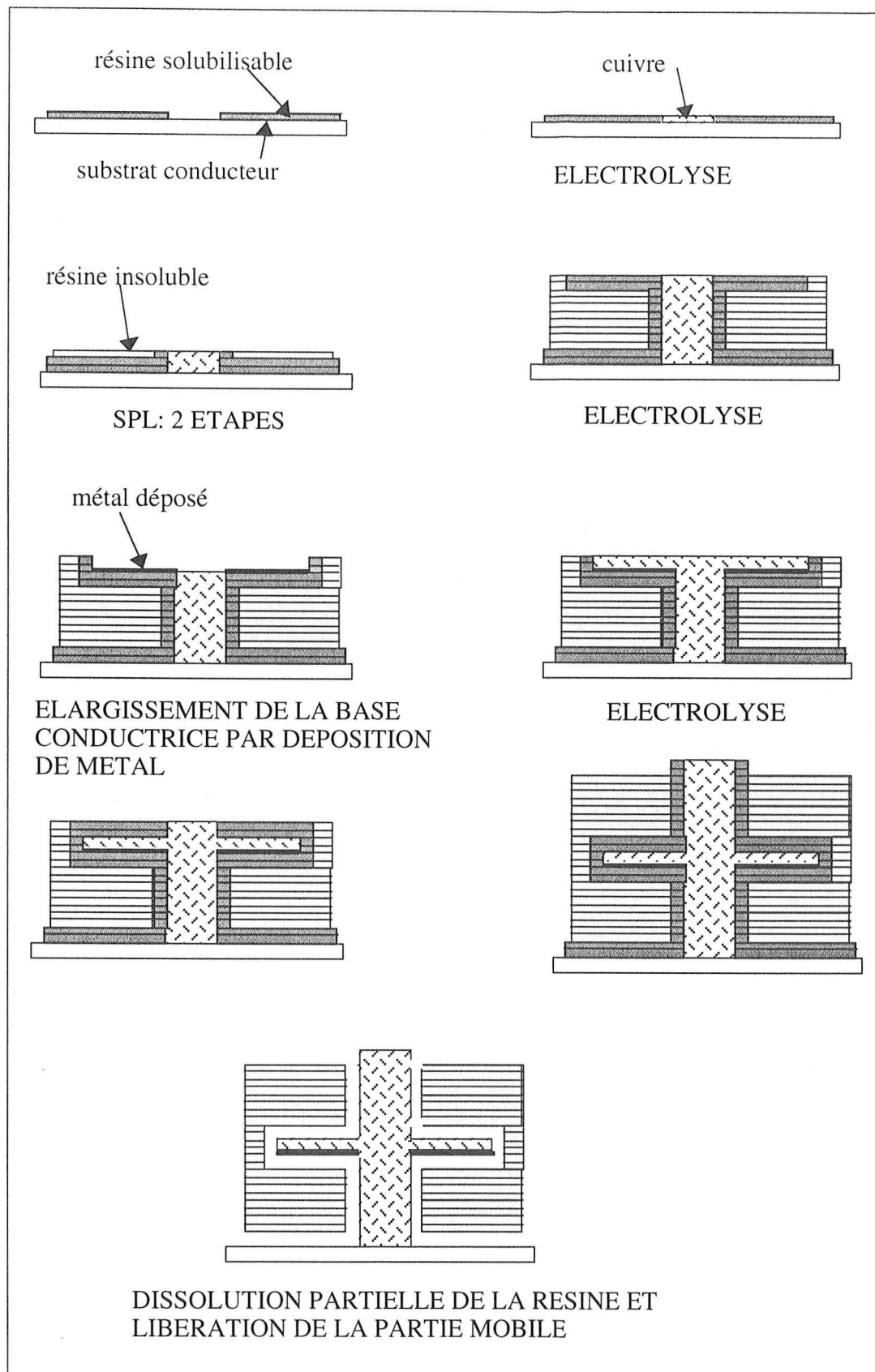


Figure I.1 : Principe de fabrication couche par couche d'un objet fonctionnel.

Ce travail présente également un procédé de déposition localisée par laser, d'argent sur la surface de l'objet fabriqué par stéréolithographie. Ce procédé utilise la réaction classique dite du miroir d'argent. L'échauffement localisé par laser de la surface du substrat permet d'atteindre localement des températures de l'ordre de 80 °C et ainsi d'obtenir un dépôt d'argent localisé.

L'ensemble de ces travaux portent essentiellement sur la croissance électrolytique de cuivre guidée par une structure fabriquée par stéréolithographie, ce qui les différencie de la métallisation localisée de la surface des objets stéréolithographiques présentés dans ce manuscrit.

I.2.3. Microfabrication par électrodéposition localisée.

J.D. Madden et I.W. Hunter [7] adaptent le procédé classique d'électrodéposition afin de fabriquer des microstructures tridimensionnelles métalliques. Le principe de ce procédé repose sur l'utilisation d'une micro-anode métallique qui est placée au voisinage immédiat de la zone à métalliser sur la cathode. La vitesse de croissance verticale du dépôt est de l'ordre de 6 $\mu\text{m} / \text{s}$ selon les auteurs.

Ce procédé a permis la réalisation de quelques prototypes mais la production collective doit être envisagée avant de pouvoir évaluer complètement ce procédé.

I.2.4. Procédé LIGA.

Le procédé LIGA [8], terme provenant de l'allemand Lithographie, Galvanoformung, Abformung, permet la fabrication de microstructures tridimensionnelles à haut facteur de forme, facteur définissant le rapport de la hauteur sur la largeur des motifs. Ce procédé est donné à titre d'illustration pour pouvoir évaluer les applications dans le domaine des microtechnologies du procédé développé dans ce manuscrit.

Le principe du procédé LIGA est donné sur la figure I.2.

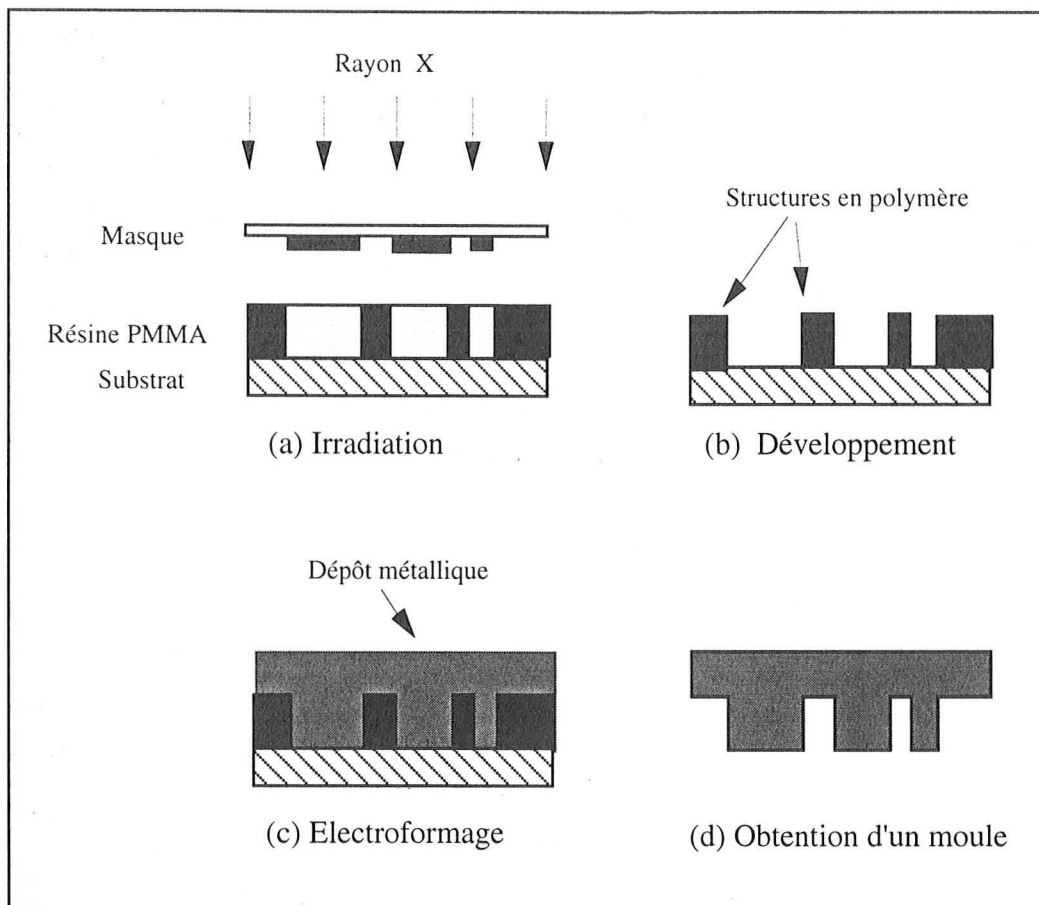


Figure I.2 : Etapes de la fabrication d'un moule par la technique LIGA.

Les moules ainsi fabriqués permettent la production en masse de micropièces, ce qui abaisse le coût initial de sa fabrication. La qualité des résultats obtenus par le procédé LIGA sont essentiellement dus à l'étape de lithographie par rayon X. Il est possible d'obtenir des trajectoires quasi parallèles des radiations X, permettant d'atteindre des résolutions de l'ordre du micromètre sur des épaisseurs de plusieurs centaines de micromètres.

L'utilisation du procédé LIGA se développe dans le domaine des microtechnologies pour la réalisation de micromoteurs ou de micropinces par exemple.

Un procédé utilisant les mêmes principes a été développé en utilisant un rayonnement ultraviolet plus économique. Ce procédé est communément appelé LIGA-UV ou LIGA du pauvre. Cette technique repose sur la lithographie UV de résine photosensible en couche épaisse et sur l'électrodéposition. Cette technique permet la réalisation de pièces dans le domaine des microtechnologies.

I.3. Objectifs de l'étude.

I.3.1. Stéréolithographie et pièces métalliques.

Des adaptations du procédé de stéréolithographie ont permis la réalisation de prototypes métalliques, par frittage de poudres en utilisant un laser CO₂ émettant dans l'infrarouge [4] par exemple. Les procédés de métallisation sous vide peuvent également être employés pour métalliser les objets fabriqués par stéréolithographie, ce procédé ne permettant pas cependant d'atteindre toutes les surfaces d'un objet tridimensionnel de petite dimension.

Le bref aperçu de ces technologies montre que l'objectif technologique à atteindre est la métallisation localisée des objets tridimensionnels fabriqués par stéréolithographie. L'intérêt et le développement du domaine des microtechnologies montrent que les procédés développés doivent être également évalués dans cette optique.

I.3.2. Cahier des charges.

Le premier objectif de cette étude est la métallisation des objets fabriqués par stéréolithographie par des procédés novateurs dans ce domaine. Le second objectif est la recherche d'une métallisation localisée sur la surface du substrat. Enfin, cette étude doit également permettre la réalisation de prototypes et l'évaluation des différentes techniques en terme de résolution des dépôts obtenus et en terme de mise en oeuvre dans le domaine des microtechnologies.

I.3.3. Techniques retenues.

1) Procédé autocatalytique.

Le premier procédé retenu est le procédé de métallisation par voie autocatalytique appliqué aux objets fabriqués par stéréolithographie. La figure I.3 représente le principe général de ce procédé permettant une métallisation globale ou localisée.

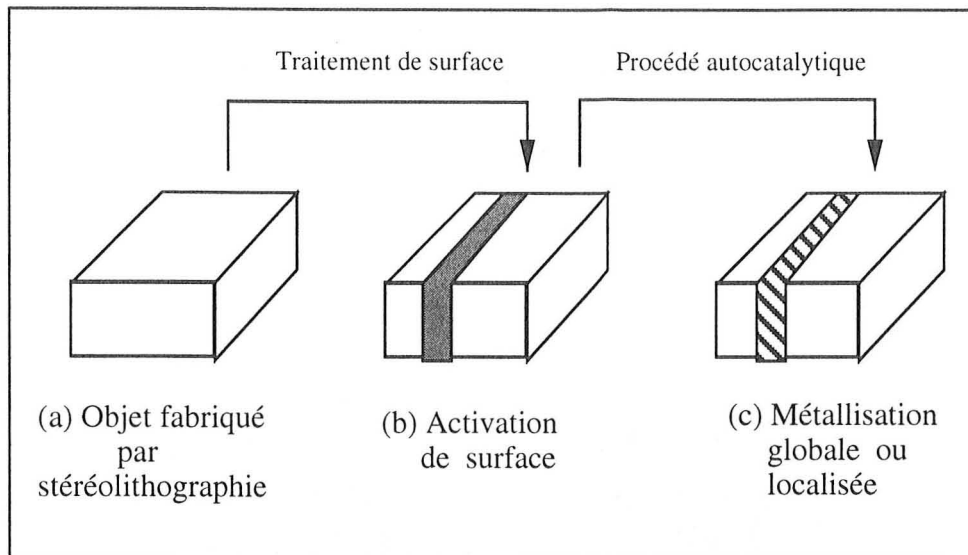


Figure I.3 : Vue générale du procédé autocatalytique.

2) Utilisation du polypyrrole, polymère conducteur.

Le second procédé développé utilise le polypyrrole comme couche d'accrochage pour la métallisation par voie électrolytique des objets fabriqués par stéréolithographie. Les dépôts de polypyrrole, adhérents au substrat, sont déposés par voie chimique. Un procédé d'ablation localisée par laser permet ensuite d'effectuer l'électrodéposition du métal souhaité sur une zone de géométrie définie à la surface du substrat.

Les grandes étapes de ce procédé sont présentées sur la figure I.4.

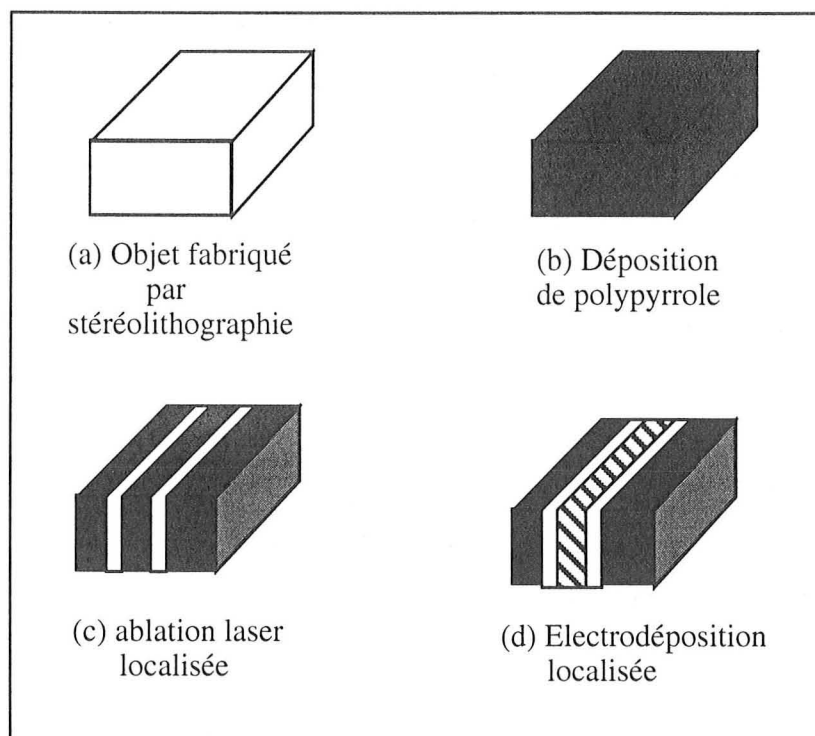


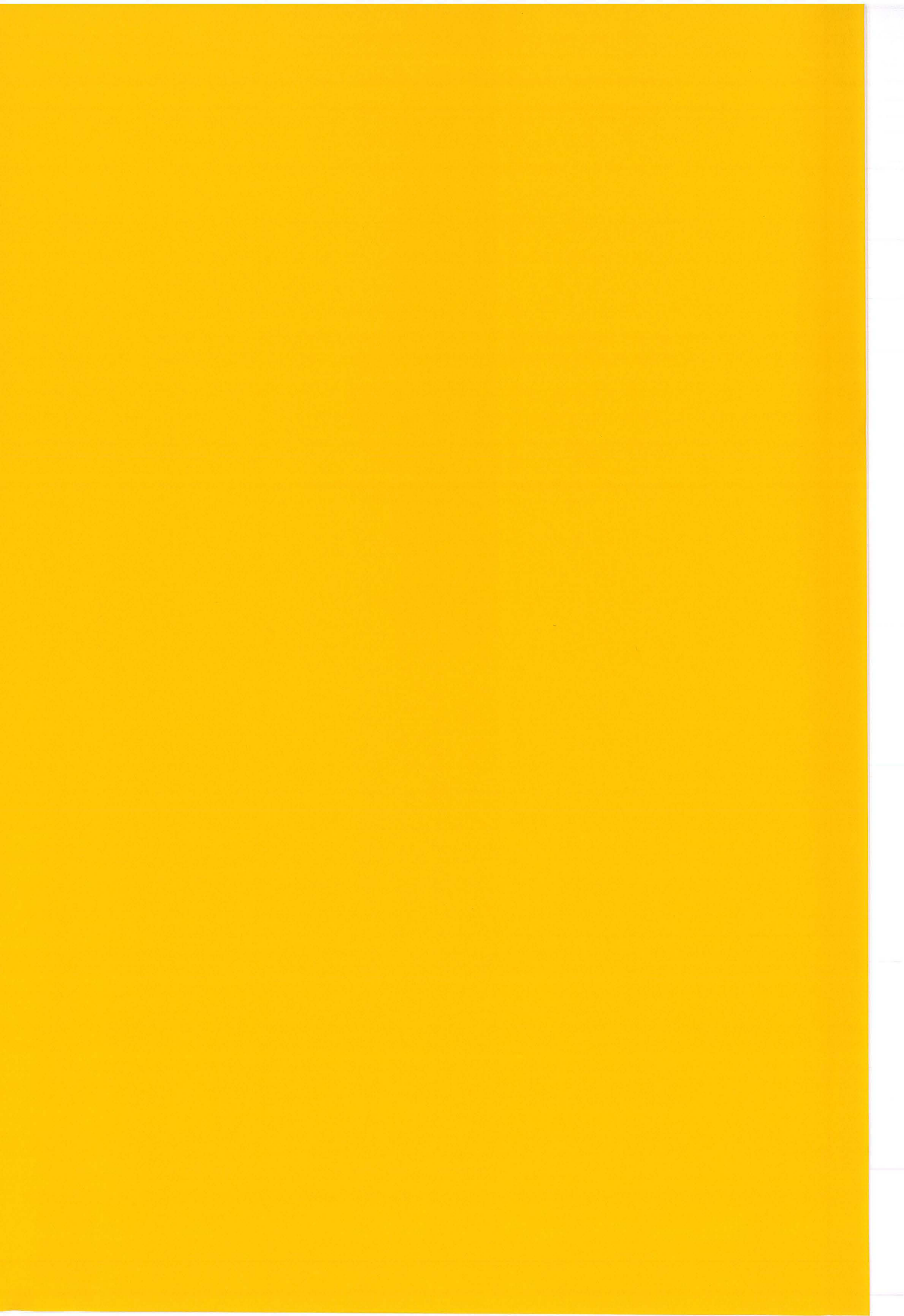
Figure I.4 : Procédé de métallisation utilisant la polypyrrole.

I.4. Conclusion.

Ce chapitre introductif présente différents procédés de métallisation d'objets fabriqués par stéréolithographie ainsi que des techniques de fabrication utilisées dans le domaine des microtechnologies. Les procédés développés, autocatalytiques et utilisant un dépôt de polymère conducteur, devront être comparés et évalués avec les procédés évoqués dans ce chapitre.

Bibliographie.

- [1] C. Molé, « Intérêts de Procédés de Nouvelles Technologies en Chirurgie Expérimentale », *Thèse de Doctorat*, Université Henry Poincaré, Nancy (1996).
- [2] S. Zissi, « Microstéréolithographie », *Thèse de Doctorat INPL*, Nancy (1995).
- [3] A. Bertsch, « Microstéréophotolithographie par Masquage Dynamique », *Thèse de Doctorat INPL*, Nancy (1996).
- [4] H. Dalaut-Chen, « Etude de l'agglomération de pâtes céramiques : Application au prototypage rapide », *Thèse de Doctorat INPL*, Nancy (1994).
- [5] N. Pétilion, « Vers la Photographie Tridimensionnelle en Couleur », *Thèse de Doctorat INPL*, Nancy (1995).
- [6] J. Chassaing, « Procédés de Métallisation et Stéréolithographie », *Thèse de Doctorat INPL*, Nancy (1996).
- [7] J.D. Madden, I.W. Hunter, « Three-Dimensional Microfabrication by Localized Electrochemical Deposition », *J. Microelectromechanical Systems*, **5**, 24-32 (1996).
- [8] W. Menz, W. Bacher, M. Harmening, A. Michel, « The LIGA Technique - a Novel Concept for Microstructures and the Combination with Si-technologies by Injection Molding », *IEEE*, 69-73 (1991).



Chapitre II. Procédé de stéréolithographie

II.1. Introduction.

Les procédés de stéréolithographie permettent la réalisation d'objets tridimensionnels par superposition de couches de polymère réalisées par photopolymérisation résolue dans l'espace d'une résine liquide. Les procédés sont multiples suivant la nature de la résine, la source d'irradiation utilisées par exemple. Breveté en 1984 [1], ce procédé connaît un développement commercial important, tout particulièrement dans le domaine du prototypage rapide. Le procédé de stéréolithographie a initié le développement de nouveaux procédés de prototypage rapide permettant la réalisation de maquettes par ajout ou élimination de matière.

Les procédés de prototypage rapide se sont intégrés dans la logique de la Conception Assistée par Ordinateur (CAO), permettant à partir d'une représentation virtuelle d'un objet d'obtenir sa maquette physique.

La suite de ce chapitre présente le procédé de stéréolithographie classiquement utilisé industriellement puis les bases physico-chimiques du procédé de stéréolithographie.

II.2. Procédé de stéréolithographie.

II.2.1. Principe du procédé de stéréolithographie.

Le procédé de fabrication par stéréolithographie est un procédé de fabrication couche par couche. A la fin de la fabrication de chaque couche, la grille support est plongée dans la résine liquide afin que celle-ci recouvre les zones solidifiées par photopolymérisation laser. La grille remonte partiellement afin de laisser une couche de résine liquide non polymérisée à la surface de l'échantillon. Un racleur permet le bon étalement des couches successives de résine. La fabrication étant effectuée couche par couche, l'épaisseur de ces couches, 100 μm classiquement, donnent l'ordre de grandeur de l'imprécision des objets fabriqués par stéréolithographie.

La photopolymérisation est induite par laser de type hélium-néon ou argon ionisé émettant dans l'ultraviolet. Le faisceau laser réalise un traçage vectoriel, généralement réalisé par des miroirs galvanométriques présentant une faible inertie.

Le principe de ce procédé est donné sur la figure II.1.

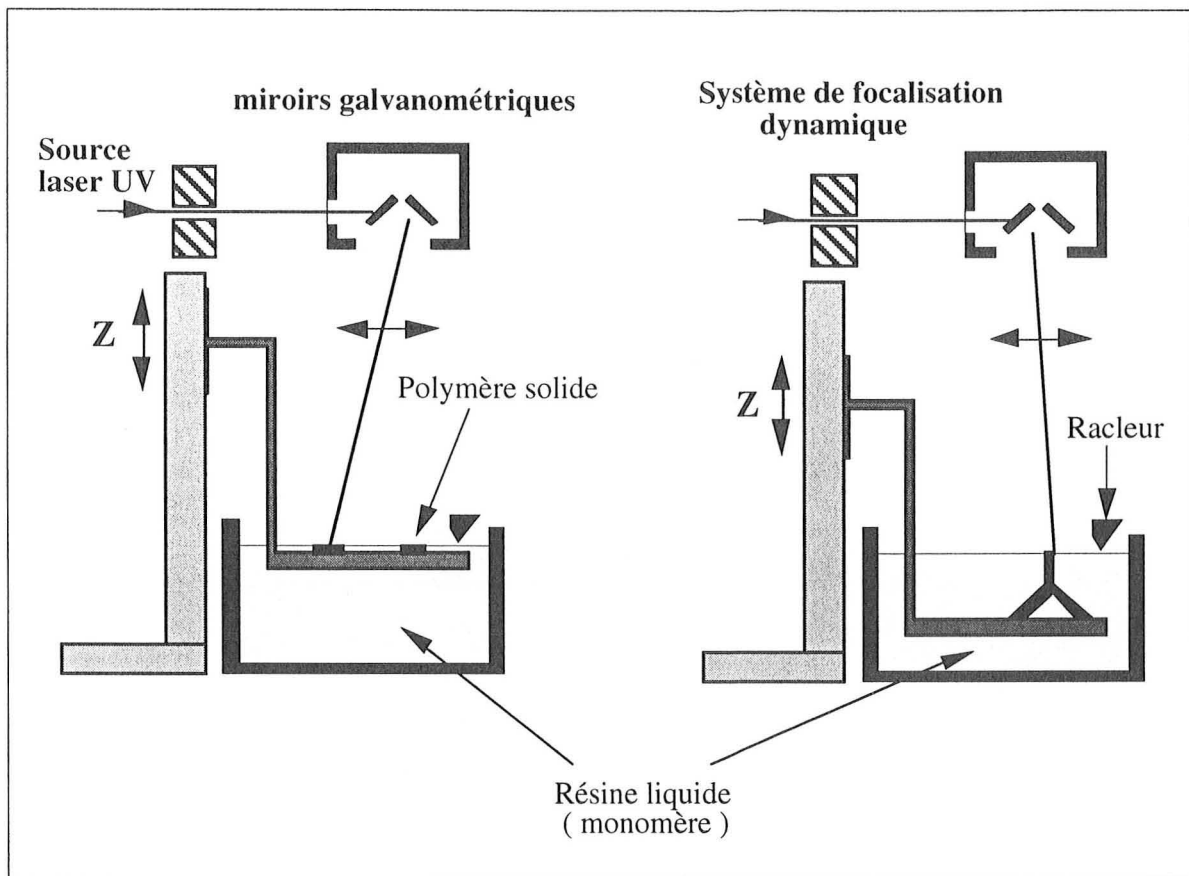


Figure II.1 : Principe du procédé de stéréolithographie.

Le procédé de stéréolithographie doit également être intégré dans une chaîne d'informations permettant de réaliser des maquettes physiques issues de modeleurs CAO ou d'objets numérisés.

II.2.2. Chaîne de l'information.

Le procédé de stéréolithographie est intégré dans une chaîne informatique complète permettant la fabrication de maquettes virtuelles. L'application de ce procédé dans le domaine du prototypage rapide nécessite son incorporation et son interfaçage avec les modeleurs de maquettes virtuelles. La chaîne d'information complète dans laquelle est inséré le procédé de stéréolithographie est présentée sur la figure II.2.

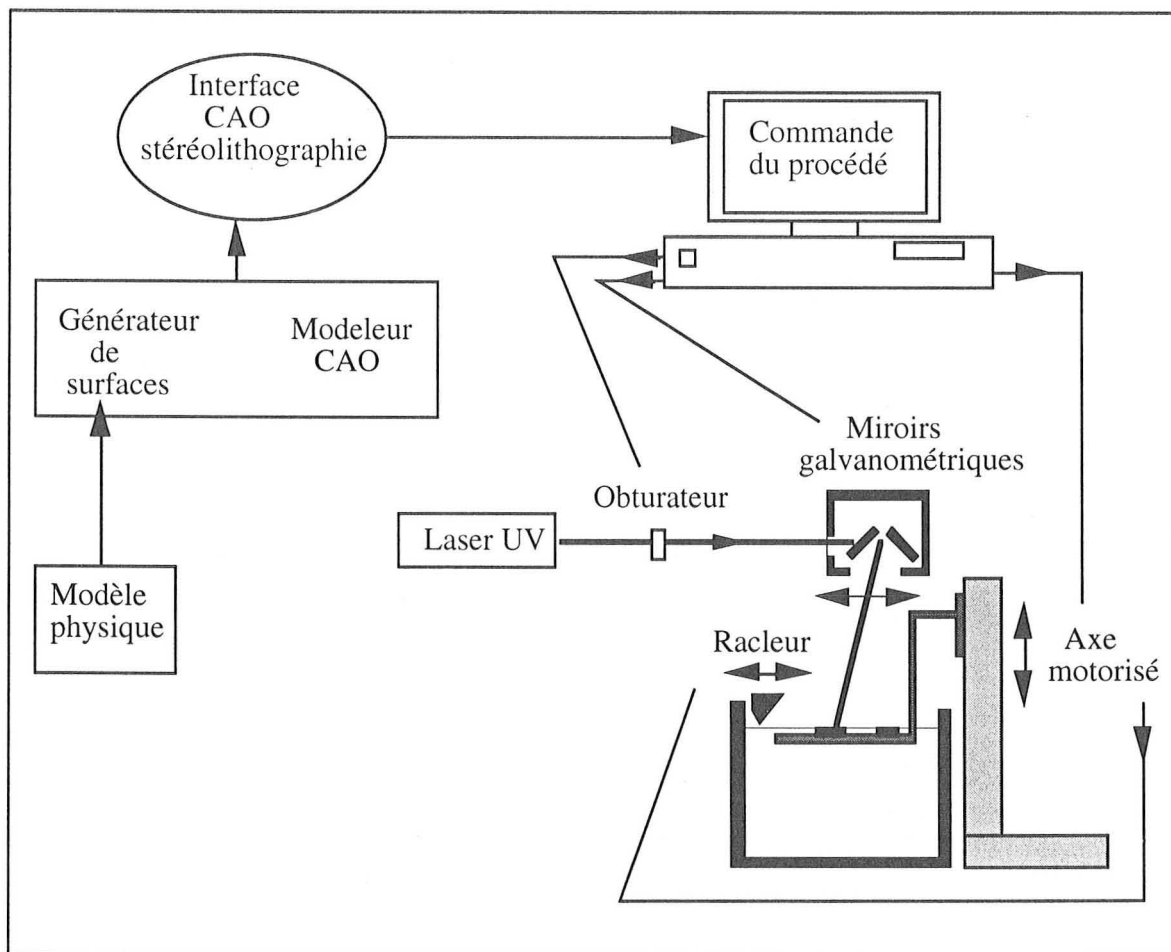


Figure II.2 : Vue globale du procédé de stéréolithographie.

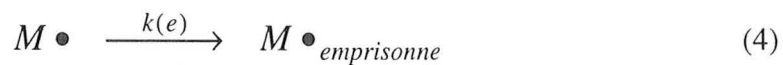
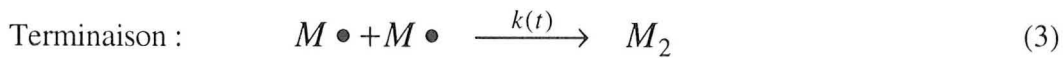
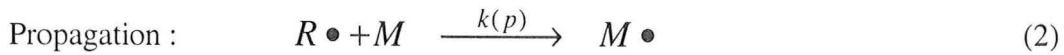
L'étape de fabrication est gérée par un logiciel commandant l'ensemble des parties mobiles du procédé et effectue le tracé vectoriel des zones à solidifier à l'aide des miroirs galvanométriques.

II.3. Bases physico-chimiques du procédé de stéréolithographie.

II.3.1. Système chimique.

Le mélange réactionnel est constitué d'un mélange de monomères et d'oligomères photopolymérisables et d'un amorceur photochimique. Historiquement, les premiers mélanges réactionnels utilisés en stéréolithographie étaient constitués de résine acrylique, résine remplacée actuellement par des résines de type époxy. La source d'irradiation utilisée est le plus généralement une source laser émettant dans le proche ultraviolet. Sous l'effet de l'énergie photonique absorbée, les molécules d'amorceur se décomposent en espèces réactives. Puis dans

le cas de la polymérisation radicalaire des résines acryliques, une étape de propagation génère le polymère. Il est à noter que les polymères issus de la photopolymérisation de la résine réactionnelle doivent être solides et insolubles dans la résine, critères remplis par les résines acryliques et époxy. Le schéma réactionnel dans le cadre d'une polymérisation radicalaire, donné ci-dessous, est établi à partir des références [2] à [4] :



Le rendement quantique de l'amorçage est défini par :

$$\phi_A = \frac{\text{Nombre de radicaux formés}}{\text{Nombre de photons absorbés}} \quad (5)$$

Le mécanisme réactionnel présenté par les relations (1) à (4) permet de définir la cinétique de la réaction. La vitesse de réaction des différents processus, Amorçage, Propagation et Terminaison est donnée par les relations suivantes :

$$\text{Amorçage :} \quad r_A = \phi_A I_A \quad (6)$$

$$\text{Propagation :} \quad r_p = k(p) [R\bullet][M] \quad (7)$$

$$\text{Terminaison :} \quad r_t = k(t) [R\bullet]^2 \quad (8)$$

$$r_{t,e} = k(e) [R\bullet] \quad (9)$$

avec : r : vitesse de réaction en $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.
 $k(t), k(p), k(e)$: constantes de vitesse.
 $[]$: concentration des espèces réactionnelles en mol.m^{-3} .
 I_A : flux lumineux absorbé, $\text{einstein.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

Il est à noter que la présence d'oxygène dissous dans le milieu réactionnel inhibe l'étape d'amorçage. L'oxygène forme des radicaux, sous irradiation laser émettant dans l'ultraviolet, qui

retardent le démarrage de la réaction. Ainsi, un certain temps d'inhibition peut apparaître correspondant à la présence d'oxygène dissous.

II.3.2. Relation de Beer - Lambert.

La densité lumineuse absorbée est fonction de la densité de flux de photons F_o émise par la source laser et de la capacité du mélange réactionnel à absorber l'énergie lumineuse. La loi de Beer - Lambert définissant l'absorption de l'énergie lumineuse est donnée par l'expression (10) :

$$F = F_o \exp(-\varepsilon c z) \quad (10)$$

avec : F : densité de flux de photons à la profondeur z .

ε : coefficient d'extinction moléculaire des espèces absorbantes à la longueur d'onde du faisceau laser émetteur.

c : concentration des espèces absorbantes.

II.3.3. Distribution de la densité de puissance d'un laser en mode gaussien.

La distribution de la densité de flux lumineux d'un laser fonctionnant en mode gaussien est donnée par la relation :

$$F_r = F_o \exp(-y^2 / \sigma^2) \quad (11)$$

avec : F_r : densité photonique en coordonnées cylindriques à une distance r du centre du faisceau laser.

σ : caractéristique de la largeur de la distribution gaussienne de la puissance du faisceau laser.

II.3.4. Epaisseur photopolymérisée en fonction du temps d'irradiation.

La distribution gaussienne de la densité photonique du faisceau laser incident (11), couplée à la loi de Beer - Lambert définissant l'absorption de l'énergie incidente en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant traversé permet d'exprimer l'épaisseur métallisée en fonction du temps d'irradiation.

t_o correspond au temps de seuil à partir duquel la résine commence à durcir, le temps de seuil s'explique par la présence d'oxygène dissous à la surface de l'échantillon et par la densité de puissance minimale nécessaire pour que la polymérisation atteigne le point de gel caractéristique de la solidification de la résine.

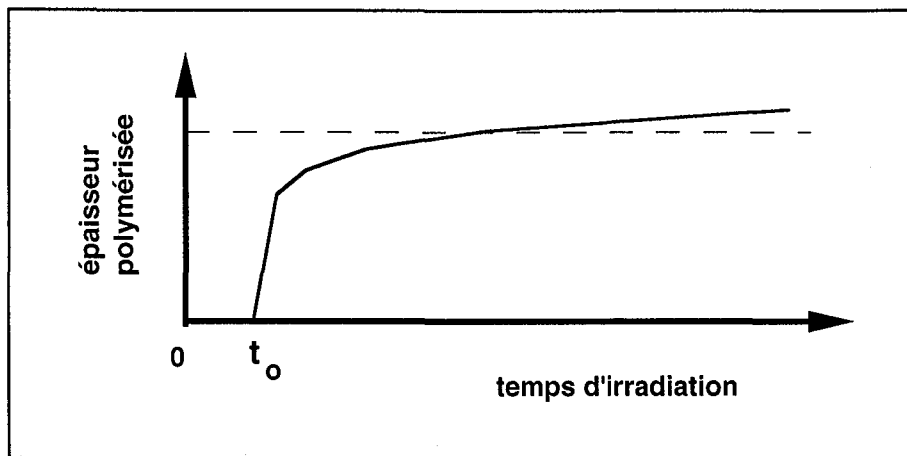


Figure II.3 : Variation de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'irradiation.

L'évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps est logarithmique, ce qui permet de fixer de façon précise l'épaisseur de polymérisation en se plaçant à des temps d'irradiation supérieurs au temps de seuil. Une modification de l'absorption du milieu réactionnel permet également de modifier l'épaisseur de couche photopolymérisée.

II.3.5. Profil des zones photopolymérisées.

Le profil gaussien du faisceau incident ainsi que l'expression de la loi de Beer - Lambert caractérisant l'absorption de l'énergie photonique incidente permet d'obtenir des lignes de niveau présentant la même densité photonique absorbée. Ces lignes théoriques correspondent donc au profil de géométrie cylindrique des voxels, ou simplement au profil des traits, photopolymérisés.

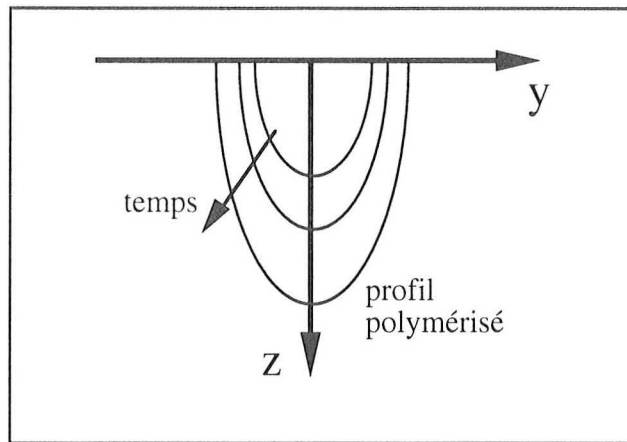


Figure II.4 : Profils polymérisés en fonction du temps d'irradiation.

Les profils polymérisés sont de nature parabolique, ce qui peut impliquer une imprécision pour la réalisation par le procédé de stéréolithographie d'une forme et d'une précision particulièrement recherchées.

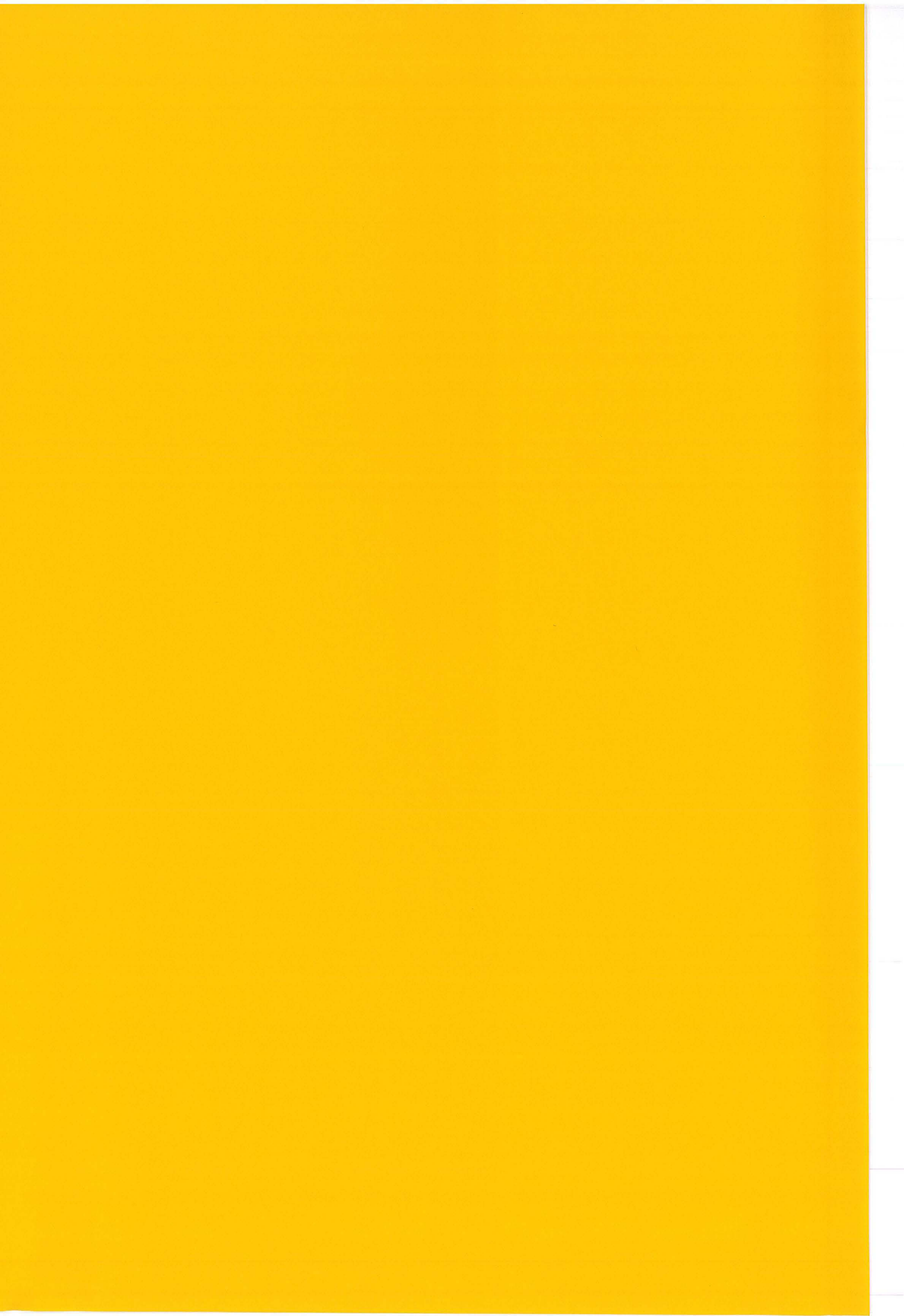
II.4. Conclusion.

Les bases physiques du procédé de stéréolithographie sont données dans ce chapitre introductif. L'optimisation des paramètres opératoires permettent de faire évoluer le prototypage rapide vers le domaine des microtechnologies.

Ce procédé est actuellement largement utilisé en prototypage rapide et son champ d'application industriel recouvre des métiers aussi divers que l'aéronautique ou l'imagerie médicale.

Bibliographie.

- [1] J.C. André, A. Le Mehaute, O. De Witte, Brevet Français 84.11.241 (16.07.1984).
- [2] J.C. André, S. Corbel, « Stéréophotolithographie laser », Ed. Polytechnica, Paris (1994).
- [3] C. Carlini, L. Angiolini, « Radiation Curing on Polymer Science and Technology », Elsevier Science Publishers (1993).
- [4] J.P. Mercier, « Polymérisation des monomères vinyliques », Presses Polytechniques Romandes, Lausanne (1983).



III. Interface CAO - stéréolithographie, du virtuel au réel.

III.1. Introduction.

La conception et la modélisation géométrique des systèmes ou microsystèmes fabriqués par stéréolithographie s'effectuent à travers des logiciels de CAO (Conception Assistée par Ordinateur). Le procédé de stéréolithographie (SL) étant un procédé de fabrication d'objets volumiques couche par couche, une interface informatique est nécessaire pour représenter les objets virtuels conçus par CAO sous forme de couches successives. Ce chapitre a pour objet de présenter une interface informatique complète de tranchage permettant de fabriquer par SL des objets conçus par CAO.

Une étape préliminaire importante consiste à "triangler" les modèles virtuels afin de pouvoir les représenter sous le format standard d'extension .STL utilisé en stéréolithographie. Un logiciel de tranchage effectue ensuite la coupe des facettes triangulaires représentant la surface de l'objet afin d'en obtenir une représentation couche par couche. Après optimisation du fichier représentant l'objet couche par couche, la pièce est produite par stéréolithographie. Il est à noter que le terme "coupe" représente le tranchage horizontal de facettes triangulaires virtuelles tandis que le terme "couche" représente la partie de l'objet qui sera fabriquée par stéréolithographie à l'altitude correspondante à cette couche.

Des logiciels de tranchage sont développés industriellement et sont commercialisés avec les procédés de stéréolithographie ou plus généralement de prototypage rapide. Deux arguments plaident cependant pour le développement propre de ce logiciel présenté ici. Les logiciels industriels sont commercialisés avec le procédé de prototypage rapide associé d'où la difficulté de les incorporer dans un procédé de stéréolithographie indépendant. Le second argument est que les interfaces adaptées au prototypage rapide génèrent actuellement des informations correspondant à des procédés de fabrication de type vectoriel, celles-ci étant inopérantes avec un procédé par masquage dynamique par exemple [1]. Il faut donc maîtriser l'interface informatique entre les maquettes virtuelles au format STL et les procédés de fabrication par stéréolithographie pour pouvoir adapter cette interface aux différents procédés développés. Le logiciel de tranchage présenté dans ce chapitre est utilisé pour les procédés de fabrication de type vectoriel développés au laboratoire et pourra ultérieurement être adapté à de nouveaux types de procédés.

III.2. Environnement informatique.

III.2.1. Conception Assistée par Ordinateur (CAO).

Le procédé de fabrication par stéréolithographie est largement intégré dans les chaînes de CAO, l'objectif de la CAO pouvant être défini comme la construction d'une maquette virtuelle, représentant l'ensemble des paramètres et fonctions de l'objet, et son utilisation pour simuler toutes les phases de conception et fabrication (visualisation, simulation de fonctionnement, calculs, définition des outillages, parcours des outils, contrôle de la qualité) [2]. Ainsi le prototype physique fabriqué par stéréolithographie, utilisé en tant que procédé de prototypage rapide, constitue une des vues du modèle de CAO et permet dans un contexte d'Ingénierie Simultanée d'assimiler le plus tôt possible les obstacles et contraintes de la conception et de la fabrication de l'objet en cours. Le procédé de stéréolithographie peut également produire l'objet final, but de la conception.

La maquette virtuelle peut soit être directement modélisée à l'aide des modeleurs constituant les systèmes CAO, soit provenir d'un nuage de points issu de la numérisation d'un modèle existant, technique utilisée en Reverse Engineering par exemple. La diversité des modeleurs présents sur les plates-formes CAO ainsi que la difficulté de reconstruire la topologie du modèle à partir d'un nuage de points montrent que l'obtention d'une représentation de la surface de l'objet virtuel sous forme de facettes triangulaires, de format STL, est une des clés technologiques de l'intégration du procédé de stéréolithographie dans les chaînes de CAO. Il est à noter qu'une solution plus spécifique peut consister à utiliser les caractéristiques du modeleur ou des données de l'acquisition numérique pour effectuer un découpage direct en tranches, sans passer par le modèle intermédiaire de format STL. Cette solution est intéressante lorsque les données amont représentent l'objet virtuel coupe par coupe.

L'étape préliminaire de génération du modèle standard au format STL est traité industriellement et des solutions sont apportées, par exemple par Dassault Systems avec l'offre CATIA V4R17™, par Datavision et l'offre STRIM for prototyping™. Les acteurs de ce secteur sont largement présents aux Assises Européennes du Prototypage Rapide (Remark S.A., 78570 Andrésy) et à travers l'Association Française du Prototypage Rapide (AFPR) à Paris.

Les maquettes virtuelles au format standard STL peuvent recevoir des informations géométriques complémentaires (supports, etc.), propres au procédé de stéréolithographie, avant d'être représentées sous formes de coupes par l'interface informatique, qui est également configurée pour le procédé utilisé (épaisseur des couches, paramètres de remplissage, ...). Ainsi le format STL constitue l'interface entre les utilisateurs de logiciels CAO ou de reconstruction de surface et les acteurs fabriquant les maquettes physiques par stéréolithographie (voir figure III.1).

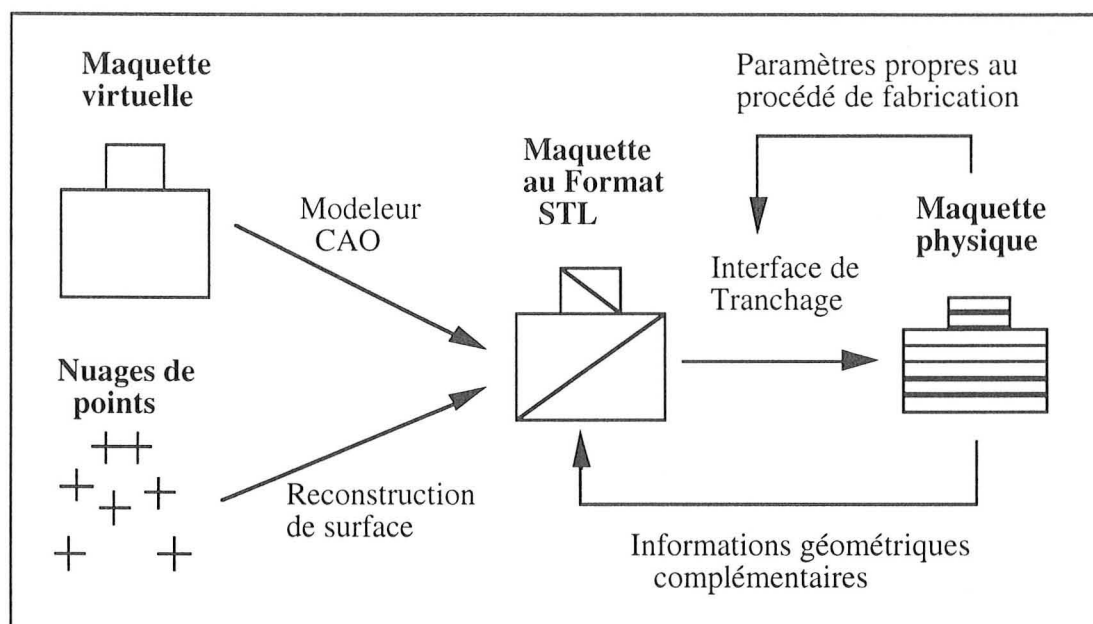


Figure III.1 : Du virtuel à la maquette physique par le procédé de stéréolithographie.

III.2.2. Exemple de chaîne CAO.

Un partenariat avec D. Bur et J.P. Perrin du Centre de Recherche en Architecture et Ingénierie (CRAI - EAN, Nancy) a conduit à l'utilisation de l'interface CAO - stéréolithographie pour la fabrication de maquettes architecturales. Le cheminement de la conception des maquettes virtuelles à la fabrication par stéréolithographie des maquettes physiques est précisé dans ce paragraphe. Le tableau III.1 présente les logiciels utilisés ainsi que le format des fichiers associés, de la modélisation de la maquette virtuelle à sa fabrication.

Étapes	Logiciel™	Fonction	Formats propres aux logiciels	Formats d'échanges utilisés
I	Arc+	CAO	ddd et.iii (bin)	GS1 (ASCII)
II	Explor	CAO	TDI (bin)	DUMP (ASCII)
III	Autocad	CAO	dwg (bin)	TRI (ASCII)
IV	Trancheur	Interface CAO-SL		TRI -> SPL (bin)

Tableau III.1 : Chaîne CAO utilisée pour la réalisation de maquettes architecturales.

Le logiciel Arc+™ représente les surfaces de la maquette virtuelle sous forme de polygones, les fichiers de format GS1 étant constitués des sommets des polygones et d'un indicateur de surface (la valeur -555 définissant un trou dans la surface). Ce logiciel est utilisé pour la conception des

maquettes architecturales. Le logiciel ExplorTM réalise dans une seconde étape la triangularisation sous forme de facettes triangulaires des polygones, les fichiers de format .TDI étant constitués des sommets des triangles et de leur normale dirigée vers l'extérieur de l'objet. Le logiciel AutocadTM, commercialisé par Autodesk, permet de modifier le modèle géométrique en vue de sa fabrication par stéréolithographie. Un utilitaire propre permet de générer des fichiers au format TRI constitués des sommets des triangles. Le logiciel de tranchage réalise finalement l'interface entre les fichiers de facettes rectangulaires et les fichiers de fabrication utilisé par le procédé de stéréolithographie. Il est à noter que le format d'échange standard STL n'est pas utilisé dans cette chaîne CAO, mais les fichiers de format TDI et TRI sont très semblables à celui-ci.

La chaîne CAO doit également modifier les bases de données des maquettes virtuelles pour tenir compte des spécificités du procédé de fabrication par stéréolithographie. Seule l'enveloppe de la maquette physique étant visible, les structures internes du modèle virtuel doivent être supprimées de la base de données afin d'optimiser l'étape de fabrication. Un autre point important pour optimiser la chaîne CAO est de faire correspondre la taille des détails pouvant être fabriqués par le procédé de stéréolithographie et les détails présents dans le modèle virtuel. Des algorithmes de simplification des bases de données sont ainsi développés [3].

La chaîne CAO conduisant de la modélisation de la maquette virtuelle sous Arc+TM à la génération des fichiers au format .TRI par AutocadTM a été développée au CRAI et a permis de réaliser des maquettes architecturales présentées ultérieurement.

III.2.3. Environnement informatique existant.

Le logiciel de tranchage a été développé à partir d'une première interface développée par S. Lachambre [4]. Cette interface comprend un logiciel de tranchage de fichiers de format .TRI en fichiers de fabrication de format .SPL ainsi que des utilitaires permettant la manipulation de ces fichiers. L'ensemble de ces programmes sont regroupés dans un logiciel dénommé SPLTOOL, écrit en langage C non ANSI (American National Standard Institute). Ce logiciel a été compilé sur station IBM et validé par la fabrication de maquettes architecturales ainsi que par la visualisation des fichiers SPL par le logiciel VISU développé par A.L. Allanic [5].

Le logiciel de tranchage initial coupe les facettes triangulaires horizontalement à différentes altitudes avec un pas correspondant à l'épaisseur d'une couche de polymère photopolymérisé lors du procédé de fabrication par stéréophotolithographie. Cette interface ne traitant pas de façon spécifique les facettes triangulaires horizontales ou quasi horizontales, les surfaces planes insérées entre deux coupes successives ne sont pas tranchées par le logiciel de tranchage et ainsi ne sont pas construites lors de l'étape de fabrication par stéréolithographie. La figure III.2

représente cette lacune, quelques traits photopolymérisés et non une surface continue représentent la chaussée, en montrant une vue de détail de la maquette du Pont-Neuf, Paris, réalisée par stéréolithographie à partir de cette interface.

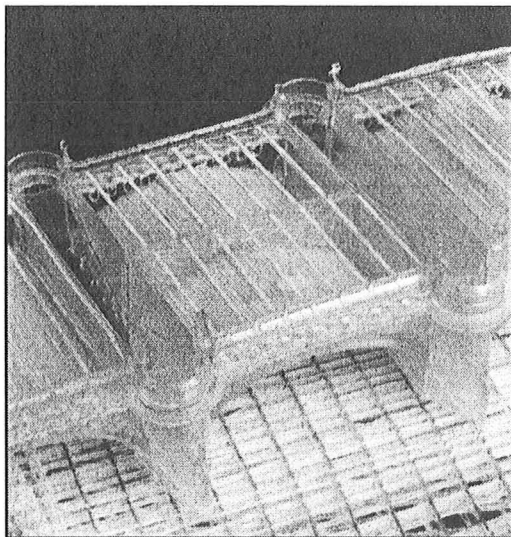


Figure III.2 : Vue de détail du Pont-Neuf, Paris.

Le développement du logiciel a donc consisté à traiter de façon spécifique les facettes triangulaires planes afin de les retrouver dans la représentation couche par couche de format SPL de la maquette virtuelle. Afin d'améliorer la qualité de la fabrication de la maquette, deux logiciels d'optimisation ont été également développés.

III.2.4. Structure des formats de fichier utilisés.

L'interface informatique développée permettant de trancher des fichiers de format STL ou TRI en fichier de format SPL, la connaissance de la structure de ces formats est nécessaire. Les spécifications de ces formats sont données en annexe 1.

Le format d'échange standard d'extension .STL existe en mode ASCII et en mode binaire. Les fichiers de format STL sont constitués des sommets des triangles et de leurs normales pour l'ensemble des facettes triangulaires constituant l'objet virtuel. Il est à noter qu'en mode binaire, le format STL contient une information supplémentaire, sous forme d'un entier de longueur deux octets, associée à chaque triangle. Cette information associée est fixée à zéro dans notre cas mais elle pourrait être éventuellement utilisée pour donner des informations sur la couleur ou la texture du triangle associé. La structure du format STL binaire présentée en annexe 1 est celle obtenue par la sortie stéréolithographie au format STL binaire du logiciel Autocad™.

Le format d'extension .TRI utilisé en entrée du logiciel de tranchage et généré dans la chaîne CAO de fabrication de maquettes architecturales est défini en mode ASCII. Il est constitué d'un en-tête donnant des informations générales ainsi que des sommets des triangles constituant l'enveloppe de l'objet virtuel (voir annexe 1).

Les fichiers de format d'extension .SPL sont utilisés pour le procédé de stéréolithographie employé comme fichiers de fabrication. Ces fichiers définis en mode binaire contiennent un en-tête définissant en particulier le nombre de couches de l'objet à fabriquer, puis pour chaque couche le nombre de lignes brisées et l'ensemble des segments rassemblés en lignes brisées que devra parcourir le faisceau laser dans l'étape de fabrication. La présentation de ce format en annexe 1 indique les mots clés de types de base du langage C au lieu des types génériques.

III.3. Interface CAO - Stéréolithographie.

III.3.1. Introduction.

Ce chapitre présente l'interface informatique entre les fichiers d'échange standard d'extension .STL issus de la chaîne CAO amont et les fichiers utilisés dans le procédé de fabrication par stéréolithographie de format SPL. L'utilisation de cette interface pour la réalisation de maquettes architecturales fait l'objet de deux publications [6], [7]. L'interface est programmée en langage C ANSI. Les maquettes virtuelles au format standard STL sont dans un premier temps converties en format TRI, ces deux formats étant constitués des facettes triangulaires de la maquette à réaliser, puis le logiciel de tranchage découpe le modèle virtuel en tranches correspondant aux différentes couches de l'objet fabriqué. Le fichier résultant de l'étape de tranchage est au format SPL.

L'intervention du format intermédiaire TRI intervient du fait que le logiciel de tranchage a été développé à partir de la chaîne CAO utilisée en architecture générant des fichiers au format TRI. Une simple modification en lecture du fichier d'entrée permettrait au logiciel de tranchage de traiter des fichiers au format STL.

Dans un premier temps un utilitaire permettant de convertir les fichiers de format STL binaire en format STL ASCII est présenté, en intégrant l'environnement informatique utilisé. Le logiciel de tranchage est ensuite détaillé en présentant en particulier le remplissage des surfaces planes. Avant de conclure, deux logiciels d'optimisation permettant une meilleure gestion de l'étape de fabrication sont décrits.

III.3.2. Conversion des fichiers de format STL.

Un utilitaire présenté en annexe III.2 permet de convertir les fichiers au format STL en mode binaire, en fichiers de format STL en mode ASCII. Les fichiers STL étant dans notre cas générés par Autocad™ sur une station HP, utilisant un processeur de type Motorola, et l'utilitaire étant exécuté sur une station IBM, utilisant un processeur de type Intel, la lecture des fichiers STL binaires doit prendre en compte la différence de cryptage des entiers et des réels en mode binaire entre ces deux plates-formes.

Les fonctions "intinversion" et "floatinversion" présentées en annexe 2, utilisant la notion d'union en langage C, permettent en inversant la position des octets constituant une valeur réelle ou entière, de décrypter correctement sur station IBM les valeurs cryptées sur station HP. L'utilitaire permettant de convertir les fichiers STL binaire en fichiers STL ASCII est présenté par l'intérêt général que représente la lecture d'un fichier binaire sur une station dont le type de processeur diffère de celui générant ce fichier. Dans le cas classique où ce problème n'intervient pas, il faudra bien sûr ne pas effectuer les conversions. Le passage d'un fichier de format STL ASCII en format TRI ne présente ensuite aucune difficulté.

III.3.3 Logiciel de tranchage.

1) Principe.

Le logiciel de tranchage génère des fichiers SPL de l'objet représenté couche par couche à partir de fichiers TRI représentant l'objet sous forme de facettes triangulaires. Le code source de ce logiciel développé en langage C ANSI est donné en annexe 3, associé aux bibliothèques "spl.h" et "extern_io.h" propres au logiciel et au module "io.c" définissant des fonctions générales utilisées par le logiciel de tranchage et les programmes d'optimisation. Ce logiciel prend en compte l'inclinaison des facettes triangulaires afin de représenter fidèlement l'objet lors de sa fabrication par stéréolithographie. La figure III.3 schématise les maquettes virtuelles et fabriquées par stéréolithographie ainsi que l'importance de l'inclinaison des triangles pour leurs fabrications couche par couche.

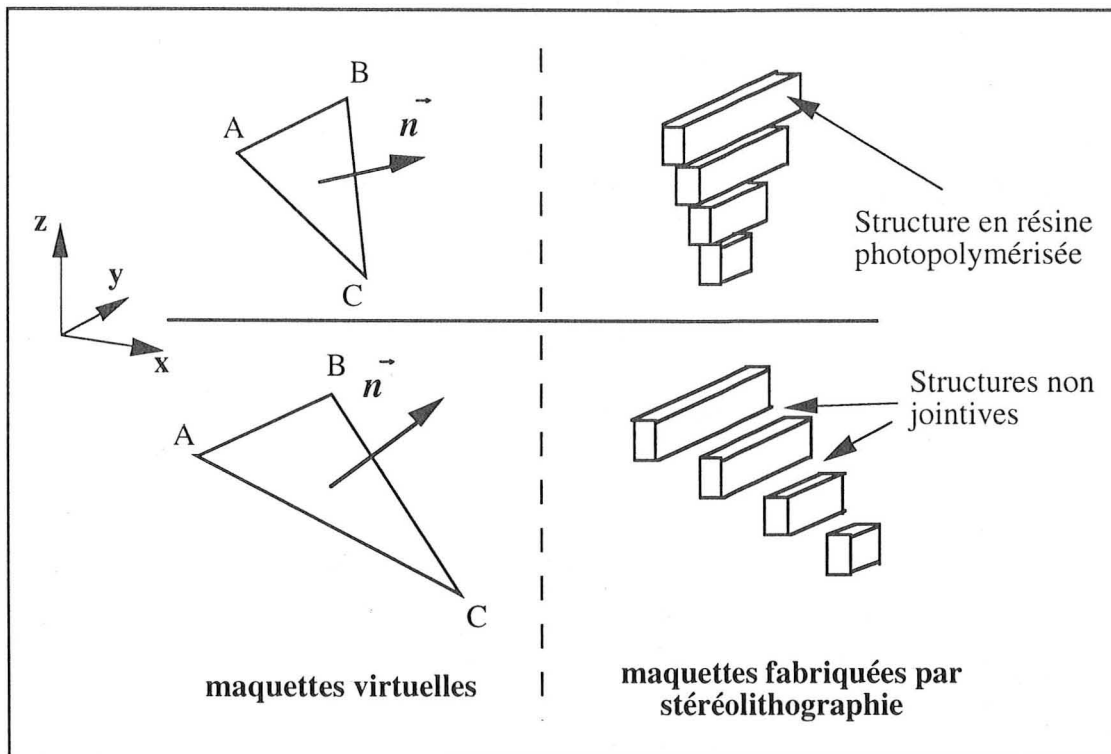


Figure III.3 : Maquettes virtuelles et fabriquées par stéréolithographie.

Les triangles sont classés en trois catégories suivant leur inclinaison. Pour les triangles "suffisamment verticaux", le logiciel coupe horizontalement les triangles à l'altitude définie pour chaque couche. La différence d'altitude entre deux coupes est l'épaisseur d'une couche lors du procédé de fabrication, soit 100 μm de façon standard. Les triangles "assez plats" sont coupés horizontalement pour que l'écart horizontal entre les coupes successives d'une même facette triangulaire soit de 150 μm , paramètre défini par l'utilisateur lors de l'utilisation du logiciel de tranchage, ceci afin de ne pas générer de trous lors de la fabrication. Les triangles "plats" sont directement remplis par des segments, sans réaliser de coupe.

2) Détermination de l'inclinaison des triangles.

La détermination de la normale $\vec{n}$ au triangle permet de définir l'inclinaison β du triangle. La figure III.4 indique les équations permettant d'obtenir la valeur de l'inclinaison.

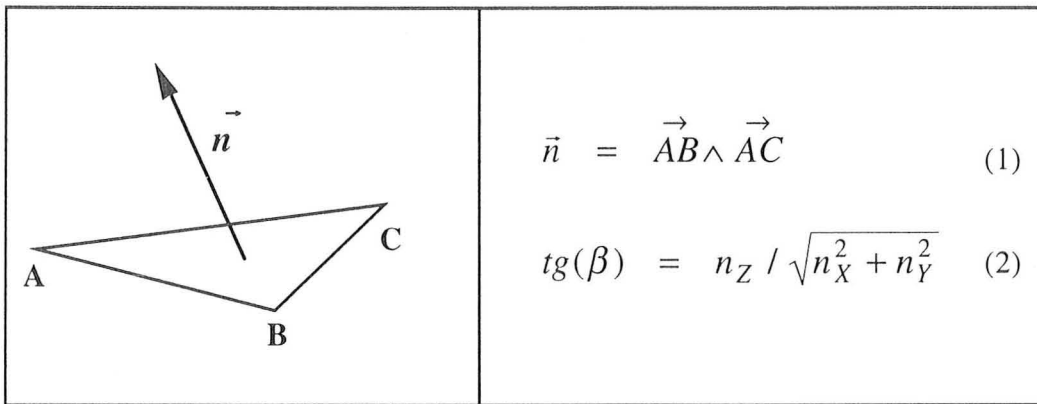


Figure III.4 : Calcul de l'inclinaison des triangles.

A titre d'illustration, les valeurs limites de l'inclinaison définissant les différentes catégories de triangles sont données pour l'utilisation du procédé de stéréolithographie avec une épaisseur de couche de 100 μm . Les triangles suffisamment verticaux dont l'inclinaison est supérieure à 34° , les triangles assez plats dont l'inclinaison est comprise entre 34° et $0,57^\circ$, et les triangles plats dont l'inclinaison est inférieure à $0,57^\circ$. La nature du tranchage varie suivant le classement des triangles dans l'une de ces trois catégories.

3) Nature du tranchage.

* Triangles d'inclinaison supérieure à 34 degrés.

Pour cette catégorie de triangles suffisamment verticaux, une seule coupe est effectuée par couche considérée à l'altitude de celle-ci. L'intersection d'un triangle et d'un plan horizontal défini par l'altitude de la couche génère un segment si l'altitude de coupe est comprise entre les altitudes minimale et maximale de ce triangle.

* Triangles d'inclinaison comprise entre 34 et 0,57 degrés.

Pour des triangles d'inclinaison de 34 degrés, l'écartement horizontal pour deux coupes successives, l'épaisseur des couches étant de 100 μm , est de 150 μm . A partir de cette inclinaison, la densité de segments sera insuffisante pour représenter les facettes triangulaires lors de leurs fabrications par stéréolithographie et des trous apparaîtront. La figure III.5 schématise la distance horizontale de deux segments pour un triangle d'inclinaison de 34 degrés lors de coupes successives.

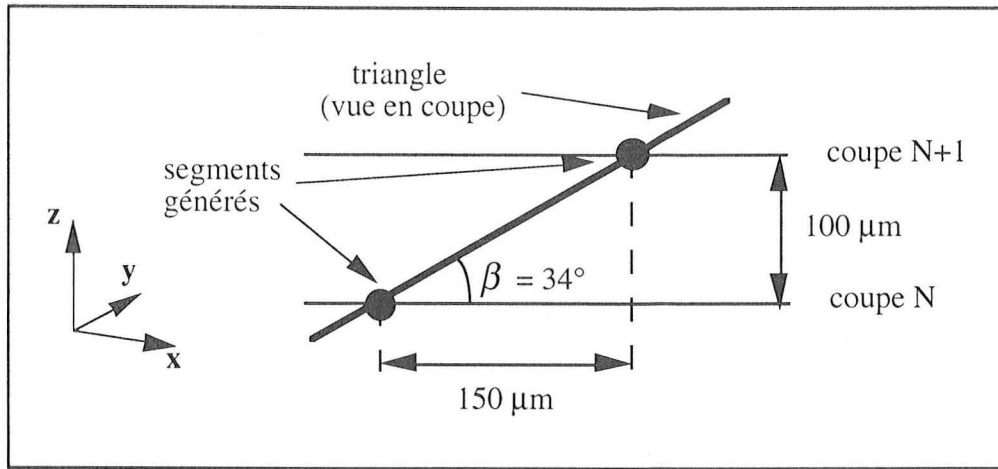


Figure III.5 : Distance horizontale de deux segments générés par deux coupes successives.

Pour les triangles d'inclinaison comprise entre 34 et 0,57 degrés, les coupes seront effectuées de telle sorte que la distance horizontale entre deux segments successifs soit de 150 μm. Pour cela, au lieu d'effectuer une coupe par couche, les facettes triangulaires sont coupées plusieurs fois, à des altitudes comprises entre l'altitude des deux couches successives, tous les segments ainsi obtenus étant fabriqués dans la couche d'altitude immédiatement inférieure. La figure III.6 illustre les coupes intermédiaires permettant de définir la distance horizontale entre deux segments successifs générés par une même facette triangulaire.

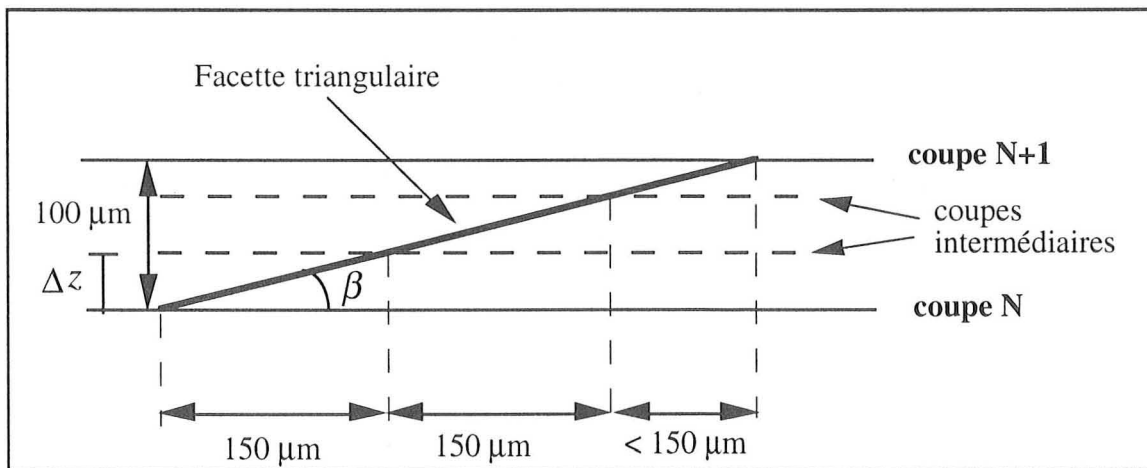


Figure III.6 : Définition des coupes intermédiaires.

La différence d'altitude Δz en μm entre la première coupe intermédiaire et la coupe principale N, correspondant à une couche de l'objet fabriqué (voir figure III.6) est donnée par l'équation (3) :

$$\Delta z = 150 * \operatorname{tg}(\beta) \quad (3)$$

Cette méthode permet une représentation couche par couche contrôlée des facettes triangulaires, et ceci indépendamment de leur inclinaison, à l'exception des facettes horizontales qui sont directement remplies.

** Triangles d'inclinaison inférieure à 0,57 degrés.*

Les triangles d'inclinaison inférieure à 0,57 degré appartiennent à la catégorie dite des triangles plats. Cette inclinaison correspond à un rapport de la composante verticale de la normale au triangle divisée par sa composante horizontale égal à 100 suivant l'équation (2), cette valeur pouvant être modifiée dans le code source (voir annexe 3) pour affiner le tranchage. L'imprécision maximale générée verticalement est de 100 μm , soit l'épaisseur d'une couche, pour un triangle de longueur 10 mm dans sa direction la plus inclinée.

Deux modes de remplissages ont été développés, un remplissage de type aléatoire et un remplissage unidirectionnel et de densité constante présenté dans la suite de ce paragraphe et correspondant au code source présenté en annexe 3.

Les triangles sont remplis par des segments parallèles à l'axe des abscisses et distants de 150 μm , paramètre défini par l'utilisateur et également utilisé pour le tranchage des triangles d'inclinaison intermédiaire. Pour parfaire le remplissage et les étapes d'optimisation, les ordonnées des segments générés, parallèles à l'axe des abscisses, sont fixes pour l'ensemble des triangles plats à remplir, l'ordonnée de référence étant l'ordonnée maximale, "YMax" dans le code source, de l'ensemble des sommets constituant les facettes triangulaires de la maquette virtuelle. Les segments générés par l'opération de remplissage sont attribués à la couche d'altitude immédiatement inférieure à l'altitude maximale du triangle considéré.

La figure III.7 montre le remplissage de deux facettes planes lors de la fabrication par stéréolithographie. Les structures en résine photopolymérisée sont parallèles et de densité constante, chaque facette triangulaire de l'objet est reproduite car les programmes d'optimisation des fichiers de fabrication n'ont pas été utilisés.

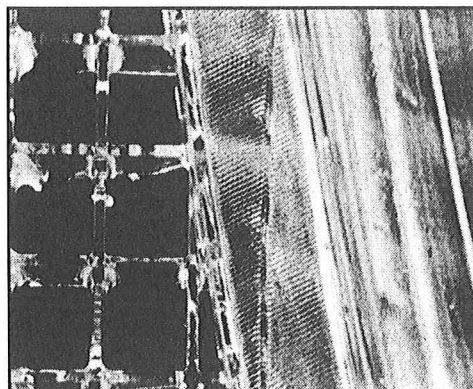


Figure III.7 : Remplissage de facettes triangulaires planes.

La figure III.6 montre qu'en l'absence de programmes d'optimisation, l'ensemble des facettes triangulaires, issues de l'étape de triangulation du modèle CAO et donc sans réalités géométriques, sont visibles lors de la fabrication de la maquette.

III.3.4. Programmes d'optimisation.

1) Principe.

Deux programmes complémentaires d'optimisation ont été développés en langage C ANSI pour traiter les fichiers de format SPL générés par le logiciel de tranchage décrit précédemment.

Le programme "Colineaire.c", dont le code source est donné en annexe 4, rassemble les segments colinéaires et ayant successivement une intersection commune, en un seul segment. Le second programme, "LigneBrisee.c" donné en annexe 5, rassemble les segments ayant une extrémité commune en une ligne brisée.

2) Programme "Colineaire.c".

Ce programme optimise les fichiers de format SPL constitués uniquement de segments. Il permet de regrouper en un seul segment deux segments issus de la coupe de deux triangles successifs et coplanaires ou issus du remplissage de deux triangles plats adjacents. Dans ce deuxième cas, il est impératif que les segments générés par le remplissage des triangles suivent une trame fixe, en étant parallèles à l'axe des abscisses et provenant d'ordonnées fixes. Cette opération est réitérée pour que les segments générés puissent à leur tour être optimisés. La figure III.8 schématise l'opération réalisée par le programme "Colineaire.c".

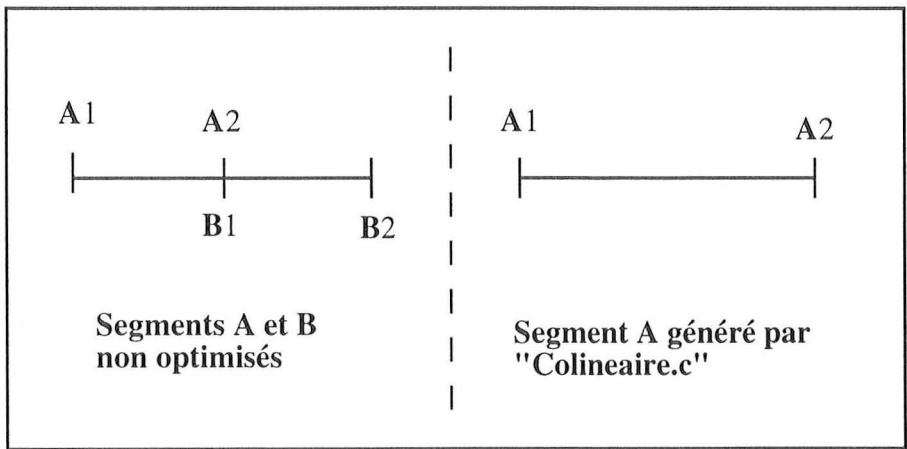


Figure III.8 : Optimisation effectuée par "Colineaire.c".

Le programme "Colineaire.c" supprime également les points doubles qui peuvent être générés par le logiciel de tranchage. Les segments fabriqués par stéréolithographie ne sont plus délimités par les facettes triangulaires et la surface de l'objet fabriqué n'est ainsi plus segmentée de façon factice. La figure III.9 représentant l'Arche de la Porte Héré, Nancy, montre la finesse du tranchage des zones faiblement inclinées ainsi que la continuité des segments photopolymérisés.

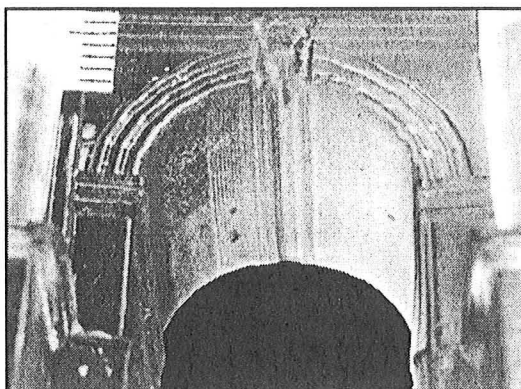


Figure III.9 : Arche de la Porte Héré, Nancy.

Les fichiers de format SPL ainsi générés sont ensuite optimisés par le programme "LigneBrisée.c" afin d'optimiser le parcours du faisceau laser et ainsi améliorer une nouvelle fois la qualité de la maquette finale.

3) Programme LigneBrisée.c

Ce programme optimise les fichiers de format SPL en rassemblant des lignes brisées et / ou des segments ayant une extrémité commune, en une seule ligne brisée. La figure III.10 schématise cette opération.

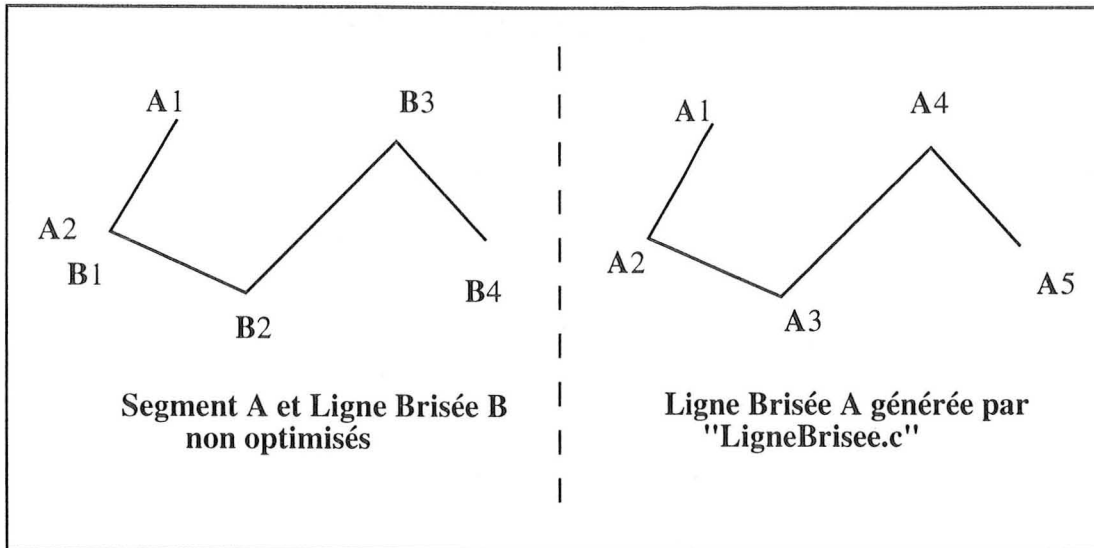


Figure III.10 : Optimisation effectuée par "LigneBrisee.c".

Ainsi le programme LigneBrisee.c optimise le parcours du faisceau laser et diminue l'espace mémoire nécessaire pour stocker les fichiers de fabrication.

III.3.5. Compilation.

La compilation en langage C ANSI a été réalisée sur station IBM avec le compilateur XLC version 1.3.0.0 et sur station Sun avec le compilateur GNU. La figure III.11 indique la structure du répertoire courant ainsi que les deux lignes d'instructions pour compiler le logiciel de tranchage à partir du répertoire courant sur station IBM sous UNIX, la compilation des programmes Colineaire.c et LigneBrisee.c devant suivre la même mise en oeuvre.

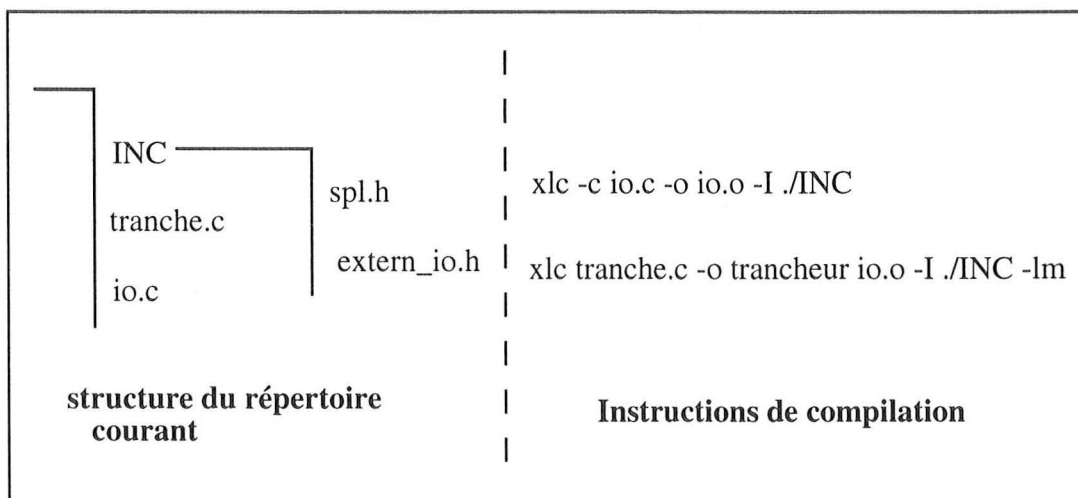


Figure III.11 : Mise en oeuvre de la compilation.

III.3.6. Perspectives de développement.

Le logiciel développé effectue l'interface entre les objets virtuels sous forme de facettes triangulaires et leurs représentations couche par couche. Ce logiciel tranche les facettes triangulaires en prenant en compte leur inclinaison.

Il est à noter que seule la surface de l'objet virtuel fabriqué étant visible, les informations pertinentes de la maquette CAO concernent uniquement son enveloppe. Ainsi la génération d'une structure interne, de type nid d'abeille est nécessaire pour consolider l'objet lors de sa fabrication. La structure interne permet également de contrôler les déformations dues au retrait de la résine photosensible et diminue la consommation de résine comparée à un remplissage volumique total de la maquette. La génération d'une structure interne et de supports nécessaires pour la fabrication par stéréolithographie permettraient de compléter l'interface CAO - stéréolithographie.

Une autre voie de développement est l'adaptation de ce logiciel de tranchage au procédé de stéréolithographie par masquage dynamique. Les fichiers de fabrication devant représenter la section de l'objet virtuel couche par couche, représentation adaptée à la microfabrication, sous forme de fichier de format bitmap (BMP) [1]. Les fichiers de fabrication de format BMP représentant l'état de chacun des pixels qui composent l'image qu'ils représentent.

III.4. Application à l'architecture.

III.4.1. Maquette du Pont-Neuf, Paris.

La chaîne CAO développée en partenariat avec le Centre de Recherche en Architecture et Ingénierie a permis la fabrication par stéréolithographie du Pont-Neuf, à partir de sa représentation virtuelle. La figure III.12 est une capture d'écran d'un détail de la maquette virtuelle, le sommet d'un pilier, sous Arc+™.

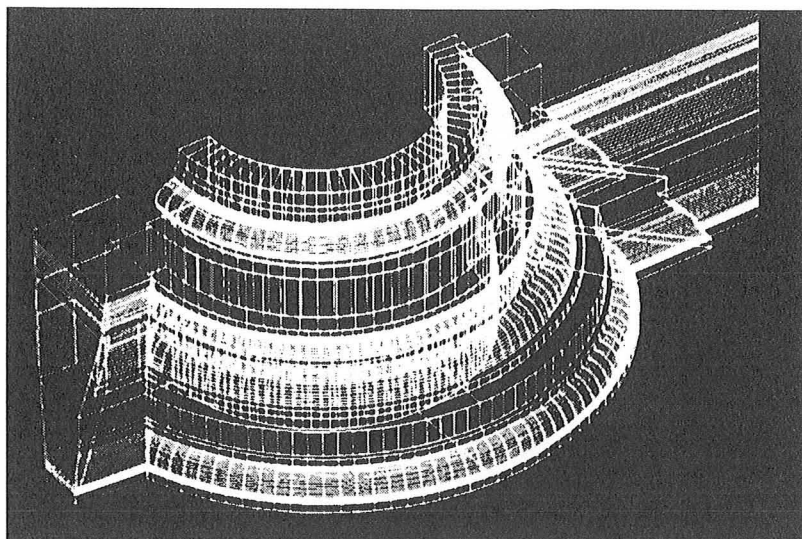


Figure III.12 : Maquette virtuelle partielle du Pont-Neuf.

La maquette virtuelle du Pont-Neuf est générée sur le logiciel Arc+TM puis la chaîne CAO décrite dans le tableau III.1 permet d'obtenir les fichiers de fabrication adaptés aux procédé de stéréolithographie. Le tableau III.2 indique les logiciels employés ainsi que la nature et la taille des fichiers contenant les informations du Pont-Neuf virtuel.

LogicielsTM utilisés	Représentation	Format	Taille (Mo)
Arc+, Explor, Autocad	70725 facettes triangulaires	TRI	5,9
Trancheur	couche par couche	SPL	6,9
Colineaire.c	couche par couche	SPL	4,0
LignesBrisees.c	couche par couche	SPL	2,9

Tableau III.2 : Application de l'interface CAO - stéréolithographie.

La figure III.13 montre une vue globale d'une maquette du Pont-Neuf fabriquée par le procédé de stéréolithographie.

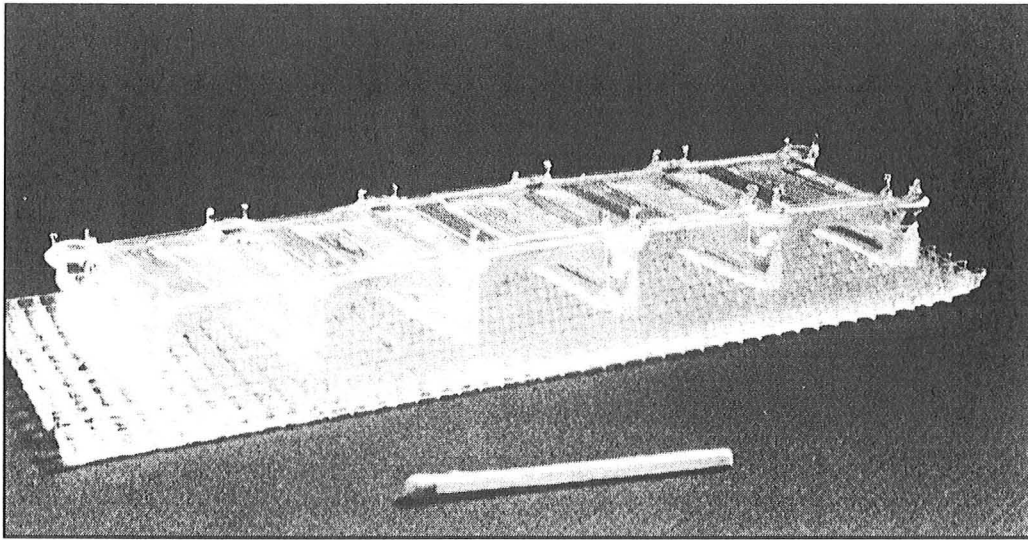


Figure III.13 : Maquette du Pont-Neuf.

La figure III.14 représente un détail de la maquette du Pont-Neuf, illustrant la qualité des détails pouvant être obtenus par le procédé de fabrication par stéréolithographie.

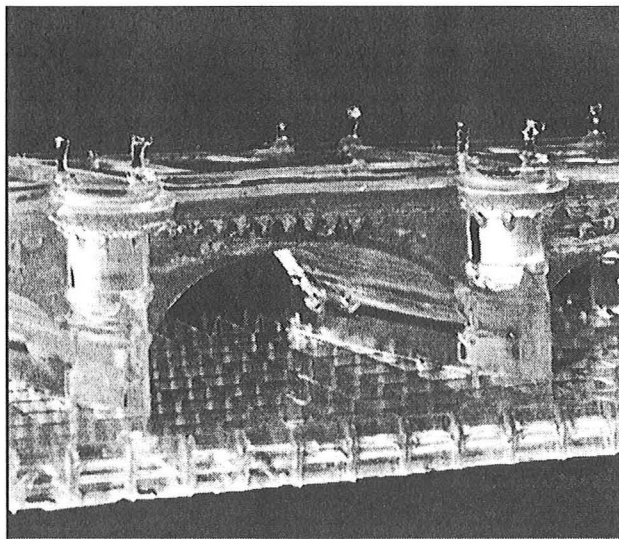


Figure III.14 : Détail de la maquette du Pont-Neuf.

III.4.2. Maquette de la Porte Héré, Nancy.

La maquette virtuelle de la Porte Héré est générée sur le logiciel Arc+TM puis la chaîne CAO décrite dans le tableau III.1 permet d'obtenir le fichier intermédiaire au format TRI de taille 3,6 Mo puis le fichier de fabrication optimisé, au format SPL, de taille 2,5 Mo. La maquette réalisée par stéréolithographie est présentée sur la figure III.15.

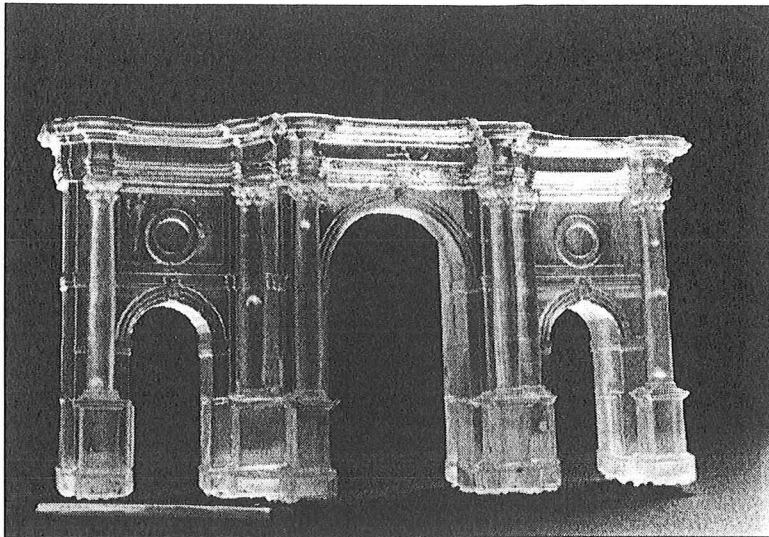


Figure III.15 : Maquette de la Porte Héré.

III.5. Conclusions et Perspectives.

Le développement de l'interface CAO - stéréolithographie a permis la fabrication des maquettes architecturales du Pont-Neuf, Paris et de la Porte Héré, Nancy. L'interface est conçue en tenant compte de l'inclinaison des facettes triangulaires et deux logiciels d'optimisation ont été développés. D'autres exemples d'utilisation de cette interface figurent dans ce recueil.

Les perspectives de développement basées sur ce logiciel sont le remplissage de l'enveloppe de la maquette virtuelle par une structure permettant la consolidation optimale de la maquette physique ainsi que la génération de supports. Le développement d'une interface adaptée au procédé de stéréolithographie par masquage dynamique serait également pertinent.

Bibliographie.

- [1] A. Bertsch, *Microstéréolithographie par Masquage Dynamique*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France (1996).
- [2] Y. Gardan, "CAO, design et prototypage", *4th European Conference on Rapid Prototyping*, Remark S.A. Ed., Paris, France, 10 p. (1995).
- [3] J.P. Perrin, D. Bur, S. Corbel, Ph. Desprez, A. Bertsch, J.C. André, "Application de la Stéréolithographie en Architecture", *3rd European Conference on Rapid Prototyping*, Remark S.A. Ed., Paris, France, 13 p. (1994).
- [4] S. Lachambre, *Rapport de stage*, Centre de Recherche en Architecture et Ingénierie (CRAI) (06 / 1993).
- [5] S. Corbel, A.L. Allanic, P. Schaeffer, J.C. André, "Computer Aided Manufacture of Three Dimensional Objects by Laser Space-resolved Photopolymerization, *J. Intelligent & Robotic Systems*, **9**, 301-312 (1994).
- [6] J.C. André, D. Bur, S. Corbel, Ph. Desprez, J.P. Perrin, "Du virtuel au Réel. La Stéréolithographie Laser, de la Numérisation à la Réalisation de Maquettes Architecturales", *Annales des Ponts et Chaussées*, **78**, 13-20 (1996).
- [7] D. Bur, S. Corbel, Ph. Desprez, J.P. Perrin, J.C. André, "Modélisation et Optiques Urbaines", *Le courrier du CNRS - La ville*, **82**, 189-91 (1996).

Annexe 1 : Structure des fichiers de format STL, TRI et SPL.

/***/

A1.1.Structure du format STL ASCII

/***/

/* Structure du format STL */

/* Commentaires */

Nom_de_la_maquette

facet normal	0.0e+00	1.0e+00	2.6e-09	/* normale 1er triangle*/
outer loop				
vertex	3.0e+00	1.4e+00	4.0e+00	/* 1er sommet */
vertex	4.0e+00	1.4e+00	4.0e+00	
vertex	4.0e+00	1.4e+00	3.0e+00	
endloop				
endfacet				/* fin du 1er triangle */
facet normal	1.0e+00	4.0e-08	0.0e+00	/* normale 2eme triangle*/
outer loop				
vertex	4.0e+00	9.9e-01	4.0e+00	
vertex	4.0e+00	9.9e-01	3.0e+00	
vertex	4.0e+00	1.4e+00	3.0e+00	
endloop				
endfacet				/* fin du 2eme triangle */
end_solid				/* fin du fichier */

/******

A1.2. Structure du format STL binaire

/******

/* Type */	/* Taille (octets) */	/* Description */
Caractères	80	/* Information : nom de la maquette, ..*/
Integer	4	/* Nombre de triangles */
		/* Définition du 1er triangle */
		/* Vecteur normal au 1er triangle */
Real	4	/* Abscisse du Vecteur */
Real	4	/* Ordonné du Vecteur */
Real	4	/* Coordonnée verticale du Vecteur */
		/* 1er sommet du 1er triangle*/
Real	4	/* Abscisse */
Real	4	/* Ordonné */
Real	4	/* Coordonnée verticale */
		/* 2ieme sommet du 1er triangle*/
Real	4	/* Abscisse */
Real	4	/* Ordonné */
Real	4	/* Coordonnée verticale */
		/* 3ieme sommet du 1er triangle*/
Real	4	/* Abscisse */
Real	4	/* Ordonné */
Real	4	/* Coordonnée verticale */
Short Integer	2	/* Information associée au 1er triangle */
-----		/* Définition du 2ieme au Nieme triangle */
		/* comme précédemment */

/* **** */

A1.3. Structure des fichiers de triangle de format .TRI (ASCII)

/* **** */

/* Structure du format TRI */

/* -> Commentaires */

TRI			-> Type du fichier (TRIangle)
voute			-> Nom du fichier
-80.1043			-> X minimum
-62.7731			-> X Maximum
0.0000			-> Y Minimum
23.6999			-> Y Maximum
0.0000			-> Z Minimum
9.5000			-> Z Maximum
3			-> Nombre de triangles du fichier
-79.29250	1.00000	7.35870	-> Premier Triangle : Coord 1er point
-79.40670	1.00000	7.27010	-> Coord 2eme point
-79.33170	1.00000	7.42280	-> Coord 3eme point
-79.29250	1.00000	7.35870	-> Second Triangle : Coord 1er point
-79.33170	1.00000	7.42280	-> Coord 2eme point
-79.24240	1.00000	7.48920	-> Coord 3eme point
79.17770	1.00000	7.44650	-> Troisieme Triangle : Coord 1er point
-79.29250	1.00000	7.35870	-> Coord 2eme point
-79.24240	1.00000	7.48920	-> Coord 3eme point

/* **** */

A1.4. Structure du fichier SPL BINAIRE a optimiser

/* **** */

/* Type */	/* Taille */	/* Contenu */	/* Description */
	/* en octets */		
char	4	/* "Objet.SPL" */	/* En-tete du fichier SPL Binaire */
char	64		/* Nom de l'objet à produire */
float	4	/* > 0 */	/* Taille des unites en mm */
int	4	/* > 0 */	/* Nombre de couches */

Pour Chaque couche :

=====

float	4	/* Altitude (depart a 0. puis ancienne) */
		/* altitude + epaisseur couche */
float	4	/* Epaisseur couche */
int	4	/* Nombre de lignes brisees */

Pour chaque ligne brisee :

=====

int	4	/* Nombre de points dans la ligne */
		/* brisées */

Pour chaque point :

=====

float	4	/* valeur de x */
float	4	/* valeur de y */

Annexe 2 : Utilitaire de conversion de fichiers de format STL binaire en STL ASCII

```
/* Conversion d'un fichier stl-bin- en stl -ascii- */
```

```
#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<string.h>
```

```
static long int intinversion(long int q)
{
    int i;
    char manip[4];
    union inch
    {
        char t[4];
        long x;
    } u;

    u.x = q;
    for(i=0;i<4;i++) manip[i]= u.t[3-i];
    for(i=0;i<4;i++) u.t[i]= manip[i];
    return (u.x);
}
```

```
static float floatinversion(long int a)
{
    union fl
    {
        char t[4];
        long i;
        float x;
    } u;
    int j;
    char manip[4];

    u.i =a;
    for(j=0;j<4;j++) manip[j]= u.t[3-j];
    for(j=0;j<4;j++) u.t[j]= manip[j];
    return (u.x);
}
```

```
main()
```

```
{
    FILE *entree;
    FILE *sortie;
    char nomfich[61] , result[61];
    char solid[81];
    long nbr;
    short att;
    int i,j;
    long xxi,yyi,zzi,xi,yi,zi;
    float xx,yy,zz;
    float x,y,z;
```

```

printf("\n Nom du fichier stl-bin- Ö ouvrir ex://u//p//pic.stl:");
scanf("%60s",nomfich);
printf("\n Nom du fichier stl -ascii Ö crÇer :");
scanf("%60s",result);

entree = fopen(nomfich,"r");
if(entree==0)
{   printf("\n L'ouverture du fichier a ÇhouÇe.");
    exit(0);
}
sortie = fopen(result,"w");
if(sortie==0)
{   printf("\n L'ouverture du fichier rÇsultat a ÇhouÇe.");
    exit(0);
}

fread(solid,80,1,entree);
fread(&nbr,4,1,entree);
nbr=intinversion(nbr);
printf("%ld\n",nbr);
fprintf(sortie,"%s\n",solid);

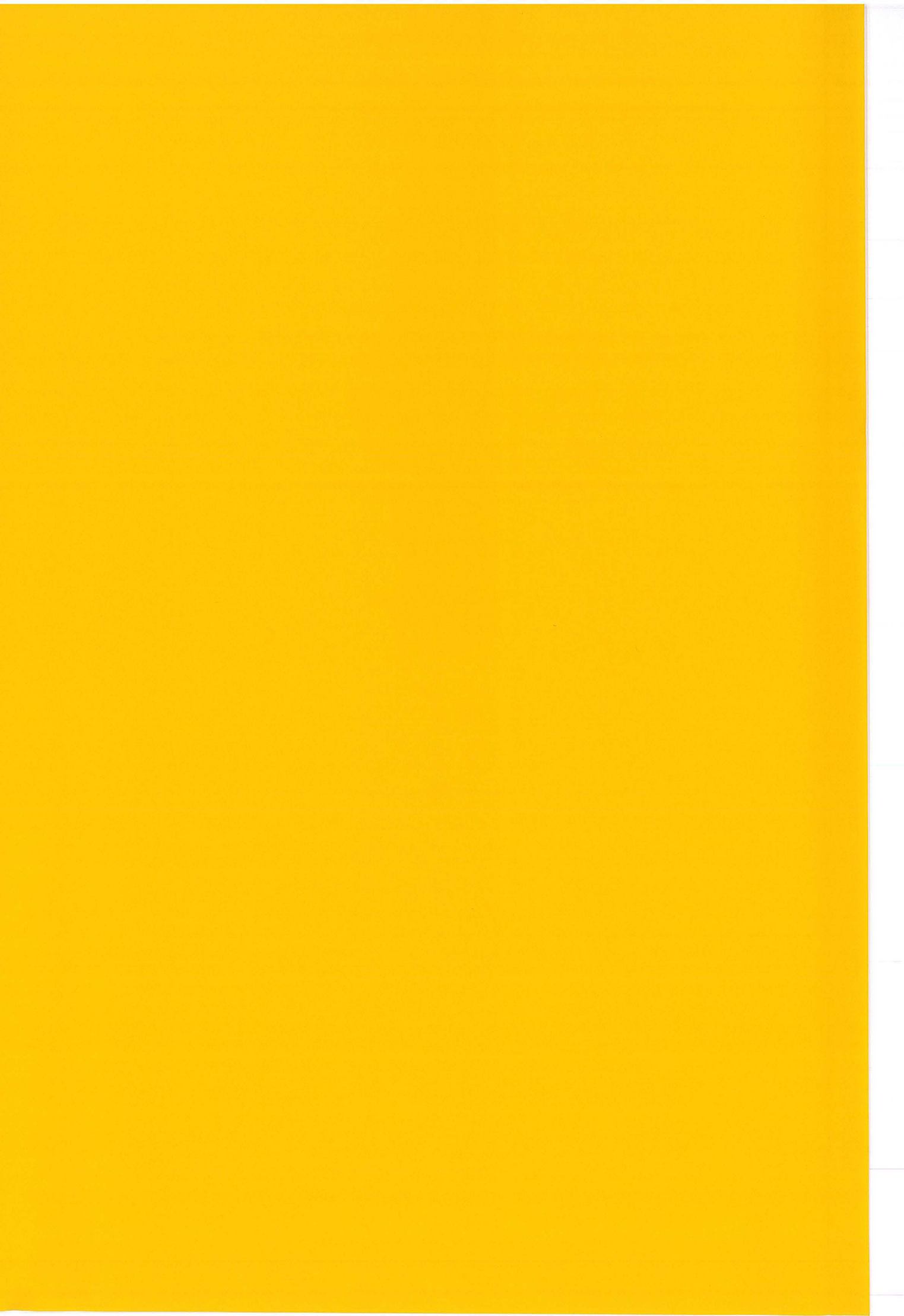
for(i=0;i<nbr;i++)
{
    fread(&xxi,4,1,entree);
    fread(&yyi,4,1,entree);
    fread(&zzi,4,1,entree);
xx = floatinversion(xxi);
yy = floatinversion(yyi);
zz = floatinversion(zzi);
    fprintf(sortie," facet normal %e %e %e\n",xx,yy,zz);
    fprintf(sortie," outer loop\n");

    for(j=0;j<3;j++)
    {
        fread(&xi,4,1,entree);
        fread(&yi,4,1,entree);
        fread(&zi,4,1,entree);
x = floatinversion(xi);
y = floatinversion(yi);
z = floatinversion(zi);
        fprintf(sortie," vertex %e %e %e\n",x,y,z);
    }
    fread(&att,2,1,entree);
    fprintf(sortie," endloop\n");
    fprintf(sortie," endfacet\n");
}

fprintf(sortie,"end solid\n");

fclose (sortie);
fclose (entree);
}

```



Chapitre IV. Métallisation par procédé autocatalytique.

IV.1. Introduction.

Dans un premier temps, nous présentons les champs d'application ainsi que les principes généraux des procédés autocatalytiques aussi connus sous le nom de procédés "sans courant" (en anglais, "electroless"). Le protocole complet de métallisation des objets fabriqués par stéréolithographie (SL) par déposition autocatalytique est ensuite décrit. Ce protocole comprend le pré-traitement de ces objets puis leur métallisation globale. La métallisation globale d'objets fabriqués par SL permet d'améliorer leur rendu et la coque métallique peut servir de moule pour une application fonderie.

Pour conclure et pour répondre aux objectifs fixés concernant le développement du procédé SL vers la connectique *in-situ* sur les pièces polymères, nous envisagerons trois procédés alternatifs permettant une métallisation autocatalytique localisée d'objets stéréolithographiques.

IV.2. Principe du procédé de déposition autocatalytique.

IV.2.1. Introduction.

La métallisation par déposition autocatalytique est utilisée pour la métallisation de substrats isolants. On peut citer parmi ces applications, la métallisation de surfaces en polyimide dans l'industrie de l'électronique, la déposition d'alliage de cobalt pour les disques mémoires magnétiques ou son utilisation dans l'industrie automobile pour la métallisation de pièces en ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) [1].

Le tableau IV.1 représente les métaux et les alliages pouvant être déposés par voie autocatalytique [1] :

4A	5A	6A	7A	8			1B	2B	3B	4B	5B
									<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>
									Al	Si	P
Ti	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	Co	Ni	Cu	<i>Zn</i>	Ga	Ge	As
Zr	Nb	<i>Mo</i>	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Hf	Ta	<i>W</i>	<i>Re</i>	Os	Ir	Pt	Au	Hg	<i>Ti</i>	Pb	Bi

Tableau IV.1 : Éléments pouvant être déposés par voie autocatalytique (en gras)
ou co-déposés avec Ni ou Co (en italique).

Le procédé de déposition par voie autocatalytique présente des caractéristiques singulières par rapport à la déposition électrolytique :

- déposition d'un métal sur des substrats catalytiques non conducteurs.
- métallisation avec une épaisseur uniforme de substrats de forme complexe.
- métallisation sélective sur les zones catalytiques.

Ce procédé trouvant de nombreuses applications dans l'industrie fait l'objet de recherches afin de fiabiliser son contrôle. Des avancées sont également nécessaires pour diminuer la toxicité de certains bains afin de mieux respecter l'environnement. Par exemple, des formulations remplaçant le formaldéhyde, cancérigène, par d'autres agents réducteurs pour la déposition autocatalytique du cuivre sont en cours de développement [1].

IV.2.2. Vue globale du procédé.

La figure IV.1 présente une vue globale du procédé autocatalytique de métallisation de substrats non catalytiques.

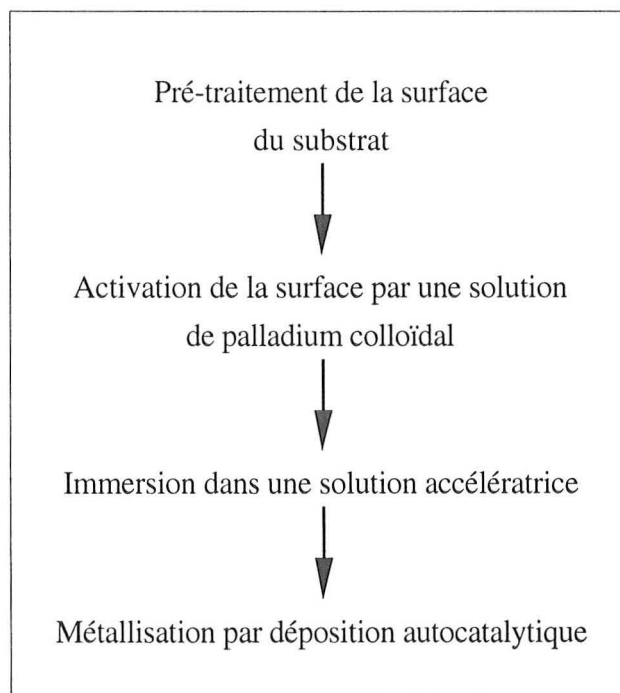


Figure IV.1 : Vue globale du procédé de déposition autocatalytique.

Nous allons détailler les différentes étapes du procédé, les échantillons devant être rincés à l'eau distillée entre ces différentes étapes.

IV.2.3. Pré-traitement de surface du substrat.

Cette étape permet d'activer la surface du substrat afin d'obtenir l'adhésion du palladium colloïdal. L'activation consiste à générer de la porosité à la surface du substrat et/ou à modifier chimiquement la surface.

L'acide sulfochromique est classiquement utilisé pour pré-traiter les surfaces du fait de son pouvoir oxydant. Sa composition sera discutée dans le paragraphe IV.3.

Par un procédé alternatif, Schrott *et col* activent des surfaces en polyimide par irradiation par un laser eximère pulsé puis effectuent une métallisation localisée [2]. Cette activation génère de la porosité et des groupes hydrophiles à la surface de l'échantillon.

IV.2.4. Solution de palladium colloïdal.

Les colloïdes de palladium adhèrent au substrat par la formation de liaisons chimiques et/ou par ancrage mécanique dans les sites poreux. Les noyaux adsorbés de palladium vont servir de sites catalytiques pour la métallisation. Un exemple de formulation de bain colloïdal est donné dans la suite de ce chapitre.

Les colloïdes de palladium sont constitués plus précisément d'un noyau d'alliage palladium-étain, majoritaire en palladium, recouvert d'une couche de passivation. Cette couche de passivation est formée d'oxyde d'étain et freine l'activité autocatalytique des sites (Pd-Sn)_{alliage} [3]. Ainsi, au cours de l'étape d'ensemencement du palladium colloïdal sur le substrat, l'agitation par l'air est prohibée afin de ne pas renforcer cette couche de passivation.

IV.2.5. Solution accélératrice.

Les solutions accélératrices permettent la désorption de la couche passivante d'oxyde d'étain afin d'augmenter la vitesse de réaction des bains autocatalytiques et permettent l'agglomération en surface des sites de palladium [4] [5].

Ces solutions sont de type très variés, parmi lesquelles des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique HCl et d'acide fluoroborique HBF₄.

IV.2.6. Dépôt autocatalytique.

1) Introduction.

La déposition autocatalytique d'un métal s'effectue sur des sites catalytiques. Il peut s'agir des sites de palladium ensemencés sur un substrat non catalytique ou d'un dépôt métallique déjà effectué.

2) Concept de potentiel mixte, mécanisme général de réaction.

La réaction globale autocatalytique est de nature électrochimique. De façon simplifiée, elle consiste en deux réactions, anodique et cathodique, se déroulant simultanément à la surface du même substrat.

"M" représentant le métal, "L" l'agent complexant, "Red" l'agent réducteur de forme oxydée "Ox", la réaction globale est donnée par :



Réaction partielle cathodique :



Réaction partielle anodique :



Les réactions partielles (2) et (3) définissent le potentiel de la déposition autocatalytique appelé potentiel mixte E_m ainsi que la densité de courant mixte i_m [1]. Une représentation du concept du potentiel mixte est donnée sur la figure IV.2.

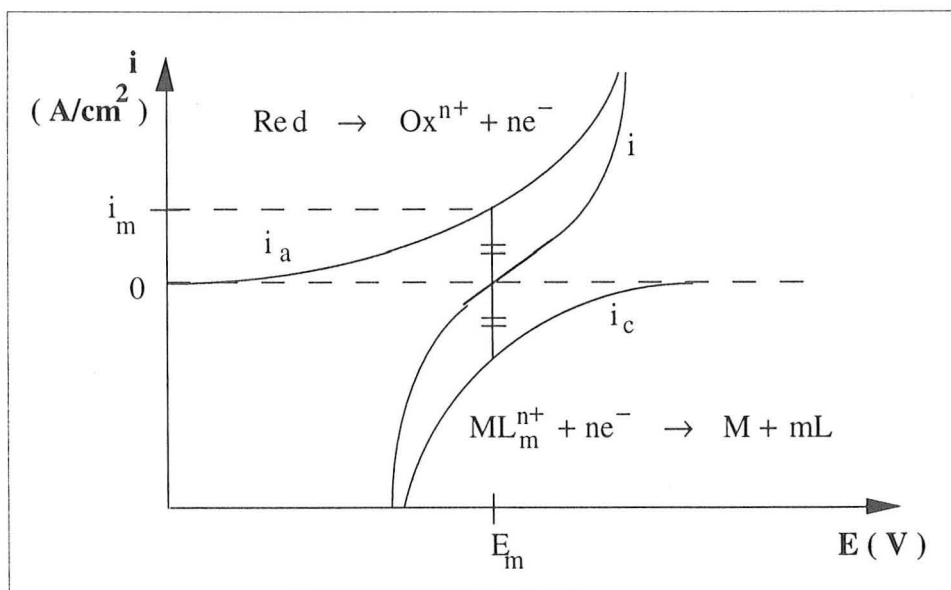


Figure IV.2 : Représentation schématique du concept de potentiel mixte.

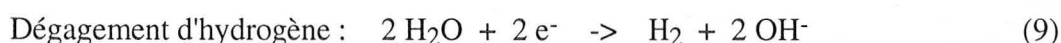
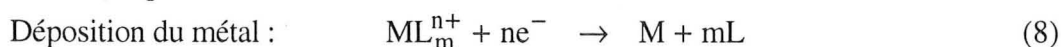
Ainsi l'étude des réactions partielles permet en principe de déterminer les caractéristiques de la déposition autocatalytique. Mais il est à noter que la possible interdépendance entre ces réactions partielles et l'intervention d'une troisième réaction limitent l'application de cette approche.

Van den Meerakker [6] propose un mécanisme réactionnel simplifié valable pour tous les systèmes autocatalytiques, "RH" représentant l'agent réducteur de forme oxydée "ROH".

Réactions anodiques :



Réactions cathodiques :



Les électrons nécessaires à la réduction du métal sont fournis par les réactions (5) et (7), la contribution relative de ces deux réactions définissant l'efficacité de l'agent réducteur "RH". La production de l'hydrogène résulte de la recombinaison des hydrogènes atomiques, réaction (6), et peut également résulter de la réaction cathodique (9).

Ce mécanisme répond aux caractéristiques des procédés autocatalytiques. Les surfaces catalytiques des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation (équations (4), (6) et (9)) sont également des surfaces catalytiques pour la déposition autocatalytique. Les procédés autocatalytiques sont toujours accompagnés de dégagement d'hydrogène (équation (6) et (9)) et la vitesse de croissance du dépôt est généralement favorisée par une augmentation du pH (équation (9)).

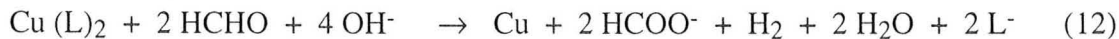
3) Déposition autocatalytique du cuivre.

Nous détaillons le cas particulier de la déposition autocatalytique du cuivre de par son importance industrielle et du fait que nous l'avons utilisée expérimentalement.

Les réactions partielles anodiques et cathodiques faisant intervenir l'agent complexant L (p.e. : EDTA) sont [7] :



D'où la réaction globale :



Les réactions partielles (10) et (11) ainsi que l'étude des mécanismes de réaction de la déposition autocatalytique proposée par B.J. Hwang *et col* [8] mettant en évidence que la réaction cathodique se déroule sur le site catalytique ou sur tout substrat conducteur adjacent à celui-ci, permettent de représenter le mécanisme de déposition du cuivre comme suit :

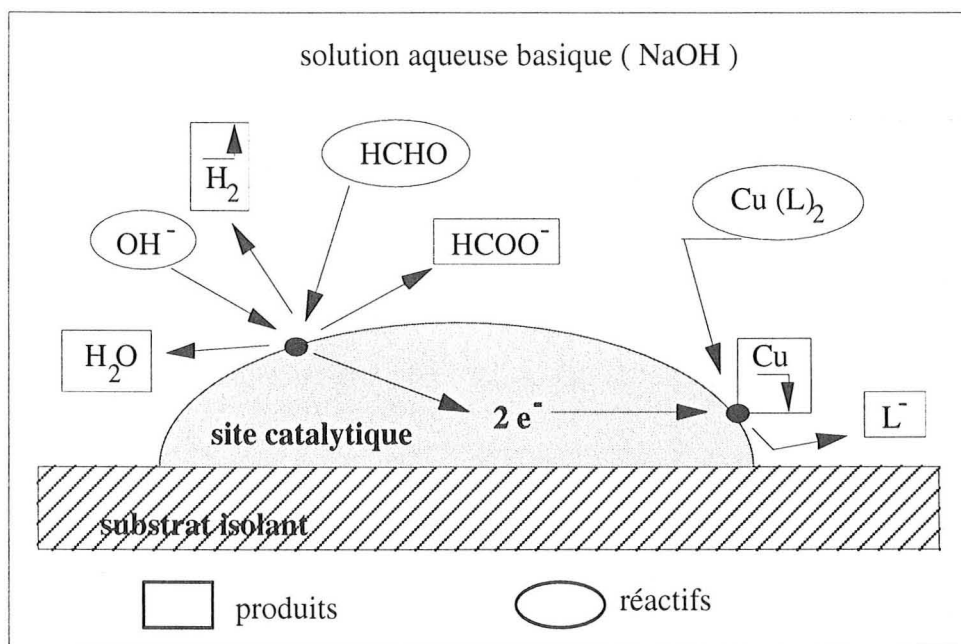


Figure IV.3 : Déposition autocatalytique de cuivre.

Il est à noter un possible effet catalytique du formaldéhyde sur la réaction cathodique qui peut s'expliquer par la formation d'un complexe $\text{Cu(L)}_2/\text{formaldéhyde}$ [9].

IV.3. Application aux objets fabriqués par stéréolithographie.

IV.3.1. Introduction.

Les objets stéréolithographiques sont fabriqués à partir de résines acryliques (Diacryl 101TM commercialisé par Akzo Chemical). Les produits utilisés pour la déposition autocatalytique sont les produits commercialisés par Shipley S.A. (2, rue Pierre Josse - Z.A. Les Bordes Bondoufle - 91921 Évry Cédex 09).

IV.3.2. Pré-traitement des échantillons.

1) Attaque de la surface.

Dans un premier temps, nous dégraissons les échantillons en les plongeant dans une solution d'acétone. Cette action consiste à dissoudre le monomère non polymérisé adhérent à la surface de l'objet. La surface du substrat est ensuite attaquée par une solution d'acide sulfochromique. Cette solution, très oxydante, crée de la porosité par rupture de liaisons du polymère et génère des groupes hydrophiles à sa surface. La figure IV.4 schématise cette attaque.

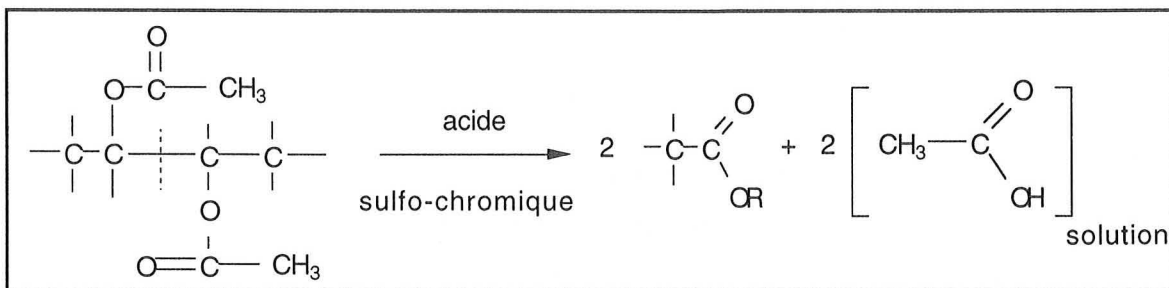


Figure IV.4 : Oxydation de surface par l'acide sulfochromique.

2) Mise en oeuvre expérimentale.

Le protocole adapté pour le pré-traitement des échantillons fabriqués par stéréolithographie est le suivant :

- échantillon plongé dans un bain d'acétone à 20 °C pendant 10 min avec agitation.
- échantillon plongé dans l'acide sulfochromique à 20 °C pendant 10 min avec agitation.

Nous avons fait varier la composition de l'acide sulfochromique en utilisant différentes dilutions d'une solution mère pour déterminer la solution d'acide sulfochromique optimale.

La solution mère d'acide sulfochromique a été préparée en mélangeant 5 g de bichromate de sodium à 5 ml d'eau distillée puis en ajoutant goutte à goutte 100 ml d'acide sulfurique 95 %. La composition massique de la solution mère d'acide sulfochromique est : $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4$: 2,6 / 7,3 / 90,1. Cette solution doit être conservée à l'abri de l'air du fait de son caractère hygroscopique.

La solution d'acide sulfochromique optimale a été obtenue en diluant 75 ml de solution mère dans 25 ml d'eau distillée, d'où sa composition massique : $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4$: 2,2 / 21,5 / 76,2. Des solutions plus concentrées entraînent une destruction du polymère

acrylique support et des dilutions plus importantes ne permettent pas une attaque homogène du matériau.

A titre de comparaison, Y.F. Nicolau et S. Davied [10] ont attaqué un substrat en polypropylène par une solution d'acide sulfochromique de composition massique : $K_2Cr_2O_7$ / H_2O / H_2SO_4 : 4 / 7 / 89 pendant 15 min à 60 °C.

L'analyse de la porosité est effectuée par profilométrie optique et par microscopie électronique à balayage.

3) Analyse de la porosité.

L'analyse de l'état de surface, après métallisation sous vide, par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la surface des échantillons.

Après dégraissage par l'acétone, nous remarquons, figure IV.5, que les échantillons présentent une certaine porosité. L'acétone attaque légèrement le substrat en résine acrylique, mais expérimentalement, on remarque que cette attaque ne permet pas l'ensemencement du palladium.

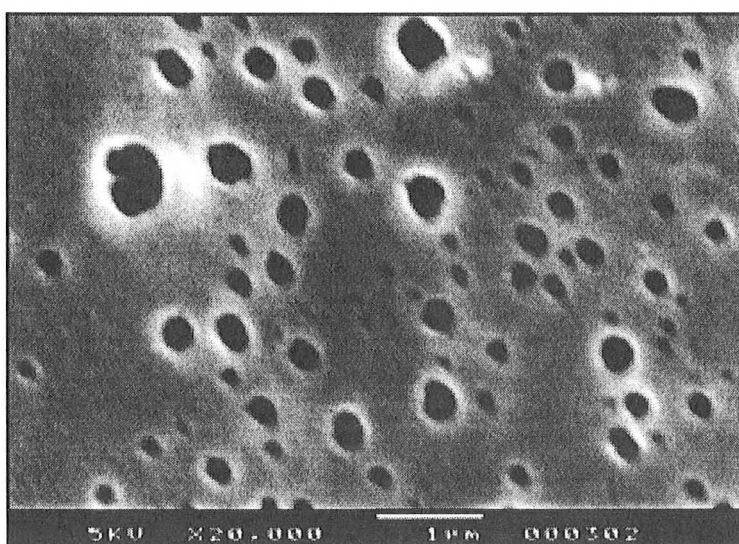


Figure IV.5 : État de surface après dégraissage des échantillons par l'acétone.

Le traitement des échantillons par la solution d'acide sulfochromique optimale conduit à la génération de pores de 1 μm de diamètre à la surface de l'échantillon. Une visualisation de l'aspect de surface par MEB après traitement est donnée sur la figure IV.6.

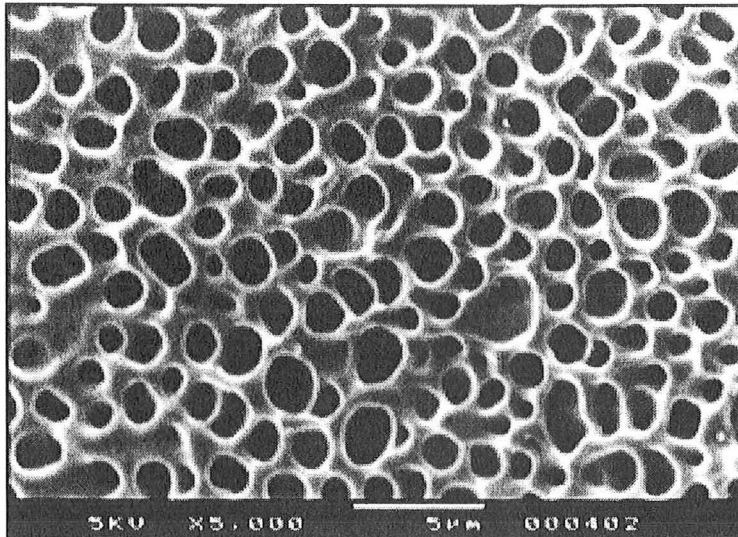


Figure IV.6 : Attaque de la surface des échantillons par l'acide sulfochromique.

Le protocole de pré-traitement des échantillons fabriqués par SL permet de générer des pores à la surface de l'échantillon et ainsi d'activer la surface. La modification chimique en surface qui joue également un rôle dans l'ensemencement des sites de palladium n'a pas été analysée.

Des analyses préliminaires de l'état de surface des échantillons ont été effectuées par profilométrie optique (système UBM). Le profilomètre optique s'est montré mal adapté pour la détection de pores de l'ordre du micromètre. Ceci du fait que le diamètre du point focal du profilomètre est de 1 μm et que l'échantillonnage maximal est de 1 point tous les 0,5 μm . On peut noter que les pores ont également un effet néfaste sur la réflexion en piégeant le faisceau laser. Ainsi, l'étude de la rugosité ou de la topographie de la surface obtenue ne permet pas de visualiser correctement les pores générés par l'attaque du substrat.

IV.3.3. Métallisation autocatalytique.

1) Vue globale du procédé.

L'ensemble des produits utilisés pour le procédé autocatalytique sont commercialisés par la société Shipley S.A.. Le tableau IV.2 récapitule les solutions utilisées avec leurs noms commerciaux ainsi que les conditions expérimentales du procédé.

étape n°	étapes du procédé de métallisation	solution ou nom commercial TM	température (°C)	temps (min)	conditions d'agitation
I	dégraissage	acétone	ambiante	10	forte ou ultrasons
II	attaque de surface	acide sulfochromique	ambiante	10	forte ou ultrasons
III	ensemencement de palladium colloïdal	CATALYST 9F	ambiante	7	forte à l'immersion
IV	solution accélératrice	Accélérateur 19H	ambiante	7	moyenne ou ultrasons
V	déposition autocatalytique de cuivre OU	Cuposit 251	43-50 °C	30	moyenne
	déposition autocatalytique de nickel	Duraposit 90	85-93 °C	20	faible

Tableau IV.2 : Protocole expérimental.

2) Observations expérimentales.

L'échantillon fonce légèrement après la déposition de palladium. D'un point de vue macroscopique, la surface du substratensemencée de sites de palladium est électriquement isolante, donc les sites catalytiques sont isolés.

Une surface recouverte de façon continue de palladium aurait pu être métallisée directement par voie électrochimique classique sans passer par la déposition autocatalytique de cuivre ou de nickel qui nécessite des solvants polluants, du fait par exemple de la présence de formaldéhyde. Dacong *et col.* [11] proposent un procédé électrolytique de métallisation de substrats non conducteurs ensemencés de palladium colloïdal, que nous n'avons pas pu tester. Ce procédé alternatif évite ainsi les étapes II, III IV et V du procédé classique décrit dans le tableau IV.2.

Le non respect du protocole expérimental décrit dans le tableau IV.2, et en particulier des étapes de pré-traitement peut conduire à une métallisation non homogène des échantillons. Les échantillons ensemencés de palladium et traités par la solution accélératrice ont été métallisés soit par du nickel (procédé Duraposit 90TM) soit par du cuivre (procédé Cuposit 251TM).

La déposition de cuivre et de nickel s'effectue avec un très fort dégagement gazeux. Une légère baisse de la température de déposition autocatalytique de ces métaux, en diminuant la vitesse de réaction, devrait permettre d'obtenir des dépôts avec des grains de plus faibles dimensions.

IV.3.4. Métallisation globale de prototypes stéréolithographiques.

Les prototypes sont conçus à partir du logiciel de CAO Autocad™ (Autodesk), puis fabriqués par stéréolithographie en utilisant l'interface informatique présentée au chapitre II.

Le protocole expérimental (voir tableau IV.2) permet une attaque homogène du substrat. Les prototypes ont ensuite été métallisés de nickel ou de cuivre par voie autocatalytique. La figure IV.7 montre deux prototypes, le premier recouvert de nickel (gris) et le second de cuivre (rougeâtre). Les défauts présents sur les objets métallisés par du nickel sont systématiques. La déposition de nickel par voie autocatalytique nécessite de plonger les échantillons dans un bain à 90 °C, température trop élevée pour un substrat polymère. La figure IV.8 montre l'homogénéité de la métallisation d'un prototype.

La fabrication de ces prototypes permet de conclure que le procédé de métallisation par voie autocatalytique permet de métalliser globalement des objets stéréolithographiques en cuivre, le procédé de déposition de nickel nécessitant des températures trop élevées.

IV.3.5. Procédés de métallisation localisée par voie autocatalytique.

1) Déposition autocatalytique résolue par laser.

Nous avons utilisé le protocole expérimental décrit dans le tableau IV.2 en remplaçant l'attaque chimique par une activation localisée de la surface en utilisant un laser de type YAG, laser pulsé utilisé en mode triplet (longueur d'onde de 353 nm). Le spectre d'absorption du polymère acrylique, donné sur la figure IV.9, montre sa forte absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm, "I_o / I" représentant le rapport de l'intensité lumineuse émise sur l'intensité lumineuse transmise. L'utilisation du laser YAG en mode doublé (530 nm) ne convient donc pas pour effectuer l'ablation du polymère. Le laser YAG est utilisé avec une densité de puissance moyenne de 100 mW / mm², soit une densité de puissance instantanée de 420 .10³ W / mm² (pulses de 8 ns, fréquence de tir de 30 Hz).

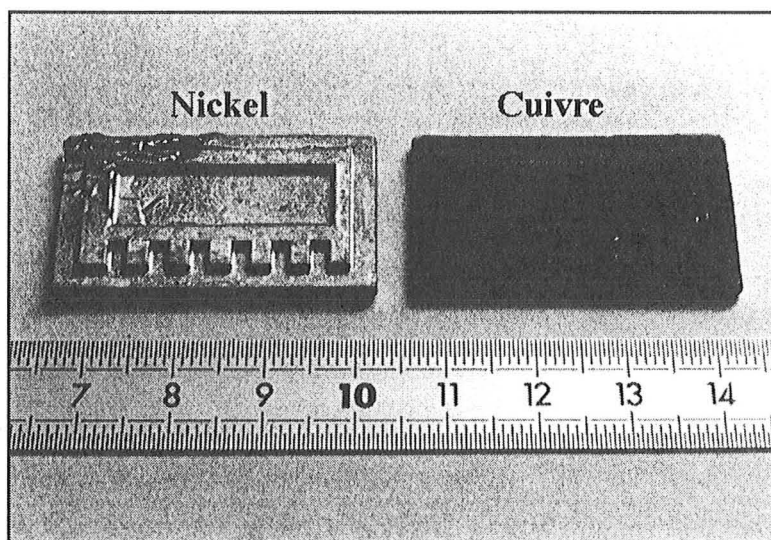


Figure IV.7 : Objets stéréolithographiques métallisés en nickel et en cuivre par voie autocatalytique.

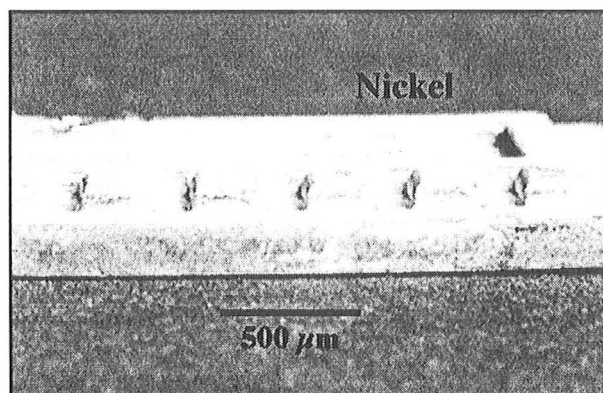


Figure IV.8 : Vue de détail d'un prototype métallisé en nickel.

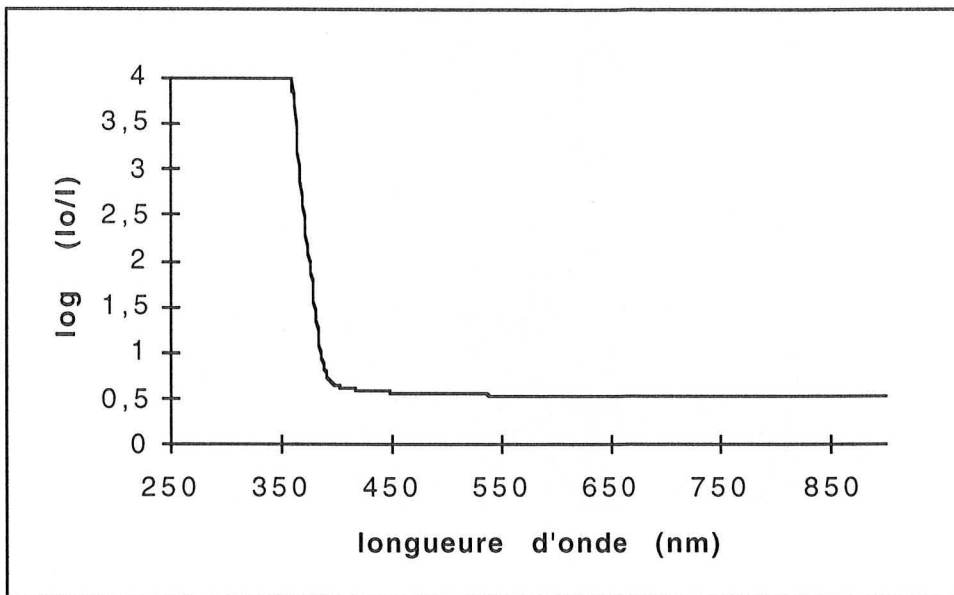


Figure IV.9 : Spectre d'absorption du polymère acrylique.

La surface du polymère a ainsi été activée et une certaine porosité a été créée. Après irradiation, l'échantillon a été immédiatement plongé dans le bain de palladium colloïdal Catalyst 9F™. La figure IV.10 montre un échantillon stéréolithographique fabriqué à partir de résine diacryl et métallisé localement au niveau de la zone activée.

Pour modifier l'absorption de l'énergie photonique incidente ainsi que les propriétés intrinsèques du substrat, la résine peut être formulée à l'aide de charge minérale ou de colorants [12].

Ce procédé de déposition autocatalytique résolue par laser permet une métallisation localisée sur les zones visibles par le faisceau laser des objets fabriqués par stéréolithographie et peut être utilisé pour réaliser un câblage intégré sur une pièce polymère.

2) Attaque sélective par l'acide sulfochromique.

Nous avons remarqué que l'attaque des échantillons bruts fabriqués par SL par des solutions en acide sulfochromique moins concentrées que la solution optimale est partielle sur la surface de l'échantillon (Figure IV.11).

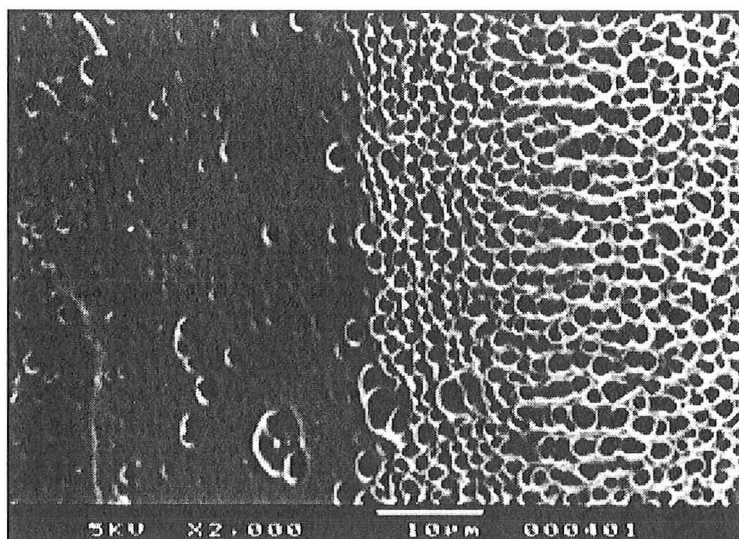


Figure IV.11 : Attaque sélective de l'acide sulfochromique.

Les zones attaquées correspondent aux "vallées" de l'échantillon ayant reçu une densité de puissance photonique moins importante que les "crêtes" lors de la photopolymérisation. Ceci s'explique par le profil gaussien du faisceau laser incident. Ainsi, en régulant la densité de puissance de photopolymérisation, on peut envisager de métalliser sélectivement les substrats.

3) Polymère chargé en dioxyde de titane TiO_2 .

Un procédé de métallisation localisée utilisant les propriétés semi-conductrices du dioxyde de titane TiO_2 a été testé. Une légère réduction de TiO_2 en TiO_{2-x} fait passer le dioxyde de titane d'un état électriquement isolant à un état semi-conducteur pouvant permettre une métallisation par voie autocatalytique directe, c'est-à-dire sans attaque chimique et sans ensemencement de palladium colloïdal. La réduction de TiO_2 est effectuée par irradiation locale du substrat par un laser YAG en mode triplet (puissance moyenne de 80 mW/mm^2 et instantanée de 333 kW/mm^2). Dans un premier temps, nous avons testé la déposition autocatalytique de cuivre sur des pastilles de dioxyde de titane pur, sous forme cristallographique rutilé ou anatase. Le protocole expérimental est décrit dans le tableau IV.3.

étapes du procédé de métallisation	procédé	température (°C)	temps (min)	conditions d'agitation
réduction de TiO_2	irradiation par laser YAG			
déposition de palladium (réduction)	Activateur 1572 TM	ambiante	5	faible ou ultrasons
déposition autocatalytique de cuivre.	Cuposit 251 TM	43-50 °C	30	moyenne

Tableau IV.3 : Métallisation par voie autocatalytique de TiO_2 .

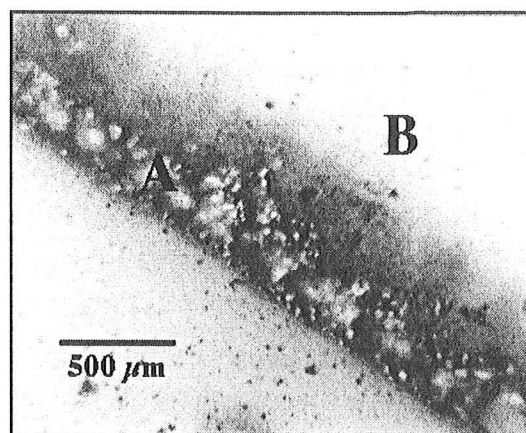


Figure IV.10 : Métallisation résolue par flambage laser
d'échantillons stéréolithographiques.

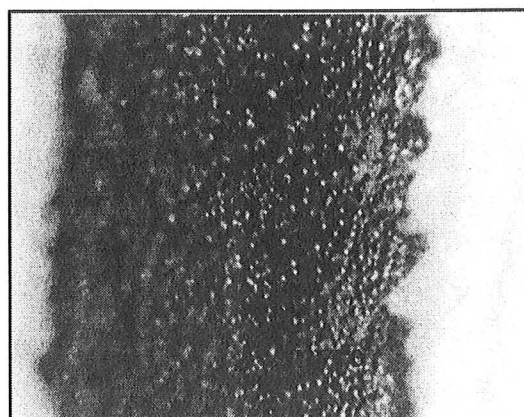
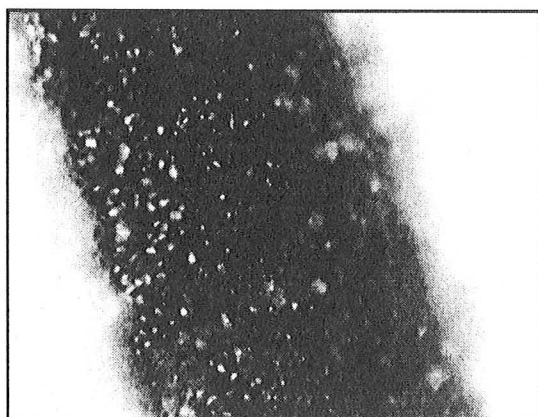


Figure IV.12 : Réduction du dioxyde de titane par irradiation laser puis
métallisation autocatalytique de la zone irradiée (1 mm pleine échelle).

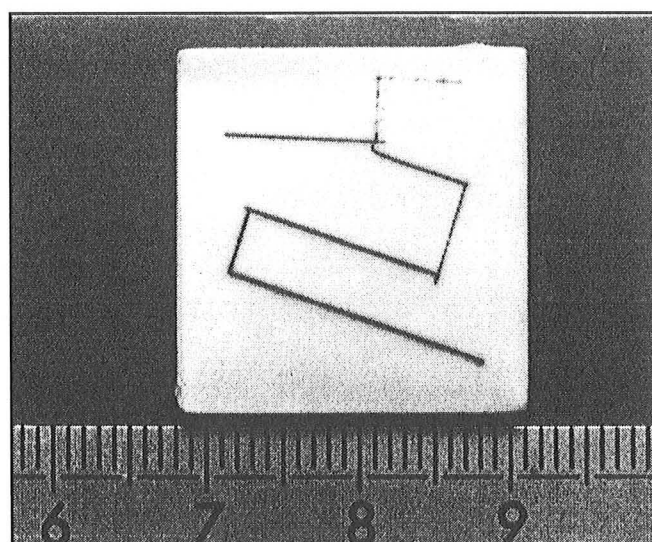


Figure IV.13 : Échantillon fabriqué à partir de résines chargées en TiO_2
irradiée localement par un faisceau laser YAG.

La figure IV.13 montre la réduction partielle de TiO_2 localisée au niveau du trait balayé par le faisceau laser. Nous avons réussi à métalliser localement par voie autocatalytique ces échantillons, voir figure IV.12, la largeur des traits métallisés étant de l'ordre de 500 μm . La métallisation de ces pastilles s'est avérée délicate et s'est produite pour environ 20 % des échantillons pour les deux formes cristallographiques du dioxyde de titane.

Nous avons ensuite fabriqué des échantillons par stéréolithographie à partir de résines diacryl, chargées en poudre de dioxyde de titane à 20% en masse. L'augmentation de la viscosité de la résine a limité la charge de TiO_2 introduite. L'irradiation de la surface de l'échantillon par le faisceau laser YAG génère des traits gris (voir figure IV.13) caractéristiques de la réduction du dioxyde de titane présent au sein de la résine. Dans aucun cas, nous n'avons eu métallisation des zones irradiées par voie autocatalytique. Ce résultat est certainement dû à l'enrobage des grains de dioxyde de titane par la résine polymérisée.

Des essais pourront être effectués avec des résines plus chargées en dioxyde de titane, ce qui est favorable pour la métallisation des échantillons. Il est à noter que ce procédé peut être utilisé comme procédé de marquage (voir figure IV.13).

IV.4. Conclusion.

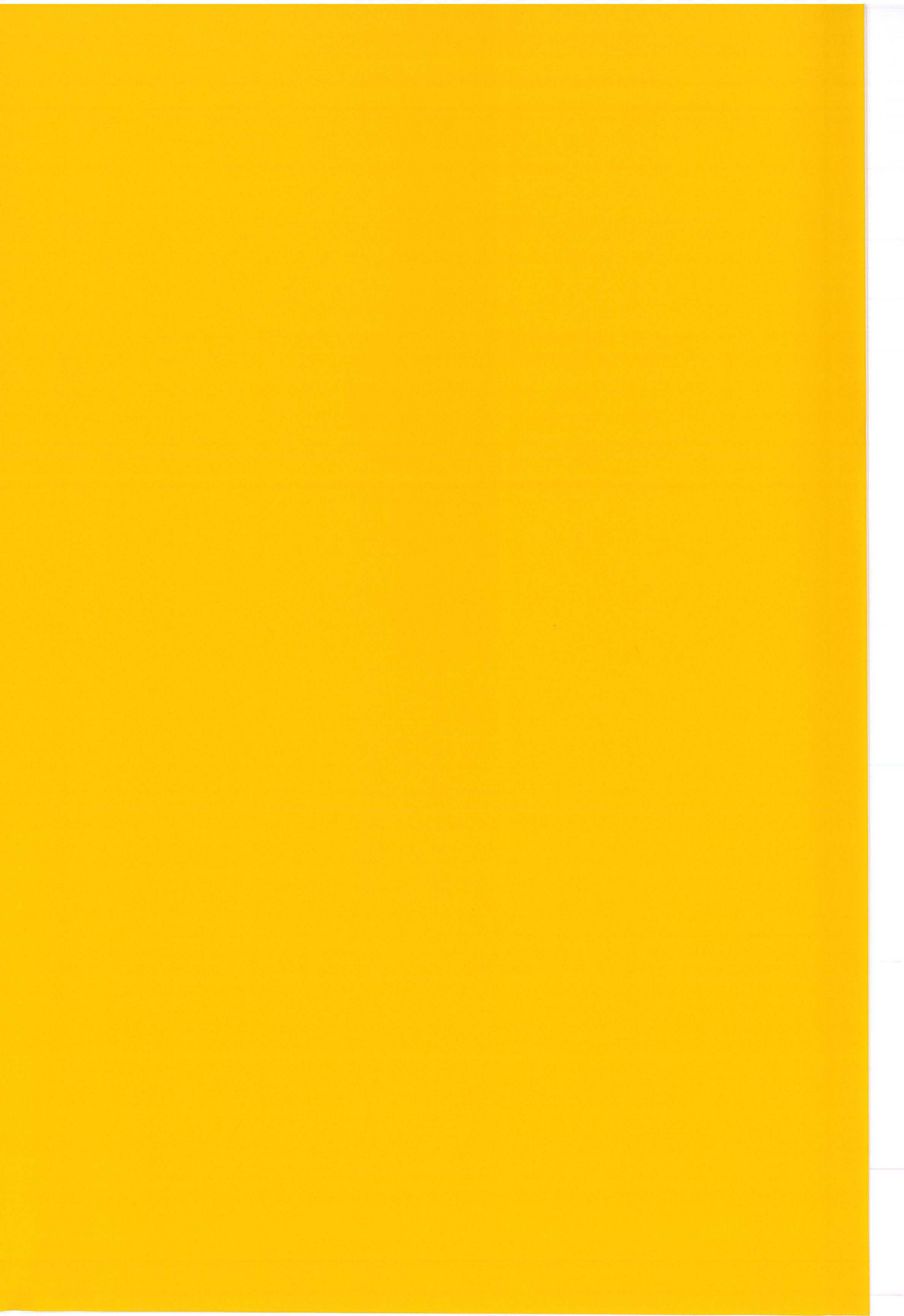
Les procédés de métallisation par déposition autocatalytique sont donc applicables aux objets fabriqués par stéréolithographie. Il faut adapter le pré-traitement au type de résine utilisée et prendre en compte l'inhomogénéité de la surface.

Nous avons métallisé globalement des prototypes fabriqués par stéréolithographie et testé des procédés de métallisation sélective. Nous avons évalué ces procédés en terme de formes géométriques métallisables mais ils devront également l'être en terme d'adhésion, de résolution, et de coût.

Bibliographie

- [1] Y. Okinaka, T. Osaka, in : Advances in Electrochemical Science and Engineering, H. Gerischer et C.W. Tobias (ed.), VCH, D-69451 Weinheim (1994), **3** , 55-116.
- [2] A. G. Schrott, B. Braren, E. J. M. O'Sullivan, R. F. Saraf, P. Bailey, J. Roldan, " Laser-Assisted Seeding for Electroless Plating on Polyimide Surfaces", *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 944-949 (1995).
- [3] R. L. Cohen, K. W. West, "Generative and Stabilizing Processes in Tin-Palladium Sols and Palladium Sol Sensitizers", *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 502-508 (1973).
- [4] T. Osaka, H. Takematsu, K. Nihei, "A Study on Activation and Acceleration by Mixed PdCl₂/SnCl₂ Catalysts for Electroless Metal Deposition", *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1021-1029 (1980).
- [5] J. Horkans, J. Kim, C. McGrath, L. T. Romankiw, "A TEM Study of the Effect of Accelerators on Pd-Sn Colloïdal Catalysts and on the Initiation of Electroless Cu Deposition on Epoxy", *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 300-304 (1987).
- [6] J.E.A.M. van den Meerakker, "On the Mechanism of Electroless Plating, II. One Mechanism for Different Reductants", *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 395-400 (1981).
- [7] K. G. Mishra, R. K. Paramguru, "Kinetics and Mechanism of Electroless Deposition of Copper", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 510-516 (1996).
- [8] B. J. Hwang, S. H. Lin, "Reaction Mechanism of Electroless Deposition : Observations of Morphology Evolution during Nucleation and Growth Via Tapping Mode AFM", *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3749-3754 (1995).
- [9] B.J. Feldmann, O.R. Melroy, "The Mechanism of Electroless Cu Deposition", *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 640-643 (1989).
- [10] Y.F. Nicolau, S. Davied, Organic Coatings, Proceedings of the 53rd International Meeting of Physical Chemistry, Paris, 02-06.01.95, à paraître.

- [11] D. Weng, U. Landau, "Direct Electroplating on Nonconductors", *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2598-2604 (1995).
- [12] N. Pétillon, "Vers la Photographie Tridimensionnelle en Couleur", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France (1995).



Chapitre V. Polymère conducteur utilisé comme couche d'accrochage.

V.1. Introduction.

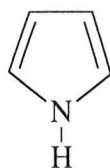
Ce chapitre décrit l'utilisation de dépôts de polypyrrole, polymère conducteur, comme couche d'accrochage pour la métallisation des objets fabriqués par stéréolithographie. Par ce procédé, la métallisation peut être soit globale, soit localisée sur certaines zones de l'objet et répond donc au critère recherché de sélectivité du dépôt métallique.

Dans un premier temps, les propriétés des polymères conducteurs intrinsèques et plus particulièrement du polypyrrole sont décrites puis une revue bibliographique expose les différents procédés de métallisation utilisant le polypyrrole comme couche d'accrochage. La seconde partie de ce chapitre décrit les différents procédés de déposition par voie chimique mis en oeuvre. Ces dépôts sont ensuite analysés par la mesure de leur adhésion et par visualisation par Microscopie à Balayage Electronique (MEB). Le procédé d'ablation par laser permettant de sélectionner les zones à métalliser est également exposé dans cette section. Le procédé d'électrodéposition de cuivre est décrit dans une troisième partie, incluant l'évaluation de l'adhésion de ces dépôts.

V.2. Polymères conducteurs.

V.2.1. Introduction.

Le polypyrrole est le polymère du monomère pyrrole de formule C_4H_5N représenté ci-dessous.



Le polypyrrole est un polymère conducteur électronique intrinsèque, par opposition aux polymères conducteurs extrinsèques que sont les polymères chargés, de particules de noir de carbone par exemple. Le dopage des polymères électroniques intrinsèques par l'introduction au voisinage des chaînes de polymères, de donneurs ou accepteurs d'électrons, fait apparaître des

charges électriques sur les chaînes polymères, augmentant ainsi leur conductivité de manière spectaculaire.

Les polymères conducteurs électroniques sont des macromolécules organiques conjuguées, c'est à dire présentant une alternance de simples et doubles liaisons. Les polymères conjugués doivent être dopés pour présenter un caractère conducteur. En 1977, Shirakawa réalisa pour la première fois le dopage du polyacétylène [1], polymère conjugué le plus simple de par sa formule. Le polyacétylène présentant l'inconvénient d'être instable à l'air, d'autres polymères conducteurs après dopage, le polyparaphénylène par exemple, furent développés

La figure V.1 représente l'échelle de conductivité [2] comparant la plage de conductivité des principaux polymères conducteurs avec celle d'autres conducteurs, semi-conducteurs et isolants classiques.

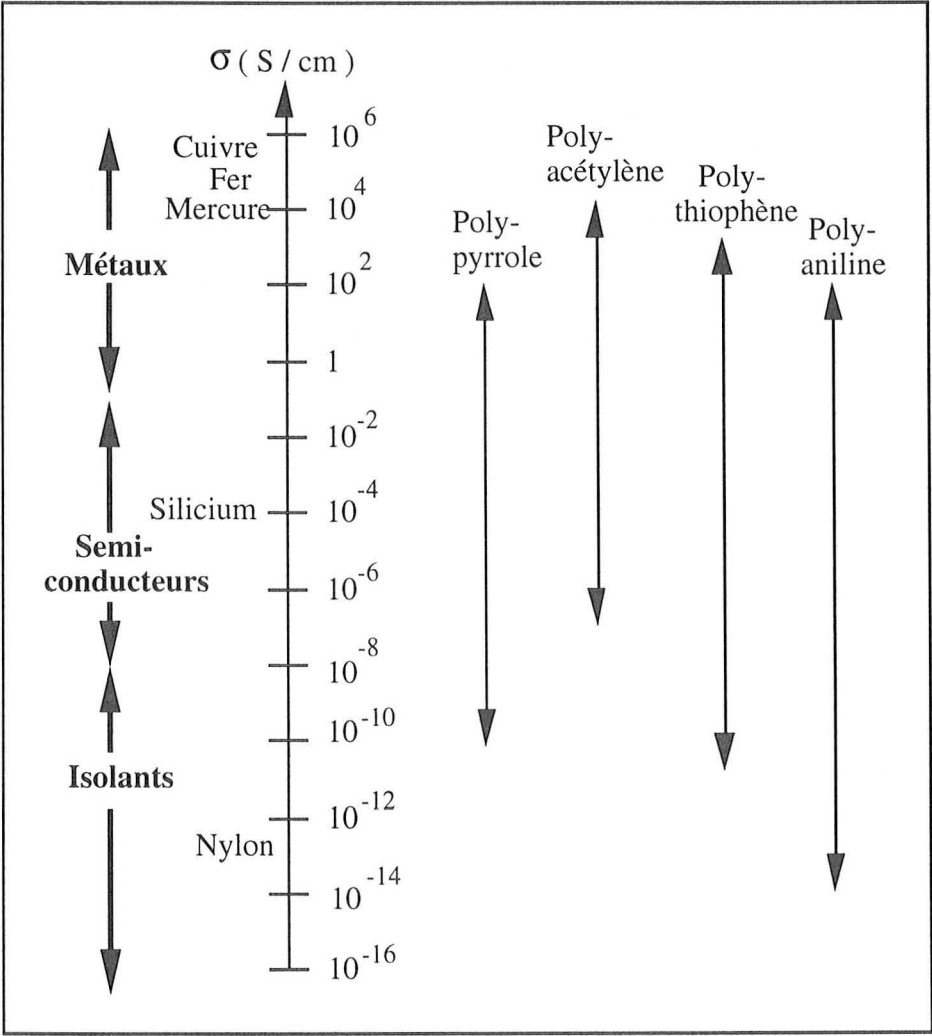


Figure V.1 : Conductivité des principaux polymères conducteurs électroniques.

La conductivité des polymères conducteurs dépend de nombreux facteurs dont l'agent dopant utilisé, la nature et la température du milieu réactionnel, la morphologie étudiée (films minces, grains), le degré de dopage du polymère conjugué. A titre d'illustration, la publication de S. Machida. et col. [3] donne la conductivité du polypyrrole obtenu par voie chimique dans différents solvants. Nous en donnons ci-dessous les résultats (température de réaction : 0 °C, temps de réaction : 20 min, fraction molaire FeCl_3 / pyrrole : 2,33 / 1) :

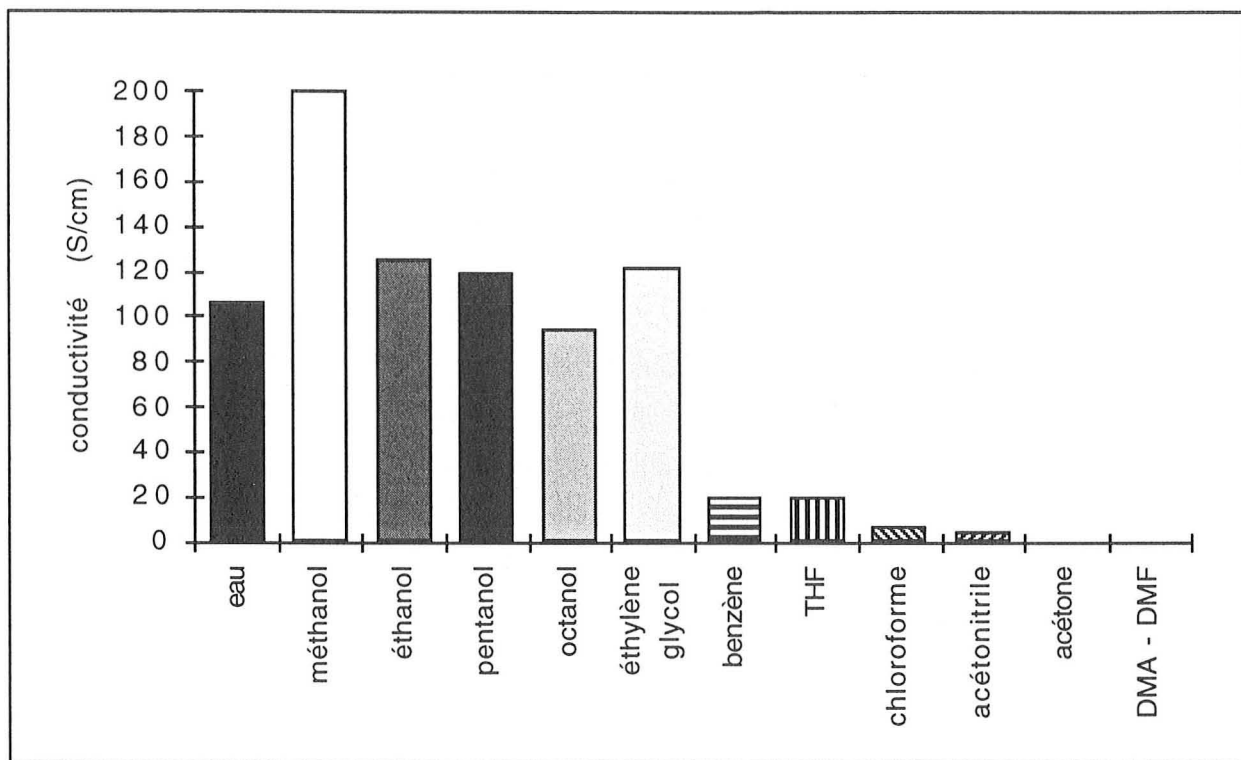


Figure V.2 : Conductivité du polypyrrole selon le solvant réactionnel utilisé.

Les auteurs, S. Machida et col., [3] et [4] précisent que la conductivité est liée au potentiel d'oxydation de la solution qui varie suivant les différents solvants.

Il est à noter que les polymères conducteurs peuvent être déposés suivant deux catégories de procédés, les procédés par voie chimique ou les procédés par voie électrochimiques. Les objets fabriqués par stéréolithographie étant isolants, le polypyrrole ne peut être déposé que par voie chimique.

Les polymères intrinsèques conducteurs trouvent des applications dans les textiles conducteurs, l'absorption antiradar et comme support pour la métallisation de circuits imprimés par exemple.

Les procédés de mise en oeuvre des polymères conducteurs sont multiples, deux procédés utilisant le polypyrrole comme couche d'accrochage pour l'électrodéposition, le premier par

polymérisation en solution aqueuse et le second par une méthode d'élaboration de films minces par un procédé de déposition couche par couche sont développés dans la suite de ce chapitre.

V.2.2 Revue bibliographique.

1) Publications.

Certaines communications [5] à [7] concernent l'utilisation du polypyrrole comme couche d'accrochage pour la métallisation de circuits imprimés. La polymérisation s'effectue en solution aqueuse, une fraction de cette polymérisation s'effectuant à la surface du substrat adhère à celui-ci, et est optimisée suivant la nature de l'agent oxydant utilisé, suivant le temps d'immersion du substrat et du potentiel d'oxydoréduction de la solution.

D'autres communications [8] à [10] proposent l'élaboration de couches minces de polymères conducteurs électroniques. Ce procédé innovant de mise en oeuvre des polymères conducteurs fixe le pyrrole, monomère du polymère conducteur associé, au sein d'un gel à la surface du substrat à traiter. Ce gel est ensuite placé dans le milieu oxydant afin de synthétiser le polymère conducteur à la surface du substrat et d'améliorer son adhésion. Le nombre de cycles à effectuer, le temps de passage dans les différents bains, la température ainsi que la nature de ces bains ont été optimisés par les auteurs. Le prétraitement des échantillons est également évoqué.

Ces deux types d'approches ont déterminé la mise en oeuvre expérimentale de la déposition du polypyrrole sur les objets fabriqués par stéréolithographie. Les conditions expérimentales utilisées suivent les recommandations fournis par ces communications et les deux types de procédé sont utilisés et comparés dans la suite de ce chapitre.

2) Brevets.

* Le brevet [B1] d'Atotech Deutschland GMBH ainsi que celui [B2] commandé par Shipley Company LLC proposent un procédé de formation d'un film de polymère conducteur sur un substrat non conducteur afin de déposer un métal par voie électrolytique ; ils traitent entre autre de la déposition du polypyrrole. Cette déposition du polymère se fait à partir d'une suspension aqueuse de polymère, constituée initialement de monomère pyrrole et d'un agent oxydant.

Le polymère conducteur est adsorbé sur la surface non conductrice. La suspension de polymère à déposer peut se présenter sous la forme de colloïdes ou d'émulsion selon la forme du polymère. Les auteurs prennent comme application de ce procédé la fabrication de circuits imprimés et, dans ce cas un prétraitement du support est nécessaire afin de favoriser l'adhésion du polymère par

adsorption. De la porosité est donc générée sur la surface du support, le polymère y est ensuite déposé et enfin le métal déposé électrochimiquement. De manière générale, on emploie l'acide sulfurique ou l'acide chromique pour attaquer les substrats.

La déposition de polypyrrole est abordée de façon particulière par les auteurs. En complément d'une étude préalable qui utilisait comme solution de déposition une solution comprenant le polypyrrole et un oxydant, FeCl_3 , les auteurs proposent de rajouter un agent stabilisateur tel un surfactant en concentration de 5 à 30 % de la masse de polypyrrole présent en solution. Cet ajout a pour intérêt de supprimer une étape de redispersion des particules déposées sur le support. La durée de l'immersion du support dans la solution de polymère varie de 2 à 10 minutes, à température ambiante. La concentration du polymère dans la suspension doit être adaptée à la conductivité désirée (généralement 1 à 15 % massique).

L'électrodéposition du métal s'effectue ensuite de manière classique en utilisant le support à métalliser comme une cathode dans une solution aqueuse du sel de métal à déposer, solution comprenant un acide tel que l'acide sulfurique et un surfactant. La densité de courant imposée varie de 0,5 à 5 A / dm^2 selon la surface à métalliser, ceci à température ambiante.

* Le brevet [B3] est déposé par le Commissariat à l'Energie Atomique et mandaté par Brevatome. E. Genies propose une invention concernant un procédé de dépôt électrochimique sur un support en matériau isolant électrique.

Ce procédé consiste à déposer tout d'abord sur la surface de ce support une couche de polymère conducteur électronique tel que les polymères et copolymères du pyrrole, du thiophène, de l'aniline, du benzène, et de leurs dérivés substitués. Le support muni de la couche de polymère conducteur peut être utilisé ensuite comme électrode pour réaliser un dépôt électrochimique d'un métal tel que le cuivre. Il est précisé que pour effectuer correctement l'étape de métallisation, la conductivité du polymère conducteur doit être comprise entre 10^{-3} et 10^3 S / cm.

Ce brevet regroupe un vaste champ de procédés d'élaboration de ces supports :

- rendre le support conducteur par dépôt d'un polymère conducteur,
- déposer le métal par voie électrochimique soit en se servant du support comme cathode, soit en se servant du support comme pile électrochimique,
- optimiser le dépôt de polymère en introduisant dans la solution de monomère un solvant approprié, un agent mouillant ou en déposant d'abord sur le support une résine,
- proposer différents procédés de polymérisation oxydante dépendant du mode opératoire, de l'agent oxydant ou du monomère utilisé,
- proposer différents modes opératoires relatifs à des cas particuliers.

Selon un premier mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on réalise le dépôt du polymère conducteur électronique en mettant en contact la surface du support à revêtir avec un monomère polymérisable par oxydation chimique, capable de former un polymère conducteur.

L'auteur cite comme agents oxydants possibles des sels ferriques tels que le chlorure ferrique, des persulfates, des permanganates... Dans ce premier mode de mise en oeuvre du procédé, la mise en contact du support isolant avec le monomère et l'agent oxydant peut être effectuée en deux étapes successives ou en une seule étape.

Selon le second mode opératoire du procédé, on immerge successivement le support dans une solution du monomère, puis dans une solution de l'agent oxydant.

L'auteur propose ensuite plusieurs procédés pour assurer un bon accrochage du polymère conducteur sur la surface du support tels que l'utilisation de solvants organiques ou de produits mouillants. Une autre méthode consiste à déposer tout d'abord sur le support une couche de résine susceptible de faciliter l'accrochage du polymère sur le support.

Dans le cas du cuivre dont le dépôt électrolytique est possible sur de nombreux polymères conducteurs, on peut utiliser comme solution électrolytique des solutions de sels de cuivre en milieu neutre ou acide. Lorsque le polymère conducteur est du polypyrrole, le potentiel de réduction du cuivre est dans une zone de potentiel où le polymère conserve une conductivité non négligeable.

Par ailleurs, la tension au moins au début du dépôt électrolytique devra être relativement importante et l'on pourra travailler sous agitation. En effet, le dépôt de cuivre va commencer à se produire au voisinage immédiat de l'amenée de courant sur le support et cette amenée de courant ne devra pas tremper dans la solution de sel de cuivre.

Le procédé de l'invention peut être utilisé dans de nombreux domaines où il est nécessaire de métalliser des matières plastiques. A titre d'exemple, il peut servir en bijouterie, en parfumerie, en robinetterie, dans l'industrie automobile...

Le procédé de l'invention s'applique quelle que soit la forme du support isolant. On peut utiliser le procédé de l'invention pour recouvrir la totalité de la surface d'un support isolant ou seulement une partie de celle-ci. Par exemple, on peut utiliser un masque pour protéger les parties de la surface qui ne doivent pas être recouvertes.

* Ces brevets décrivent l'utilisation des polymères conducteurs pour la métallisation de substrats isolants ainsi que la difficulté de mise en oeuvre à travers les remarques concernant le prétraitement des substrats, le problème du contact électrique lors de l'électrodéposition et la nécessité d'obtenir un dépôt de polymère conducteur de conductivité suffisante.

3) Procédé industriel.

La société Atotech (95 Cergy-Pontoise), filiale de Elf Atochem, commercialise un procédé de métallisation de trous de circuits imprimés utilisant le polypyrrole comme couche d'accrochage pour le dépôt ultérieur de cuivre électrolytique. Ce procédé est issu du brevet [B2].

V.3. Dépôt chimique du polypyrrole.

V.3.1. Introduction.

Les objets fabriqués par stéréolithographie (SL) à partir de résines acryliques (diacryl 101TM de Akzo Chemical) étant isolants, le polymère conducteur utilisé, le polypyrrole, est donc déposé par voie chimique. Deux voies de synthèses résumées précédemment, la première en solution aqueuse et la seconde utilisant un procédé couche par couche, sont étudiées afin de déposer le polymère conducteur sur les substrats isolants. L'étape préliminaire de prétraitement de la surface de l'échantillon avant dépôt du polypyrrole est dans un premier temps décrite succinctement.

V.3.2. Prétraitement de surface.

Après réalisation des objets par SL, ceux-ci sont placés sous des lampes UV de Wood. Ces objets sont ensuite rincés par une solution d'éther méthylique du tripropylène glycol (TPM) ou par l'acétone puis attaqués par une solution d'acide sulfochromique optimale, présentée précédemment dans le chapitre IV.3.2., afin de générer de la porosité en surface de l'échantillon. Cette porosité favorise l'adhésion du dépôt de polymère conducteur et éventuellement du dépôt métallique ultérieur.

V.3.3. Polymérisation en solution aqueuse.

Le substrat fabriqué par SL est immergé, suivant le procédé décrit en référence [5], dans une solution aqueuse contenant le monomère pyrrole (0,022 mol / l), un agent oxydant FeCl_3 (0,05 mol / l) - FeCl_2 (0,005 mol / l) et l'acide 1,5-naphtalène di-sulfonique acide (NDSA, 0,011 mol / l) comme agent dopant. La polymérisation se déroule à température ambiante suivant le procédé décrit sur la figure V.3.

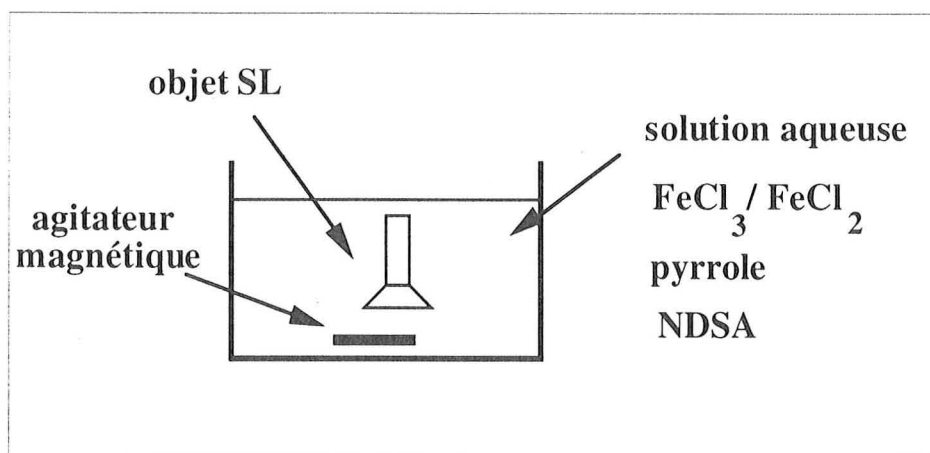


Figure V.3 : Dépôt du polypyrrole en solution aqueuse.

Le pyrrole polymérise en solution et une couche de polymère adhère sur la surface du substrat. Pour avoir une conductivité et une uniformité suffisantes, le substrat est plongé dans trois bains successifs. Puis, il est extrait du bain lorsque la solution commence à noircir ce qui est caractéristique de la polymérisation du polypyrrole. Le temps d'immersion varie sensiblement avec la température, l'utilisation d'un bain thermostaté est donc indispensable pour automatiser ce procédé.

Cette méthode, facile à mettre en oeuvre, présente l'inconvénient de générer un dépôt de faible tenue sur le substrat et d'épaisseur très variable suivant le fait que l'on se trouve sur une zone plane ou un recoin de l'objet tridimensionnel. Le polypyrrole ainsi déposé est utilisé comme couche d'accrochage pour l'électrodéposition de cuivre.

V.3.4. Dépôt couche par couche.

Le substrat est plongé successivement dans différents bains afin d'obtenir une mince couche de polypyrrole conducteur à chaque cycle. Le procédé de dépôt couche par couche défini dans [8] est décrit sur la figure V.4. Il faut réaliser environ 20 cycles pour obtenir un dépôt uniforme d'environ 10 μm d'épaisseur et présentant une très bonne adhésion sur le substrat.

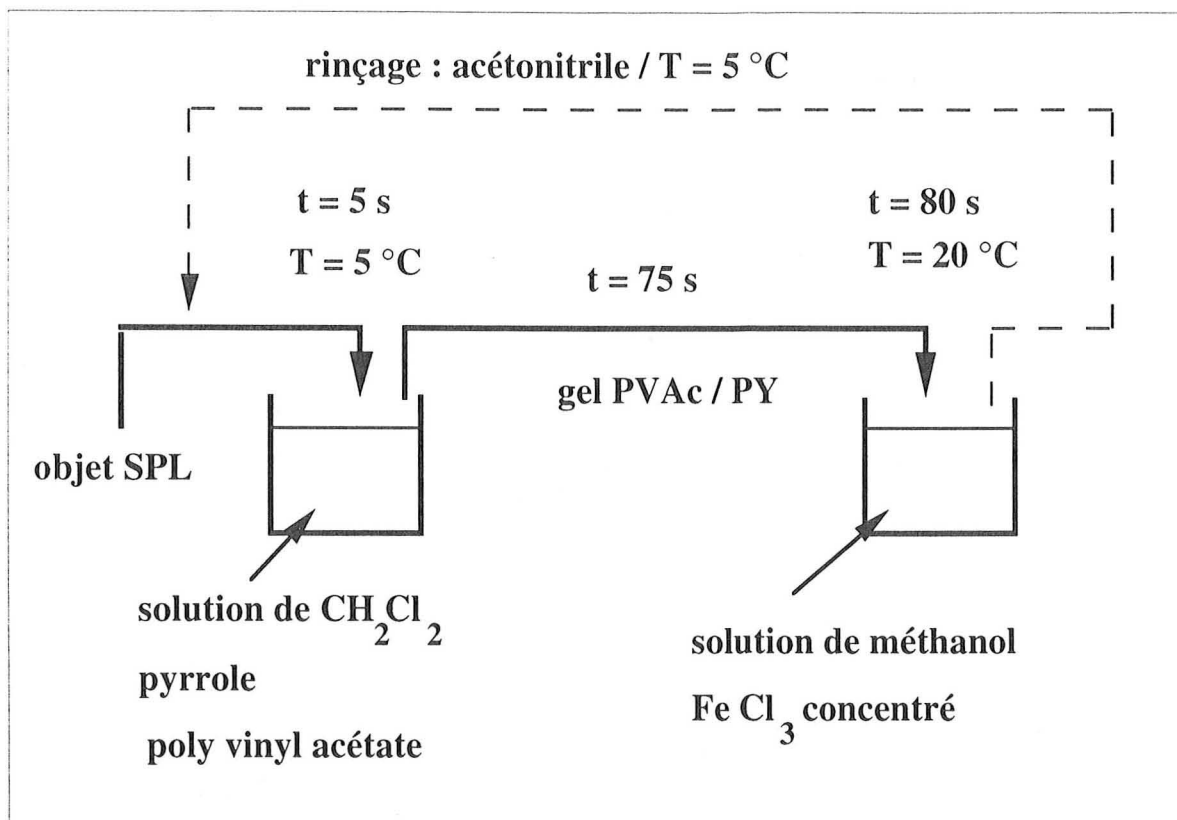


Figure V.4 : Déposition couche par couche du polypyrrole.

La composition massique de la solution de dichlorométhane (CH_2Cl_2) est Pyrrole / Poly vinyl acétate / Di-chloro méthane : 7 / 6 / 87. La solution de méthanol contient 1,5 mol / l de Chlorure ferrique (FeCl_3). L'étape de lavage par l'acétonitrile doit être effectuée avec attention afin de dissoudre complètement le poly-vinyl-acétate présent dans le dépôt de polypyrrole. La nature du dépôt dépend de l'efficacité du lavage, point explicité dans la suite de ce chapitre.

Ce procédé présente l'inconvénient d'utiliser des solvants très nocifs et donc difficiles à mettre en oeuvre. Son adhésion sur le substrat étant très bonne, cette méthode de déposition du polypyrrole est également utilisée pour la métallisation des objets fabriqués par stéréolithographie. .

V.4. Analyse des dépôts de polypyrrole.

V.4.1 Analyse de la conductivité.

1) Techniques expérimentales.

Les mesures classiques de conductivité s'effectuent par des techniques à deux points de contact [11]. La figure V.5 décrit une de ces méthodes appliquée à la mesure de la résistivité de surface

des couches minces, w représentant l'épaisseur du dépôt résistif, D le diamètre du contact argent de forme cylindrique et d la distance entre les deux points de contact.

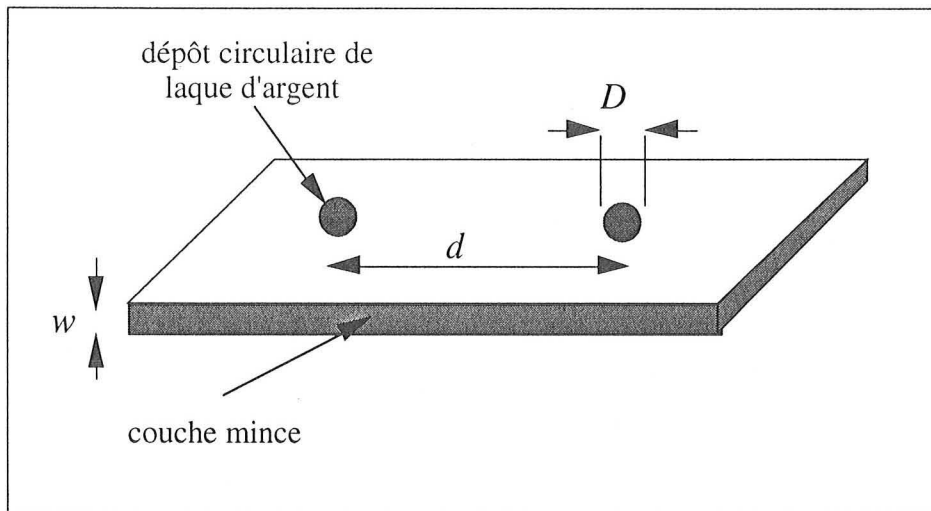


Figure V.5 : Méthode de mesure de la résistivité à deux points de contact.

La mesure de la résistance R entre les deux électrodes en argent donne la résistivité surfacique r du matériau par la relation :

$$r = \pi R \cosh(d/D) \quad \text{avec } R \text{ en ohm, } r \text{ en ohm / square défini par :}$$

$$r = \frac{\rho}{w} = \frac{1}{\sigma w} \quad \text{avec } w \text{ en cm, la résistivité } \rho \text{ en } \Omega \cdot \text{cm} \text{ et la conductivité } \sigma \text{ en S / cm.}$$

Il est à noter que la résistivité surfacique correspond à la résistance d'un solide de base carrée et d'épaisseur quelconque ce qui explique que r soit défini en ohm / square et non simplement en ohm.

La connaissance de l'épaisseur w de la couche mince permet ainsi de déterminer sa résistivité ou sa conductivité. Cette méthode présente l'inconvénient d'être une méthode destructive du fait du dépôt de laque d'argent à la surface de l'échantillon.

Une méthode à quatre points de contact [12] a été mise en oeuvre expérimentalement pour mesurer la conductivité des dépôts de polypyrrole. Cette méthode présente l'avantage d'être non destructive et permet de s'affranchir de la géométrie des contacts. Le schéma de principe de cette technique est représenté sur la figure V.6.

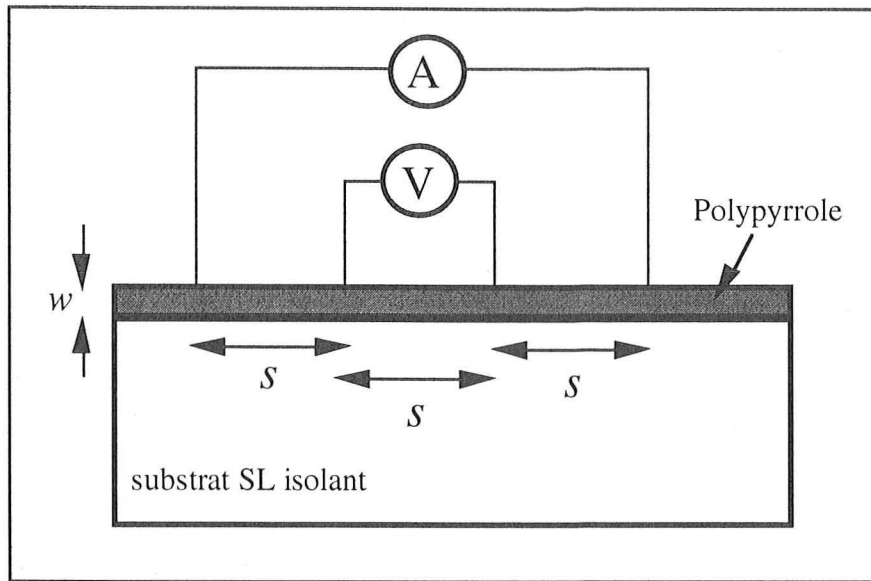


Figure V.6 : Méthode des quatre pointes appliquée à une couche mince conductrice.

Pour une distance s entre les points de contacts supérieur à 2 mm et pour une épaisseur du dépôt inférieure à 0,2 mm, la résistivité surfacique est donnée par la relation :

$$r = \frac{\rho}{w} = \frac{1}{\sigma w} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} \quad \text{avec } r \text{ en ohm/square, } U \text{ en Volt et } I \text{ en Ampère}$$

Il existe d'autres relations si l'on ne se place pas dans les conditions ci-dessus ou si les pointes de touche sont proches d'un bord du substrat [12]. Il est à noter que la résistivité surfacique est indépendante de la distance entre les points de contacts équidistants dans le cas de films minces.

Le dispositif expérimental que nous avons développé au laboratoire DCPR-GRAPP, présente une distance s de 2,5 mm entre les points de contact constitués de micropointes de touche placées sur ressort. Il a été comparé avec la technique de Van Der Pauw utilisée par ailleurs sur des pastilles de polyaniline. Les deux montages expérimentaux donnent les mêmes conductivités à 15 % près sans pouvoir affirmer qu'une technique est plus fiable comparativement à l'autre. La difficulté dans la mise en application de la technique de Van Der Pauw consiste à obtenir un bon contact entre les sondes et le dépôt. Le dispositif expérimental utilisé a également été comparé, au Laboratoire de Physique du Solide de Nancy I, avec un appareil commercial SRM 200 de la société JIPELEC (Grenoble), utilisant la technique des quatre points de contact, la distance s étant de l'ordre de 0,5 mm. Les échantillons testés sont des dépôts d'Oxyde de Titane déposés par pulvérisation sous vide et présentant des degrés d'oxydation variables. La mesure de la conductivité surfacique r de quatre pastilles de conductivités différentes permet de comparer le

dispositif expérimental à un dispositif commercial, les valeurs étant regroupées dans le tableau V.1.

Echantillons	r (k Ω / square) dispositif expérimental	r (k Ω / square) SRM 200	Ecart (%)
I	0,126	0,132	5 %
II	1,82	1,78	2 %
III	57,2	55,7	3 %
IV	740	630	15 %

Tableau V.1 : Comparaison de la conductivité suivant le dispositif expérimental utilisé.

Le tableau V.1 permet de conclure que sur la plage de conductivité étudiée, le dispositif expérimental utilisé donne des valeurs fiables pour la mesure de la conductivité.

2) Résultats expérimentaux.

La figure V.7 présente la conductivité des dépôts de polypyrrole suivant le procédé de déposition utilisé, les zones grisées correspondant aux plages de conductivité obtenues.

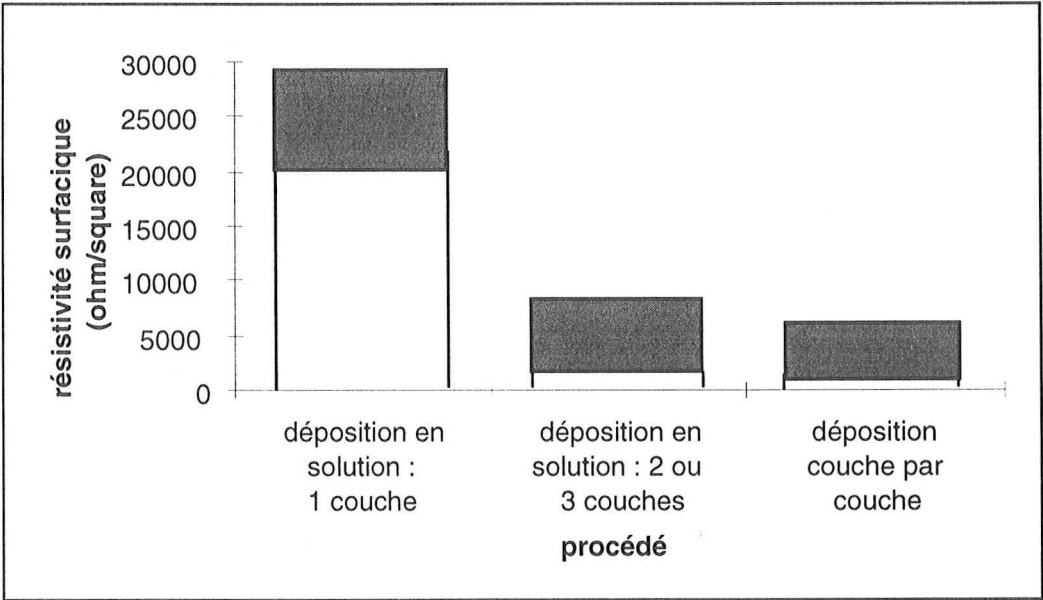


Figure V.7 : Conductivité des dépôts de polypyrrole suivant le procédé utilisé.

Les conductivités obtenues par le procédé couche par couche sont comprises entre 0,8 et 6 kohm/square tandis que la conductivité des dépôts en solution aqueuse est comprise entre 1 et 8 kohm / square.

L'épaisseur des dépôts de polypyrrole par le procédé couche par couche étant de l'ordre de 10 μm , la conductivité de ces dépôts est d'environ 0,2 S / cm. On remarque qu'il est nécessaire d'effectuer plusieurs dépôts par le procédé en solution aqueuse pour retrouver des conductivités présentant le même ordre de grandeur que par le procédé couche par couche, réalisé par environ 20 cycles.

V.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Les dépôts de polypyrrole sont visualisés par MEB afin d'observer la morphologie des dépôts suivant la technique de déposition utilisée et également pour observer l'attaque du polypyrrole par une solution d'acide sulfochromique.

La figure V.8 représente la morphologie du dépôt de polypyrrole obtenu par polymérisation en solution aqueuse suivant le procédé décrit par la figure V.3. Le dépôt est de type granulaire, la taille des grains étant de l'ordre de 10 μm .

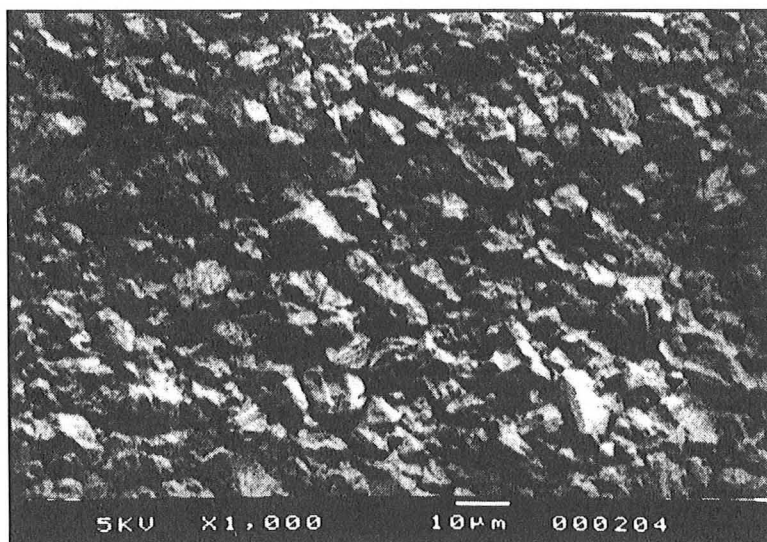


Figure V.8 : Dépôt de polypyrrole obtenu en solution aqueuse

La figure V.9 représente le dépôt de polypyrrole obtenu par le procédé couche par couche.

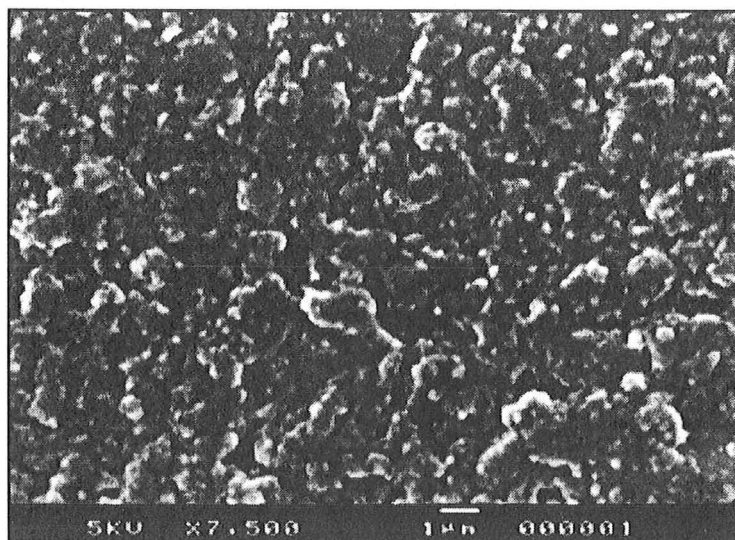


Figure V.9 : Dépôt de polypyrrole par le procédé couche par couche.

Le dépôt de polypyrrole présenté sur la figure V.9 est de type granulaire avec une taille de grain de l'ordre du micromètre, donc plus petite que celle obtenue par le procédé de polymérisation en solution aqueuse.

Le dépôt de polypyrrole a été attaqué chimiquement par une solution d'acide sulfochromique pour améliorer la mouillabilité, critère important pour l'électrodéposition de cuivre, ainsi que l'adhésion du dépôt de cuivre par affinité chimique et / ou par génération de rugosité. La figure V.10 présente un dépôt de polypyrrole obtenu par le procédé couche par couche.

Le dépôt de la figure V.10 a un aspect vitreux dû à une présence plus importante de poly-vinyl-acétate dans le dépôt de polypyrrole ; l'étape de rinçage à l'acétonitrile (voir figure V.4) étant effectuée avec moins d'efficacité que pour le dépôt présenté sur la figure V.9. La solution d'acide sulfochromique pour attaquer ce dépôt a pour composition massique : $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / H_2O / H_2SO_4 : 1,3 / 53 / 45,7. On remarque sur la figure V.10 que cette solution coupe la structure filmogène du dépôt, structure due à la présence importante de poly-vinyl-acétate.

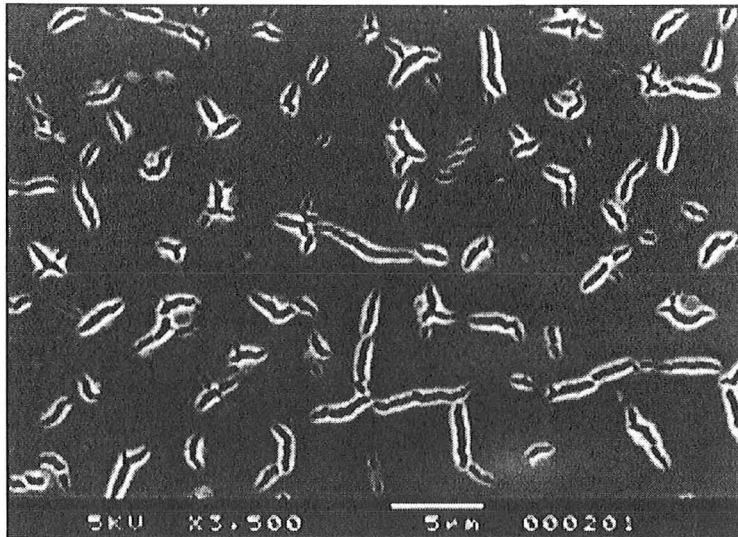


Figure V.10 : Dépôt de polypyrrole attaqué par une solution d'acide sulfochromique.

Il faut donc que l'étape de rinçage par l'acétonitrile soit très efficace lors de l'utilisation du procédé couche par couche du polypyrrole pour éviter la génération de fissures lors de l'attaque chimique du dépôt.

Lorsque l'attaque par la solution d'acide sulfochromique est prolongée sur un dépôt filmogène, les fissures coupent complètement le dépôt de polypyrrole, (voir figure V.11) qui devient alors isolant d'un point de vue macroscopique car composé de microstructures conductrices mais isolées.

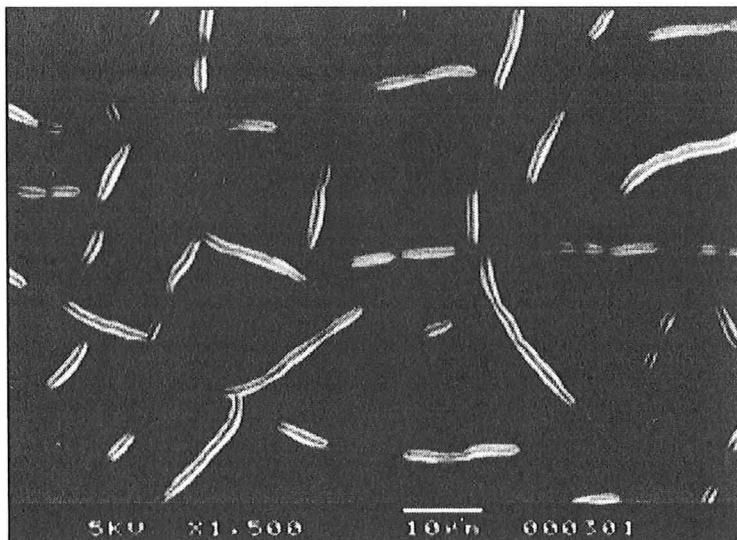


Figure V.11 : Dépôt de polypyrrole macroscopiquement isolant.

Pour un dépôt de polypyrrole non filmogène, lorsque le poly-vinyl acétate est très minoritaire (figure V.9) dans le dépôt ou absent par une déposition de polypyrrole en solution aqueuse,

l'attaque par la solution d'acide sulfochromique ne génère pas de fissures, ni de porosité. L'étape de rinçage afin d'obtenir des dépôts granuleux a été particulièrement soignée pour l'ensemble des objets fabriqués par stéréolithographie métallisés.

V.4.3 Epaisseur des dépôts de polypyrrole.

1) Introduction.

Deux techniques sont développées afin d'enlever localement le dépôt de polypyrrole pour pouvoir en mesurer son épaisseur : la première utilisant le pouvoir d'ablation du laser YAG et la seconde par dissolution du polypyrrole.

2) Utilisation d'un laser YAG.

Le laser YAG permet l'ablation du polypyrrole tandis que le support fabriqué par SL n'est pas dégradé. Pour cela, le laser YAG est utilisé en mode doublet (530 nm), la figure IV.10 montrant la faible absorption de l'énergie photonique par la résine acrylique utilisée à 530 nm. La densité de puissance permettant l'ablation du polypyrrole est mesurée en utilisant le procédé expérimental donné sur la figure V.12.

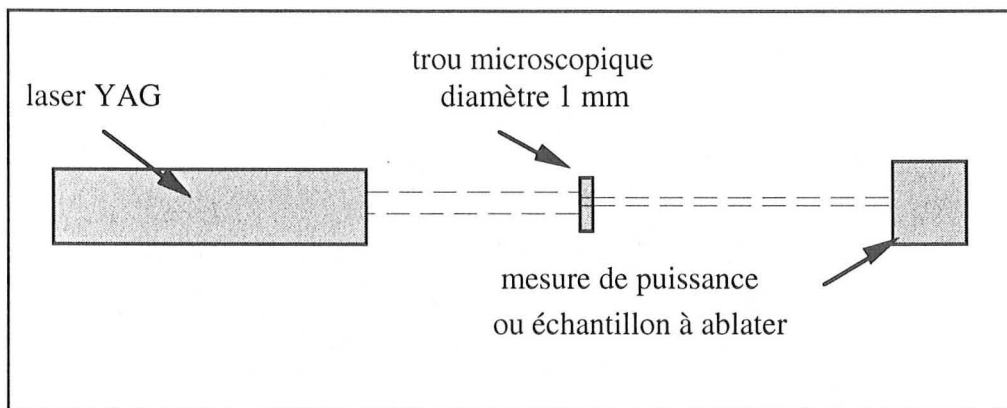


Figure V.12 : Détermination de la densité de puissance d'ablation du dépôt de polypyrrole.

Une densité de puissance moyenne satisfaisante du YAG est de $51 \text{ mW} / \text{mm}^2$ (40 mW pour $0,78 \text{ mm}^2$), soit une densité de puissance instantanée de $214.10^3 \text{ W} / \text{mm}^2$ (pulse de 8 ns , fréquence de tir de 30 Hz).

Le profil réalisé par profilométrie optique (voir annexe 1) permet de déterminer l'épaisseur, de $10 \mu\text{m}$, du dépôt de polypyrrole, mesure obtenue pour un dépôt réalisé couche par couche.

3) Dissolution du dépôt de polypyrrole.

La possibilité de dissoudre le dépôt de polypyrrole à froid a été également testée, l'attaque devant être sélective et ne pas dissoudre le polymère support.

Pour cela, le dépôt de polypyrrole a été mouillé localement avec les différents solvants puis rincé par un second solvant pour évaluer la dissolution et/ou l'attaque du dépôt de polymère conducteur.

Le meilleur procédé obtenu consiste à combiner la propriété de gonflement du polypyrrole par l'acide nitrique 95 % et la propriété de dissolution de cette zone par le diméthylformamide (DMF).

En effet, après gonflement du polypyrrole par l'acide nitrique (95 %), un lavage par le DMF permet d'enlever la totalité du dépôt, par l'utilisation du DMF sous forme de jet suffisamment puissant.

Le profil réalisé de cette dissolution locale du dépôt (voir annexe 1) permet de déterminer l'épaisseur du dépôt de polypyrrole (environ 20 μm). Cet essai a été effectué sur un dépôt de polypyrrole en solution aqueuse. Les crêneaux en surface de l'échantillon sont dus à la rugosité de l'échantillon fabriqué par stéréolithographie avec une périodicité du balayage laser de 150 μm entre chaque trait.

4) Conclusion.

Deux méthodes d'attaque locale du dépôt de polypyrrole ont été mises en oeuvre. La mesure de la conductivité sur les zones attaquées permet de s'assurer que le dépôt de polymère conducteur a été totalement enlevé.

L'attaque du polypyrrole par laser de type YAG est mieux définie et l'étude du profil permet de vérifier que le polymère support n'a pas subi d'ablation. Cette technique est la plus simple à mettre en oeuvre pour la mesure de l'épaisseur des dépôts de polypyrrole.

Les dépôts de polypyrrole obtenus par le procédé en solution aqueuse utilisant trois bains successifs ont une épaisseur comprise entre 10 et 40 μm . Les dépôts de polypyrrole obtenus par le procédé couche par couche ont une épaisseur comprise entre 5 et 15 μm .

La mesure de l'épaisseur du dépôt de polypyrrole permet d'en déterminer sa conductivité électrique. Les dépôts couche par couche présentent donc une conductivité de l'ordre de 1 S / cm et ceux réalisés en solution aqueuse, une conductivité de l'ordre de 0,5 S / cm. Il est à noter que pour le procédé couche par couche, la conductivité du dépôt diminue lorsque son épaisseur

augmente car il passe d'une structure en grappes de chaînes de polypyrrole, à une structure granulaire moins efficace d'un point de vue de la conduction électrique [8] et [9].

V.5. Procédé d'électrodéposition.

V.5.1. Introduction.

Afin de métalliser des pièces fabriquées par stéréolithographie, du cuivre est déposé par voie électrochimique sur le dépôt de polypyrrole, faiblement conducteur, utilisé comme couche d'accrochage. On remarque que le dépôt de cuivre commence au plus proche du contact électrique puis se propage le long du dépôt de polypyrrole, phénomène qui sera largement explicité dans les chapitres VI et VII.

Le paragraphe suivant expose le dispositif électrochimique utilisé pour métalliser les objets fabriqués par stéréolithographie. Des prototypes réalisés par métallisation globale ou localisée seront présentés. Enfin, l'adhésion des dépôts métalliques est également traitée par l'utilisation de tests de pelage et d'arrachement.

V.5.2. Dispositif expérimental.

La figure V.13 représente le dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition du cuivre.

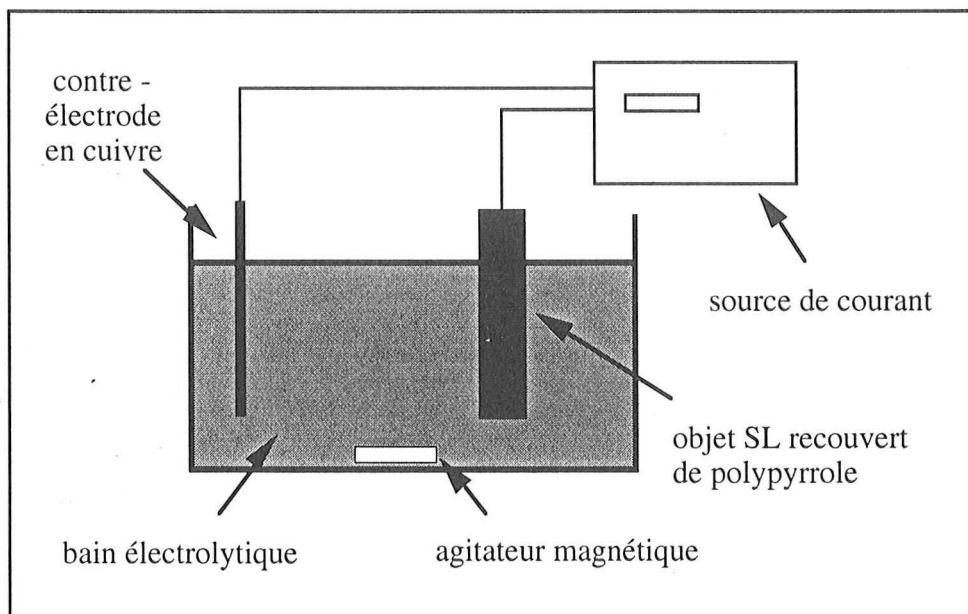


Figure V.13 : Dispositif expérimental.

Après amorçage du dépôt de cuivre sur l'électrode de travail, l'objet est recouvert de polypyrrole avec une intensité de courant d'électrodéposition fixée à 10 mA et pouvant être graduellement augmentée si la surface à recouvrir est importante.

Le bain électrolytique est constitué d'une solution aqueuse avec H_2SO_4 à 0,5 mol / l et CuSO_4 à 0,5 mol / l. La contre-électrode est une grille en cuivre. De plus, la cellule électrochimique est soumise à une forte agitation.

Ce dispositif expérimental a permis de métalliser globalement des objets fabriqués par stéréolithographie et recouverts de polypyrrole. La métallisation s'effectue dans un premier temps à proximité du contact électrique, non plongé dans le bain électrolytique, puis se propage sur la surface de l'échantillon. La métallisation doit être effectuée à densité de courant déterminée en fonction de la qualité de l'agitation du bain afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité.

V.5.3. Prototypes.

Un essai préliminaire de métallisation a été effectué sur un objet de structure fractale présentant une grande surface. La figure (A2-1) en annexe 2 présente cette pyramide fractale métallisée. On remarque qu'il n'a pas été possible de la recouvrir entièrement de cuivre. Un second objet sphérique, présenté en figure (A2-2) a été totalement métallisé. Pour ces deux objets, l'intensité maximale appliquée lors de l'électrodéposition est de 100 mA et la durée de l'électrodéposition de l'ordre de 24 heures.

La figure (A2-3) présente un dépôt localisé, réalisé par ablation laser du dépôt de polypyrrole. Ainsi, le procédé décrit dans ce chapitre permet de métalliser globalement ou sélectivement des objets fabriqués par stéréolithographie.

Les dépôts métalliques sont évalués suivant leur adhésion sur l'objet support afin de déterminer cette caractéristique importante de la qualité des dépôts réalisés par ce procédé.

V.5.4. Adhésion des dépôts métalliques.

1) Tests utilisés.

Des tests préliminaires d'adhésion montrent que la rupture entre le cuivre déposé et l'objet fabriqué par stéréolithographie s'effectue entre le dépôt de polypyrrole et le métal.

L'adhésion du cuivre sur le polypyrrole est caractérisée par des tests de pelage (figure V.14) et d'arrachement sur une pièce métallique de 1 cm² collée avec de l'araldite 2011 (figure V.15).

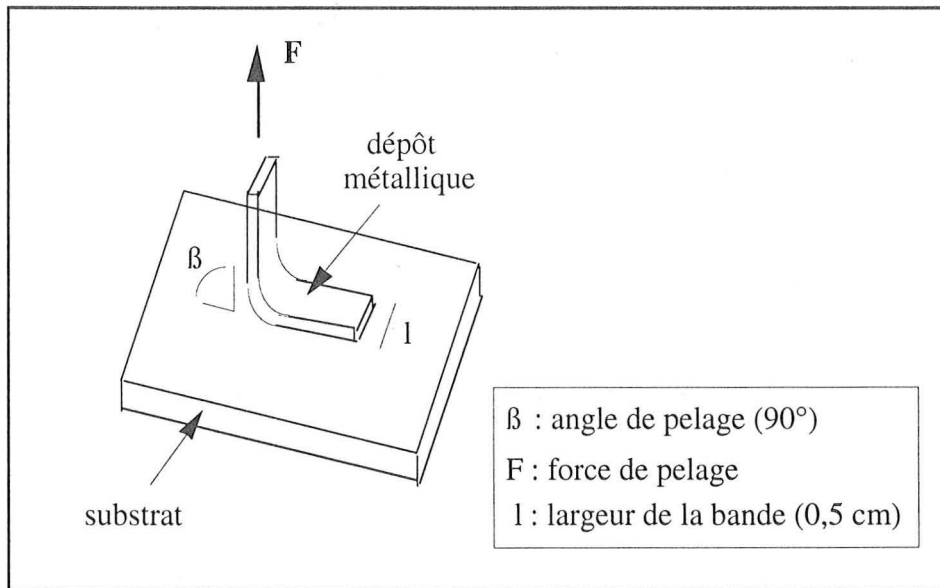


Figure V.14 : Test de pelage à 90° .

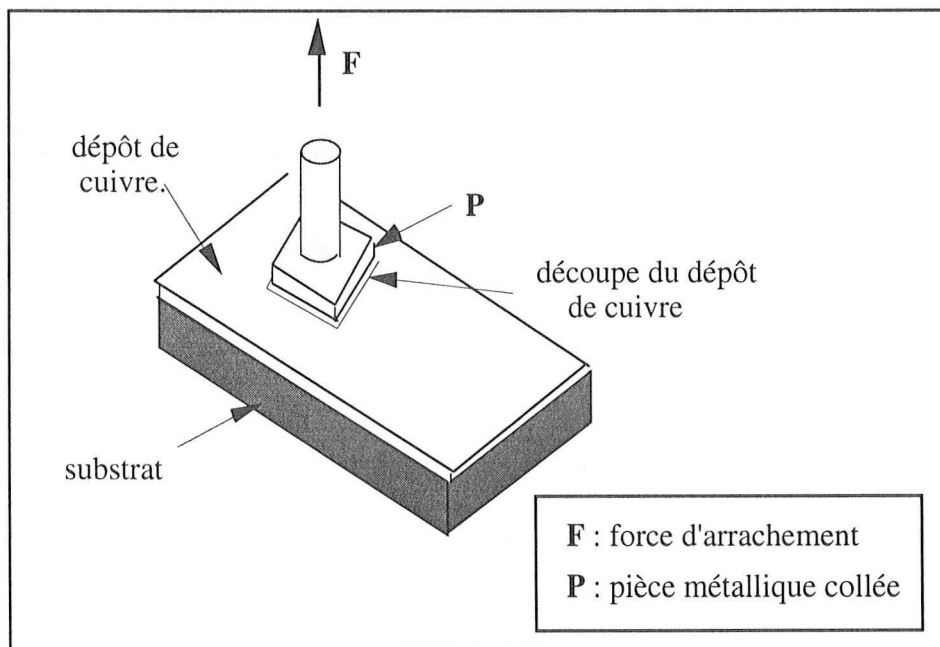


Figure V.15 : Test d'arrachement.

2) Résultats expérimentaux.

Les surfaces supports utilisées ont été polymérisées sous lampes UV. pour ne pas présenter de rugosité particulière.

* Pelage.

La vitesse de pelage utilisée expérimentalement est de 1 cm / min. Deux courbes expérimentales brutes donnant la force de pelage en fonction de la longueur pelée est donnée en annexe 3.

Le tableau V.2 représente les forces de pelage moyennes obtenues pour des dépôts de cuivre sur un dépôt de polypyrrole non traité, pour un dépôt de polypyrrole, non filmogène, traité par une solution d'acide sulfochromique (A.S.), définie dans le paragraphe V.4.2.. Ces valeurs sont comparées à une valeur qualifiée de bonne adhésion dans le cadre de la métallisation de substrats isolants [13].

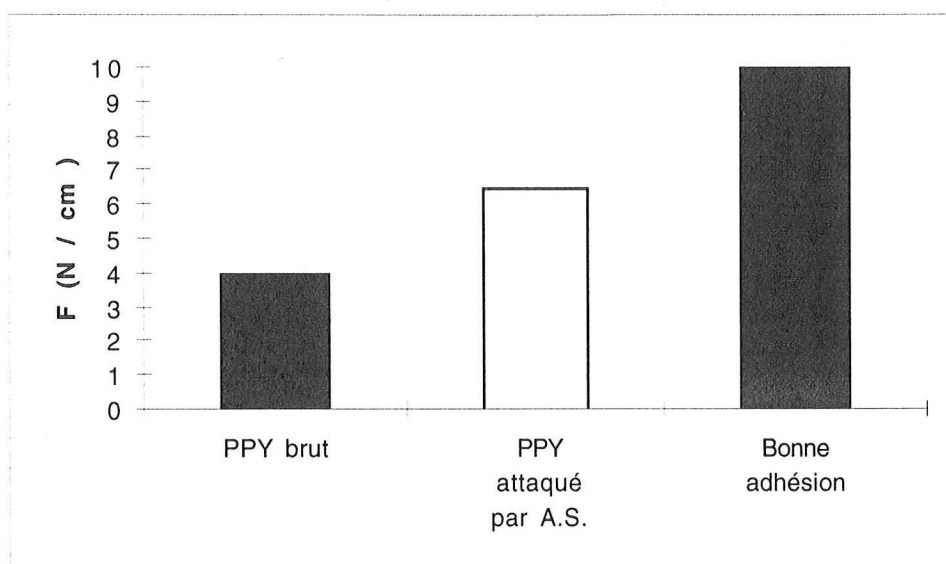


Figure V.16 : Force de pelage des dépôts de cuivre.

On remarque que les forces d'adhésion obtenues par pelage sont correctes en comparaison des valeurs caractéristiques d'une bonne adhésion données dans la littérature. Le traitement du dépôt de polypyrrole par l'acide sulfochromique permet d'améliorer sensiblement l'adhésion du dépôt métallique.

* Arrachement.

La vitesse de traction est de 1 mm / min. Deux courbes d'arrachement sont données en annexe 3. Il est à noter que le retour en arrière factice est dû au mauvais étalonnage de l'appareil, celui-ci n'ayant aucun impact dans cette étude.

Pour les tests d'arrachement, les forces d'adhésion obtenues sont comprises entre 100 et 1000 N / cm². Les valeurs obtenues sont très dispersées du fait de la difficulté d'obtenir un arrachement strictement perpendiculaire au substrat. Dans la littérature [14] et [15], on signale une force d'arrachement de 80 N/cm² pour une déposition sous vide du cuivre sur du PTFE, et des

forces d'arrachement comprises entre 300 et 1000 N / cm² pour une déposition sous vide d'aluminium sur du polyéthylène et polypropylène.

Il est à noter que les tests d'arrachement sont délicats à réaliser. Les essais de pelage semblent en revanche très pertinents pour évaluer l'adhésion du cuivre sur le polypyrrole car très reproductibles et peu influencés par les paramètres opératoires que sont la largeur de la bande métallique pelée et la vitesse de pelage. L'épaisseur du dépôt métallique doit être supérieure à 30 µm pour avoir une tenue mécanique suffisante lors du pelage.

Afin d'augmenter l'adhésion du dépôt, il peut être envisager d'augmenter la rugosité du substrat, pour améliorer l'ancrage mécanique, en complément de l'attaque par l'acide sulfochromique.

V.6. Conclusion.

Un procédé complet de métallisation d'objets fabriqués par stéréolithographie a été développé à partir du polypyrrole. Ce polymère conducteur, utilisé comme couche d'accrochage pour la métallisation, a permis la réalisation de prototypes. Des méthodes expérimentales d'analyses ont permis d'évaluer les différentes étapes du procédé, épaisseur et conductivité du dépôt de polypyrrole, adhésion du dépôt de cuivre sur le substrat par une technique de pelage et d'arrachement. Des indications sont données dans la suite de ce chapitre pour optimiser l'étape d'électrodéposition.

Ce procédé remplit les objectifs fixés, il permet une métallisation globale ou localisée des objets stéréolithographiques. Il devra être développé en suivant les nouveaux développements et procédés de mise en oeuvre des polymères conducteurs. Il peut être également intéressant de coupler ce procédé pour métalliser les zones non accessibles à un premier procédé de métallisation, pouvant être par exemple le procédé de pulvérisation sous vide.

Bibliographie.

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977).
- [2] G. Bidan, « Propriétés électriques des polymères et applications », *Édition Groupe Français d'étude et d'application des Polymères*, **9**, 137-212 (1993).
- [3] S. Machida, S. Miyata, A. Techagumpuch, « Chemical Synthesis of Highly Electrically Conductive Polypyrrole », *Synthetic Metals*, **31**, 311-318 (1989).
- [4] Y. E. Whang, J. H. Han, T. Motobe, T. Watanabe, S. Miyata, « Polypyrroles prepared by Chemical Oxidative Polymerization at different Oxidation Potentials », *synthetic Metals*, **45**, 151-161 (1991).
- [5] F. A. Uribe, J. Valerio, S. Gottesfeld, « Application of Conductive Polymer Precoats for the Metallization of Insulators », *Synthetic Metals*, **55-57**, 3760-3765 (1993).
- [6] M. Saurin, S.P. Armes, « Study of the Chemical Polymerization of Pyrrole onto Printed Circuit Boards for Electroplating Applications », *J. of Applied Polymer Science*, **56**, 41-50 (1995).
- [7] S. Gottesfeld, F. A. Uribe, S. P. Armes, « The Application of a polypyrrole Precoat for the Metallization of Printed Circuit Boards », *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L15 (1992).
- [8] Y. F. Nicolau, S. Davied, F. Genoud, M. Nechtschein, J. P. Travers, « Polyaniline, Polypyrrole, Poly(3-Methylthiophène) and Polybithiophène Layer-by-Layer Deposit Thin Films », *Synthetic Metals*, **41-43**, 1491-1494 (1991).
- [9] Y. F. Nicolau, S. Davied, « Layer-by-Layer Chemical Deposition of Conducting Polymer Thin Films. Method and Procedure », *Organic coating*, Proceedings of the 53rd International Meeting of Physical Chemistry, Paris 02-06.01.1995.
- [10] S. Davied, « Films Minces de Polymères Conducteurs Électroniques », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble I, Grenoble, France (1992).

- [11] A. R. Blythe, « Electrical Resistivity Measurements of Polymer Materials », *Polymer Testing*, **4**, 195-209 (1984).
- [12] L. B. Valdes, « Resistivity Measurements on Germanium for Transistors », *Proceedings of the I.R.E.*, **42**, 420-427 (1954).
- [13] D.M. de Leeuw, P.A. Kraakman, P. F. G. Bongaerts, C. M. J. Mutsaerts, « Electroplating of Conductive Polymers for the Metallization of Insulators », *Synthetic Metals*, **66**, 263-273 (1994).
- [14] R. A. Moody, T.G. Tetreault, J. K. Hirvonen, « Enhanced Metal / Polymer Adhesion by Ion Assisted Deposition », *Metallized plastics 2*, ed. by K.L. Mittal, Plenum press, 373 - 385 (1991).
- [15] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, « Molecular Dynamic Phenomena at Polymer Surfaces and Their Relevance to Polymer Adhesion Behavior », *Metallized plastics 2*, ed. by K.L. Mittal, Plenum press. 363 - 372 (1991).

Brevets

- [B1] Andrea Ragge, Heinrich Meyer, Gonzalo Urrutio Desmaison, « Solution d'enduction de non-conducteurs avec des polymères conducteurs et leurs procédés de métallisation », brevet n° WO 94/04591, *Atotech Deutschland GMBH* (1992).
- [B2] George Allardyce, Kevin Bass, John Graves, James Shelnut, « Procédé et méthode d'électrodéposition », brevet n° EP 0 731 192 A1, *Shipley Company LLC* (1996).
- [B3] Eugène Genies, « Procédé de dépôt électrochimique sur un support en matériau isolant électrique », brevet n° 2 649 126, *CEA*. (1989).

Annexe 1 : Analyse de l'épaisseur des dépôts de polypyrrole.

A1.1. Introduction.

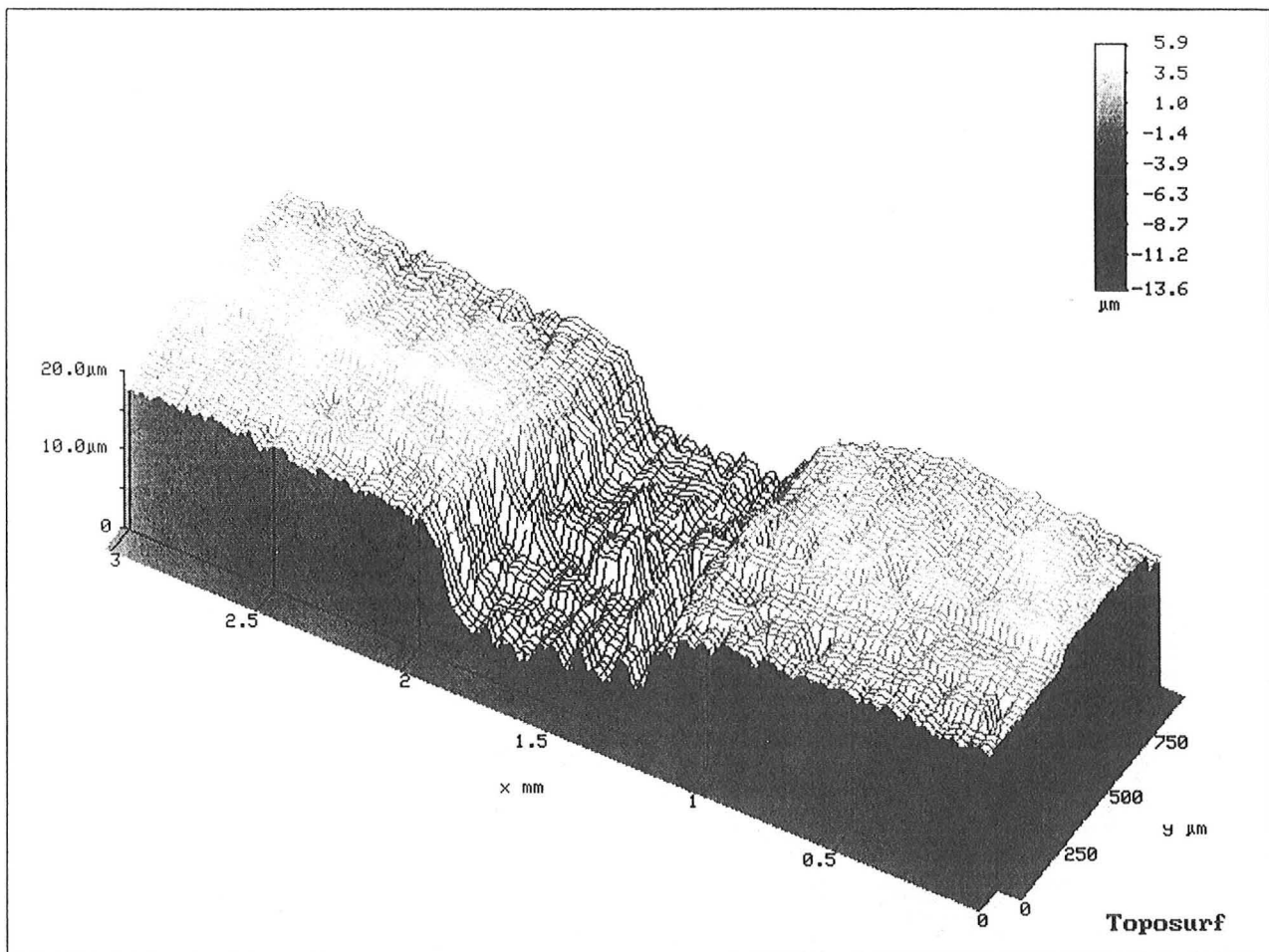
Les profils permettant la détermination de l'épaisseur des dépôts de polypyrrole sont réalisés par profilométrie optique. La société Optilas commercialise le profilomètre UBM ainsi que le logiciel de traitement d'images ToposurfTM utilisés. La résolution verticale maximale du profilomètre est de 0,06 μm avec une amplitude maximale de 1000 μm . La résolution maximale des déplacements horizontaux est de 0,5 μm . Enfin, le faisceau laser utilisé émet dans l'infrarouge et le diamètre du spot focalisé est de 1 μm .

A1.2. Epaisseur des dépôts de polypyrrole.

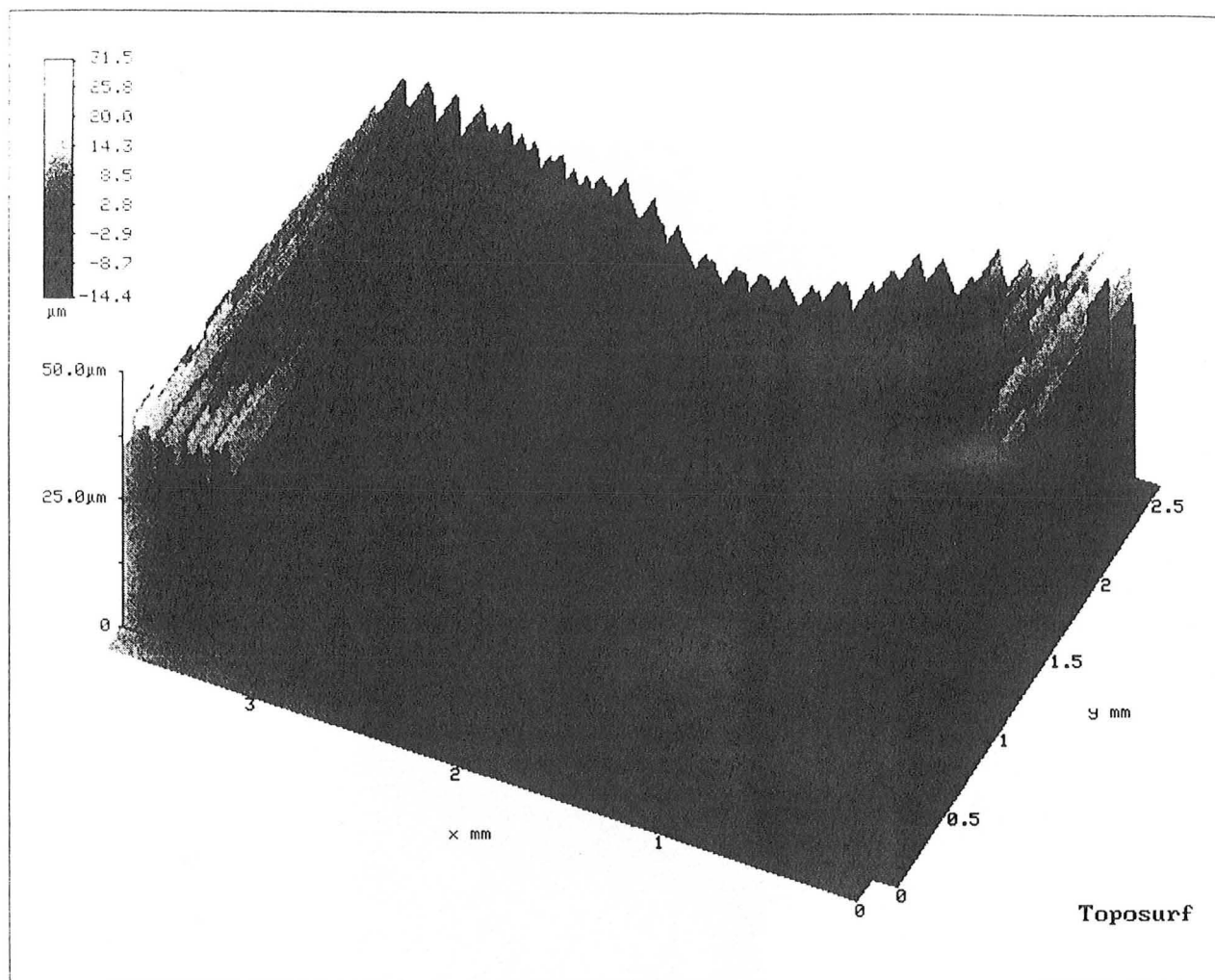
Le substrat en résine acrylique étant jaune transparent tandis que le dépôt de polypyrrole est noir, il est aisé d'identifier l'absence de polypyrrole. La mesure de la conductivité des surfaces attaquées permet également de vérifier que l'attaque ou l'ablation du dépôt sont totales.

La première figure présente un sillon dû à l'ablation du polypyrrole par un laser YAG. L'ablation totale du polypyrrole sur le substrat en résine acrylique permet de déterminer l'épaisseur du dépôt de polypyrrole. Il est dans ce premier cas de figure de l'ordre de 10 μm .

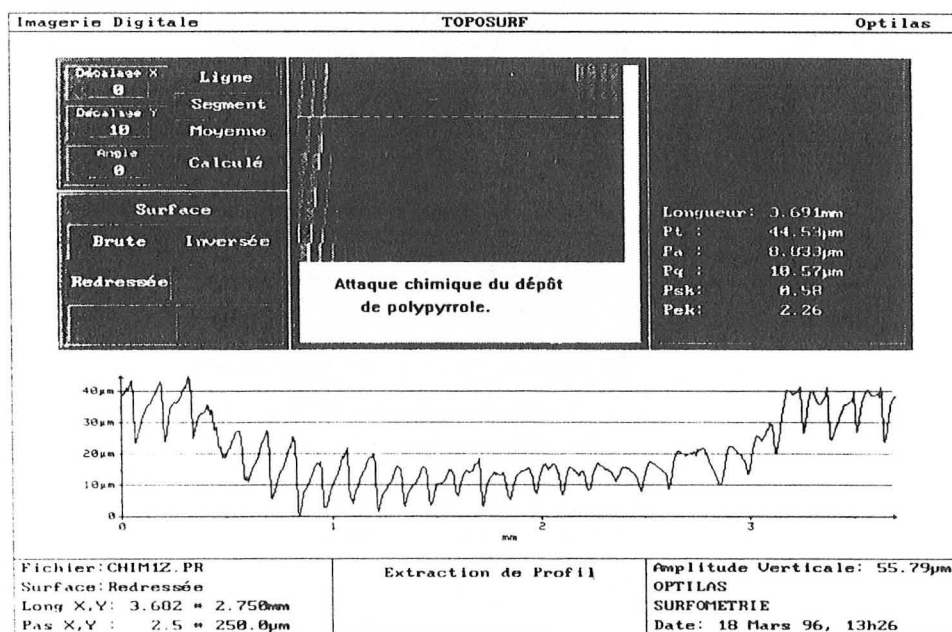
La seconde figure présente l'empreinte générée par la dissolution localisée du dépôt de polypyrrole. Le substrat est une paroi verticale réalisée par stéréolithographie. Chaque créneau, amplifié par l'échelle utilisée, représente le profil des traits photopolymérisés, l'épaisseur des couches étant fixée à 125 μm lors de l'étape de fabrication de ce substrat. Le profil généré par l'attaque chimique du dépôt de polypyrrole indique que l'épaisseur de ce dépôt est de l'ordre de 20 μm .



Ablation du polypyrrole par un laser de type YAG.



Attaque chimique du dépôt de polypyrrole.



Profil de l'attaque chimique du dépôt de polypyrrole.

ANNEXE 2 : Prototypes métallisés

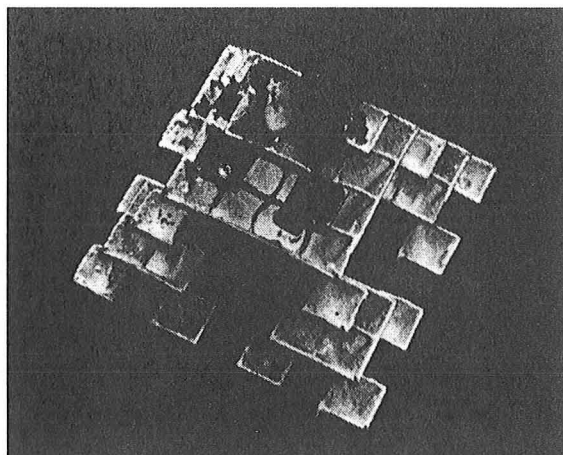


Figure A2-1 : Pyramide fractale métallisée

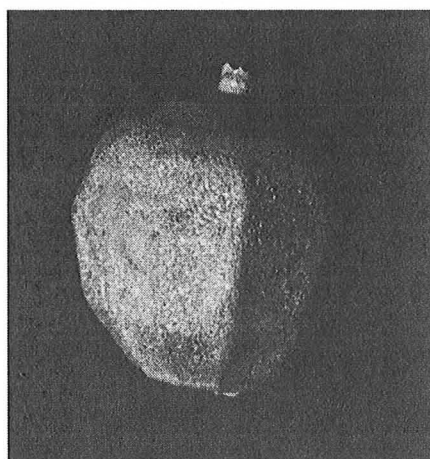


Figure A2-2 : Sphère recouverte de cuivre

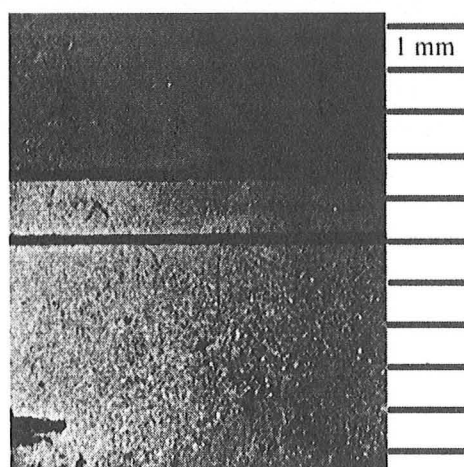


Figure A2-3 : Métallisation localisée

Annexe 3 : Tests d'adhésion.

A3.1. Tests de pelage.

La mesure des forces de pelage est effectuée par un dynamomètre, placé sur un axe vertical asservi. La sensibilité du dynamomètre de marque Indelco utilisé est de 0,05 N et sa charge maximale de 50 N. La bande pelée mesure 5 mm de largeur. La figure A3.1 représente les données brutes de pelage sur un dépôt de polypyrrole attaqué par une solution d'acide sulfochromique avant l'électrodéposition de cuivre.

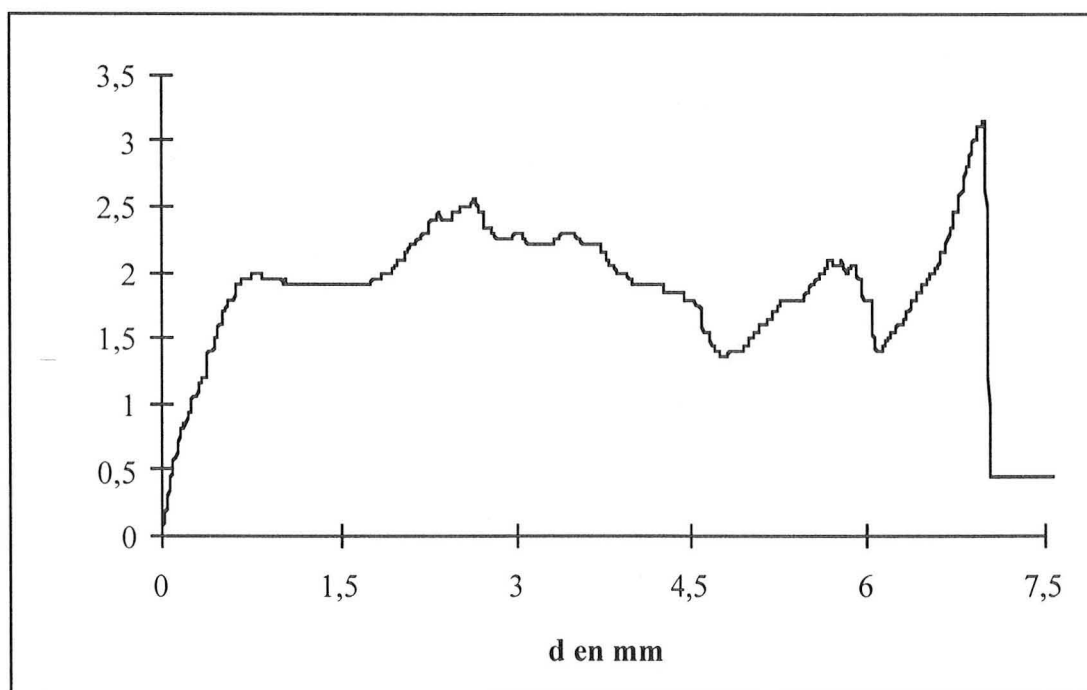


Figure A3.1 : Test de pelage sur une bande de 5 mm de largeur.

La figure A3.2 présente un test de pelage d'un dépôt métallique de cuivre sur un dépôt de polypyrrole non traité par une solution d'acide sulfochromique.

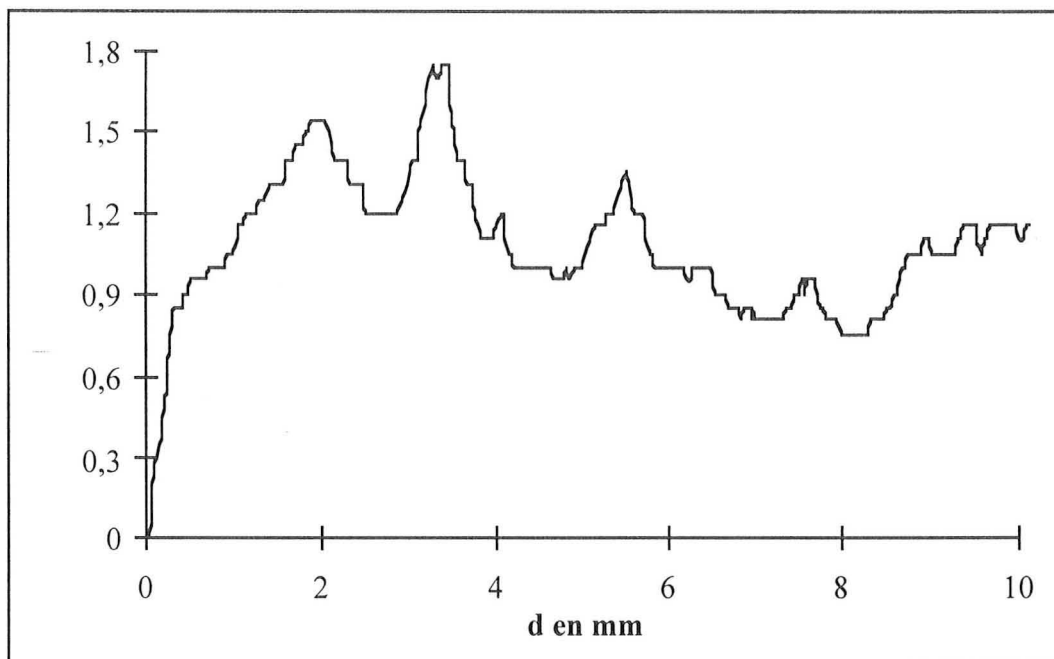


Figure A3.2 : Test de pelage sur une bande de 5 mm de largeur.

A3.2. Tests d'arrachement.

Les tests d'arrachement sont effectués avec un dynamomètre de marque Indelco de sensibilité 1 Newton et de charge maximale 5000 Newton. Les figures A3.3 et A3.4 présentent de résultats bruts de tests d'arrachement de 1 cm² de cuivre sur des dépôts de polypyrrole de mêmes natures. Une légère modification du test utilisé a entraîné une grande différence des résultats obtenus d'où la difficulté de leur interprétation.

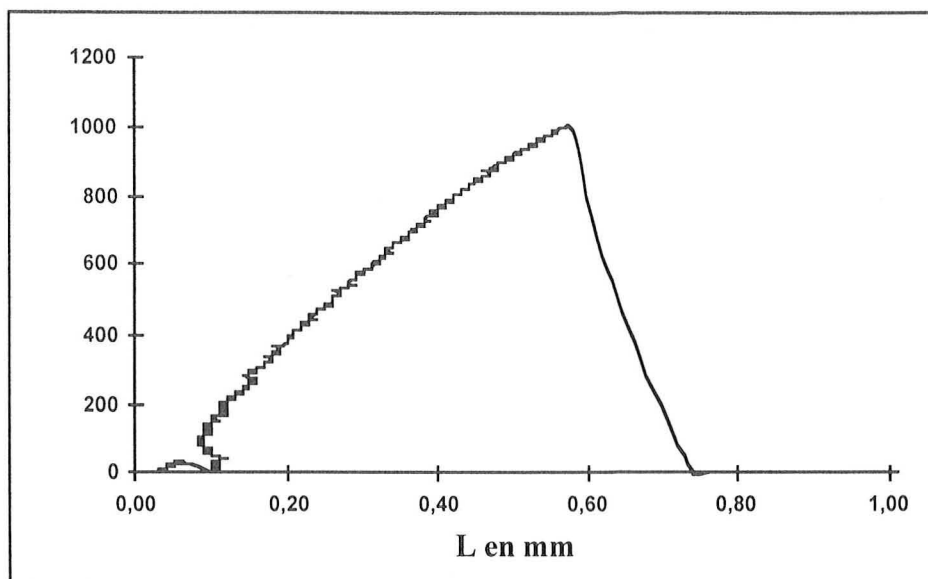


Figure A3.3 : Test d'arrachement de 1 cm² de cuivre.

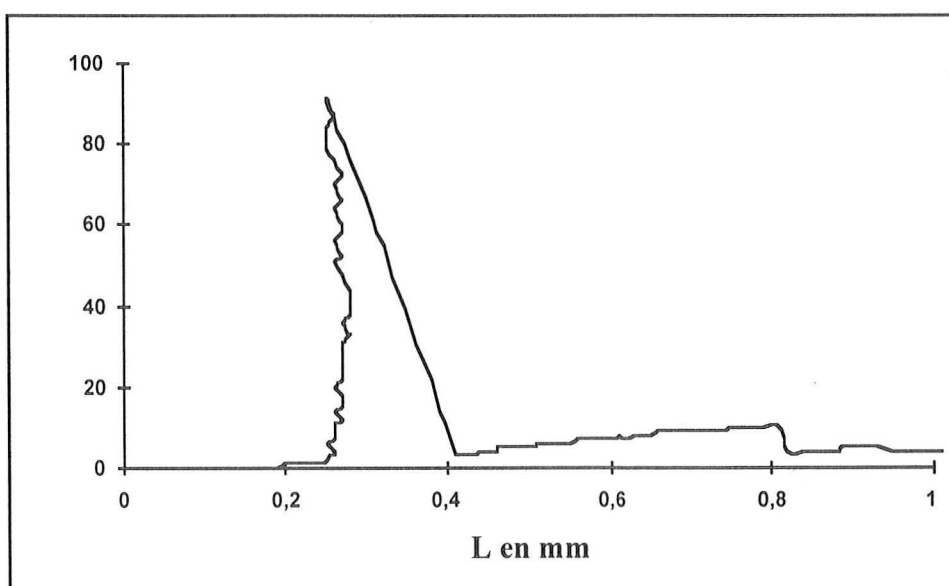
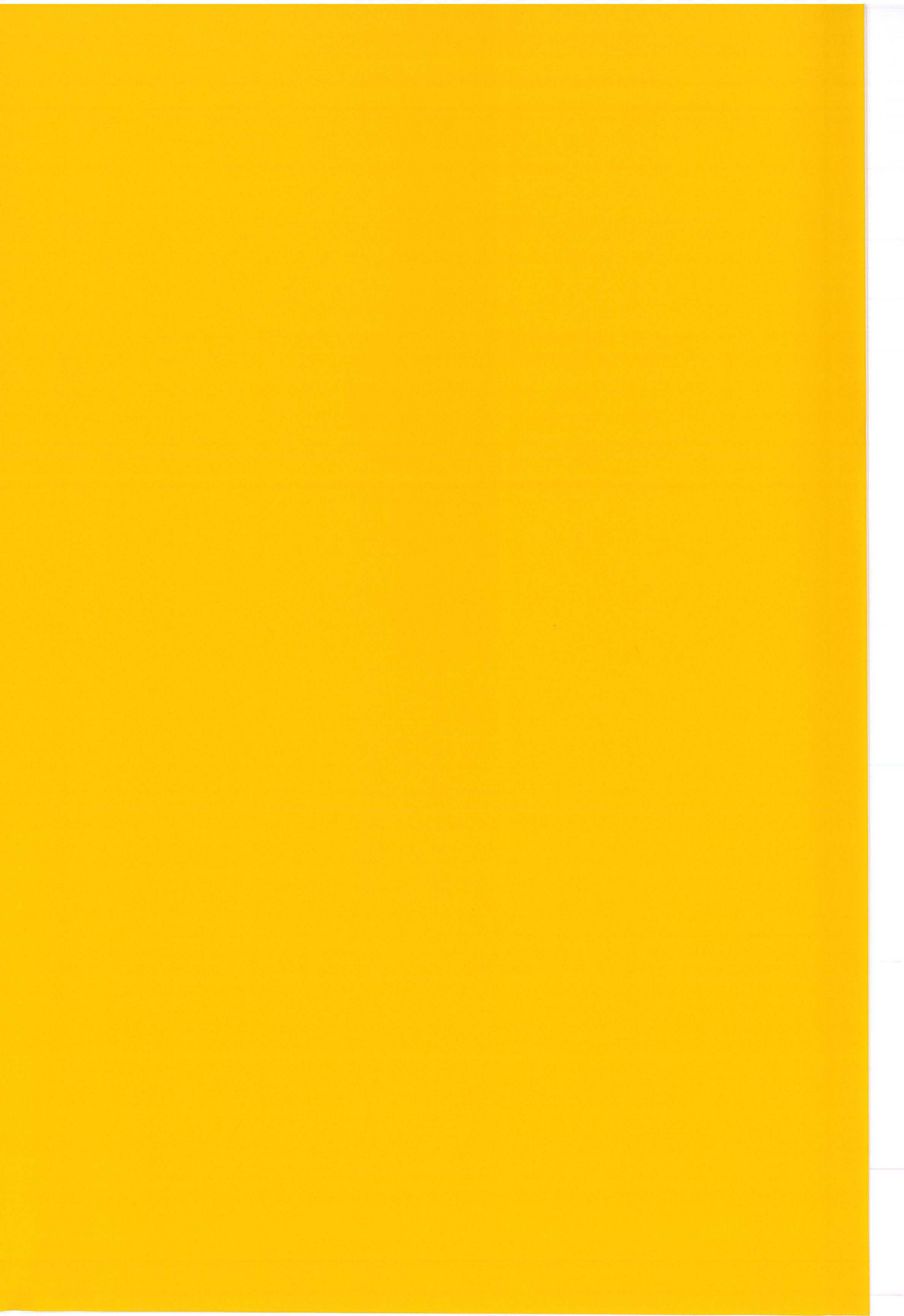


Figure A3.4 : Test d'arrachement de 1 cm² de cuivre.



Chapitre VI. : Étude théorique de l'électrodéposition sur substrats résistifs.

VI.1. Introduction.

La métallisation des objets stéréolithographiques recouverts de polypyrrole s'effectuent par la propagation d'un front métallique. Le dépôt électrolytique se forme dans un premier temps près du contact électrique ou du collecteur de courant puis le dépôt métallique très conducteur se propage à partir du contact sur la surface résistive.

L'objectif de ce chapitre est de décrire des résultats numériques concernant la distribution de courant sur l'électrode métallisée et une analyse de la distribution de courant près de l'intersection entre le substrat parfaitement conducteur et le substrat résistif. Cette analyse donne une prédiction de l'importance de la compétition entre les effets ohmiques dans l'électrolyte et dans le substrat résistif en l'absence de limitations cinétiques. Elle fournit également une formule approchée pour l'estimation de la vitesse de propagation du front métallique et permet de discuter de l'uniformité du dépôt. Ce travail a donné lieu à une publication [1].

Cette étude théorique recouvre un champ d'applications plus large que le procédé de métallisation utilisant le polypyrrole, celui de la métallisation de substrats résistifs, quelle que soit leur nature. Ainsi pour la métallisation de substrats isolants, la couche d'accrochage conductrice peut être réalisée par différentes techniques comme la pulvérisation sous vide, la déposition autocatalytique de films minces ou l'utilisation de différents polymères conducteurs. Lorsque cette couche d'accrochage est très mince ou très résistante, le dépôt électrolytique se propage à partir du contact sur la surface résistive.

Les résultats présentés ne nécessitant que les valeurs des conductivités, ils peuvent être très intéressants pour des études de faisabilité et pour des estimations de dimensionnement de nouveaux procédés électrochimiques de métallisation de substrats résistifs pour lesquels peu de données expérimentales sont disponibles.

VI.2. Exposé du problème.

VI.2.1. Constatations expérimentales.

Nous avons effectué une expérience préliminaire pour nous assurer que la propagation du dépôt métallique n'est pas due à une limitation de transport de matière sur la zone déjà métallisée. Pour

cela, nous avons utilisé un système à convection contrôlée, l'électrode à disque tournant. Le dispositif sera détaillé dans le chapitre suivant. Les conditions hydrodynamiques et les densités de courant d'électrodéposition du métal utilisées nous assurent que le transport de matière n'est pas limitant lors de l'électrodéposition. La figure A1-1 donnée en annexe 1 montre la propagation du dépôt métallique de cuivre à partir du contact électrique, au centre de l'électrode, en fonction du temps.

Si l'on considère la conductivité du cuivre déposé, 6.10^5 S / cm et la conductivité du polypyrrole, 0,1 S / cm, la question posée est de savoir pourquoi le dépôt croît horizontalement et donc pourquoi n'a-t-on pas uniquement déposition du métal sur la zone déjà métallisée parfaitement conductrice ?

VI.2.2. Revue bibliographique.

Gottesfeld et col. [2] décrivent la propagation du front de cuivre en fonction du temps sur un dépôt de polypyrrole conducteur et constatent que la réaction de déposition du cuivre sur le polypyrrole est cinétiquement rapide. La propagation du front métallique débute par la formation de germes à une faible distance de la zone conductrice, suivie par une croissance dendritique qui relie entre eux les germes [3]. Un phénomène similaire a été modélisé par Weng et Landau pour la métallisation électrolytique de substrats isolantsensemencés de sites conducteurs mais isolés de palladium, ce dépôt étant réalisé à partir d'un bain de palladium colloïdal [4].

de Leeuw et col. ont étudié l'électrodéposition du cuivre sur des films de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) [5] pour différents potentiels appliqués et à différentes températures. Les dépôts métalliques ont été réalisés à partir d'un bain de sulfate de cuivre en milieu acide et de trois bains commerciaux, et caractérisés par la suite. Le rapport de la "vitesse de croissance" du dépôt, qui est proportionnelle à la densité de courant sur la zone parfaitement conductrice du substrat, sur la "vitesse du front", qui est la vitesse de propagation de la zone parfaitement conductrice, est déterminé comme étant inversement proportionnel à la racine carrée de la résistance du polymère.

A partir de ces observations expérimentales, les auteurs proposent un modèle mathématique pour interpréter leurs résultats [5]. Ce modèle considère que la distribution de courant dépend d'une compétition entre la résistance de polarisation due au processus interfacial d'électrodéposition et la résistance ohmique due au passage du courant vers le contact électrique à travers le film polymère faiblement conducteur. La propagation du dépôt métallique à partir du contact électrique peut être expliquée comme étant le résultat d'une faible résistance de transfert de charge lors de l'électrodéposition du cuivre sur le polymère résistif qui compense la chute ohmique due au passage du courant à travers la couche résistante. Ce modèle est en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent que la vitesse du front dépend de l'inverse de la racine carrée de la

résistance du polymère. La mesure de la vitesse du front en fonction de la résistance du substrat permet aux auteurs d'estimer les paramètres cinétiques de leur modèle.

VI.2.3. Énoncé du problème.

La résistance de transfert de charge due à la déposition du métal à l'interface électrolyte / substrat n'est pas nécessairement le seul facteur influençant la vitesse de propagation du front métallique. Les effets de distribution de courant peuvent également jouer un rôle important. Un modèle alternatif considérant que la croissance du film métallique est déterminée par une compétition entre la résistance ohmique de la solution électrolytique et la résistance ohmique du substrat faiblement conducteur est également compatible avec les observations expérimentales citées ci-dessus, et cela en l'absence de toute limitation due à une cinétique interfaciale. La propagation du front du dépôt métallique à partir du contact électrique est dans ce modèle expliquée par une forte augmentation de la densité de courant au niveau du front métallique, schématisée par la figure VI.1.

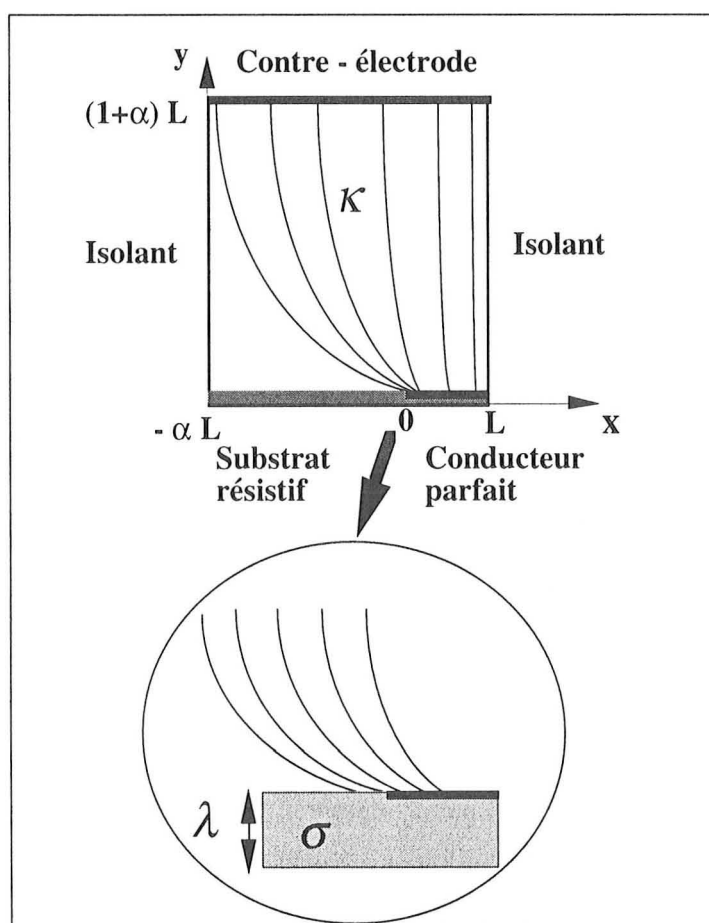


Figure VI.1 : Représentation des lignes de courant au sein de la cellule électrochimique.

La très forte densité des lignes de courant près du bord de la partie conductrice du dépôt entraîne une perte ohmique significative qui oblige une partie du courant à s'éloigner du front et à passer à travers le substrat résistif.

Une déposition préférentielle près du collecteur de courant lors d'une électrodéposition du fait d'une résistance significative du substrat est souvent appelée "effet terminal" et a été traitée de nombreuses fois dans la littérature, cependant pas directement pour la géométrie se rapportant à la propagation d'un film très conducteur sur une électrode beaucoup plus résistive. La référence [6] passe en revue différents modèles qui prennent en compte la cinétique interfaciale et les limitations dues au transport de matière pour différentes géométries. Le traitement numérique effectué dans ce chapitre implique le cas limite d'une distribution primaire du courant, pour laquelle les résistances ohmiques de l'électrolyte et du substrat sont les deux résistances dominantes pour les lignes de courant. La résistance de polarisation due à la cinétique interfaciale d'électrodéposition ainsi que la résistance due au transfert de matière sont négligées. La pertinence qui consiste à négliger la cinétique interfaciale dépend des conditions opératoires ainsi que de la nature de la couche résistive déposée. De plus, l'absence d'effet dû au transfert de matière implique que la densité de courant soit inférieure à sa limite diffusionnelle partout sur l'électrode, y compris au niveau du front de propagation. Ces restrictions étant énoncées, ce modèle peut néanmoins être utilisé comme un modèle simplifié pour des conditions opératoires moins idéales.

VI.3. Résultats numériques.

VI.3.1. Mise en équation.

Pour cette analyse, nous considérons une cellule rectangulaire de géométrie carrée (voir figure VI.2), l'électrode de travail étant parfaitement conductrice pour $0 < x < L$ et ayant une conductivité finie (faible) pour $-\alpha L < x < 0$. L'analyse présentée n'est strictement valable que pour un état stationnaire, alors qu'en réalité la région conductrice se propage avec le temps. A chaque instant, cependant, la distribution de courant est donnée de façon approchée par l'analyse ci-dessous puisque le champ électrique s'ajuste presque instantanément à la nouvelle géométrie.

Un bilan de charge combiné à la loi d'Ohm donne l'équation de Laplace (démontrée en annexe 2) donnant la distribution de potentiel $\phi(x, y)$ dans la solution électrolytique :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0 \quad (1)$$

A la surface de la cathode ($y = 0$), deux conditions limites sont à appliquer, suivant que la surface est recouverte par le dépôt métallique conducteur ou non. Pour la région recouverte du dépôt métallique, l'électrode est simplement considérée comme une surface équipotentielle dont la valeur du potentiel est prise, par commodité, comme le zéro (arbitraire) de notre échelle de potentiel :

$$\phi = 0 \quad \text{pour } y = 0, \quad 0 < x < L \quad (2)$$

Pour la zone faiblement conductrice, non recouverte, un bilan de charge combiné à la loi d'ohm pour le substrat résistif conduit à une équation différentielle supplémentaire (démontrée en annexe 2) donnant la variation de potentiel ϕ en fonction de l'abscisse x le long de la surface de l'électrode :

$$\varepsilon \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad \text{pour } y = 0, \quad -\alpha L < x < 0 \quad (3)$$

soumise aux conditions limites :

$$\phi = 0 \quad \text{pour } y = 0, \quad x = 0 \quad (4)$$

et

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } y = 0, \quad x = -\alpha L \quad (5)$$

L'équation (3) montre le couplage entre les distributions de potentiel au sein de l'électrolyte et du substrat, et l'importance de ce couplage se retrouve à travers le paramètre :

$$\varepsilon = \frac{\lambda \sigma}{\kappa} \quad (6)$$

où λ et σ représentent l'épaisseur et la conductivité du substrat résistif et κ la conductivité au sein de l'électrolyte.

Les faces latérales de la cellule électrochimique représentent des surfaces isolantes, ce qui conduit aux conditions suivantes :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } x = -\alpha L \text{ et } x = L \quad (7)$$

Pour boucler l'énoncé du problème, il est nécessaire de fixer les conditions limites le long de la surface de la contre-électrode. On peut considérer deux cas limites : (a) la contre-électrode est prise comme une surface équipotentielle ou (b) la contre-électrode est soumise à une densité de courant uniforme. Pour les calculs présentés dans ce chapitre, nous avons choisi une densité de courant uniforme le long de la contre-électrode qui conduit à la relation suivante :

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{-i_{moy}}{(1 + \alpha) \kappa} \quad \text{pour } y = (1 + \alpha) L \quad (8)$$

où i_{moy} , la densité de courant moyenne le long de la cathode, est calculée sur la base de la surface de la région parfaitement conductrice uniquement. Bien que la condition limite (b) ait été choisie pour nos calculs numériques, il n'y a pas de différences significatives entre ces deux conditions limites si la cellule est suffisamment grande ($\alpha \gg 1$), ce qui est le cas dans la plupart de ces procédés (discussion dans la référence [6]).

A partir de la distribution de potentiel déterminée par les équations (1) à (8), la grandeur la plus intéressante est la densité de courant cathodique i en fonction de l'abscisse x le long de l'électrode définie par la loi d'Ohm :

$$i = -\kappa \left. \frac{\partial \phi}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (9)$$

VI.3.2. Résultats numériques.

Le problème est reformulé sous forme adimensionnelle en annexe 3. Ce problème a été résolu en collaboration avec J. Deliang Yang et Alan C. West (voir note en fin de chapitre). Les équations de ce modèle (équations (A3-5) à (A3-10), annexe 3) sont résolues par un logiciel utilisant la méthode des volumes finis [7], logiciel utilisé par l'équipe de A.C. West, et par une version modifiée d'un logiciel (BEM) utilisant la méthode des éléments frontières [8]. L'algorithme de résolution du modèle utilisant le logiciel BEM ainsi que les modifications apportées à ce logiciel sont décrits en annexe 4. La convergence suivant l'espacement du quadrillage ou des éléments frontières a été testée et les deux méthodes numériques donnent des résultats identiques.

Il est démontré en annexe 3 que la distribution de courant adimensionnelle i / i_{moy} le long de la surface de l'électrode en fonction de la position adimensionnelle x / L dépend uniquement de deux paramètres adimensionnels : α , représentant la taille relative de la cellule électrochimique comparée à la zone conductrice, et ε / L , représentant l'importance relative sur la distribution de courant de la résistance de l'électrolyte et du substrat. Une approximation semi-infinie, pour

laquelle la distribution de courant est indépendante de la taille de la cellule, est valable pour des valeurs de α suffisamment grandes (voir figure VI.2). Dans ce cas, la résolution de la distribution de courant ne dépend plus que de l'unique paramètre ε / L .

Afin de déterminer la limite de l'influence des dimensions de la cellule sur la distribution de courant, des calculs numériques ont été effectués pour différentes valeurs du paramètre géométrique α pour une valeur donnée du paramètre caractéristique des résistances ε / L . La figure VI.2 illustre de tels calculs pour $\varepsilon / L = 0,1$. Pour $\alpha > 2$, la distribution de courant est indépendante de la valeur de α et le problème de la distribution de courant peut être considéré comme semi-infini.

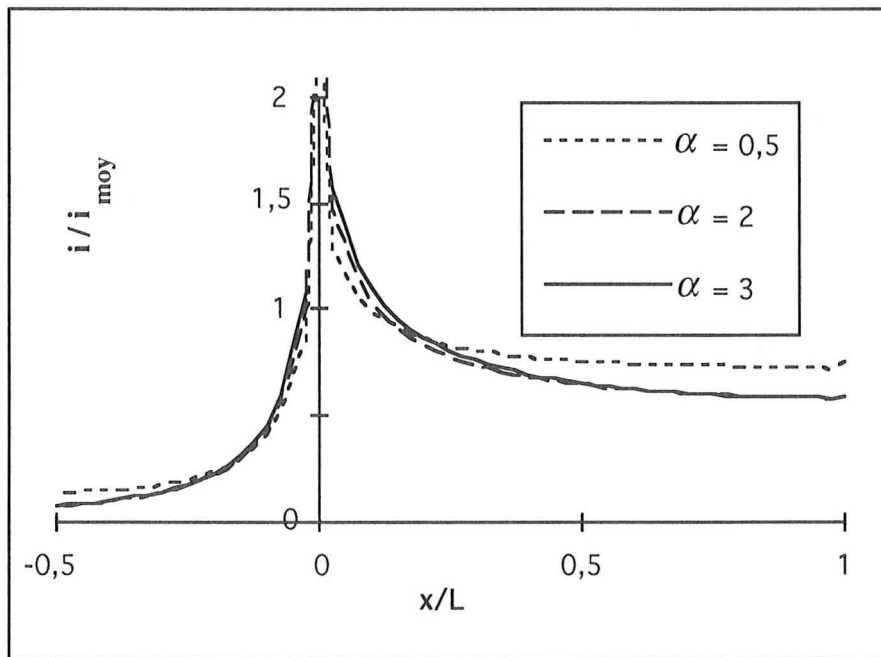


Figure VI.2 : Influence des dimensions de la cellule sur la distribution
de densité de courant pour $\varepsilon / L = 0,1$

D'un point de vue plus général, le problème peut être considéré comme semi-infini pour $\alpha > 2$ lorsque $\varepsilon / L < 0,2$. Pour des valeurs supérieures de ε / L , la valeur limite de α augmentera, cette limite n'ayant plus de signification lorsque les conductances des substrats "résistifs" et parfaitement conducteurs sont suffisamment proches.

La figure VI.3 montre la densité de courant normalisée i / i_{moy} pour $\alpha = 2$ et pour deux valeurs du paramètre ε / L . Lorsque ε / L augmente, la résistance effective du substrat, comparée à la résistance de l'électrolyte, diminue. Cela implique que la région du substrat pour laquelle la densité de courant est importante augmente, mais cette augmentation s'accompagne d'une diminution correspondante de la densité de courant normalisée près de la zone de contact entre le

substrat résistif et la zone parfaitement conductrice. La densité de courant sur la région parfaitement conductrice correspondant à un substrat parfaitement isolant, donc à $\varepsilon = 0$, est donnée à titre de comparaison sur la figure VI.3.

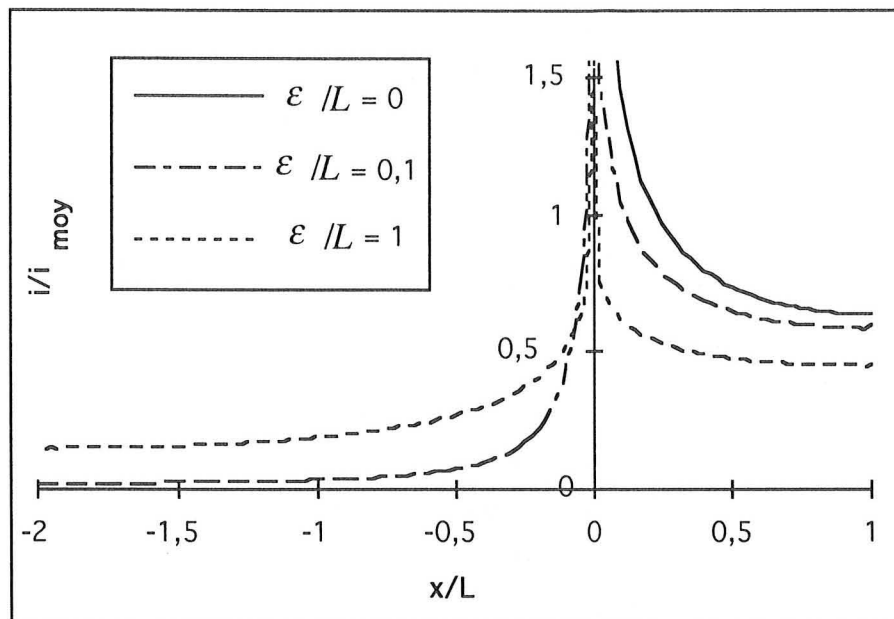


Figure VI.3 : Variation de la distribution de courant primaire en fonction de la conductance du substrat.

Lorsque $\varepsilon / L \rightarrow 0$, le substrat résistif est un isolant parfait, la distribution de courant est donc décrite par l'expression classique de la distribution primaire de courant près du bord d'une électrode. Lorsque ε / L est proche de zéro (mais pas égal à zéro), la distribution de courant peut être approchée par l'expression classique de la distribution de courant sur toute l'électrode, excepté dans une petite zone au niveau de l'intersection des deux substrats sur l'électrode. Une étude approfondie du comportement de la distribution de courant près de cette intersection lorsque ε est petit nécessite une analyse mathématique spécifique généralement connue sous le terme d'analyse par perturbation singulière.

VI.4. Analyse par perturbation singulière.

VI.4.1. Introduction.

Une introduction générale à la méthode des perturbations est donnée par Van Dyke [9] avec des exemples provenant de la mécanique des fluides. Ces méthodes ont été précédemment appliquées à des problèmes électrochimiques, par exemple en [10] [11]. Cette analyse mathématique, connue également sous le nom de méthode des limites asymptotiques appariées, commence par

l'identification de la solution dite *externe* de la distribution de courant qui est valable partout excepté dans une zone proche du front du dépôt. La solution du problème de distribution de courant dans la zone du front, dite solution *interne*, est réécrite en terme de variables locales "étirées" correctement choisies. La solution *interne* limite, "loin" du front (en terme de variables étirées), doit coïncider avec la solution *externe* limite "proche" du front. La solution exacte pour la totalité de l'électrode (incluant le front) est alors déterminée en ajoutant les solutions internes et externes et en retranchant la limite asymptotique de la solution externe au niveau du front.

VI.4.2. Position du problème.

En général, les solutions internes et externes sont exprimées sous forme d'une expansion en série du paramètre de perturbation $\mathcal{E}$, mais dans notre cas, seul le premier terme de ces séries est retenu. Le premier terme de la solution externe (loin du front) est obtenu en posant $\mathcal{E} = 0$ et correspond au problème classique de distribution de courant pour une électrode conductrice entourée d'un isolant parfait. La figure VI.4 schématise dans la cellule électrochimique les régions internes et externes utilisées pour l'analyse.

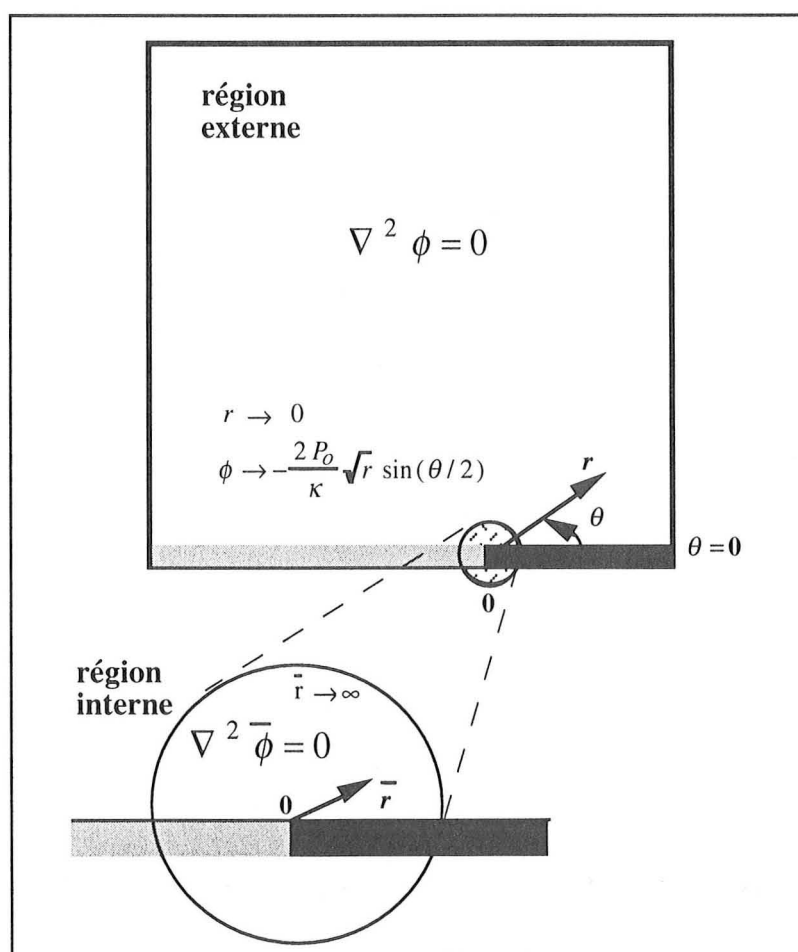


Figure VI.4 : Représentation schématique des régions internes et externes utilisées par la méthode des limites asymptotiques appariées.

VI.4.3. Mise en équation.

L'équation (3) suggère que la taille de la région interne devrait être du même ordre de grandeur que ε . Il apparaît ainsi que les variables d'échelle peuvent être redimensionnées sur cette base, ce qui conduit aux variables "étirées" suivantes :

$$\bar{x} = \frac{x}{\varepsilon} \quad (10)$$

et

$$\bar{y} = \frac{y}{\varepsilon} \quad (11)$$

Le comportement asymptotique de la solution externe lorsque l'on s'approche du front s'établit comme suit [12] [13] :

$$\phi(r \rightarrow 0) = -\frac{2P_0}{\kappa} \sin(\theta/2) \sqrt{r} \quad (12)$$

où r et θ sont les coordonnées cylindriques avec l'origine à l'intersection des substrats résistifs et parfaitement conducteurs (voir figure VI.5), et P_0 est une constante dépendant de la densité de courant moyenne i_{moy} ainsi que des dimensions et de la géométrie de la cellule électrochimique.

Dans le cas particulier d'une cellule rectangulaire de dimensions semi-infinies (vérifié pour α suffisamment grand), P_0 dépend uniquement de i_{moy} et de la longueur L de la région parfaitement conductrice [12] [13].

$$P_0 = i_{moy} \frac{\sqrt{2L}}{\pi} \quad (13)$$

Pour d'autres géométries, P_0 restera proportionnelle à i_{moy} mais la constante de proportionnalité variera.

Pour résoudre le problème dans la région interne utilisant les coordonnées étirées $\bar{x}$ et $\bar{y}$, il est opportun de définir la distance radiale étirée :

$$\bar{r} = \frac{r}{\varepsilon} \quad (14)$$

L'équation (12) suggère de redimensionner la variable potentiel afin qu'elle soit indépendante de la taille et de la géométrie de la cellule, et également indépendante des résistances de la solution et du substrat résistif, par :

$$\bar{\phi}(\bar{x}, \bar{y}) = \frac{\phi(x, y)}{(P_0 / \kappa) \sqrt{\varepsilon}} \quad (15)$$

Le potentiel et les coordonnées d'espace redimensionnés pour la région interne ne modifient pas la forme de l'équation (1), qui reste l'équation de Laplace pour le champ de potentiel :

$$\frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \bar{y}^2} = 0 \quad (16)$$

Pour des valeurs de ε suffisamment petites, le domaine de la région interne est semi-infini pour les coordonnées d'espace redimensionnées $\bar{r}$ correspondant à des valeurs réelles de r proches de zéro. La condition limite à l'infini pour la région interne ($\bar{r} \rightarrow \infty$) est donnée par le fait que la limite infinie du champ de potentiel dans le domaine interne doit coïncider avec la limite asymptotique en zéro ($r \rightarrow 0$) du champ de potentiel dans le domaine externe donnée par l'équation (12). En terme de variables redimensionnées, cette condition se traduit par :

$$\bar{\phi} = -2 \sin(\theta / 2) \sqrt{\bar{r}} \quad \text{lorsque } \bar{r} \rightarrow \infty \quad (17)$$

Pour poser entièrement le problème pour la région interne, les conditions limites données par les équations (2) et (3) le long de la surface de l'électrode réécrites en terme de variables redimensionnées donnent les expressions suivantes :

$$\bar{\phi} = 0 \quad \text{pour } \bar{y} = 0, \bar{x} > 0 \quad (18)$$

et

$$\frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \bar{x}^2} = -\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial \bar{y}} \quad \text{pour } \bar{y} = 0, \bar{x} < 0 \quad (19)$$

L'équation différentielle (19) est soumise aux conditions limites (4) et (5) mais appliquées sur le domaine semi-infini :

$$\bar{\phi} = 0 \quad \text{pour } \bar{y} = 0, \bar{x} = 0 \quad (20)$$

et

$$\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial \bar{x}} = 0 \quad \text{pour } \bar{y} = 0, \bar{x} \rightarrow \infty \quad (21)$$

Une densité de courant cathodique, étirée et adimensionnelle $\bar{i}$ peut être définie pour la région interne et exprimée en terme de variables redimensionnées :

$$\bar{i} = - \left. \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial \bar{y}} \right|_{\bar{y}=0} \quad (22)$$

Le problème mathématique ci-dessus formulé pour $\bar{i}$, fonction de la position $\bar{x}$ dans le domaine interne est indépendant à la fois du paramètre de perturbation ε et de la géométrie exacte de la cellule électrochimique. Ainsi, il suffit de le résoudre une fois et il peut alors servir à déterminer la distribution de courant lors de nombreux problèmes d'électrodéposition sur substrats résistifs. La résolution numérique des équations (16) à (22) a été réalisée par les deux logiciels précédemment mentionnés, le premier utilisant une méthode de volumes-finis et le second (logiciel BEM) une méthode d'éléments frontières. La figure VI.5 représente la fonction $\bar{i}(\bar{x})$ ainsi obtenue :

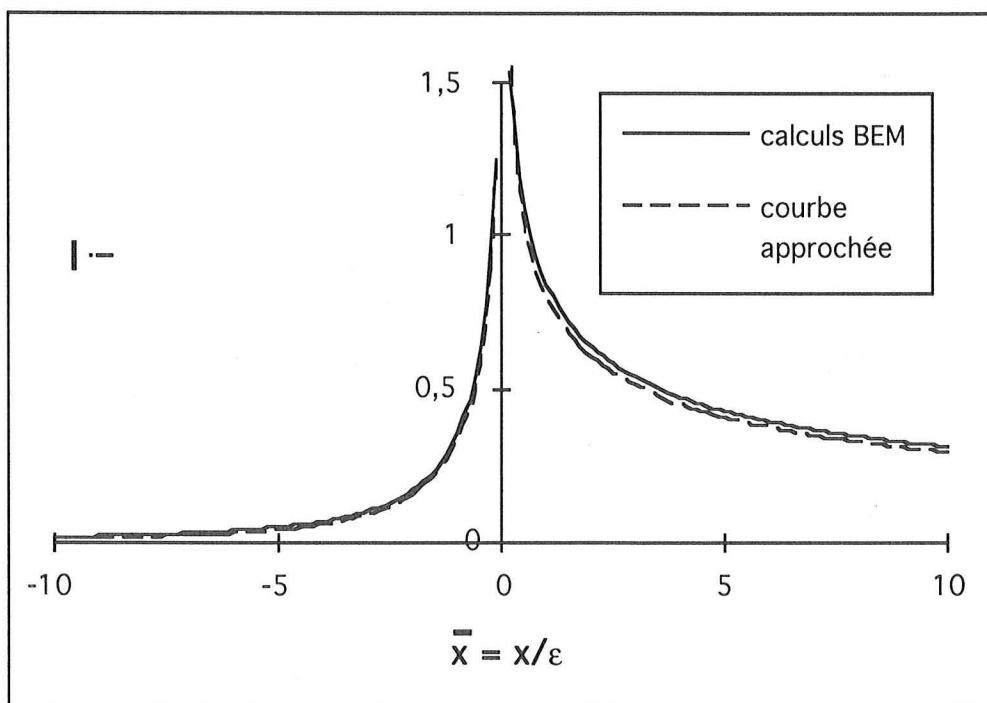


Figure VI.5 : Densité de courant étirée $\bar{i}$ en fonction de la position $\bar{x}$ dans la région interne.

(trait continu) : calcul par le logiciel BEM.

(traits pointillés) : courbe approchée du calcul par volumes finis (voir annexe 5).

Pour ces calculs, le domaine infini a été approximé par un domaine fini en utilisant comme condition limite une contre-électrode virtuelle dont le potentiel est imposé par l'équation (17). Une série de calculs a été effectuée en augmentant la taille du domaine jusqu'à ce que les résultats numériques ne varient plus. Les deux méthodes numériques n'ont pas montré de différences

sensibles. Le raffinement des maillages pour la résolution utilisant les volumes finis indique que pour $|\bar{x}| > 0,03$ les résultats pour $\bar{i}$ sont précis avec au moins deux chiffres significatifs. La fonction $\bar{i}$ présente une singularité pour $\bar{x} = 0$. Cette singularité n'ayant qu'une faible influence sur la détermination de la vitesse de propagation du front métallique, une analyse plus détaillée n'a pas été effectuée.

En complément de la représentation graphique des résultats sur la figure VI.5, une approximation de la fonction $\bar{i}(\bar{x})$ est développée en annexe 5. Les traits pointillés sur la figure VI.6 montre la qualité de cette approximation qui peut être plus utile que la représentation graphique pour des calculs numériques.

VI.4.4. Solution composite.

Une solution globale, valable pour tout le domaine spatial, peut être obtenue en faisant la somme des solutions internes et externes et en retranchant le comportement asymptotique de la solution externe (équation (12)). L'expression générale ainsi obtenue est la solution dite composite de la distribution de potentiel dans la cellule électrochimique :

$$\phi(x, y) = \phi^o(x, y) + \frac{P_o}{\kappa} \sqrt{\varepsilon} \bar{\phi}(\bar{x}, \bar{y}) + \frac{2 P_o}{\kappa} \sin(\theta/2) \sqrt{r} \quad (23)$$

Le premier terme ϕ^o représente la solution externe. Il est obtenu en résolvant le problème pour la distribution de potentiel dans le cas limite où $\varepsilon = 0$, correspondant à un substrat parfaitement isolant. Bien que la forme exacte de ce premier terme dépende de détails géométriques de la cellule comme par exemple sa taille ou la position de la contre-électrode, elle est totalement indépendante des propriétés du substrat résistif. Le second terme représente la contribution de la solution interne, exprimée en terme de variable potentiel adimensionnelle (voir équation (15)). Le dernier terme, soustrait, représentant le comportement asymptotique de la solution externe pour de faibles valeurs de r , est utilisé pour apparier les solutions externes et internes (équation (12)).

La dérivée de l'équation (23) conduit à la solution composite suivante pour la distribution de densité de courant le long de la surface de l'électrode.

$$i(x) = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_{y=0} = i^o(x) + \frac{P_o}{\sqrt{\varepsilon}} \bar{i}(\bar{x}) + \frac{P_o}{\sqrt{x}} H(x) \quad (24)$$

où $H(x)$ représente la fonction échelon de Heaviside :

$$H(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x \geq 0 \end{cases} \quad (25)$$

et i^o représente la distribution de courant pour $\varepsilon = 0$ dans le domaine externe. Pour une géométrie rectangulaire semi-infinie représentée par la figure VI.2, la solution externe prend la forme suivante [13] :

$$i^o = \frac{i_{moy}}{\pi} \frac{2L}{\sqrt{2xL - x^2}} \quad (26)$$

La figure VI.6 compare la distribution de courant calculée directement par le logiciel BEM à la prédiction théorique obtenue par l'approximation logarithmique de la solution composite (voir annexe 5) pour $\varepsilon / L = 0,05$.

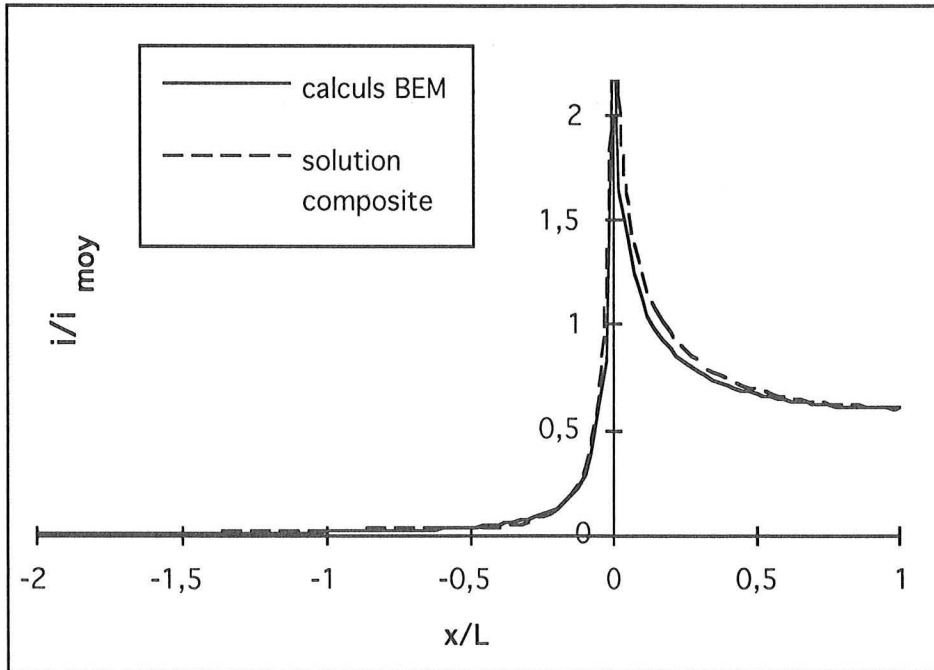


Figure VI.6 : Densité de courant calculée par le logiciel BEM comparée à la solution composite pour $\varepsilon / L = 0,05$ et pour $\alpha > 2$.

La résolution numérique directe et la solution composite sont très voisines dans le cas particulier présenté en figure VI.6 et les calculs numériques ont montré que la solution composite peut être utilisée avec une bonne approximation pour tous les cas de figure où $\varepsilon / L < 0,2$ pour $\alpha > 2$.

La convergence entre les solutions directes et composites est d'autant meilleure que le rapport ε / L diminue.

La solution composite obtenue par la méthode des perturbations permet de calculer le profil de la densité de courant pour des valeurs très faibles de ε / L (des valeurs de ε / L de 0,001 sont expérimentalement rencontrées), calcul très difficile à réaliser directement par un logiciel de type BEM du fait de l'espace mémoire et du temps de calcul nécessaires pour traiter un nombre croissant d'éléments frontières dû à l'accentuation de la raideur du profil de la distribution de densité de courant au niveau du front.

L'approximation logarithmique polynomiale de la solution composite, donnée en annexe 5, est utilisée dans le paragraphe suivant pour déterminer l'expression de la vitesse de propagation du front métallique sur le substrat résistif.

VI.5. Prédiction de la vitesse de propagation.

VI.5.1. Vitesse de propagation du front métallique.

Pour faciliter le développement d'une expression approchée de la vitesse de recouvrement du substrat résistif par la propagation du front métallique, la distribution spatiale de la réaction de déposition sur le substrat résistif au-delà du bord du dépôt métallique est approximée par un mince "front" rectangulaire de largeur (différentielle) dx_F . La figure VI.7 illustre la représentation du front réactionnel de la propagation du dépôt, la charge totale sur la partie résistive de l'électrode ($-\infty < x < 0$) durant le temps (différentiel) dt étant égale à une densité de charge uniforme q déposée sur la largeur dx_F de la zone rectangulaire.

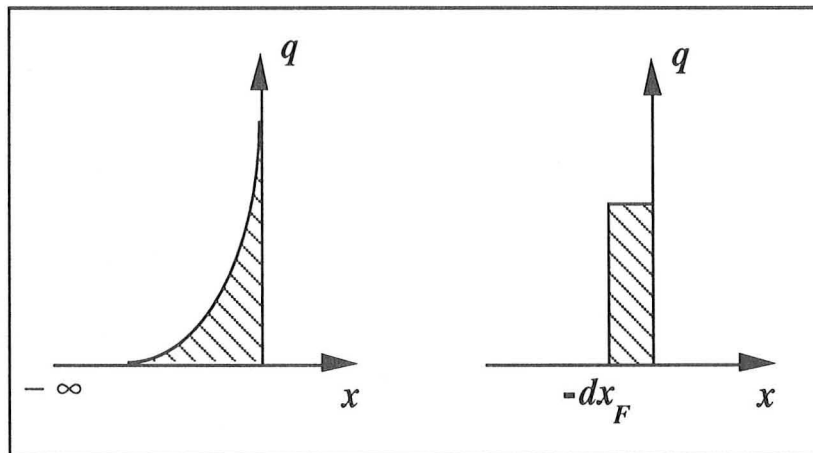


Figure VI.7 : Approximation de la distribution de charge sur le substrat résistif par un front rectangulaire.

L'équivalence entre les deux représentations de la distribution de charge s'exprime par :

$$q \cdot dx_F = dt \cdot \int_0^{-\infty} i \, dx \quad (27)$$

la charge totale déposée sur le substrat résistif étant déterminée par l'intégrale de la distribution de courant.

Des observations expérimentales [2] [5] du procédé de propagation lors de la métallisation indique que la réaction de déposition est limitée à une faible zone au bord de la surface conductrice et que lorsque l'épaisseur du dépôt atteint une valeur minimale a (de l'ordre de 1 à 2 μm), cette zone nouvellement recouverte peut être considérée comme faisant parti de la zone parfaitement conductrice. Par conséquent, la vitesse de propagation du front est déterminée directement par la charge requise pour déposer un dépôt d'épaisseur minimale a sur le front rectangulaire différentiel de largeur dx_F . La relation entre l'épaisseur a et la densité de charge q (pour un rendement du courant de 100 %) est obtenue en appliquant la loi de Faraday :

$$q = -a \frac{\rho n F}{M} \quad (28)$$

où ρ indique la masse volumique du métal, n le nombre d'électrons transférés, F la constante de Faraday, et M la masse atomique du métal déposé.

La substitution des équations (27) et (28) dans la définition de la vitesse de propagation donne :

$$v = \frac{dx_F}{dt} = \frac{M}{a\rho nF} \int_0^{-\infty} |i| \, dx \quad (29)$$

Sur la partie résistive de l'électrode, la solution externe i^o pour un isolant parfait ($\varepsilon = 0$) et sa limite asymptotique (équation (12)) sont nulles puisque le courant ne peut pas traverser une surface parfaitement isolante. Ainsi, la distribution de courant sur la surface résistive ($x < 0$) est uniquement donnée par le second terme de la solution composite (équation (24)) :

$$i_{x < 0} = \frac{P_o}{\sqrt{\varepsilon}} \bar{i}(\bar{x}) \quad (30)$$

Cette expression est désormais utilisée pour déterminer la vitesse de propagation du dépôt métallique vers le substrat résistif. Dans le cas particulier d'une géométrie rectangulaire semi-infinie, la constante P_o est donnée par l'expression (13) et l'équation (30) devient :

$$i_{x < 0} = \frac{i_{moy}}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{\sqrt{2L}}{\pi} \bar{i}(\bar{x}) \quad (31)$$

Les équations (29) à (31) donnent l'expression suivante de la vitesse de propagation sous forme adimensionnelle :

$$\frac{v a \rho n F}{M |i_{moy}| \sqrt{\varepsilon L}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_{-\infty}^0 \bar{i}(\bar{x}) d\bar{x} \quad (32)$$

L'intégration de l'approximation de la courbe de $\bar{i}(\bar{x})$ est utilisée pour déterminer la constante à droite de l'équation :

$$\frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_{-\infty}^0 \bar{i}(\bar{x}) d\bar{x} \approx 0,6 \quad (33)$$

L'équation (32) conduit alors à l'estimation de la vitesse de propagation du front métallique en fonction de différents paramètres du procédé de métallisation :

$$\boxed{v \approx 0,6 \frac{M}{a \rho n F} |i_{moy}| \sqrt{L} \sqrt{\frac{\lambda \sigma}{\kappa}}} \quad (34)$$

L'équation (34) indique que la vitesse de propagation dans un tel procédé de métallisation devrait être proportionnelle à la racine carrée du rapport de la conductance de substrat sur la conductivité de l'électrolyte $\sqrt{\lambda \sigma / \kappa}$, résultat conforme avec les résultats expérimentaux cités précédemment [5]. Cette équation suggère également que la vitesse de propagation devrait être proportionnelle à la racine carrée de la longueur de métal déjà déposé $\sqrt{L}$ et également proportionnelle à la densité de courant moyenne i_{moy} , calculée par rapport à la portion métallisée parfaitement conductrice de l'électrode.

L'expression de la vitesse de propagation décrite ici est valable pour une géométrie semi-infinie ($\alpha > 2$) et des substrats suffisamment résistifs pour que l'analyse par perturbation soit valable ($\varepsilon / L < 0,2$). La justesse de cette expression requiert également qu'il n'y ait pas d'effets dus au transport de matière et que la cinétique interfaciale d'électrodéposition soit négligeable. L'utilisation de cette expression nécessite également la connaissance du paramètre empirique a ,

représentant l'épaisseur minimale pour que le dépôt soit considéré comme parfaitement conducteur.

VI.5.2 Application à la métallisation de films en polymère conducteur.

Des données expérimentales tirées de la littérature permettent d'illustrer l'expression de la loi de vitesse (équation (34)). Dans le chapitre suivant, des vitesses de propagation de fronts métalliques acquises expérimentalement lors de la métallisation de substrats résistifs de différentes natures permettront également de tester la loi prédictive (équation (34)).

Les données expérimentales des vitesses de propagation de fronts métalliques au cours de procédés d'électrodéposition sont rares, et aucune des données expérimentales de la littérature ne permet une comparaison rigoureuse des valeurs mesurées des vitesses de propagation avec l'expression prédictive (équation (34)). Les meilleures données expérimentales obtenues [5] sont celles de l'électrodéposition du cuivre sur un substrat en PEDOT, polymère conducteur. Même dans ce cas, la comparaison est difficile puisque les valeurs de la densité de courant i_{moy} et de la conductivité de la solution κ nécessaires à l'application de l'équation (34) ne sont pas mentionnées. De plus, la géométrie décrite [5] consiste en une série de bandes conductrices disposées dans un arrangement complexe pour lequel la distribution de courant pourra dévier de la géométrie rectangulaire semi-infinie étudiée dans ce chapitre.

Le tableau VI.1 présente les valeurs des paramètres utilisés pour estimer la vitesse de propagation dans le procédé de métallisation décrit dans la référence [5].

L (cm)	κ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda\sigma$ (ohm ⁻¹)	a (μm)	n	M (g.mol)	ρ (g.cm ⁻³)	$ i_{moy} $ (mA.cm ⁻²)
1	0,27	0,005	2	2	63,5	8,96	240

Tableau VI.1 : Valeurs des paramètres pour le calcul de la vitesse de propagation.

La valeur de la longueur du dépôt L varie lorsque le métal est déposé, et la valeur $L = 1$ prise ici correspond alors à une valeur prise à un temps donné durant la métallisation. La conductivité κ d'une solution ayant la composition utilisée a été expérimentalement mesurée, tandis que les valeurs de la conductance du film polymère $\lambda\sigma$ et de l'épaisseur minimale du dépôt a sont tirées de la publication [5]. La valeur estimée du paramètre de perturbation $\varepsilon = \lambda\sigma / \kappa$ est environ 0,02 cm, ce qui est suffisamment faible pour que l'analyse théorique soit applicable.

En plus des paramètres géométriques et de conductivité, l'équation (34) nécessite la connaissance de la densité de courant moyenne appliquée i_{moy} . Malheureusement, bien que les expériences soient conduites à potentiel fixe, la valeur donnée étant de -200 mV (par rapport à une électrode de référence en calomel saturé), la position exacte de l'électrode de référence, la configuration de l'électrode de travail et de la contre-électrode, ainsi que la puissance de l'agitation dans la cellule ne sont pas données. Par conséquent, la concentration réelle et la surtension au niveau de la surface de l'électrode pendant l'électrodéposition sont inconnues, ce qui ne permet pas de déterminer avec précision la densité de courant moyenne i_{moy} .

Une limite supérieure de la densité de courant appliquée peut être néanmoins estimée en analysant le transport de matière. Bien que la solution soit "efficacement" [4] agitée, il est peu probable que l'épaisseur moyenne de la couche de diffusion à la surface de l'électrode soit inférieure à $\delta = 10 \mu\text{m}$. Avec cette hypothèse, un coefficient de diffusion $D = 5.10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$, et une concentration de la solution en ions cuivre $c_b = 0,5 \text{ M}$, une estimation de la densité de courant diffusionnel limite i_L pour la déposition de cuivre peut être calculée comme suit :

$$|i_L| = nFD \frac{c_b}{\delta} = 480 \text{ mA} / \text{cm}^2 \quad (35)$$

Pour une limite supérieure du procédé à 50 % du courant limite (pour éviter des effets significatifs dus au transfert de masse), la valeur estimée de la densité de courant moyenne tabulée dans le tableau VI.1. est donnée par :

$$|i_{moy}| = 0,5 \times |i_L| = 240 \text{ mA} / \text{cm}^2 \quad (36)$$

L'application de l'équation (34) à partir des données du tableau VI.1 donne l'estimation de la vitesse de propagation du front de cuivre $v \approx 0,22 \text{ cm} / \text{min}$.

Les vitesses de propagation des fronts métalliques sous des conditions similaires [5] sont de l'ordre de $v \approx 0,5 \text{ cm} / \text{min}$, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur prédictive obtenue.

Il faut nuancer l'interprétation de ce bon accord car toutes les données expérimentales n'étaient pas disponibles et dans l'exemple traité, des effets de transport de masse et de cinétique ne sont pas à exclure. Ce premier exemple a néanmoins permis d'illustrer l'utilisation de l'équation (34) exprimant la vitesse de propagation du front métallique lors de la métallisation de substrats résistifs.

VI.5.3. Prédiction de l'uniformité du dépôt métallique.

1) Position du problème.

La prédiction de la vitesse de propagation du dépôt métallique donnée par l'équation (34) permet de déterminer l'expression de l'uniformité du dépôt métallique, dans les conditions d'une cellule électrochimique de géométrie rectangulaire semi-infinie, d'une valeur limite du paramètre de perturbation $\varepsilon < 0,2$ et d'une distribution primaire de la densité de courant. Une représentation schématique d'une cellule vérifiant ces conditions est donnée sur la figure VI.8. La longueur du connecteur électrique entre le collecteur de courant et le substrat résistif est l_0 . Il est à noter que l'axe des ordonnées représentant en vue de dessus une paroi isolante peut également définir un plan de symétrie de la cellule, les deux systèmes présentant les mêmes caractéristiques. Il est également à noter que l'axe des abscisses est repéré par le paramètre l et non par le paramètre x pour signifier le changement de coordonnées entre les figures VI.1 et VI.8.

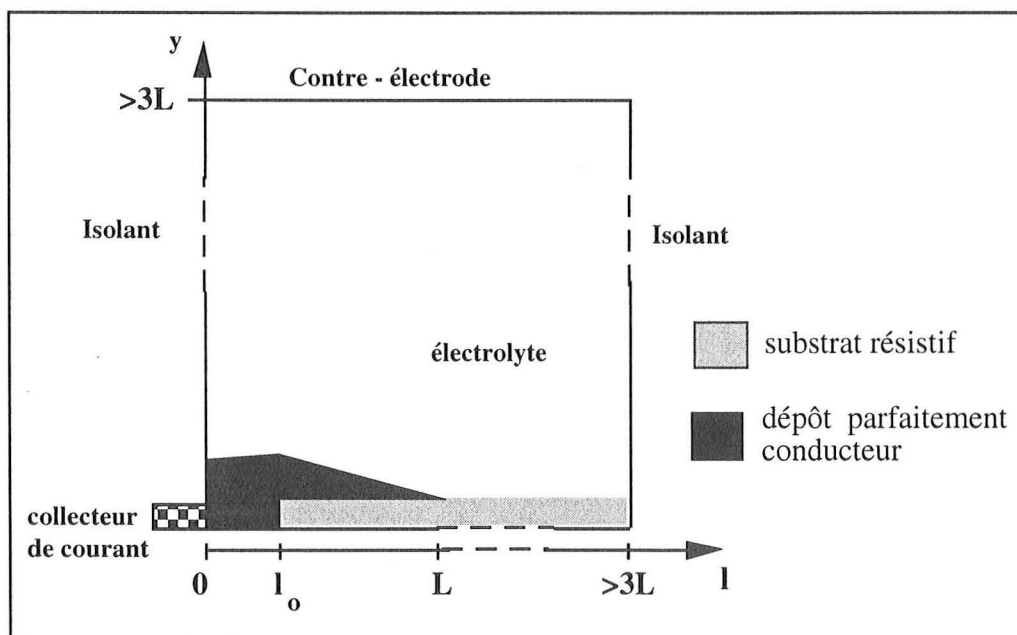


Figure VI.8 : Représentation schématique du modèle physique.

L'uniformité d'un dépôt métallique, définie par la variation de son épaisseur b par unité de longueur l , est un paramètre macroscopique important pour déterminer la qualité de ce dépôt. La figure VI.9 illustre cette propriété, la longueur l_0 définissant la longueur du contact électrique nécessaire pour atteindre la surface résistive initiale.

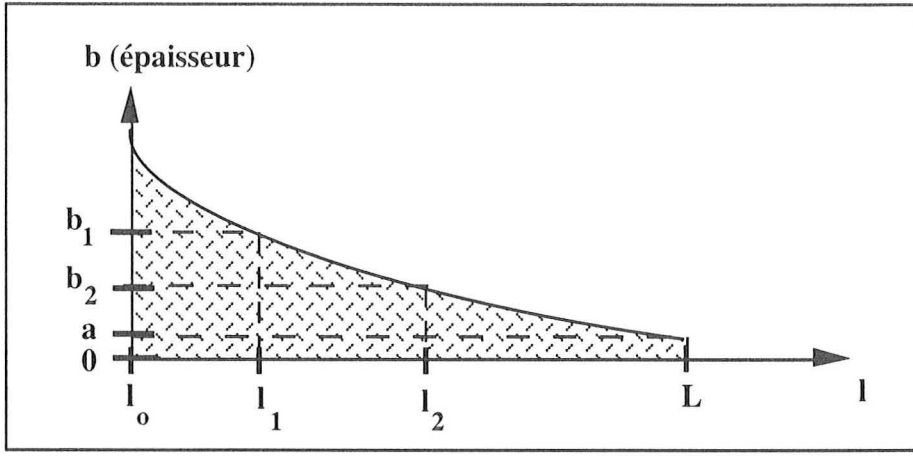


Figure VI.9 : Uniformité d'un dépôt métallique.

L'uniformité u du dépôt métallique entre les longueurs métallisées l_1 et l_2 est définie par l'expression suivante :

$$u = \frac{b_1 - b_2}{l_2 - l_1} \quad \text{en cm / cm} \quad (37)$$

L'épaisseur du dépôt métallique b à l'instant t sur le substrat résistif est composée de l'épaisseur a du front métallique et de l'épaisseur générée, en application de la loi de Faraday, par la densité de courant d'électrodéposition i après le passage du front métallique. L'épaisseur b_1 du dépôt étant l'épaisseur b à l'abscisse l_1 et au temps t , elle sera désignée par $b(l_1, t)$ dans la suite de ce paragraphe et donnée par la relation suivante :

$$b(l_1, t) = a_1 + \frac{M}{nF\rho} \int_{t_1}^t i(l_1, t) dt \quad (38)$$

où la densité de courant $i(l_1, t)$ est représentée en première approximation par l'équation (26), modifiée en annexe 6 pour prendre en compte le changement de coordonnées entre les figures VI.1 et VI.8, de la densité de courant le long de la surface métallisée pour une cellule rectangulaire semi-infinie en considérant le cas limite du substrat résistif totalement isolant ($\varepsilon = 0$). Le temps t_1 correspond au temps pour lequel le front métallique se trouve en l_1 (pour $t = t_1$, $L = l_1$).

Pour une longueur de dépôt l_2 , l'épaisseur du dépôt métallique est donnée par une expression similaire à l'équation (38), le temps t_2 correspondant au temps pour lequel le dépôt métallique atteint la longueur l_2 .

$$b(l_2, t) = a_2 + \frac{M}{nF\rho} \int_{t_2}^t i(l_2, t) dt \quad (39)$$

Les équations (37), (38) et (39) permettent de déterminer l'expression de l'uniformité du dépôt entre les longueurs métallisées l_1 et l_2 .

$$u = \frac{1}{l_2 - l_1} \left[\frac{M}{nF\rho} \int_{t_1}^{t_2} i(l_1, t) dt + \frac{M}{nF\rho} \int_{t_2}^t [i(l_1, t) - i(l_2, t)] dt + (a_1 - a_2) \right] \quad (40)$$

L'expression différentielle de l'uniformité est composée de trois termes. Le premier terme,

$\frac{M}{nF\rho} \int_{t_1}^{t_2} i(l_1, t) dt$, correspond à la croissance du dépôt métallique en l_1 alors que le dépôt n'a pas encore atteint la longueur l_2 et donc ne s'y dépose pas, pour $t_1 < t < t_2$. Le second terme

$\frac{M}{nF\rho} \int_{t_2}^t [i(l_1, t) - i(l_2, t)] dt$, est dû à la non uniformité de la densité de courant le long du

dépôt métallique déjà déposé (voir figure VI.3). Le troisième terme $(a_1 - a_2)$ correspond à la différence d'épaisseur du front métallique lorsque le dépôt a respectivement pour longueur l_1 et l_2 . Les deux facteurs influençant principalement l'épaisseur a du front du dépôt métallique sont la nature du substrat résistif et la densité du courant d'électrodéposition.

L'équation (40) est complétée par la condition limite (41), qui peut être fictive expérimentalement, permettant d'obtenir des expressions générales de l'uniformité :

$$L = 0 \quad \text{pour} \quad t = 0 \quad (41)$$

Les équations (40) et (41) donnant l'uniformité du dépôt métallique sont résolues dans la suite de ce paragraphe en déterminant la valeur de l'épaisseur du dépôt en une abscisse l pour une longueur L du dépôt, puis par une approche simplifiée négligeant la non uniformité de la densité de courant le long du dépôt métallique. Une application numérique donnant l'uniformité d'un dépôt, basée sur des données expérimentales tirées de la littérature [5], sera effectuée dans le cas d'une électrodéposition à densité de courant constante et à intensité constante et également à partir de l'approche simplifiée. Il est à noter qu'expérimentalement, il est aisé de travailler à intensité constante tandis qu'il est plus difficile d'imposer une densité d'électrodéposition constante.

2) Épaisseur du dépôt métallique.

L'épaisseur $b(l, t)$ du dépôt métallique pour l'abscisse l et le temps t , est présentée pour des abscisses particulières à travers les équations (38) et (39). La loi de vitesse de propagation du front métallique (34) permet de relier la longueur métallisée et la durée de l'électrodéposition suivant la relation différentielle ci-dessous :

$$dt = 1,7 \frac{a\rho nF}{M} |i_{moy}| \sqrt{\frac{\kappa}{\lambda\sigma}} \frac{dL}{\sqrt{L}} \quad (42)$$

La densité de courant $i(l, t)$ le long de la surface métallisée pour une cellule rectangulaire semi-infinie définie par la figure VI.8 est obtenue à partir de l'équation (26) en tenant compte du changement de coordonnées entre les figures VI.1 et VI.8 par :

$$i(l, t) = |i_{moy}| \frac{2/\pi}{[1 - (l/L)^2]^{1/2}} \quad (43)$$

Ainsi, l'expression intégrale déterminant l'épaisseur métallisée en une abscisse l peut s'exprimer en fonction de la longueur L du dépôt métallique par :

$$b(l, L) = a(l) + \frac{3,4a}{\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\lambda\sigma}} A \sqrt{l} \quad (44)$$

$$\text{avec : } A(L/l) = \int_1^{L/l} \sqrt{\frac{(L/l)}{(L/l)^2 - 1}} d(L/l) \quad (45)$$

L'intégrale A , définie par l'équation (45), est représentée en annexe 6. Afin de faciliter l'utilisation de l'équation (44), le terme intégral A est approché par les expressions suivantes :

$$\text{I. } 1 < L/l < 1,5 : A(L/l) = \sqrt{2} \sqrt{(L/l) - 1} \quad (46a)$$

$$\text{II. } 1,5 < L/l < 3 : A(L/l) = 1,03 + 0,78[(L/l) - 1,5] \quad (46b)$$

$$\text{III. } 3 < L/l : A(L/l) = 5,12 + 2(\sqrt{L/l} - \sqrt{10}) \quad (46c)$$

L'expression (46a) représente le terme intégrale A avec une imprécision inférieure à 3 %, l'expression (46b) avec une imprécision inférieure à 5 % et l'expression (46c) avec une imprécision inférieure à 3 %.

L'expression (44) indique que l'épaisseur métallisée dépend du rapport L / l de la longueur du dépôt sur l'abscisse considérée mais également d'un facteur d'échelle par le terme $\sqrt{l}$. Il est à noter que l'épaisseur du dépôt métallique est indépendante de la densité de courant appliquée lors de l'électrodéposition du dépôt. L'expression (44) s'applique donc pour une électrodéposition à densité de courant ou à intensité constantes, les durées d'électrodéposition variant suivant la méthode utilisée. Les relations (37) et (44) permettent d'obtenir l'uniformité du dépôt métallique entre deux points d'abscisses quelconques en fonction de la longueur métallisée.

La valeur moyenne de l'épaisseur du dépôt métallique entre les points d'abscisses l_1 et l_2 est par définition :

$$b_{moy}(l_1, l_2) = \frac{1}{l_2 - l_1} \int_{l_1}^{l_2} b(l, L) dl \quad (47)$$

On remarque que les expressions donnant l'uniformité sont indépendantes de la longueur l_o du connecteur électrique, mais les valeurs de l'uniformité entre l'extrémité de ce contact électrique initial et un autre point dépendra évidemment de la valeur de la longueur du contact initial.

3) Influence de la longueur l_o du connecteur électrique.

La condition initiale (équation (41)) indique que l'origine des temps est considérée pour un dépôt métallique de longueur nulle. Or, expérimentalement, le connecteur métallique initial peut avoir une longueur l_o non nulle.

Les valeurs des épaisseurs obtenues par l'équation prédictive (44) sont valables pour des abscisses supérieures à l_o , domaine pour lequel les équations régissant la propagation du front métallique s'appliquent. Ainsi, pour des longueurs l supérieures à la longueur l_o du contact électrique initial, l'épaisseur b du dépôt métallique dépend uniquement de la longueur totale L du dépôt et est indépendante de la longueur initiale l_o du contact électrique.

Le calcul de l'uniformité à partir des équations (37) et (44) doit donc être effectué pour des abscisses comprises entre la longueur du contact électrique initial et l'extrémité du dépôt, ce qui correspondant aux valeurs recherchées.

La figure VI.10 représente le profil théorique du dépôt métallique utilisant la condition initiale limite (équation (41)) et le profil théorique prenant en compte la longueur l_o du contact électrique initial. Pour une longueur L de dépôt donnée, la figure VI.10 indique que les épaisseurs théoriques, suivant l'équation (44), du dépôt métallique sont identiques pour des abscisses supérieures à la longueur l_o du connecteur électrique, indépendamment de l_o .

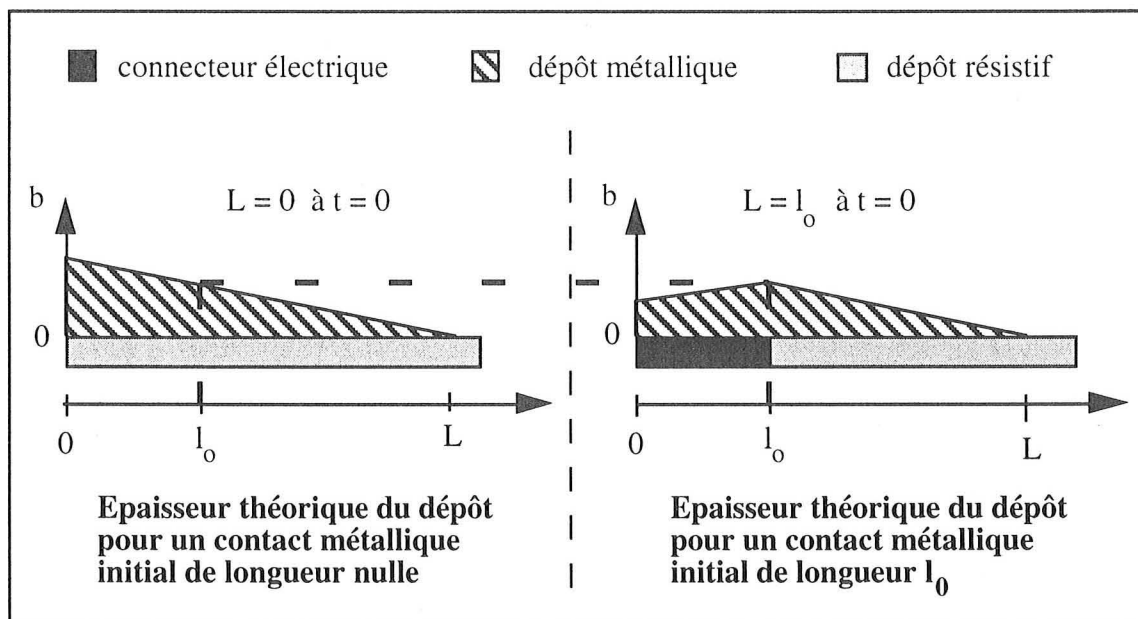


Figure VI.10 : Influence de la longueur du connecteur métallique sur le dépôt métallique.

4) Résolution approchée.

Pour obtenir un résultat numérique de l'ordre de grandeur de l'uniformité du dépôt, la densité de courant sur le substrat déjà métallisé est considérée constante en fonction de la position mais pouvant varier avec le temps. La figure VI.11 illustre cette hypothèse comparée à la distribution primaire de courant le long de la surface métallisée.

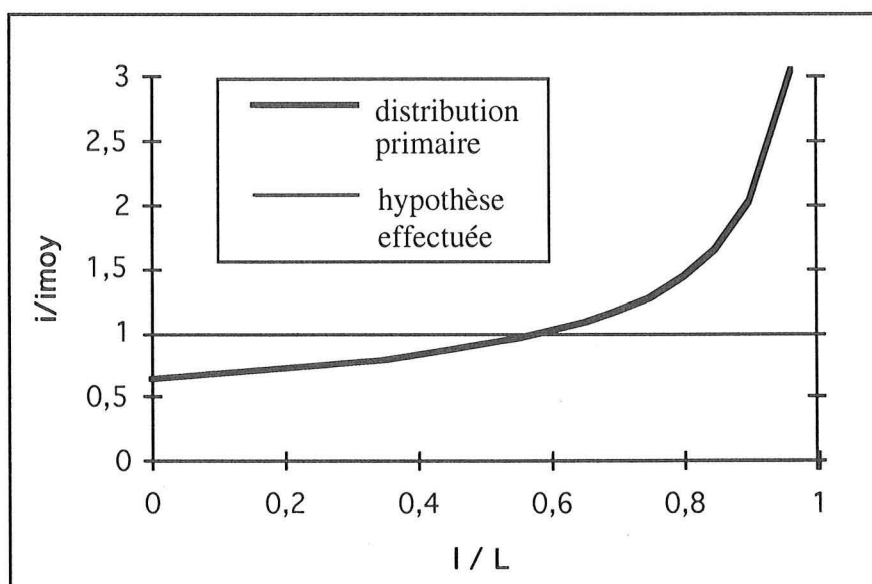


Figure VI.11 : Hypothèse effectuée sur la distribution de courant.

En faisant l'hypothèse que l'épaisseur du front est constante pour des longueurs de dépôt comprises entre l_1 et l_2 , l'expression approchée de l'uniformité du dépôt est (démonstration en annexe 6) :

$$u = \frac{3,3a}{l_2 - l_1} \sqrt{\frac{\kappa}{\lambda\sigma}} (\sqrt{l_2} - \sqrt{l_1}) \quad (48)$$

On remarque que cette expression approchée est indépendante du temps d'électrodéposition ainsi que de la densité d'électrodéposition utilisée si celle-ci n'induit pas de variation de l'épaisseur du front métallique. Il est à noter que l'uniformité dépend d'un facteur d'échelle.

5) Application numérique.

Pour illustrer et comparer les relations prédictives précédentes donnant l'uniformité d'un dépôt métallique, les données expérimentales présentées en [5], complétées par le tableau VI.1 sont utilisées. Le manque de précision sur la géométrie de la cellule électrolytique ainsi que sur les conditions opératoires ne permettent pas de tester de façon rigoureuse la pertinence des résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux. Toutefois, l'ordre de grandeur des résultats théoriques peut être comparé aux résultats expérimentaux et cette application numérique permet de commenter les différentes approches proposées.

La figure VI.12 illustre le problème à résoudre. A $t = 0$, l'épaisseur du dépôt est nulle et le contact électrique a pour longueur $l_o = 1$ cm. A un temps t_1 la longueur du dépôt est de $L = 2$ cm, et à un temps t_2 de $L = 6$ cm. L'uniformité du dépôt sera déterminée en calculant son épaisseur b suivant l'équation (44) en fonction de sa longueur L , puis par l'approche simplifiée, en faisant l'hypothèse que l'épaisseur du front métallique a est constante au cours de l'électrodéposition.

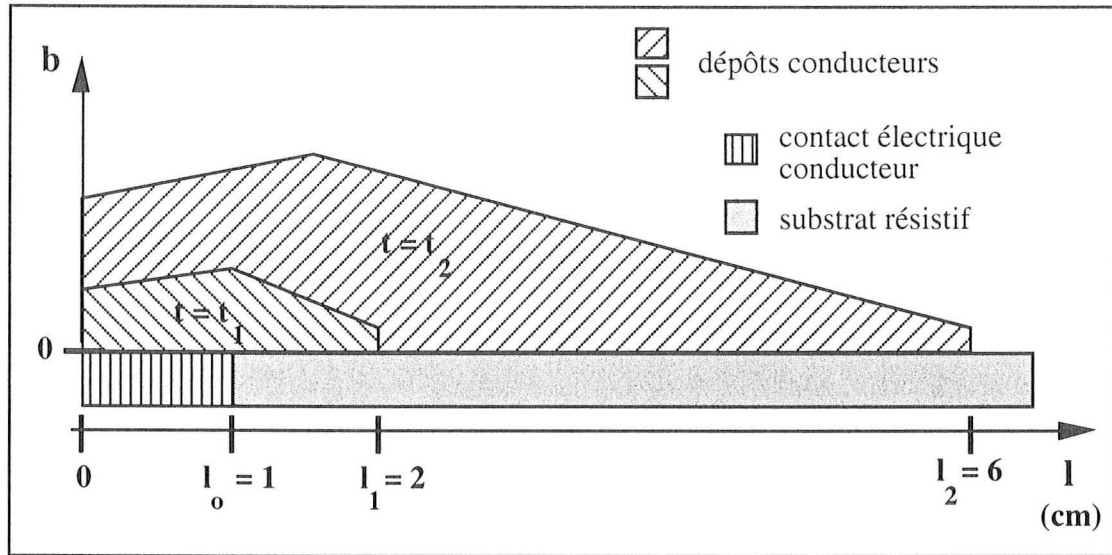


Figure VI.12 : Position du problème.

Les valeurs numériques de l'épaisseur du dépôt métallique sont identiques à densité de courant et à intensité constantes suivant l'équation (44), la durée d'électrodéposition nécessaire pour atteindre ces longueurs de dépôt variant suivant la méthode d'électrodéposition utilisée.

1^{er} cas : densité d'électrodéposition constante : $i_{moy} = 200 \text{ mA} / \text{cm}^2$

La densité de courant d'électrodéposition $i(l, t)$ varie en fonction de la position et du temps mais sa valeur moyenne i_{moy} le long de la surface déjà métallisée est dans ce cas constante en fonction du temps. La relation (42) en utilisant la condition limite (41) permet d'obtenir le temps nécessaire pour obtenir une longueur métallisée L par :

$$t = 3,3 \frac{apnF}{M} \sqrt{\frac{\kappa}{\lambda\sigma}} \frac{1}{|i_{moy}|} \sqrt{L} \quad (49)$$

A titre d'illustration, l'application numérique de l'équation (44) déterminant l'épaisseur du dépôt de cuivre, dans les conditions expérimentales utilisées [5], en l_1 pour $L = 2 \text{ cm}$ est donnée par :

$$b(1,2) = 2.10^{-4} + 1,56.10^{-3} \int_1^2 \sqrt{\frac{L}{L^2 - 1}} dL \quad (50)$$

Le tableau VI.2 présente les valeurs de l'uniformité obtenues ainsi que la durée d'électrodéposition nécessaire, à densité de courant i_{moy} constante, pour obtenir des dépôts de

longueur respectivement 2 et 6 cm, l'origine des temps étant prise lorsque la longueur du dépôt métallique est égale à la longueur l_o du connecteur électrique.

2^{ème} cas : intensité d'électrodéposition constante : $I_{app} = 300 \text{ mA / cm}$

L'utilisation de l'intensité totale d'électrodéposition par unité de largeur I_{app} (A / cm) dans l'équation différentielle (42), en utilisant la relation $I_{app} = i_{moy} \cdot L$, permet de déterminer le temps nécessaire pour métalliser une longueur L du substrat résistif :

$$t = 1,1 \frac{a\rho nF}{M} \sqrt{\frac{\kappa}{\lambda\sigma}} \frac{1}{|I_{app}|} L^{3/2} \quad (51)$$

A intensité d'électrodéposition constante, l'épaisseur moyenne du dépôt métallique définie par l'équation (47) est simplement déterminée sur l'ensemble du dépôt, connecteur électrique compris par :

$$b_{moy}(0, L) = \frac{M}{nF\rho} \frac{|I_{app}|}{L} (t - t_o) \quad (52)$$

La relation (52) utilise la durée de l'électrodéposition pour obtenir un dépôt de longueur L suivant l'équation (51), t_o étant le temps théorique nécessaire pour obtenir un dépôt de longueur égale à la longueur du connecteur électrique l_o , $t - t_o$ correspondant ainsi à la durée réelle d'électrodéposition. Il est à noter que la relation (52) est générale car l'épaisseur du dépôt métallique ne dépend que de sa longueur L .

Les valeurs de l'épaisseur moyenne présentées dans le tableau VI.2 sont calculées à partir de la relation (52), pour une intensité d'électrodéposition constante I_{app} de 300 mA / cm. Le tableau VI.2 présente également la durée d'électrodéposition nécessaire, à intensité I_{app} constante, pour obtenir des dépôts de longueurs 2 et 6 cm, l'origine des temps étant prise lorsque la longueur du dépôt métallique est égale à la longueur l_o du connecteur électrique.

t pour $i_{moy} = \text{constante}$ (s)	0	$t_1 = 276$	$t_2 = 965$
t pour $I_{app} = \text{constante}$ (s)	0	$t_1 = 271$	$t_2 = 2027$
L en cm	1	2	6
$b(1, t)$ en μm	2	25	59
$b(2, t)$ en μm	0	2	50
$b(6, t)$ en μm	0	0	2
b_{moy} en μm	0	15	37
uniformité (l_o, l_1) en $\mu\text{m}/\text{cm}$	-----	23	9,0
uniformité (l_o, l_2) en $\mu\text{m}/\text{cm}$	-----	-----	11,4
uniformité (l_1, l_2) en $\mu\text{m}/\text{cm}$	-----	-----	12

Tableau VI.2 : Uniformité à densité de courant constante.

Les valeurs de l'uniformité sont comprises entre 23 et 9 $\mu\text{m} / \text{cm}$, ce qui est du même ordre de grandeur que les mesures expérimentales de l'uniformité dans [5], donnant des valeurs comprises entre 1 et 5 $\mu\text{m} / \text{cm}$. On remarque que la distribution non uniforme de la densité de courant améliore l'uniformité au cours du temps, la valeur de l'uniformité passant par exemple de 23 à 9 $\mu\text{m} / \text{cm}$ pour des durées d'électrodéposition passant de 276 à 965 s. La longueur initiale l_o du connecteur est peu importante pour les valeurs de l'uniformité mais très sensible en ce qui concerne la vitesse initiale de propagation du dépôt métallique.

3^{ième} cas : Résolution approchée.

L'uniformité du dépôt dans cette approche est indépendante du temps et de l'intensité appliquée. Par application directe de l'équation (52), on obtient :

$$\text{uniformité} (l_o, l_1) = 20 \mu\text{m} / \text{cm}$$

$$\text{uniformité} (l_o, l_2) = 14 \mu\text{m} / \text{cm}$$

$$\text{uniformité} (l_1, l_2) = 13 \mu\text{m} / \text{cm}$$

Les valeurs obtenues par la résolution approchée permettent de déterminer l'ordre de grandeur de l'uniformité du dépôt, puisque les valeurs obtenues sont voisines des modèles limites à densité et

à intensité d'électrodéposition constantes. En revanche, la résolution approchée ne permet pas de représenter l'amélioration de l'uniformité au cours du temps.

Conclusions :

La mesure de l'uniformité des dépôts métalliques dans [5] indique des uniformités comprises entre 1 et 5 $\mu\text{m} / \text{cm}$. L'ordre de grandeur de cette uniformité est retrouvée à partir des simulations numériques.

On peut noter que si l'on souhaite effectuer des dépôts de grandes dimensions, il est préférable de travailler à densité de courant constante car la vitesse de propagation augmente avec la longueur du dépôt effectué. Si on veut obtenir des dépôts épais localisés, en évitant une trop importante propagation, il est préférable de travailler à intensité constante car la vitesse de propagation du dépôt va décroître avec la longueur du dépôt déjà métallisé. Dans tous les cas, la longueur du contact électrique l_o est un paramètre important pour déterminer la vitesse initiale du dépôt.

Les diverses résolutions effectuées permettent de donner une valeur prédictive de l'uniformité du dépôt. Ces résolutions très utiles pour définir la qualité des dépôts métalliques obtenus devront être testées expérimentalement pour pouvoir en vérifier leurs pertinences.

VI.6. Conclusion.

L'électrodéposition d'un métal sur des substrats résistifs commence généralement au niveau du contact électrique, puis le film métallique très conducteur croît et se propage sur le substrat faiblement conducteur. Ce phénomène s'accroît lorsque l'électrode est composée d'une section parfaitement conductrice et d'une section très faiblement conductrice par l'apparition d'un front métallique se propageant sur la section très résistive. Lorsque les résistances ohmiques dans l'électrolyte et dans le substrat très résistif sont prédominantes, la vitesse de propagation du front métallique peut être estimée par l'expression suivante pour une cellule rectangulaire semi-infinie :

$$v \approx 0,6 \frac{M}{a \rho n F} |i_{\text{moy}}| \sqrt{L} \sqrt{\frac{\lambda \sigma}{\kappa}}$$

Un taux de déposition appréciable sur le substrat résistif devrait se produire sur une distance de l'ordre de grandeur de $\varepsilon = \lambda \sigma / \kappa$. La vitesse de propagation permet de déterminer l'expression (44) de l'épaisseur et donc de l'uniformité du dépôt métallique, dépendant uniquement de la

longueur totale L du dépôt et de l'abscisse l considérée. Une expression approchée fournit une estimation rapide de l'uniformité du dépôt métallique :

$$u = \frac{3,3a}{l_2 - l_1} \sqrt{\frac{\kappa}{\lambda\sigma}} (\sqrt{l_2} - \sqrt{l_1})$$

L'analyse présentée est utile pour des études préliminaires concernant les procédés de métallisation de polymères ou d'autres surfaces résistives. Une vérification de la fiabilité quantitative de cette approche nécessite des études expérimentales qui seront abordées dans le chapitre suivant.

Liste des symboles.

a	épaisseur du front métallique, cm
a_1, a_2	épaisseurs du front métallique pour $l = l_1$ et $l = l_2$, cm
a_o, a_1, a_2, a_3, a_4	coefficients dans l'approximation polynomiale, II. Annexe 5
A	constante
b	épaisseur du dépôt métallique, cm
b_1, b_2	épaisseurs du dépôt métallique pour $l = l_1$ et $l = l_2$, cm
b_{moy}	épaisseur moyenne du dépôt métallique, cm
b_o, b_1, b_2, b_3, b_4	coefficients dans l'approximation polynomiale, III. Annexe 5
c_b	concentration en ions cuivriques au sein de l'électrolyte, mol / cm ³
D	coefficient de diffusion des ions cuivriques, cm ² / s
F	constante de Faraday, 96487 C / éq
H	fonction échelon d'Heaviside
i	densité de courant locale, A / cm ²
i_1, i_2	densité de courant respectivement pour $l = l_1$ et $l = l_2$, A / cm ²
i_{moy}	densité de courant moyenne le long de l'électrode (calculée en considérant uniquement la surface parfaitement conductrice comme base), A / cm ²
i_L	densité de courant diffusionnel limite, A / cm ²
i^o	distribution de la densité de courant dans la région externe, A / cm ²
I	densité de courant adimensionnelle, Annexe 3, A / cm ²
I_{app}	intensité par unité de largeur de dépôt, A / cm
$\bar{i}$	densité de courant adimensionnelle étirée dans la région interne
j	densité de courant dans le substrat résistif, Annexe 2, A / cm ²
l	axe des longueurs du dépôt métallique, cm
l_o	longueur du contact électrique, cm
l_1, l_2	positions sur le dépôt métallique, cm
L	longueur caractéristique de la zone conductrice, cm
M	masse molaire du dépôt, g / mol
n	nombre d'électrons transférés
P_o	paramètre intervenant dans la distribution primaire de courant près d'un bord, A / cm ^{3/2}
q	densité de charges, C / cm ²
r	coordonnée polaire radiale, cm
$\bar{r}$	coordonnée radiale adimensionnelle étirée dans la région interne
t	temps, s
t_o, t_1, t_2	temps, s

u	uniformité du dépôt, cm / cm
v	vitesse de propagation du front, cm / s
x, y	coordonnées cartésiennes, cm
x_F	position du front, cm
X, Y	coordonnées adimensionnelles, Annexe 3
$\bar{x}, \bar{y}$	coordonnées adimensionnelles étirées dans la région interne
α	constante géométrique indiquant la taille relative de la cellule électrochimique
θ	coordonnée polaire angulaire, rad
δ	épaisseur de la couche limite diffusionnelle, cm
ε	paramètre de perturbation $\lambda\sigma / \kappa$, cm
ϕ	variable potentiel électrique, V
ϕ^o	variable potentiel dans la région externe, V
Φ	potentiel adimensionnel, Annexe 3
$\bar{\phi}$	potentiel (redimensionné) adimensionnel dans la région interne
π	3,1415926...
κ	conductivité de l'électrolyte, ohm ⁻¹ .cm ⁻¹
σ	conductivité du substrat résistif, ohm ⁻¹ .cm ⁻¹
λ	épaisseur du film résistif, cm
ρ	masse volumique de l'électrodépôt, g / cm ³

Bibliographie.

- [1] Ph. Desprez, J.D. Yang, M. Matlosz, A.C. West, "Estimation of Front Velocity in Electrodeposition onto Highly Resistive Substrates", *J. Electrochem. Soc.*, à paraître (1997).
- [2] S. Gottesfeld, F.A. Uribe, S.P. Armes, "The Application of a Polypyrrole Precoat for the Metallization of Printed Circuit Boards", *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L14-15 (1992).
- [3] F.A. Uribe, J. Valerio, S. Gottesfeld, "Application of Conductive Polymer Precoats for the Metallization of Insulators", *Synthetic Metals*, **55-57**, 3760-3765 (1993).
- [4] D. Weng, U. Landau, "Direct Electroplating on Nonconductors", *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2598-2604 (1995).
- [5] D.M. de Leeuw, P.A. Kraakman, P.F.G. Bongaerts, C.M.J. Mutsaerts, D.B.M. Klaassen, "Electroplating of Conductive Polymers for the Metallization of Insulators", *Synthetic Metals*, **66**, 263-273 (1994).
- [6] M. Matlosz, P.-H. Vallotton, A.C. West, D. Landolt, "Nonuniform Current Distribution and Thickness during Electrodeposition onto Resistive Substrates", *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 752-761 (1992).
- [7] J. Deliang Yang, "An Experimental and Numerical Investigation of Mass Transfer In Electrochemical Systems", PhD Thesis, Columbia University, New York (1997).
- [8] M. Matlosz, "Boundary Element Calculations in Design", *Electrochem. Society Proceedings Volume*, PV **95-11**, 221 (1995).
- [9] M. Van Dyke, *Perturbation Methods in Fluid Mechanics*, Parabolic Press, Stanford, California (1975).
- [10] A.C. West, J. Newman, "Current Distribution near an Electrode Edge as a Primary Distribution is Approached", *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2935-2939 (1989).

- [11] W.H. Smyrl, J. Newman, "Current Distribution at Electrode Edges at High Current Densities", *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 132-139 (1989).
- [12] A.C. West, M. Matlosz, D. Landolt, "Normalized and Average Current Distributions on Unevenly Spaced Patterns", *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 728-735 (1991).
- [13] C. Wagner, "Theoretical Analysis of the Current Density Distribution in Electrolytic Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 116-128 (1951).
- [14] A. Le Pourhiet, *Résolution Numérique des Equations aux Dérivées Partielles*, Cepadues Ed. (1988).

Annexe 1 : Propagation du dépôt métallique de cuivre à partir du contact électrique en fonction du temps.

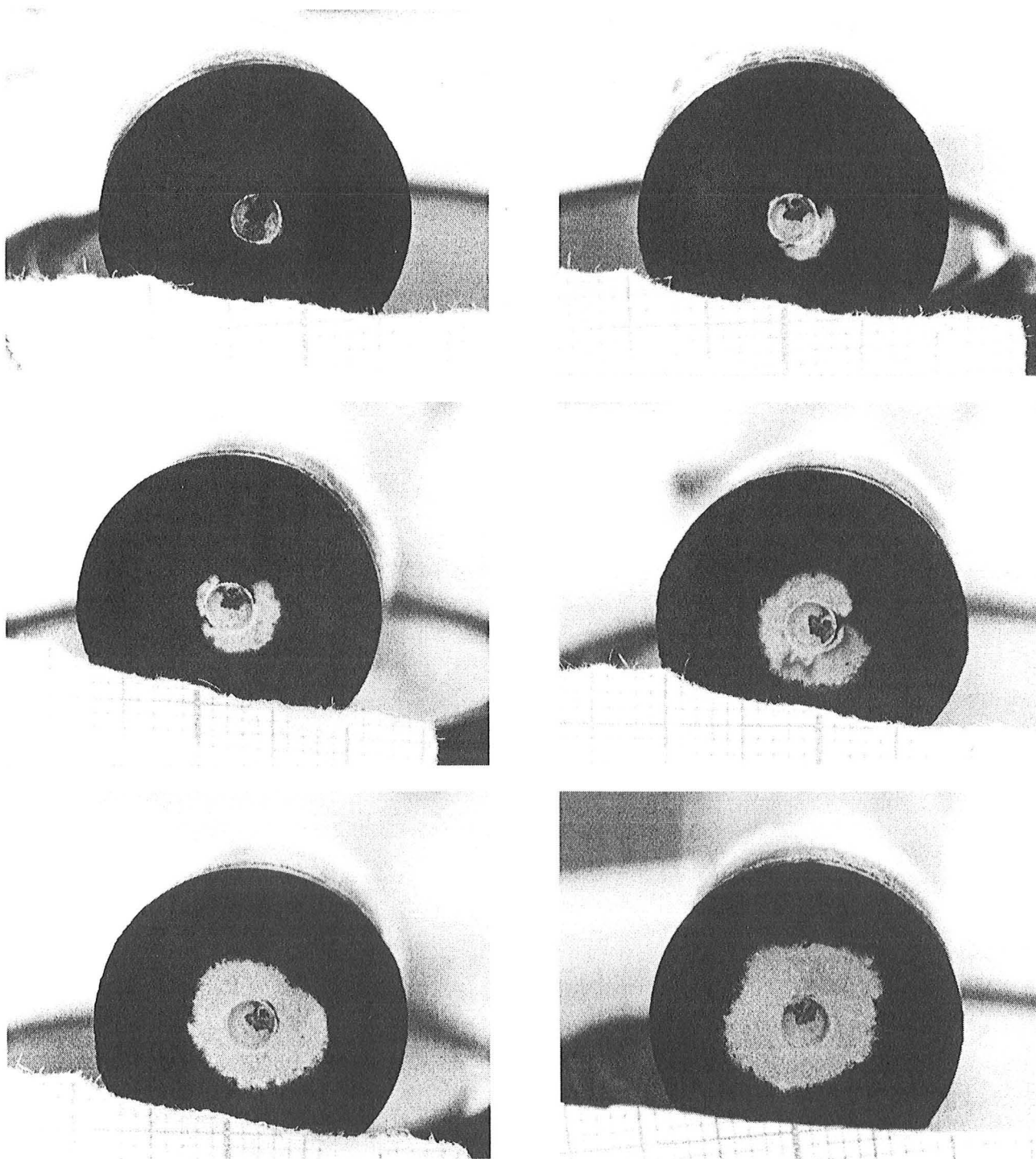


Figure A1-1 : Propagation d'un dépôt de cuivre sur un substrat faiblement conducteur en polypyrrole.

Annexe 2 : Équation de Laplace et distribution de potentiel au sein du substrat résistif.

A2.1. Démonstration de l'équation de Laplace.

Un bilan de charges effectué sur un volume élémentaire au sein de la solution combiné à la loi d'Ohm donne l'équation de Laplace donnant la distribution de potentiel $\phi(x, y)$ dans la solution électrolytique.

Les flux de charges au sein du volume différentiel sont représentés sur la figure A.2.1.

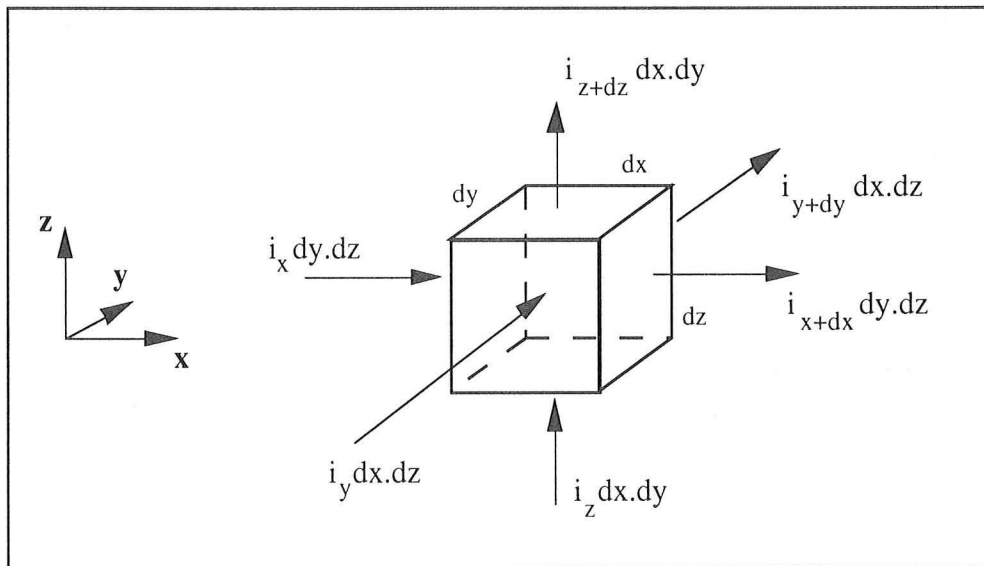


Figure A.2.1 : Bilan de charges au sein de la solution électrolytique.

Au sein de la solution, il n'y a pas d'accumulation de charges. Cette propriété d'électroneutralité de la solution se traduit par :

$$i_x \cdot dy \cdot dz + i_y \cdot dx \cdot dz + i_z \cdot dy \cdot dz = i_{x+dx} \cdot dy \cdot dz + i_{y+dy} \cdot dx \cdot dz + i_{z+dz} \cdot dy \cdot dz \quad (A2-1)$$

Ainsi, on obtient l'équation différentielle :

$$\frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z} = 0 \quad (A2-2)$$

ou exprimée autrement :

$$\text{div}[\vec{i}(x, y, z)] = 0 \quad (\text{A2-3})$$

La loi d'Ohm est définie par :

$$\vec{i} = -\kappa \vec{\nabla}(\phi) \quad (\text{A2-4})$$

ou κ désigne la conductivité de l'électrolyte et $\vec{\nabla}$ symbolise l'opérateur gradient. Ainsi pour une conductivité constante, ce qui est le cas au sein de l'électrolyte, les équations (A2-3) et (A2-4) donnent :

$$\boxed{\nabla^2 \phi = 0} \quad (\text{A2-5})$$

En coordonnées rectangulaires, l'expression (A2-5) du Laplacien de ϕ devient :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{A2-6})$$

A2.2. Équation différentielle régissant le champ de potentiel dans le substrat résistif.

Un bilan de charges effectué sur une section différentielle de longueur dx , de largeur $dz = 1$ et de hauteur $dy = \lambda$ du substrat résistif combiné à la loi d'Ohm donne l'équation différentielle régissant la distribution de potentiel $\phi(x, y)$ dans le substrat résistif.

Les flux de charges au sein d'une section différentielle sont représentés sur la figure A.2.2, j représentant la densité de courant fonction de x à travers le substrat résistif et i la densité de courant au sein de l'électrolyte.

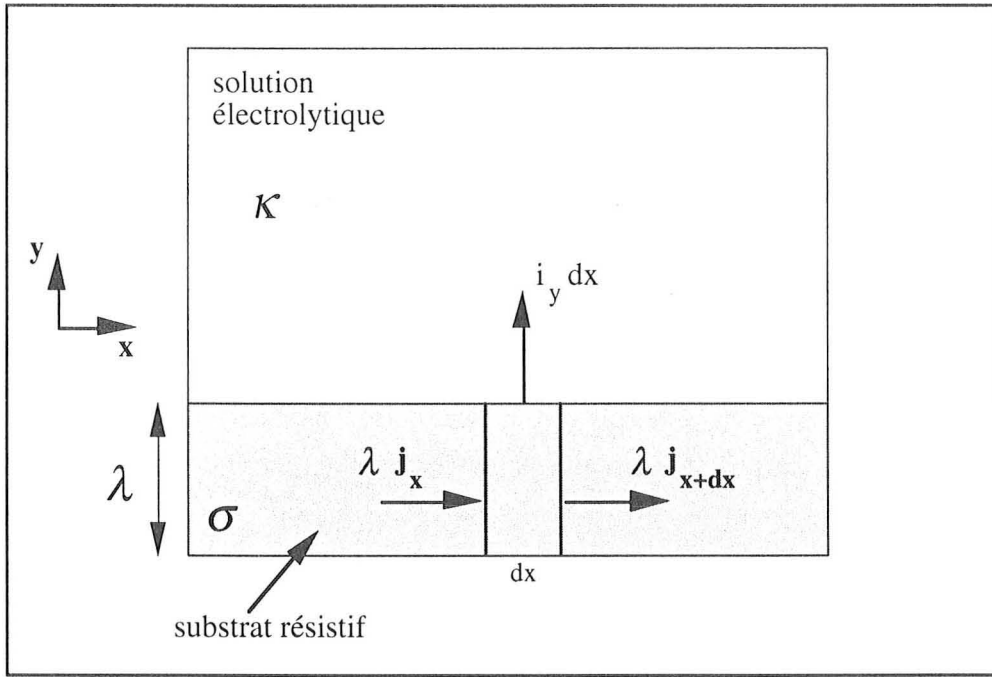


Figure A2.2 : Bilan de charges dans le substrat résistif.

Le substrat résistif ne présentant pas d'accumulation de charges, le bilan de charges est donné par :

$$\lambda j_x = \lambda j_{x+dx} + (i_y)_{y=0} dx \quad (\text{A2-7})$$

d'où :

$$\frac{dj}{dx} = - \frac{(i_y)_{y=0}}{\lambda} \quad (\text{A2-8})$$

σ étant la conductivité du substrat résistif, la loi d'Ohm dans le substrat résistif est donnée par :

$$\vec{j} = -\sigma \vec{\nabla}(\phi) \quad (\text{A2-9})$$

La conductivité dans le substrat résistif étant constante, les expressions (A2-8) et (A2-9) donnent :

$$\nabla^2(\phi) = \frac{(i_y)_{y=0}}{\lambda \sigma} \quad (\text{A2-10})$$

Or la densité d'électrodéposition $(i_y)_{y=0}$ est définie par :

$$(i_y)_{y=0} = -\kappa \left. \frac{\partial \phi}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (\text{A2-11})$$

En définissant le paramètre de perturbation $\varepsilon = \lambda \sigma / \kappa$, les équations (A2-10) et (A2-11) donnent l'équation différentielle de la variation de potentiel ϕ en fonction de l'abscisse x le long de la surface résistive de l'électrode en coordonnées rectangulaires :

$$\boxed{\varepsilon \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\partial \phi}{\partial y}} \quad (\text{A2-12})$$

Ce problème ayant également été résolu en géométrie cylindrique, nous donnons l'expression de l'équation (A2-10) nécessaire pour résoudre ce problème, obtenue en coordonnées polaires pour une conductivité variable du substrat résistif :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{\partial \phi}{\partial r} \left[\frac{1}{r} + \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right] = \frac{(i_y)_{y=0}}{\lambda \sigma} \quad (\text{A2-13})$$

Annexe 3 : Problème formulé sous forme adimensionnelle.

Les équations (1) à (8) du modèle peuvent être remaniées sous forme adimensionnelle en définissant les variables modifiées suivantes :

$$X = x / L \quad (A3-1)$$

$$Y = y / L \quad (A3-2)$$

$$\Phi = \phi \frac{\kappa}{i_{moy} L} \quad (A3-3)$$

$$\frac{\varepsilon}{L} = \frac{\lambda \sigma}{\kappa L} \quad (A3-4)$$

En terme de ces nouvelles variables, la densité de courant normalisée peut être réécrite :

$$\frac{i}{i_{moy}} = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \right|_{Y=0} \quad (A3-5)$$

et l'énoncé du problème reformulé est le suivant :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Y^2} = 0 \quad (A3-6)$$

avec les conditions limites le long de la surface de l'électrode :

$$\Phi = 0 \quad \text{pour } Y = 0, \quad 0 < X < 1 \quad (A3-7)$$

$$\frac{\varepsilon}{L} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X^2} = - \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \quad \text{pour } Y = 0, \quad -\alpha < X < 0 \quad (A3-8)$$

et le long des murs isolants :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial X} = 0 \quad \text{à } X = -\alpha \text{ et } X = 1 \quad (A3-9)$$

et le long de la surface de la contre-électrode :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial Y} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad \text{à } Y = 1 + \alpha \quad (\text{A3-10})$$

La formulation adimensionnelle ci-dessus montre clairement que la distribution de la densité de courant normalisée cathodique i / i_{moy} en fonction de la position adimensionnelle X dépend uniquement de deux paramètres adimensionnels : α et ε / L .

Annexe 4 : Résolution numérique. de l'équation de Laplace avec une condition limite due au substrat résistif.

A4.1. Introduction.

Les programmes sont réalisés en langage C excepté le logiciel BEM programmé en Pascal. La gestion de ces programmes sous UNIX est réalisée en C-Shell. L'ensemble de ces programmes a été exécuté sur station SunTM.

Cette annexe propose d'expliciter la résolution numérique de la distribution de la densité de courant le long de l'électrode. Un organigramme très général dans un premier temps, puis un second organigramme incluant les diverses interfaces et boucles nécessaires sont présentés ainsi que les méthodes numériques utilisées. Le fichier exécutable en C-Shell gérant ce système ainsi que les modifications apportées au logiciel BEM sont données. Enfin des exemples de fichiers utilisés pour le calcul de la distribution de la densité de courant globale sur l'électrode résistive et pour la résolution du problème interne seront présentés pour illustrer l'utilisation du logiciel BEM.

A4.2. Organigramme général.

La résolution numérique de la distribution de densité de courant le long de la partie résistive de l'électrode est schématisée sur la figure A4.1. L'équation régissant le potentiel le long de la surface résistive de l'électrode est donnée par l'équation (A2-10) en annexe 2, mise sous forme adimensionnelle (voir équation (A3.2) en annexe 3).

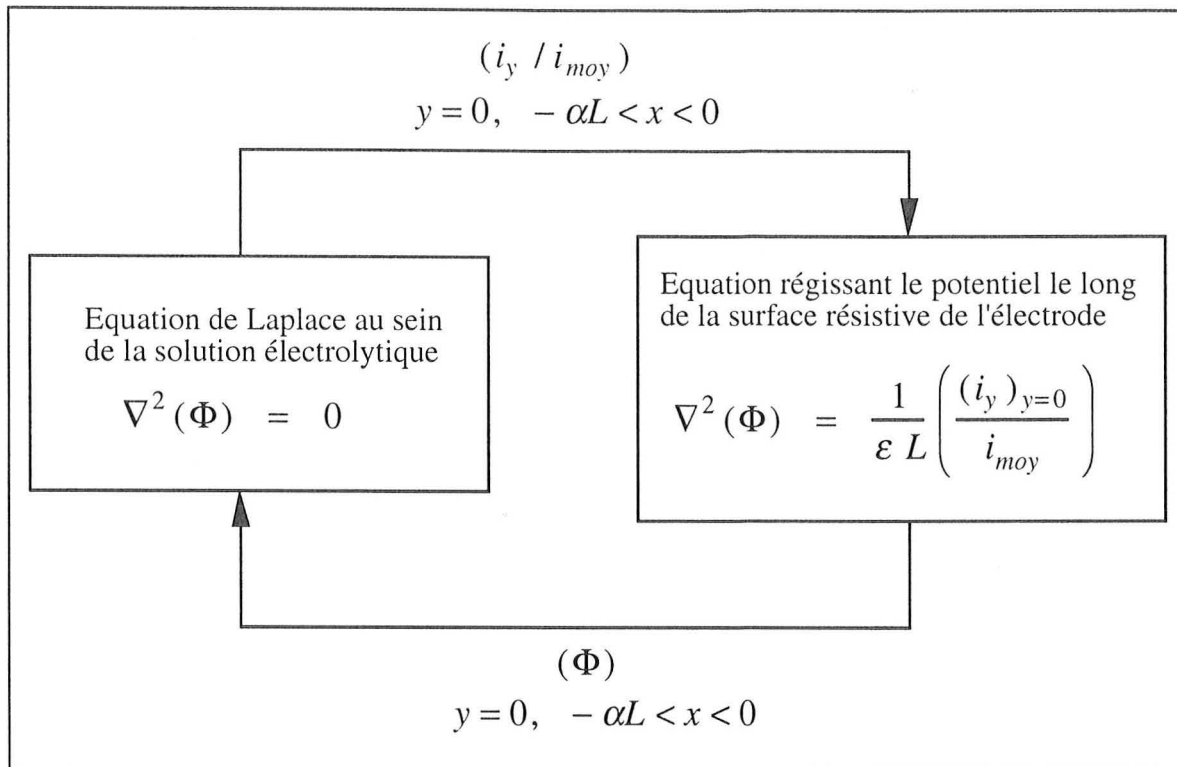


Figure A4.1 : Vue globale de la résolution numérique du problème.

Le logiciel BEM développé par M. Matlosz [8] permet de résoudre l'équation de Laplace au sein de la solution électrolytique, des modifications explicitées dans cette annexe permettant d'introduire les conditions limites induites par la distribution de potentiel le long de la surface résistive de l'électrode. L'équation régissant le potentiel le long de la surface faiblement conductrice de l'électrode est résolue par le programme "resolpotentiel" développé en langage C.

Le logiciel BEM calcule donc la distribution de la densité de courant sur les zones géométriques délimitant la cellule électrochimique et donc en particulier sur la partie résistive de l'électrode étudiée. Cette information est injectée dans le programme "resolpotentiel" qui retourne le champ de potentiel le long de la surface résistive induite par le passage de courant dans celle-ci. Cette information sert de condition limite au logiciel BEM pour le calcul de la densité de courant. La convergence est atteinte lorsque deux distributions de courant successives sont identiques.

L'organigramme général des programmes ainsi que des informations permettant de résoudre le problème numérique sont donnés en figure A4.2.

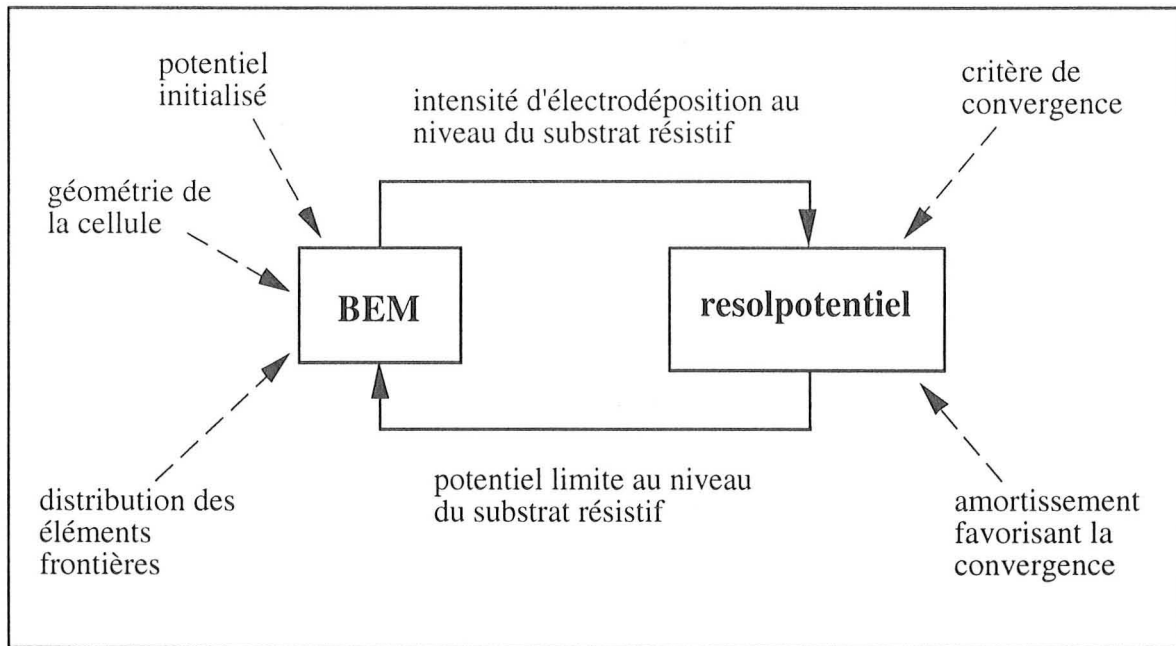


Figure A4.2 : Organigramme général utilisé.

La figure A4.2 indique les informations nécessaires à chacun des logiciels pour résoudre le problème numérique. Le logiciel BEM peut résoudre l'équation de Laplace pour des géométries rectangulaires semi-infinies ou pour des géométries à symétries cylindriques. Pour favoriser la convergence de ce problème, un facteur d'amortissement des intensités déterminées par le logiciel BEM est nécessaire, la convergence étant assurée en effectuant une ultime boucle sans amortissement.

A4.3. Méthode numérique utilisée.

Le logiciel BEM utilise une méthode d'éléments frontières décrite en [8] pour résoudre l'équation de Laplace.

Le programme "résolpotentiel" développé utilise une méthode aux différences finies pour résoudre l'équation différentielle donnée par la figure A4.1, en coordonnées rectangulaires ou polaires. La méthode de Thomas est utilisée pour inverser la matrice tridiagonale inhérente à ce problème [14]. La résolution ci-dessous est effectuée pour la distribution de potentiel le long de la surface résistive en coordonnées rectangulaires et pour une conductivité constante sur ce substrat, correspondant aux calculs effectués dans le paragraphe VI.3. L'équation (A2-10) à résoudre est :

$$\nabla^2(\phi) = \frac{(i_y)_{y=0}}{\lambda\sigma} \quad (\text{A4-1})$$

avec pour conditions limites :

$$\phi(x/L = 0) = 0 \quad (\text{A4-2})$$

et

$$\frac{\partial \phi(x/L = -2)}{\partial x} = 0 \quad (\text{A4-3})$$

Le potentiel ϕ est discrétisé le long de la surface résistive en éléments U_i suivant la figure A4.3.

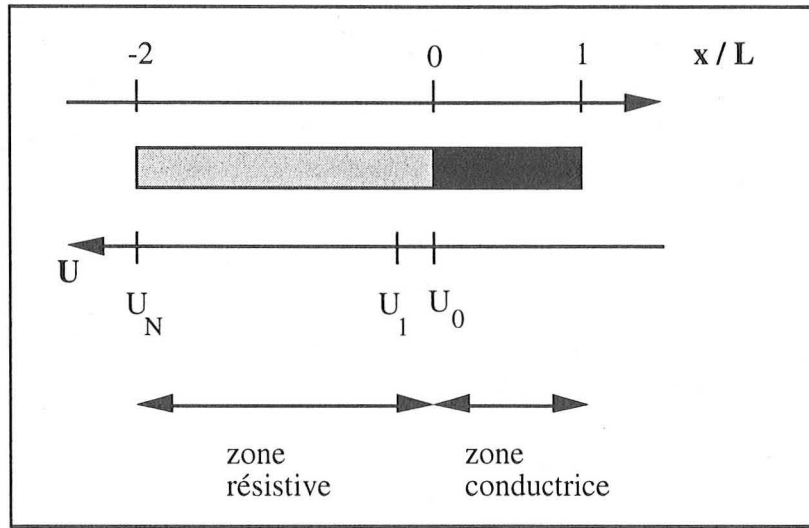


Figure A4.3 : Méthode des différences finies appliquées à la distribution de potentiel le long de la cathode.

Le paramètre Δ est défini par :

$$\Delta = \frac{|-2|}{N} \quad (\text{A4.4})$$

L'équation (A4.1) devient :

$$\frac{U_{i+1} - 2U_i + U_{i-1}}{\Delta^2} = \frac{i_i}{\lambda\sigma} \quad (\text{A4-5})$$

avec les conditions limites :

$$U_o = 0 \quad (\text{A4-6})$$

$$U_{N+1} = U_{N-1} \quad (\text{A4-7})$$

D'où la mise en forme vectorielle de cette analyse, représentée ici pour $N = 4$:

$$\begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ U_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} i_1 \Delta^2 / \lambda \sigma \\ i_2 \Delta^2 / \lambda \sigma \\ i_3 \Delta^2 / \lambda \sigma \\ i_4 \Delta^2 / \lambda \sigma \end{bmatrix} \quad (\text{A4-8})$$

La méthode de Thomas permettant d'inverser une matrice tridiagonale et ainsi d'obtenir le potentiel le long de la surface résistive est donnée ci-dessous :

On transforme dans un premier temps la matrice tridiagonale en une matrice bidiagonale :

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & 0 \\ a_2 & \dots & c_{N-1} \\ 0 & a_N & b_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_1 \\ \dots \\ U_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_1 \\ \dots \\ v_N \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & \alpha_1 & \\ 0 & 1 & \alpha_{N-1} \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_1 \\ \dots \\ U_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \dots \\ \beta_N \end{bmatrix} \quad (\text{A4-9})$$

avec :

$$\alpha_1 = \frac{c_1}{b_1} \quad \text{et} \quad \alpha_i = \frac{c_i}{b_i - a_i \alpha_{i-1}} \quad (\text{A4-10})$$

$$\beta_1 = \frac{v_1}{b_1} \quad \text{et} \quad \beta_i = \frac{v_i - a_i \beta_{i-1}}{b_i - a_i \alpha_{i-1}} \quad (\text{A4-11})$$

La résolution s'effectue par :

$$U_N = \beta_N \quad (\text{A4-12})$$

$$U_i = \beta_i - \alpha_i U_{i+1} \quad (\text{A4-13})$$

Cette méthode a également été utilisée pour résoudre le problème de la distribution de potentiel le long de la surface résistive en coordonnées polaires et en discrétisant la conductivité σ du substrat pour prendre en compte une éventuelle variation de la conductivité le long de la surface résistive.

A4.4. Organigramme détaillé.

La figure A4.4 présente l'organigramme détaillé utilisé pour résoudre le problème numérique.

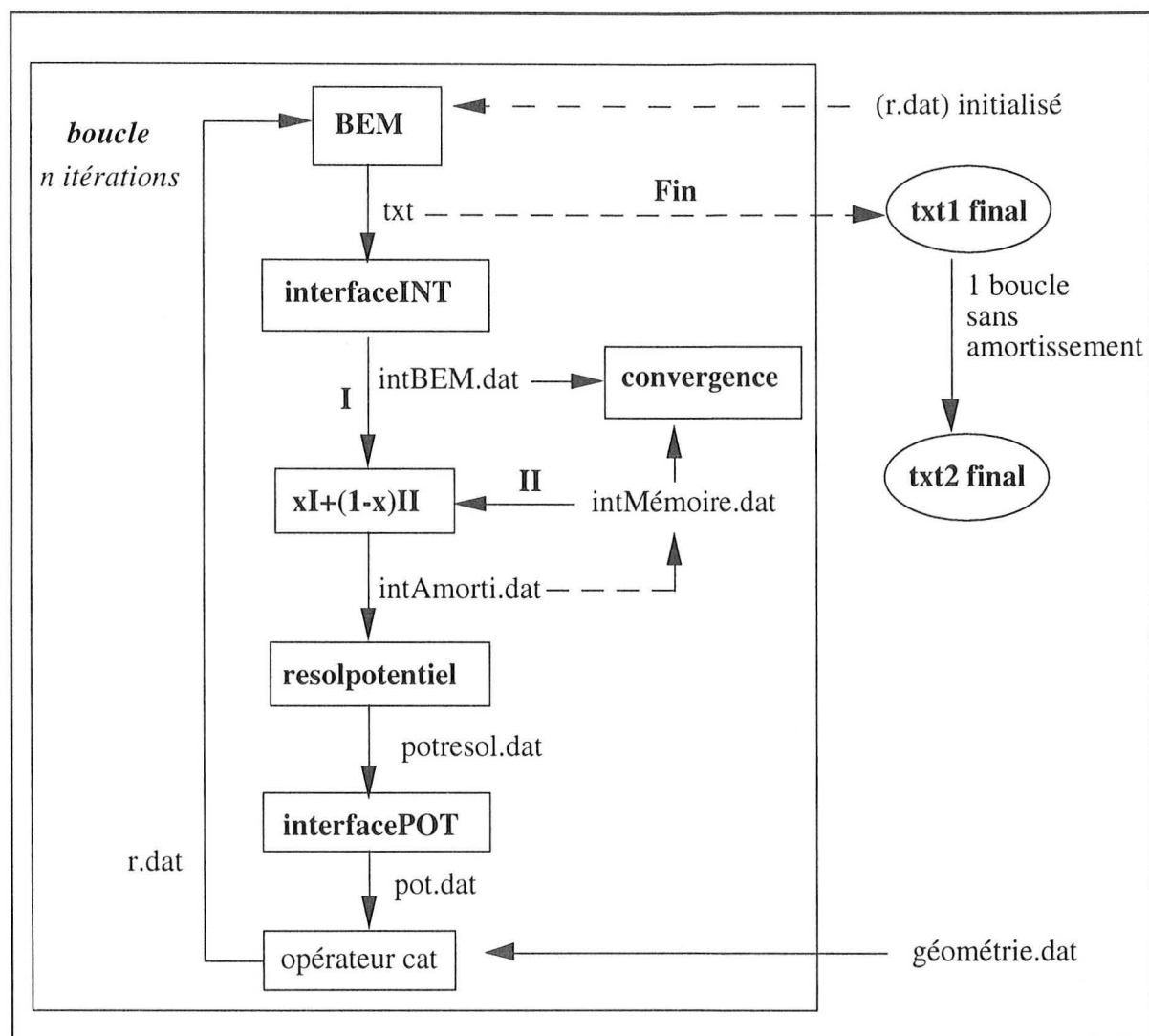


Figure A4.4 : Organigramme détaillé (programmes en gras, fichiers avec extension .dat).

Les programmes externes au logiciel BEM ont dû être mis en place pour rendre compte de la condition limite sur la surface résistive. Cet organigramme montre l'amortissement utilisé pour permettre la convergence de la distribution de courant le long de l'électrode. Pour certaines résolutions numériques présentées, l'amortissement est de 99 %, soit $x = 0,01$ (voir figure A4.3), d'où la nécessité d'effectuer une boucle sans amortissement pour vérifier que la convergence du problème est effectivement atteinte.

L'organigramme présenté sur la figure A4.3 a été mis en place pratiquement et a permis en définissant des géométries différentes pour la cellule électrochimique (fichier **géométrie.dat**) de

résoudre le problème global de la distribution de la densité de courant ainsi que le problème interne en définissant une cathode fictive de potentiel fixé, les résultats étant présentés dans le corps du chapitre VI.

A4.5. Programme gestionnaire en C-Shell.

Le code de retour du programme de convergence "convbis" permet de savoir si le problème a convergé avec les critères requis. L'amortissement est effectué directement dans le programme de résolution de la distribution du potentiel sur la surface résistive, "resolpot".

```
#!/bin/csh -f                                <- C-Shell
@ i=1
@ n=150

bemmod.exe < r.dat >! txt

while ($i<$n)
  dataint
  convbis
  switch($status)                             <- test sur la convergence
    case 0 :
      resolpot
      datapot >! pot.dat
      cat geom.dat pot.dat dataend.dat >! r.dat
      bemmod.exe < r.dat >! txt
      @ i++
    breaksw
  case 1 :
    @ i=150
  breaksw
endsw
end

dataint                                       <- Boucle sans amortissement
convbis
resolpotend
datapot >! pot.dat
cat geom.dat pot.dat dataend.dat >! r.dat
bemmod.exe < r.dat > txtendbis

echo fin
```

A4.6. Modifications apportées au logiciel BEM.

La présentation de ces modifications pourra être utile à tous les utilisateurs du logiciel BEM. Elles permettent de résoudre l'équation générale de Laplace en appliquant des conditions limites quelconques sur le potentiel. Celui-ci peut être ainsi imposé différemment en comparaison des cas

classiques rencontrés en génie électrochimique, prévus initialement dans le logiciel BEM, présentant un potentiel fixe ou une condition cinétique. Le travail présenté ici correspond donc à une nette augmentation du champ d'application du logiciel BEM.

Les modifications sont effectuées dans de nombreuses fonctions du code source, en langage Pascal, du logiciel BEM, celui-ci étant disponible par l'intermédiaire de M. Matlosz. Ces modifications ont consisté à introduire une matrice pour les valeurs limites de potentiel, à les repérer par une condition limite non standard, " $V = 99,9$ ", et à affecter les éléments frontières de ces potentiels par une interface utilisant la méthode des barycentres.

A4.7. Exemples de fichiers en entrée de BEM.

Deux exemples de fichier "r.dat" d'entrée pour le logiciel BEM sont présentés. Le premier permet de résoudre le problème global défini en VI.3. La géométrie du système est définie par une anode "A1", par deux parois isolantes "I1" et "I2", et par la cathode "Z1" comprenant la zone parfaitement conductrice pour $0 < x / L < 1$ et la zone résistive pour $1 < x / L < 3$. Dans la partie définissant les potentiels sur la cathode, on retrouve un potentiel nul sur la zone conductrice et un potentiel variable sur la zone résistive dû à la chute ohmique par le passage de courant. Le potentiel " $V = 99,9$ " définit des conditions limites non standards qui sont implantées après cette expression.

```
fname = <deprez.dat>
comment = <disk geometry with obstacle, primary distribution>
```

```
config = rectangular
```

```
integral = calc
```

```
nqp = 4
```

```
kappa = 0.2
```

```
tol = 1.000E-02
```

```
itmax = 20
```

```
geom =
```

```
( 3.000000, 3.000000) 20      I1;
( 0.000000, 3.000000) 60      A1;
( 0.000000, 0.000000) 20      I2 ;
( 3.000000, 0.000000) 60      Z1.
```

<- Géométrie de la cellule

```
bc =
```

<- Conditions limites

A : kinform = 0 (const potential)

V = 0.20000
uGuess = 0.10000
iGuess = 0.00100 ;

I : kinform = 1 (const current density)

i = 0.00000
uGuess = 0.00000
iGuess = 0.00000 ;

Z : kinform = 0 (const potential)

V = 99.9

npt = 61

x1 = 0.000000	y1 = 0.000000	u1 = 0.000000
x2 = 1.000000	y2 = 0.000000	u2 = 0.000000
x3 = 1.033898	y3 = 0.000000	u3 = 0.004518
x4 = 1.067797	y4 = 0.000000	u4 = 0.008372
x5 = 1.101695	y5 = 0.000000	u5 = 0.011842
x6 = 1.135593	y6 = 0.000000	u6 = 0.014998
x7 = 1.169492	y7 = 0.000000	u7 = 0.017895
x8 = 1.203390	y8 = 0.000000	u8 = 0.020577
x9 = 1.237288	y9 = 0.000000	u9 = 0.023078
x10 = 1.271186	y10 = 0.000000	u10 = 0.025417
x11 = 1.305085	y11 = 0.000000	u11 = 0.027615
x12 = 1.338983	y12 = 0.000000	u12 = 0.029688
x13 = 1.372881	y13 = 0.000000	u13 = 0.031647
x14 = 1.406780	y14 = 0.000000	u14 = 0.033502
x15 = 1.440678	y15 = 0.000000	u15 = 0.035263
x16 = 1.474576	y16 = 0.000000	u16 = 0.036937
x17 = 1.508475	y17 = 0.000000	u17 = 0.038531
x18 = 1.542373	y18 = 0.000000	u18 = 0.040049
x19 = 1.576271	y19 = 0.000000	u19 = 0.041499
x20 = 1.610169	y20 = 0.000000	u20 = 0.042883
x21 = 1.644068	y21 = 0.000000	u21 = 0.044205
x22 = 1.677966	y22 = 0.000000	u22 = 0.045469
x23 = 1.711864	y23 = 0.000000	u23 = 0.046679
x24 = 1.745763	y24 = 0.000000	u24 = 0.047836
x25 = 1.779661	y25 = 0.000000	u25 = 0.048944
x26 = 1.813559	y26 = 0.000000	u26 = 0.050004
x27 = 1.847458	y27 = 0.000000	u27 = 0.051019
x28 = 1.881356	y28 = 0.000000	u28 = 0.051991
x29 = 1.915254	y29 = 0.000000	u29 = 0.052921
x30 = 1.949152	y30 = 0.000000	u30 = 0.053811
x31 = 1.983051	y31 = 0.000000	u31 = 0.054662
x32 = 2.016949	y32 = 0.000000	u32 = 0.055476
x33 = 2.050848	y33 = 0.000000	u33 = 0.056254
x34 = 2.084746	y34 = 0.000000	u34 = 0.056997
x35 = 2.118644	y35 = 0.000000	u35 = 0.057705
x36 = 2.152542	y36 = 0.000000	u36 = 0.058381
x37 = 2.186441	y37 = 0.000000	u37 = 0.059025
x38 = 2.220339	y38 = 0.000000	u38 = 0.059636
x39 = 2.254237	y39 = 0.000000	u39 = 0.060217

x40 = 2.288136	y40 = 0.000000	u40 = 0.060769
x41 = 2.322034	y41 = 0.000000	u41 = 0.061291
x42 = 2.355932	y42 = 0.000000	u42 = 0.061784
x43 = 2.389831	y43 = 0.000000	u43 = 0.062249
x44 = 2.423729	y44 = 0.000000	u44 = 0.062686
x45 = 2.457627	y45 = 0.000000	u45 = 0.063095
x46 = 2.491525	y46 = 0.000000	u46 = 0.063478
x47 = 2.525424	y47 = 0.000000	u47 = 0.063835
x48 = 2.559322	y48 = 0.000000	u48 = 0.064165
x49 = 2.593220	y49 = 0.000000	u49 = 0.064469
x50 = 2.627119	y50 = 0.000000	u50 = 0.064749
x51 = 2.661017	y51 = 0.000000	u51 = 0.065002
x52 = 2.694915	y52 = 0.000000	u52 = 0.065231
x53 = 2.728814	y53 = 0.000000	u53 = 0.065435
x54 = 2.762712	y54 = 0.000000	u54 = 0.065614
x55 = 2.796610	y55 = 0.000000	u55 = 0.065769
x56 = 2.830508	y56 = 0.000000	u56 = 0.065900
x57 = 2.864407	y57 = 0.000000	u57 = 0.066007
x58 = 2.898305	y58 = 0.000000	u58 = 0.066089
x59 = 2.932203	y59 = 0.000000	u59 = 0.066147
x60 = 2.966102	y60 = 0.000000	u60 = 0.066181
x61 = 3.000000	y61 = 0.000000	u61 = 0.066192

```

uGuess = -0.10000
iGuess = -0.00100 .

```

```
echo =
```

```

data : n
element : n
node : n
bound : n
integral : n
result : y
geomplot : n
distplot : n

```

Le deuxième exemple de fichier "r.dat" (voir figure A4.4) d'entrée pour le logiciel BEM présenté est celui permettant de résoudre le problème interne (voir paragraphe VI.4), avec un nombre d'éléments frontières restreint. La géométrie de l'anode "A" en demi-cercle est définie par 10 segments (200 en pratique) à laquelle on applique les conditions limites pour le potentiel "u" fixées par l'équation (17). La cathode "Z" est également définie par 10 éléments frontières, le potentiel sur la partie parfaitement conductrice étant nulle, et initialisé linéairement sur la partie résistive. Il est à noter que le nombre d'éléments frontières définis et le nombre de conditions limites sont indépendants, un outil de type barycentre faisant l'interface entre ces deux notions étant implanté dans le logiciel BEM. Le potentiel "V = 99,9" définit des conditions limites non standards qui sont implantées après cette expression.

exemple de fichier "r.dat" :

```
fname = <deprez.dat>
```

comment = <disk geometry with obstacle, primary distribution>

config = rectangular

integral = calc

nqp = 4

kappa = 1.0

tol = 1.000E-02

itmax = 20

geom =

<- Géométrie de la cellule

```
( 14.265848, 4.635255) 1 A1;
( 12.135255, 8.816779) 1 A1;
( 8.816779, 12.135255) 1 A1;
( 4.635255, 14.265848) 1 A1;
( 0.000000, 15.000000) 1 A1;
( -4.635255, 14.265848) 1 A1;
( -8.816779, 12.135255) 1 A1;
( -12.135255, 8.816779) 1 A1;
( -14.265848, 4.635255) 1 A1;
( -15.000000, 0.000000) 1 A1;
( 15.000000, 0.000000) 10 Z1.
```

bc =

<- Conditions limites

A : kinform = 0 (const potential)

V = 99.9

npt = 11

x1 = 15.000000	y1 = 0.000000	u1 = 7.745967
x2 = 14.265848	y2 = 4.635255	u2 = 7.650601
x3 = 12.135255	y3 = 8.816779	u3 = 7.366852
x4 = 8.816779	y4 = 12.135255	u4 = 6.901707
x5 = 4.635255	y5 = 14.265848	u5 = 6.266619
x6 = 0.000000	y6 = 15.000000	u6 = 5.477226
x7 = -4.635255	y7 = 14.265848	u7 = 4.552965
x8 = -8.816779	y8 = 12.135255	u8 = 3.516595
x9 = -12.135255	y9 = 8.816779	u9 = 2.393635
x10 = -14.265848	y10 = 4.635255	u10 = 1.211736
x11 = -15.000000	y11 = 0.000000	u11 = 0.000000

uGuess = 0.10000

iGuess = 0.00100 ;

Z : kinform = 0 (const potential)

V = 99.9

npt = 11

x1 = -15.000000	y1 = 0.000000	u1 = 0.000000
x2 = 0.000000	y2 = 0.000000	u2 = 0.000000
x3 = 1.666667	y3 = 0.000000	u3 = 0.855556
x4 = 3.333333	y4 = 0.000000	u4 = 1.711111
x5 = 5.000000	y5 = 0.000000	u5 = 2.566667
x6 = 6.666667	y6 = 0.000000	u6 = 3.422222
x7 = 8.333333	y7 = 0.000000	u7 = 4.277778
x8 = 10.000000	y8 = 0.000000	u8 = 5.133333
x9 = 11.666666	y9 = 0.000000	u9 = 5.988889
x10 = 13.333333	y10 = 0.000000	u10 = 6.844444
x11 = 15.000000	y11 = 0.000000	u11 = 7.699999

uGuess = -0.10000
iGuess = -0.00100 .

echo =

data : n
element : n
node : n
bound : n
integral : n
result : y
geomplot : n
distplot : n

Annexe 5 : Expression approchée pour $\bar{i}(\bar{x})$.

Les résultats présentés sur la figure VI.6 ,et calculés par le logiciel BEM, pour $\bar{i}(\bar{x})$ sont déterminés par des calculs numériques. Afin de faciliter leur utilisation, l'expression approchée suivante peut être utile. La présentation de la courbe "fittée" est divisée en quatre parties :

I. $\bar{x} > 40$: $\bar{i} \approx \frac{1}{\sqrt{\bar{x}}}$

II. $0 < \bar{x} < 40$:

$$\bar{i} \approx a_0 + a_1 \ln(\bar{x}) + a_2 [\ln(\bar{x})]^2 + a_3 [\ln(\bar{x})]^3 + a_4 [\ln(\bar{x})]^4$$

avec :

$$\begin{aligned} a_0 &= +0,798 \\ a_1 &= -0,305 \\ a_2 &= +0,044 \\ a_3 &= -3,5.10^{-3} \\ a_4 &= +3,3.10^{-4} \end{aligned}$$

III. $-40 < \bar{x} < 0$:

$$\bar{i} \approx b_0 + b_1 \ln|\bar{x}| + b_2 [\ln|\bar{x}|]^2 + b_3 [\ln|\bar{x}|]^3 + b_4 [\ln|\bar{x}|]^4$$

avec :

$$\begin{aligned} b_0 &= +0,337 \\ b_1 &= -0,310 \\ b_2 &= +0,0794 \\ b_3 &= +3,25.10^{-3} \\ b_4 &= -2,42.10^{-3} \end{aligned}$$

IV. $\bar{x} < -40$: $\bar{i} \approx 0$

Annexe 6 : Uniformité du dépôt métallique.

A6.1. Epaisseur du dépôt métallique.

L'équation (44) donne l'expression de l'épaisseur du dépôt métallique. Le terme intégral est approché afin de faciliter l'utilisation de l'équation (44).

$$b(l, L) = a(l) + \frac{3,4a}{\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\lambda\sigma}} A \sqrt{l} \quad (44)$$

$$\text{avec : } A = \int_1^{L/l} \sqrt{\frac{(L/l)}{(L/l)^2 - 1}} d(L/l) \quad (45)$$

Afin de faciliter l'utilisation de l'équation (44), le terme intégral adimensionnel A est approché par les expressions suivantes :

$$\text{I. } 1 < L/l < 1,5 : \quad A = \sqrt{2} \sqrt{(L/l) - 1} \quad (46a)$$

$$\text{II. } 1,5 < L/l < 3 : \quad A = 1,03 + 0,78[(L/l) - 1,5] \quad (46b)$$

$$\text{III. } 3 < L/l : \quad A = 5,12 + 2(\sqrt{L/l} - \sqrt{10}) \quad (46c)$$

Les figures (A6-1) et (A6-2) représentent le terme intégral A en fonction du paramètre adimensionnel L/l et montre la précision des expressions approchées.

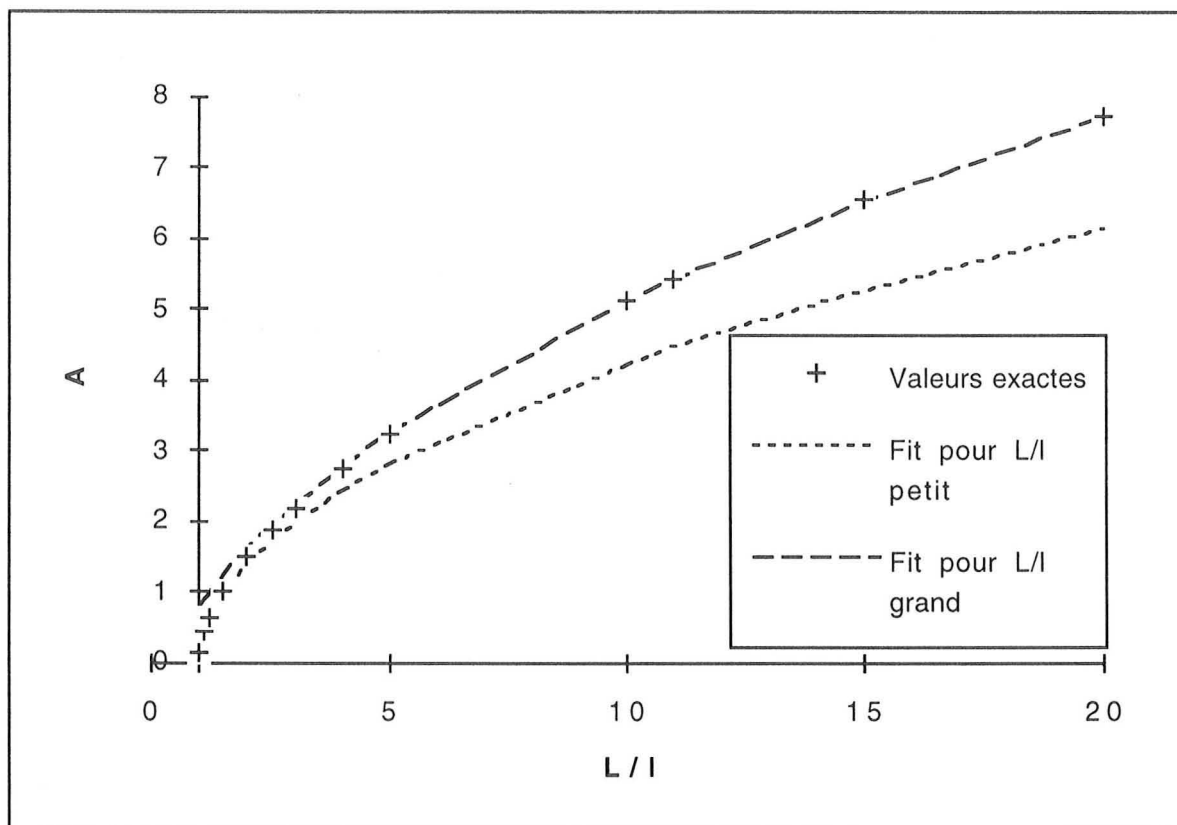


Figure A6-1 : Représentation du terme intégral A et des fittages extrêmes.

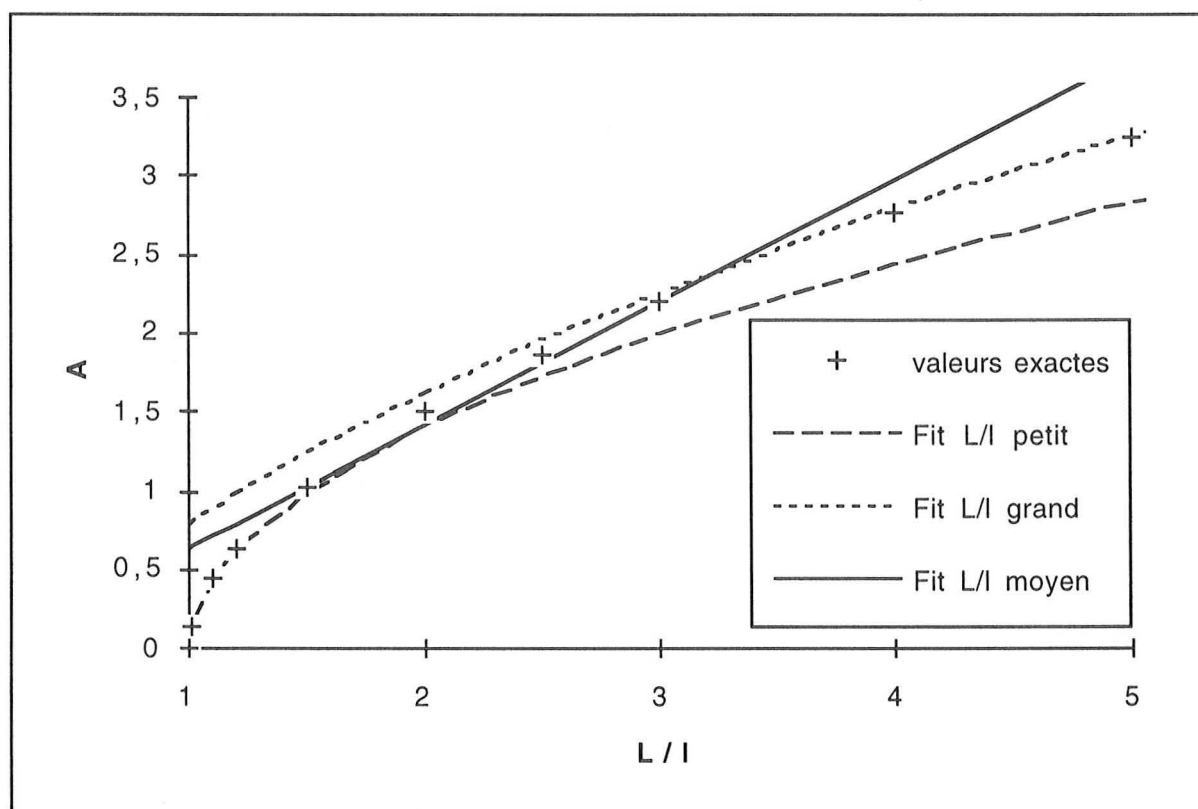


Figure A6-2 : Précision du fittage intermédiaire.

A6.2. Résolution approchée.

Pour obtenir un résultat numérique de l'ordre de grandeur de l'uniformité du dépôt, la densité de courant sur le substrat déjà métallisé est considérée constante en fonction de la position mais pouvant varier avec le temps.

L'équation (40), par l'annulation de son second terme et par l'introduction de la densité de courant moyenne i_{moy} constante sur le substrat métallisé, conduit alors à l'expression (A6-1).

L'expression différentielle de la vitesse de propagation du front métallique (équation (42)) valable à chaque instant t permet ensuite par un changement de variable de reformuler l'expression de l'uniformité (équation A6-2).

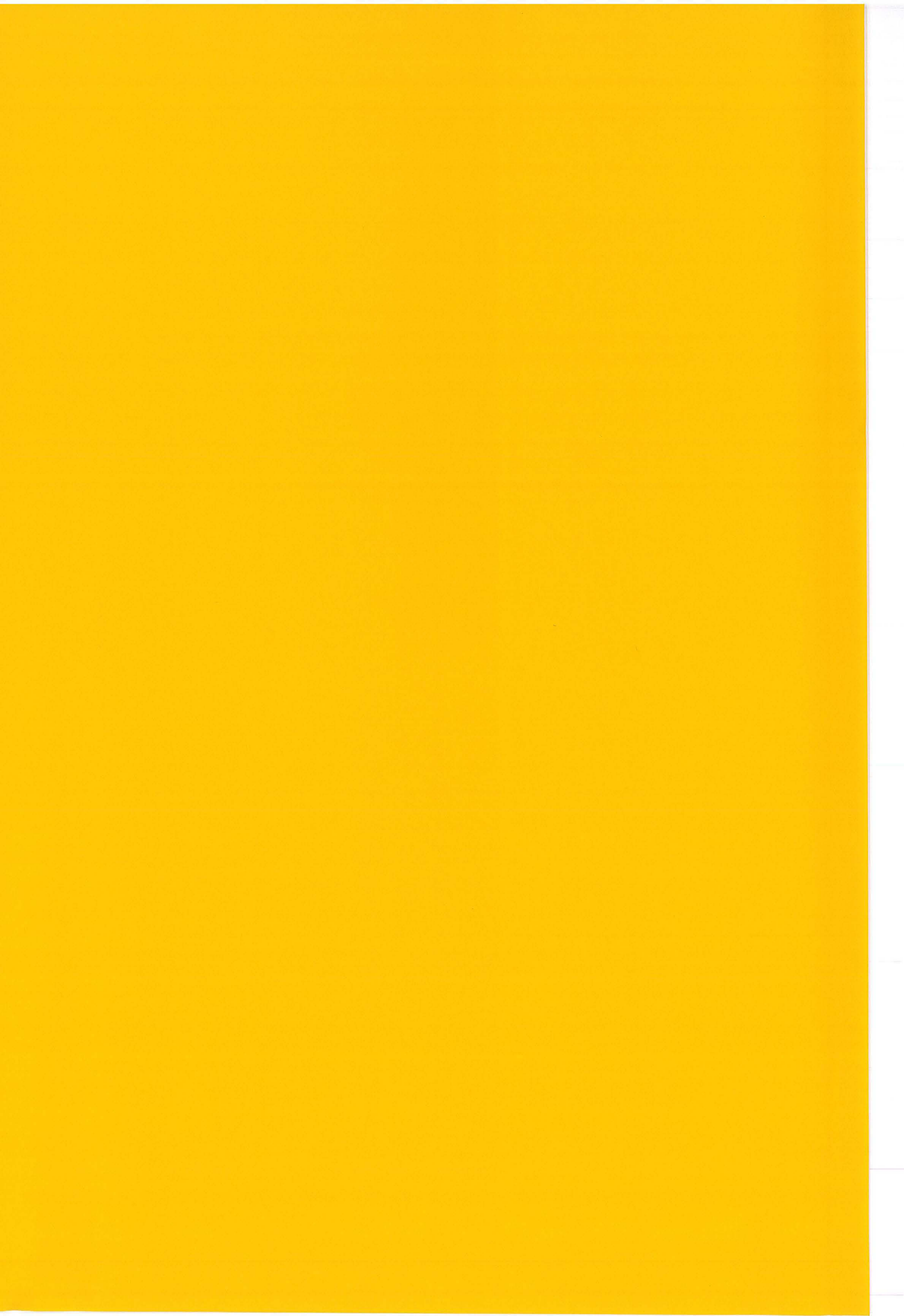
$$u = \frac{1}{l_2 - l_1} \left[\frac{M}{nF\rho} \int_{t_1}^{t_2} i_{moy}(t) dt + (a_1 - a_2) \right] \quad (A6-1)$$

$$u = \frac{1}{l_2 - l_1} \left[\frac{1}{0,6} \sqrt{\frac{\kappa}{\lambda\sigma}} \int_{L_1}^{L_2} a \frac{dL}{\sqrt{L}} + (a_1 - a_2) \right] \quad (A6-2)$$

En faisant l'hypothèse que l'épaisseur du front est constante pour des longueurs de dépôt comprises entre l_1 et l_2 , l'expression approchée de l'uniformité du dépôt est :

$$u = \frac{3,3a}{l_2 - l_1} \sqrt{\frac{\kappa}{\lambda\sigma}} (\sqrt{l_2} - \sqrt{l_1})$$

(A6-3)



Chapitre VII. Etude expérimentale de la métallisation de substrats résistifs.

VII.1. Introduction.

Ce chapitre teste la pertinence des résultats théoriques obtenus dans le chapitre précédent portant sur la métallisation de substrats résistifs.

Dans un premier temps le montage expérimental est décrit. Les vitesses de propagation des dépôts métalliques sont mesurées sur des surfaces résistives en polymère conducteur et réalisées par un mince dépôt métallique déposé sous vide. La morphologie des dépôts métalliques au niveau du front sont obtenues par visualisation au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

VII.2. Dispositif expérimental et électrode tournante.

VII.2.1. Dispositif expérimental.

Pour se placer dans des conditions hydrodynamiques contrôlées, l'électrode de travail est constituée d'une électrode à disque tournant. La figure VII.1 représente la cellule électrolytique utilisée.

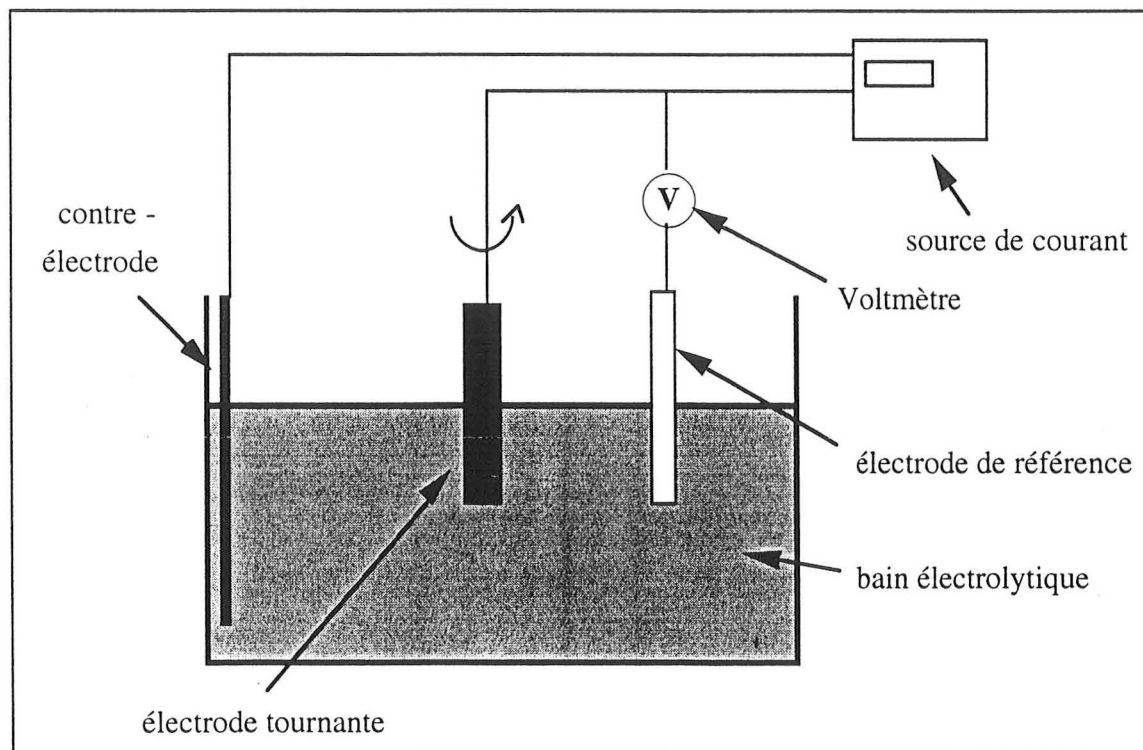


Figure VII.1 : Dispositif expérimental.

source de courant : après amorçage du dépôt de cuivre sur l'électrode tournante, intensité d'électrodéposition fixe (généralement 10 mA).

bain électrolytique : bain acide de sulfate de cuivre avec H_2SO_4 à 0,5 mol/l et CuSO_4 à 0,5 mol/l et ajouts d'éventuels adjuvants.

électrode de référence : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturé. $V/\text{ENH} = 0,65\text{V}$

électrode tournante : 3 cm de diamètre, vitesse de rotation : 500 tours / mn.
cathode, réduction du cuivre.

contre-électrode : grille en cuivre faisant le tour du récipient.
anode : oxydation du cuivre.

L'électrode à disque tournant permettant d'étudier l'électrodéposition de cuivre sur le polymère conducteur polypyrrole est représentée sur la figure VII.2.

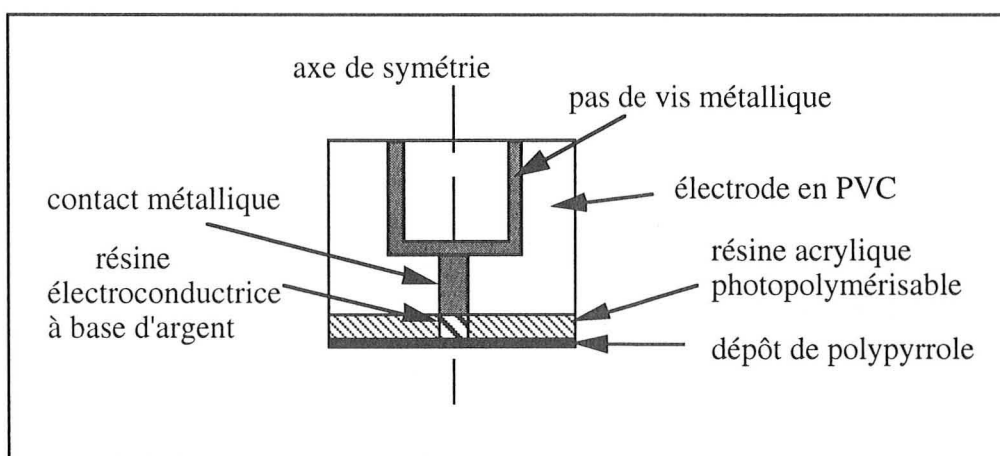


Figure VII.2 : Electrode à disque tournant utilisée.

Ce dispositif expérimental permet de déposer du polypyrrole sur l'électrode à disque tournant et d'obtenir un contact électrique de bonne qualité entre le collecteur de courant et le polypyrrole.

VII.2.2. Revue théorique de l'électrode à disque tournant.

L'électrode à disque tournant permet de contrôler l'hydrodynamique au niveau de la surface d'électrodéposition. Ce dispositif présente en effet une couche limite de diffusion d'épaisseur δ constante sur sa surface, en se plaçant suffisamment éloigné des bords de l'électrode.

La relation (1) de Levich détermine l'épaisseur de la couche limite :

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (1)$$

conditions de validité : $Re = \frac{r^2 \omega}{\nu} < 10^4$ et $2r \gg \delta$

avec :

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

ω : vitesse de rotation de l'électrode, rad s^{-1}

ν : viscosité cinématique, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ou St

r : rayon du disque tournant, cm

Le tableau VII.1 donne les grandeurs présentes dans l'équation (1) dans le cadre de l'électrodéposition de cuivre, la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant étant fixée à 500 tours / mn, ainsi que la valeur de l'épaisseur de la couche limite déterminée par l'équation (1).

$D_{Cu^{2+}}$ en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	ω en rad.s^{-1}	ν_{eau} en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	δ en cm
$6,3.10^{-6}$	52,3	1.10^{-2}	$1,9.10^{-3}$

Tableau VII.1 : Couche limite déterminée par l'équation de Levich.

La connaissance de l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle permet par la relation (2) de calculer la densité de courant limite diffusionnel.

$$i_{\text{lim}} = nF \frac{D_{Cu^{2+}}}{\delta} c_{Cu^{2+}} \quad (2)$$

avec : n : nombre d'électrons échangés.

F : constante de Faraday, 96487 C / éq.

$c_{Cu^{2+}}$: concentration en ions cuivriques, mol / cm^3 .

La densité de courant limite ainsi obtenue est : $i_{\text{lim}} = 320 \text{ mA} / \text{cm}^2$

Ainsi, en fixant l'intensité totale d'électrodéposition à 10 mA, le diamètre des contacts électriques étant supérieur à 2 mm, la densité de courant moyenne d'électrodéposition maximale est inférieure à 140 mA / cm^2 . Les phénomènes dus au transport de matière pourront donc être négligés au

cours de la métallisation des surfaces résistives étudiées, à l'exception éventuellement du bord métallique.

VII.3. Résultats expérimentaux.

VII.3.1. Introduction.

Dans une première approximation, la vitesse de propagation du front métallique utilisée pour l'étude de l'électrodéposition sur l'électrode tournante est basée sur la relation (34) présentée dans le chapitre VI. Après un exposé de l'obtention et du traitement des résultats expérimentaux, deux études expérimentales sont détaillées. La première étude porte sur l'électrodéposition de cuivre sur un dépôt de polypyrrole déposé sur une électrode à disque tournant et la seconde sur l'électrodéposition sur un mince dépôt métallique d'or - palladium résistif.

VII.3.2 Acquisition et interprétation des résultats.

L'électrode résistive métallisée est photographiée à intervalles de temps réguliers afin de mesurer la surface métallisée en fonction du temps d'électrodéposition. Le fait de sortir l'échantillon, rincé à l'eau distillée à chaque prise de vue peut entraîner une légère perturbation pour la propagation du dépôt métallique. Cette perturbation nous paraît négligeable pour la mesure de la vitesse de propagation du front métallique. La figure A1.1 présentée en annexe 1 du chapitre VI donne un exemple des clichés réalisés pour l'électrodéposition de cuivre sur le polypyrrole. La figure A1.1 en annexe 1 de ce chapitre représente une électrode à disque tournant recouverte d'un dépôt résistif d'alliage or - palladium partiellement recouvert de cuivre. Il est à noter sur ces figures que les dépôts métalliques réalisés ne sont pas parfaitement concentriques, ce qui induit une imprécision sur le traitement des résultats.

L'électrodéposition étant effectuée à intensité de courant constante sur une électrode à disque tournant et non sur une surface rectangulaire, le terme P_o utilisé pour l'expression de la loi de vitesse de propagation du front métallique doit tenir compte de ce changement de géométrie. Smyrl et Newman ont montré que l'expression de P_o pour une électrode à disque tournant est $P_o = i_{moy} \sqrt{R/8}$, R désignant le rayon du disque métallisé. En tenant compte de ce terme et en faisant l'hypothèse que le terme R/ε soit suffisamment grand (valeur à déterminer) pour que la géométrie cylindrique du système n'influe pas sur la vitesse de propagation du dépôt métallique, l'expression de la loi de vitesse devient :

$$v = 0,5 \frac{M}{a \rho n F} |i_{moy}| \sqrt{R} \sqrt{\frac{\lambda \sigma}{\kappa}} \quad (3)$$

$$\text{avec } v = \frac{dR}{dt} \quad (4)$$

Il est à noter que le facteur 0,6 de la relation [34] du chapitre VI devient 0,5, le reste de l'expression de la loi de vitesse étant identique.

Les notations sont explicitées dans le chapitre précédent. Ainsi, à intensité I d'électrodéposition constante avec $|i_{moy}| = I/(\pi R^2)$, l'expression du rayon du disque équivalent métallisé R , en considérant la hauteur du front métallique a constante au cours de l'électrodéposition, est donnée (le temps étant exprimé en seconde) par l'expression :

$$R = \left[\left(0,4 \frac{M}{a \rho n F} \sqrt{\frac{\lambda \sigma}{\kappa}} I \right) * t + R_o^{5/2} \right]^{2/5} \quad (5)$$

R_o désignant le rayon du contact électrique initial, en cm.

Deux points particuliers sont intéressants. Le premier consiste à comparer le rayon expérimental R métallisé en fonction du temps avec l'expression théorique (5) et le second consiste à représenter l'expression (5) sous forme logarithmique pour comparer l'allure des courbes théoriques et expérimentales et vérifier la relation de proportionnalité $R \propto t^{0,4}$, le terme

$R_o^{5/2} / \left(0,4 \frac{M}{a \rho n F} \sqrt{\frac{\lambda \sigma}{\kappa}} I \right)$ étant négligeable devant t . Cette deuxième représentation permet

de vérifier que la hauteur a du front métallique est indépendante du temps t et donc constante au cours de l'électrodéposition.

VII.3.3. Electrodéposition sur un substrat en polymère conducteur.

1) Introduction.

Le polypyrrole est déposé par la méthode couche par couche décrite dans le chapitre V. Afin d'augmenter la mouillabilité du polypyrrole, le dodécylsulfate de sodium (SDS), agent mouillant

classiquement utilisé, est ajouté au bain électrolytique à la concentration de 100 ppm (0,1 g/l). Le diamètre de l'électrode à disque tournant utilisée est de 3 cm et le diamètre R_o du contact électrique initial est de 0,1 cm.

2) Conductivité du dépôt de polypyrrole.

Expérimentalement, on remarque que la conductivité du dépôt de polypyrrole baisse lorsqu'il est plongé dans le bain électrolytique. Il y a donc dégradation du dépôt de polypyrrole par la solution acide de sulfate de cuivre. La figure VII.3 donne la résistivité surfacique du dépôt de polypyrrole sur l'électrode à disque tournant, utilisée pour la mesure de la vitesse de propagation du dépôt métallique, avant et après son immersion pendant 10 minutes dans la solution électrolytique. La résistivité surfacique du dépôt est mesurée par la technique expérimentale utilisant quatre points de contact détaillée dans le chapitre V. Trois valeurs de cette résistivité obtenues sur différentes zones du dépôt sont données ainsi que la valeur moyenne résultante.

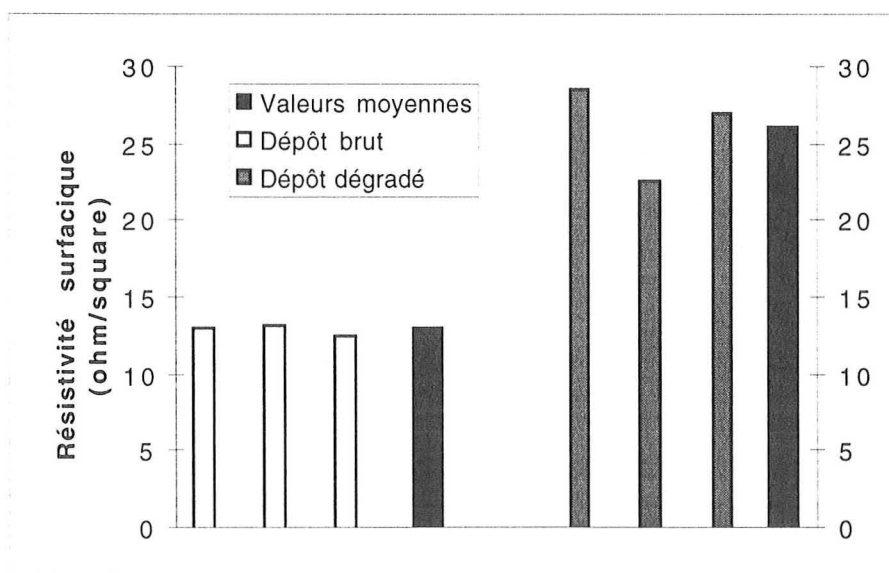


Figure VII.3 : Dégradation de la conductivité du dépôt de polypyrrole par le bain électrolytique.

Du fait de l'augmentation de la résistivité surfacique du dépôt lorsque celui-ci est plongé dans le bain électrolytique, l'électrodéposition de cuivre s'effectue avec une vitesse de propagation réduite. La valeur de la conductivité tabulée dans le tableau VII.2 correspond à la conductivité du dépôt dégradé, mesurée après l'étape d'électrodéposition. La figure VII.4 montre la dégradation de la conductivité de trois dépôts de polypyrrole, réalisés par la technique couche par couche, plongés 10 minutes dans le bain électrolytique acide de sulfate de cuivre.

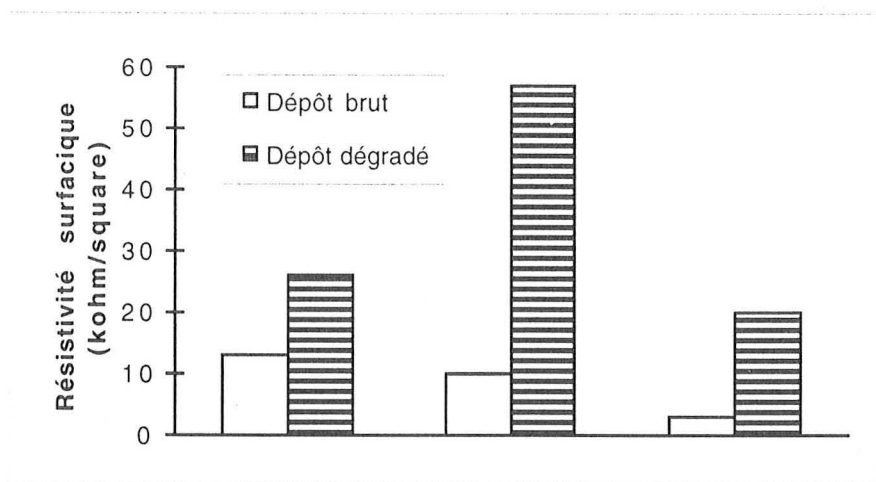


Figure VII.4 : Augmentation de la résistivité de trois dépôts de polypyrrole.

La figure VII.4 montre que la modification de la résistivité du dépôt de polypyrrole est variable suivant les échantillons. Dans tous les cas, il est cependant possible de les métalliser. Deux hypothèses, non vérifiées que l'on peut émettre sur la dégradation des qualités conductrices du dépôt sont une sur-oxydation du polypyrrole par l'acide sulfochromique et/ou un remplacement des ions chlorure par des ions sulfate en tant que contre-ions le long de la chaîne polymère.

3) Propagation du cuivre sur le dépôt de polypyrrole.

Le tableau VII.2 regroupe les paramètres expérimentaux nécessaires pour le calcul de la vitesse de propagation du cuivre sur le dépôt de polypyrrole de résistivité surfacique 26 kohm / square (voir figure VII.3).

K (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda \sigma$ (ohm ⁻¹)	a (μm)	n	M (g / mol)	ρ (g.cm ⁻³)	I (A)
0,27	38.10^{-6}	1	2	63,5	8,96	0,01

Tableau VII.2. Paramètres expérimentaux.

A partir du tableau VII.2, la valeur de ε calculée est de 142.10^{-6} cm. Ainsi les valeurs de ε / R au cours de l'électrodéposition sont largement inférieures à 0,2, valeur limite de validité du modèle théorique.

La valeur a tabulée dans le tableau VII.2 correspond à la hauteur du front métallique. Ce front n'étant pas abrupte, sa hauteur est difficile à obtenir. La hauteur a du front métallique est estimée à partir de la visualisation des germes par Microscopie Electronique à Balayage (voir figures VII.7 et VII.8) et par profilométrie optique. La valeur de a représente donc l'ordre de grandeur de la hauteur du front métallique. Il est à noter que la vitesse de propagation théorique du dépôt métallique décroît, suivant l'équation (3), lorsque la hauteur a du front métallique augmente.

La figure VII.5 représente les résultats expérimentaux (traits continus) et théoriques (traits pointillés) du rayon R du disque métallisé en fonction du temps, le contact métallique initial ayant un rayon $R_0 = 0,1$ cm. La courbe théorique correspondant à $a = 0,1 \mu\text{m}$ illustre la sensibilité du modèle théorique envers la hauteur du front métallique, l'estimation de la hauteur réelle du front métallique étant micrométrique.

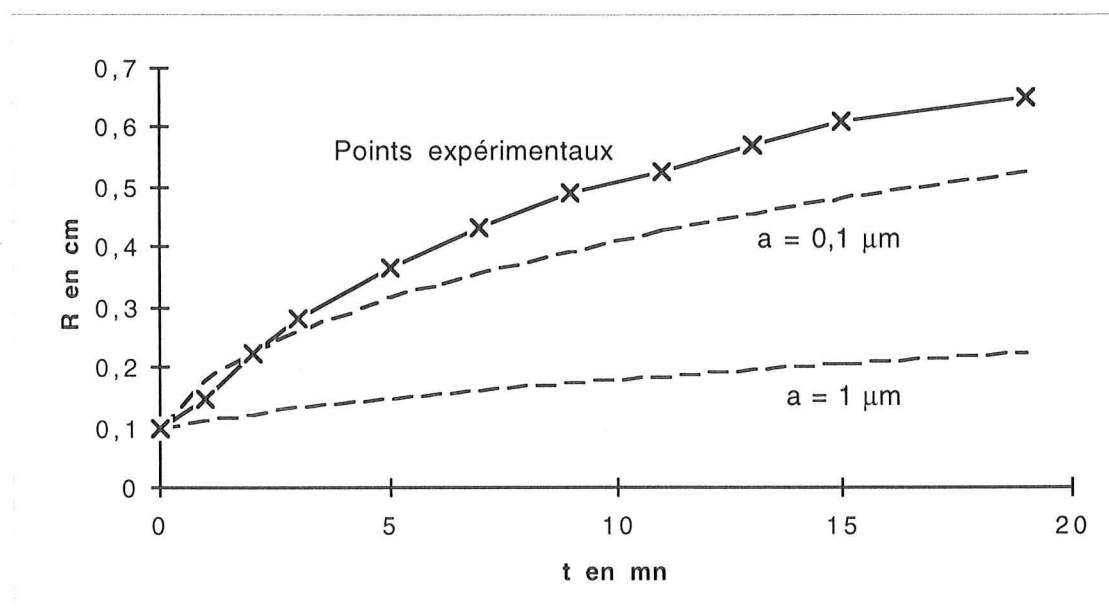


Figure VII.5 : Rayon du disque de polypyrrole métallisé en fonction du temps.

La figure VII.5 montre qu'expérimentalement la vitesse de propagation du dépôt métallique est supérieure à la vitesse prédite par l'équation (5).

La représentation logarithmique des résultats expérimentaux est donnée sur la figure VII.6, qui permet de déterminer l'ordre expérimental de dépendance entre le rayon du disque métallisé et le temps, et ainsi de vérifier que la hauteur du front métallique est constante au cours de l'électrodéposition.

En effet, il est à noter que le modèle théorique défini par l'équation (5) suppose que l'épaisseur a du front métallique soit constante au cours de l'électrodéposition, ce qui n'est pas a priori

strictement réalisé expérimentalement car la densité de courant d'électrodéposition diminue lorsque le dépôt se propage, à intensité de courant d'électrodéposition constante. La variation de l'épaisseur du front métallique au cours du temps pourrait induire un écart entre les résultats théoriques et expérimentaux.

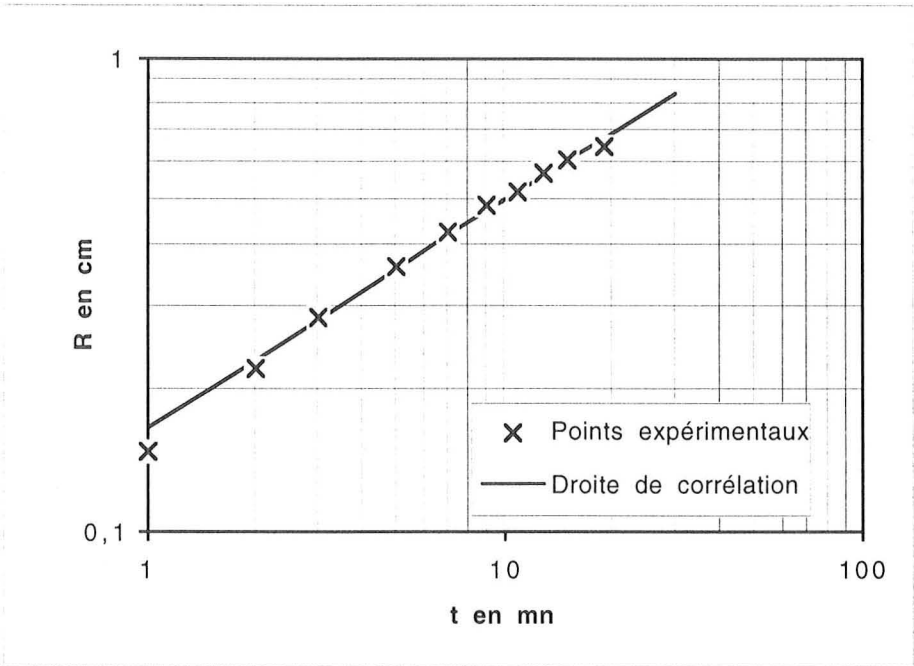


Figure VII.6 : Représentation logarithmique des résultats expérimentaux.

La droite de corrélation des résultats expérimentaux est égale à **0,48**, ce qui est proche de la pente théorique de **0,4**. Ainsi, la hauteur *a* du front métallique est relativement constante au cours de l'électrodéposition.

4) Etude de la morphologie du front métallique.

Une autre information importante est la morphologie du dépôt métallique et de l'interface entre ce dépôt très conducteur et le dépôt de polypyrrole très résistif. Les figures VII.7 et VII.8 représentent le front entre le dépôt de cuivre et le dépôt de polypyrrole.

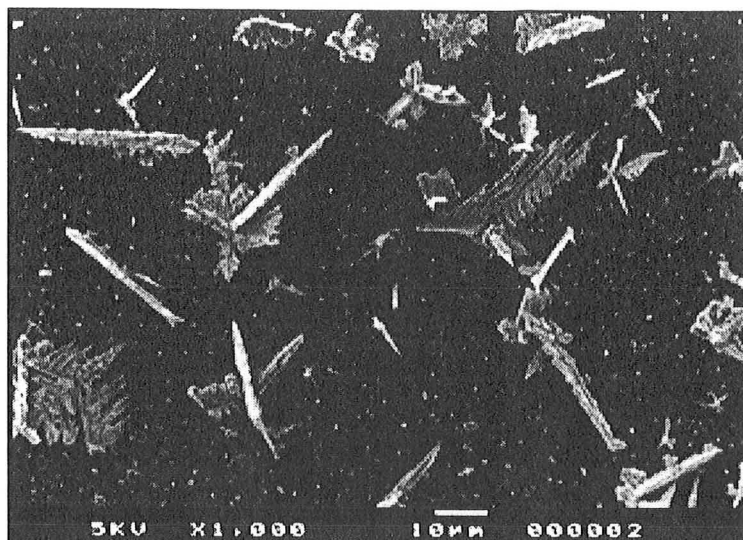


Figure VII.7 : Germes de cuivre sur le dépôt de polypyrrole.

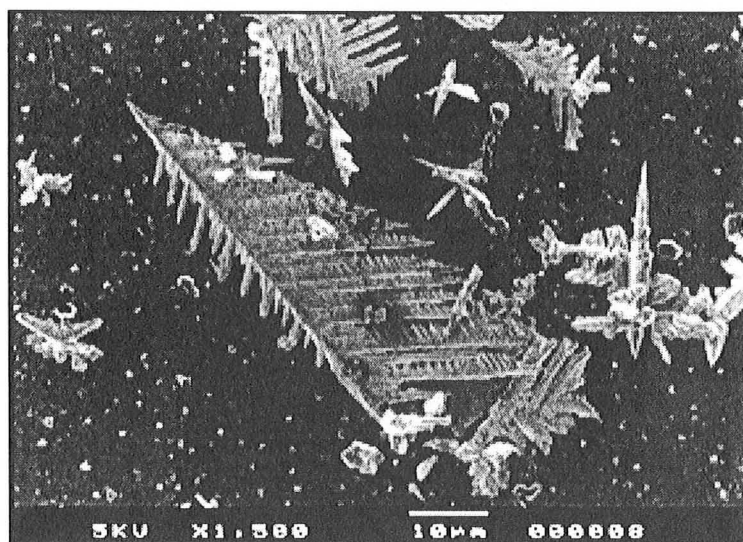


Figure VII.8. Forme dendritique d'un germe de cuivre.

Les figures VII.7 et VII.8 montrent une croissance dendritique, due à une limitation diffusionnelle, des germes de cuivre sur le dépôt de polypyrrole. La densité de courant reçue par les germes de cuivre au niveau du front est donc limitée par le transport de matière. Le phénomène de limitation diffusionnelle observé peut s'expliquer par la forte augmentation de la densité de courant d'électrodéposition au niveau du bord métallique. Une limitation cinétique de nucléation du cuivre sur le polypyrrole accroît également ce phénomène. En effet, la faible densité de germes de cuivre sur le dépôt de polypyrrole au niveau du front peut expliquer la concentration des lignes de courant sur les nucléi formés. La figure VII.9 montre la qualité du dépôt métallique obtenu loin du front.

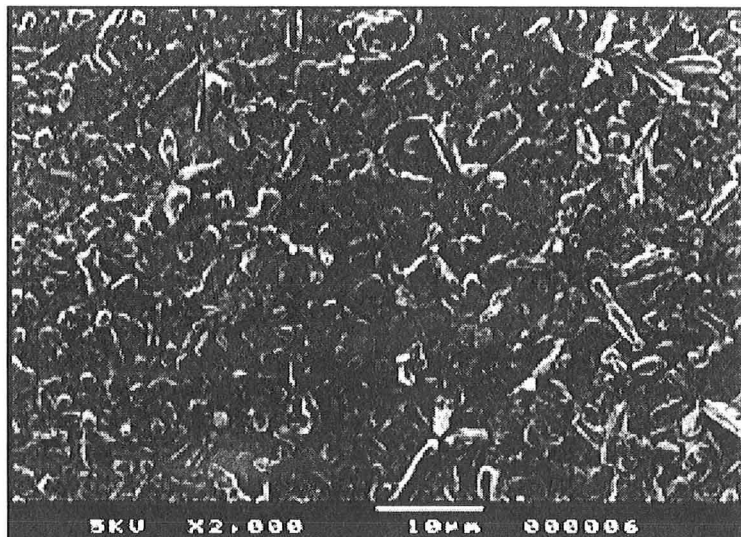


Figure VII.9 : Dépôt de cuivre loin du front.

Le dépôt métallique, loin du front, ne présente plus de dendrites caractéristiques d'une électrodéposition limitée par le transport de matière. La taille des grains composant le dépôt est de l'ordre de 2 μm .

L'intensité d'électrodéposition a donc été correctement choisie pour que la densité moyenne de courant d'électrodéposition soit très inférieure à sa valeur limite diffusionnelle. L'apparition d'une croissance dendritique au niveau du front s'explique par la non homogénéité de la distribution de densité de courant explicitée dans le chapitre précédent. Le fait que l'analyse théorique soit effectuée dans le cadre d'une distribution primaire de courant, sans limitation diffusionnelle, limite sa validité dans ce cas expérimental. L'écart entre les résultats expérimentaux et théoriques peut également s'expliquer par la taille et la géométrie dendritique des germes de cuivre. Les dendrites formées peuvent, par leurs formes particulières, se connecter entre elles rapidement et ainsi favoriser la propagation du dépôt métallique.

5) Conclusion.

Il est à noter que de nombreuses expériences d'électrodéposition sur le polypyrrole utilisant le protocole expérimental présenté dans ce chapitre ont été effectuées. Il s'est avéré que le problème de mouillabilité du dépôt de polypyrrole est critique lorsque celui-ci est co-déposé avec du poly vinyl acétate. En effet, lorsque le dépôt présente un aspect vitreux, l'électrodéposition est aléatoire voir impossible du fait de son manque de mouillabilité. Les solutions apportées dans le cadre de cette étude sont l'utilisation d'un agent mouillant, le SDS, et éventuellement une légère attaque de surface par l'acide sulfochromique, celui-ci pouvant altérer la conductivité du dépôt. Lorsque ce problème est résolu, la cinétique de nucléation du cuivre sur le polypyrrole ainsi que la résistivité

du polypyrrole conduisent toujours à une électrodéposition limitée par le transport de matière au niveau du front métallique. Les résultats obtenus lors de l'électrodéposition sur différents dépôts de polypyrrole présentent les mêmes tendances mais ne sont pas reproductibles.

L'amélioration de ce système électrochimique nécessite le contrôle de la mouillabilité du dépôt de polypyrrole ainsi que l'étude de la germination des nucléi de cuivre sur le polypyrrole.

VII.3.4. Electrodeposition sur un dépôt métallique résistif.

1) Introduction.

Les deux dépôts métalliques étudiés, constitués d'un alliage or - palladium, sont déposés par pulvérisation sous vide sur une électrode à disque tournant de diamètre 3 cm. Le porte échantillon et l'appareil utilisé, JFC-1100 de JEOL, ne permettent pas d'obtenir des dépôts d'épaisseur parfaitement homogène. Par cette technique, des dépôts métalliques d'environ 20 nm d'épaisseur sont déposés, les valeurs de la résistivité surfacique variant sur l'électrode de 30% autour de la valeur moyenne tabulée. La dissymétrie du dépôt de cuivre sur l'électrode à disque tournant présentée en annexe 1 de ce chapitre s'explique par cette variation de résistivité du dépôt métallique. Le tableau VII.3 regroupe les paramètres issus des conditions expérimentales. Deux valeurs de a sont tabulées afin de représenter l'ordre de grandeur de la hauteur du front métallique (figures VII.15 et VII.16) et les deux valeurs de $\lambda \sigma$ correspondent aux deux dépôts étudiés.

K (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda \sigma$ (ohm ⁻¹)	a (μm)	n	M (g / mol)	ρ (g.cm ⁻³)	I (A)
0,27	0,0012 ou 0,0019	0,1 - 1	2	63,5	8,96	0,01

Tableau VII.3. Paramètres expérimentaux

2) Dépôt de résistivité surfacique 830 ohm/square.

A partir du tableau VII.3, avec $\lambda \sigma = 0,0012 \text{ ohm}^{-1}$, la valeur de ε calculée est de 0,0046 cm. Ainsi, les valeurs de ε / R au cours de l'électrodéposition sont largement inférieures à 0,2, valeur limite de validité du modèle théorique. La figure VII.10 représente les résultats expérimentaux et théoriques du rayon R du disque métallisé en fonction du temps, le rayon du disque conducteur initial étant $R_o = 0,15 \text{ cm}$.

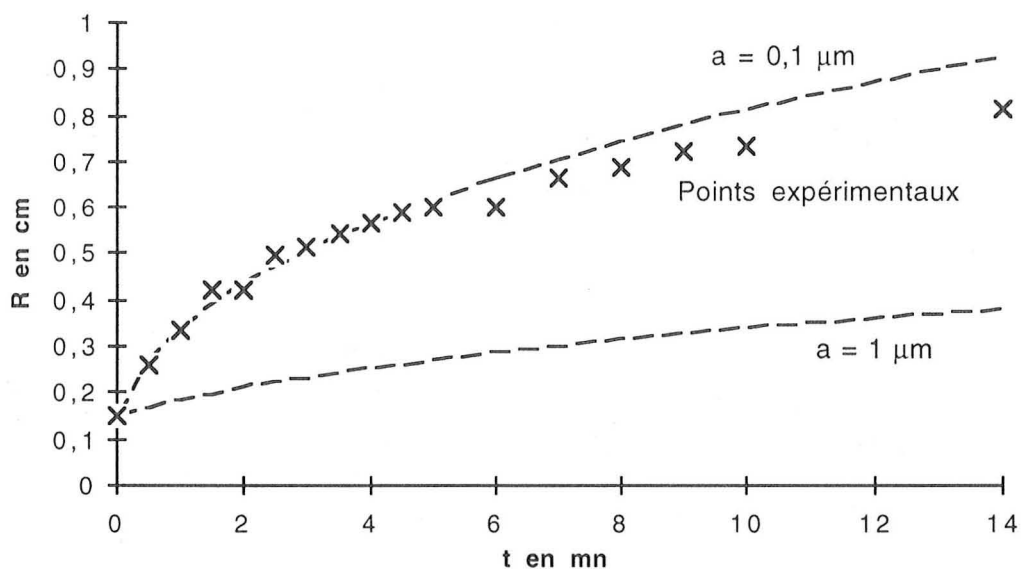


Figure VII.10 : Propagation du dépôt métallique, expérimental (+) et théorique (--).

On constate une bonne concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux en considérant une hauteur de front de $0,1 \mu\text{m}$. L'équation de la courbe théorique, calculée à partir de l'expression (5), pour $a = 0,1 \mu\text{m}$ avec les données du tableau VII.3 et t en mn est :

$$R = [0,059 t + 0,0087]^{2/5} \quad (6)$$

Les données expérimentales sont représentées sous forme logarithmique sur la figure VII.11.

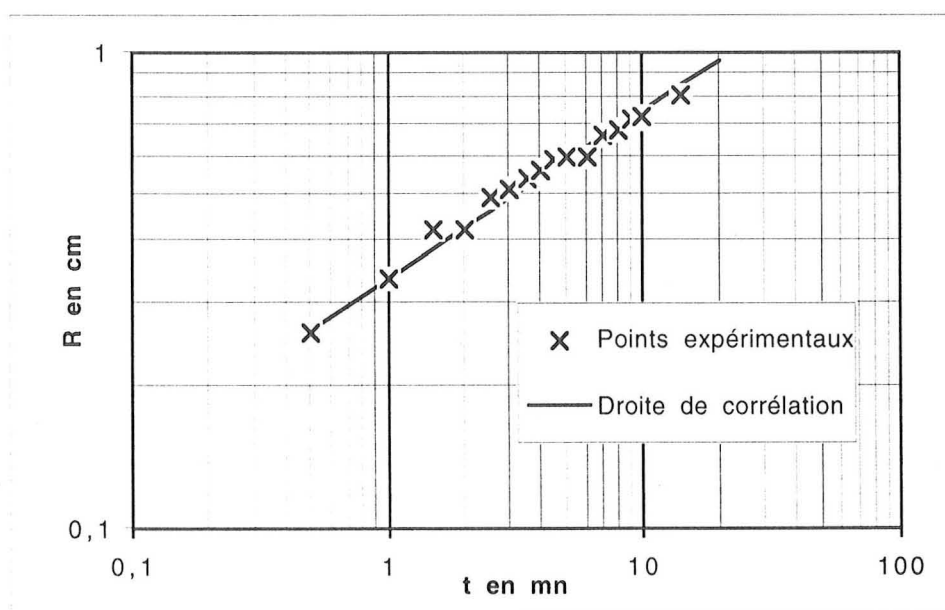


Figure VII.11 : Représentation logarithmique des résultats expérimentaux.

La pente de la droite de corrélation donne une pente de 0,35 proche de la valeur théorique de 0,4. Le fait d'obtenir une pente constante pour la représentation logarithmique des résultats expérimentaux indique que la hauteur a du front métallique est sensiblement constante lors de l'électrodéposition. Il est à noter que le domaine de variation de R est restreint, ce qui conduit à une imprécision dans la détermination de la pente de la droite de corrélation.

3) Dépôt de résistivité surfacique 530 ohm/square.

A partir des paramètres expérimentaux donnés dans le tableau VII.3, avec $\lambda\sigma = 0,0019 \text{ ohm}^{-1}$, la valeur du critère ε est 0,0070 cm. Ainsi les valeurs de ε / R au cours de l'électrodéposition sont inférieures à 0,2, respectant le domaine de validité du modèle théorique. La figure VII.12 représente les résultats expérimentaux et théoriques, suivant l'équation (5), du rayon R du disque métallisé en fonction du temps, le contact conducteur initial ayant un rayon $R_0 = 0,15 \text{ cm}$.

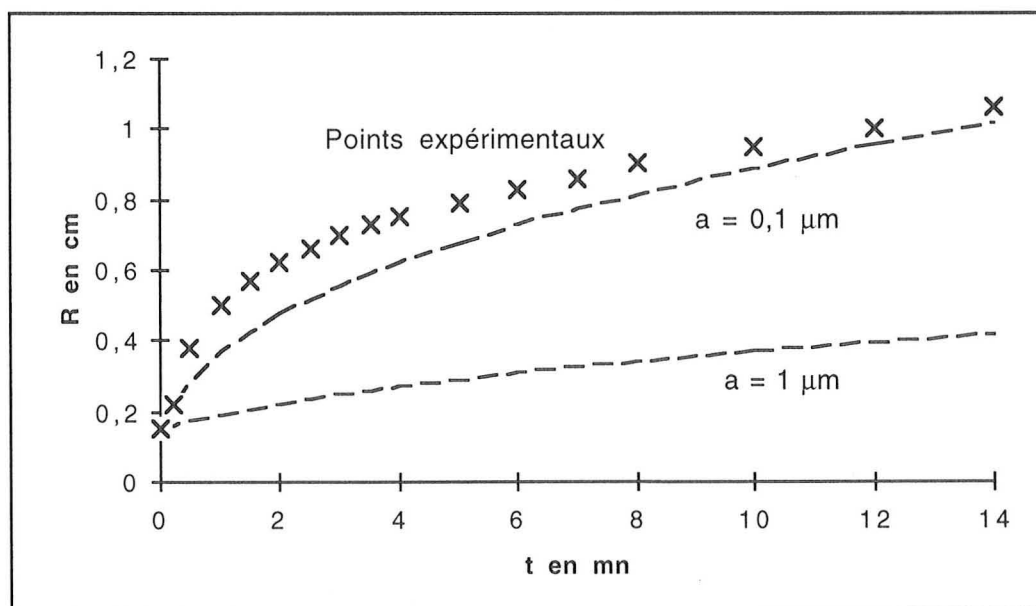


Figure VII.12 : Propagation du dépôt métallique.

Les résultats expérimentaux et théoriques sont concordants en considérant une hauteur a du front métallique de $0,1 \mu\text{m}$. Les données expérimentales sont représentées sous forme logarithmique sur la figure VII.13.

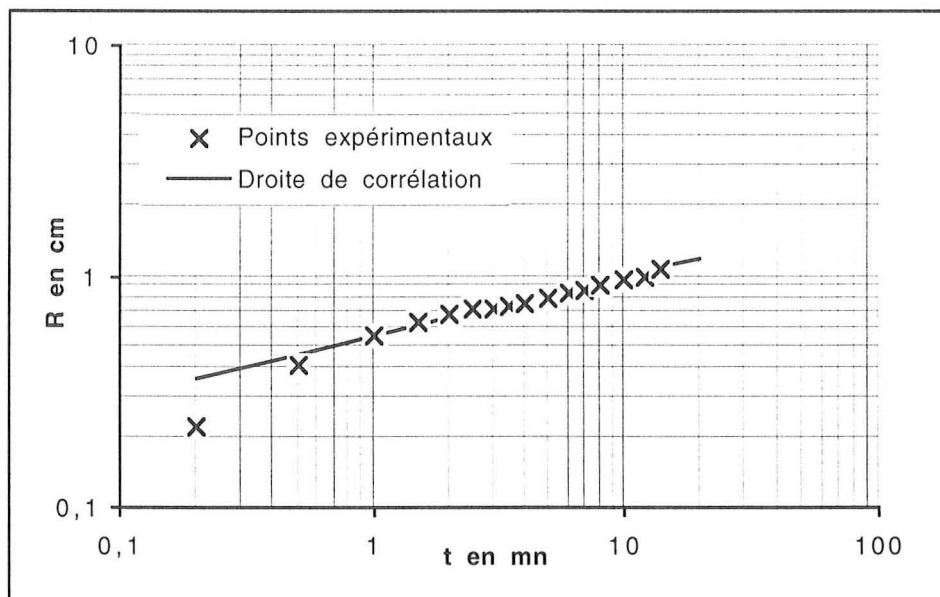


Figure VII.13 : Représentation logarithmique des résultats expérimentaux.

La pente de la droite de corrélation de 0,26, la pente théorique étant de 0,4, ainsi que la dispersion des points expérimentaux indiquent que l'épaisseur a du front métallique varie au cours de l'électrodéposition.

4) Hauteur a du front métallique utilisé comme paramètre de fittage.

L'épaisseur a du front métallique étant difficile à déterminer expérimentalement, ce paramètre peut être déterminé lors d'une expérience préliminaire puis servir à la prédiction de la vitesse de propagation du front métallique pour des procédés utilisant des substrats de même nature mais avec des valeurs différentes du critère $\mathcal{E}$. La figure VII.14 illustre l'utilisation du paramètre a comme paramètre de fittage pour l'électrodéposition de cuivre sur les substrats résistifs or-palladium.

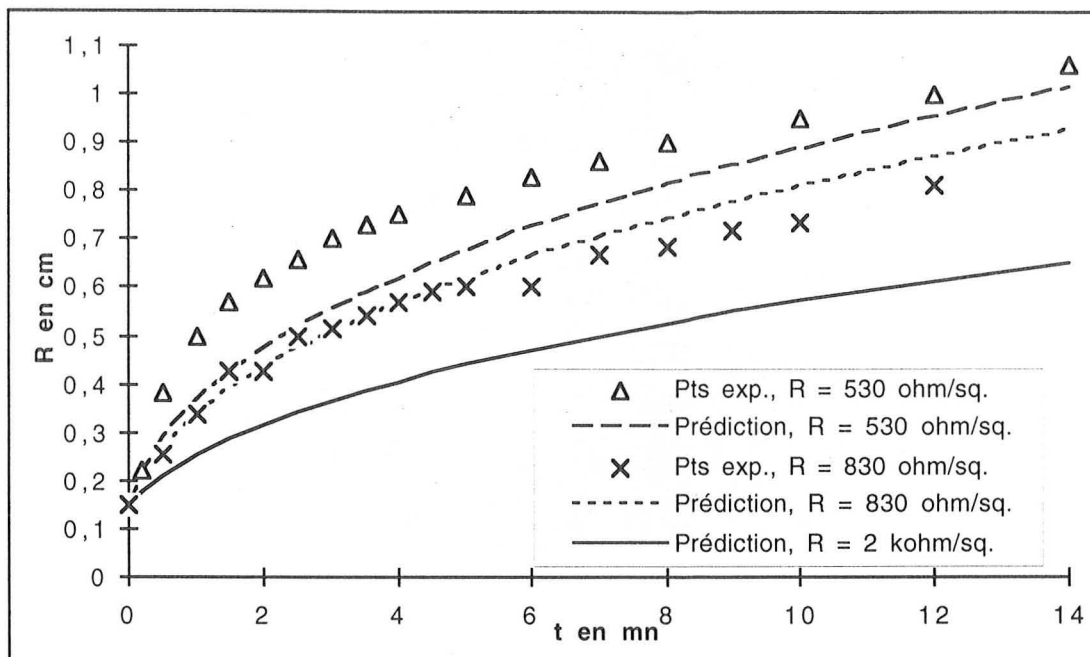


Figure VII.14 : $a = 0,1 \mu\text{m}$ utilisé comme paramètre de fittage.

Les prédictions théoriques de la vitesse de propagation du front métallique en utilisant $a = 0,1 \mu\text{m}$ comme valeur de fittage permettent de déterminer l'ordre de grandeur des résultats expérimentaux.

Il est à noter que l'électrodéposition à intensité de courant constante tend à uniformiser la vitesse de propagation du front métallique puisque la densité de courant d'électrodéposition est plus importante lorsque la surface métallisée est plus faible. Cette propriété se retrouve sur la figure VII.14 où la courbe prédictive de propagation pour un dépôt de résistivité surfacique de 2 kohm/square est relativement voisine des courbes correspondant à des dépôts nettement plus conducteurs. Cette remarque implique qu'il serait préférable d'effectuer l'électrodéposition à densité de courant constante afin que la propagation du dépôt conducteur soit plus sensible à la conductivité du substrat résistif.

5) Morphologie du dépôt métallique.

La morphologie du dépôt de cuivre est étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La figure VII.15 représente des germes de cuivre sur le dépôt métallique faiblement conducteur.

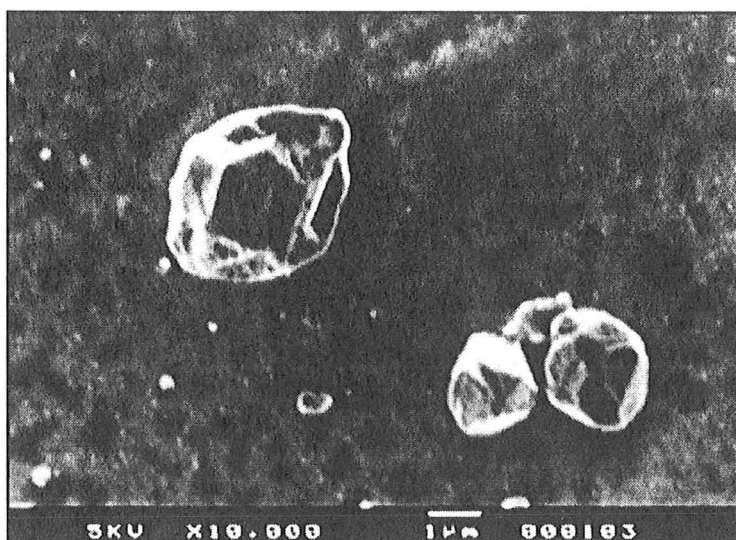


Figure VII.15 : Germes de cuivre sur le dépôt faiblement conducteur.

La figure VII.15 montre que les germes de cuivre sur le dépôt métallique résistif se présentent sous forme de grains, de dimensions comprises entre 0,1 et 5 μm . La morphologie de ces germes indique que la densité d'électrodéposition au niveau de ces grains n'est pas limitée par le transport de matière. La figure VII.16 donne une vue plus globale de la zone de front.

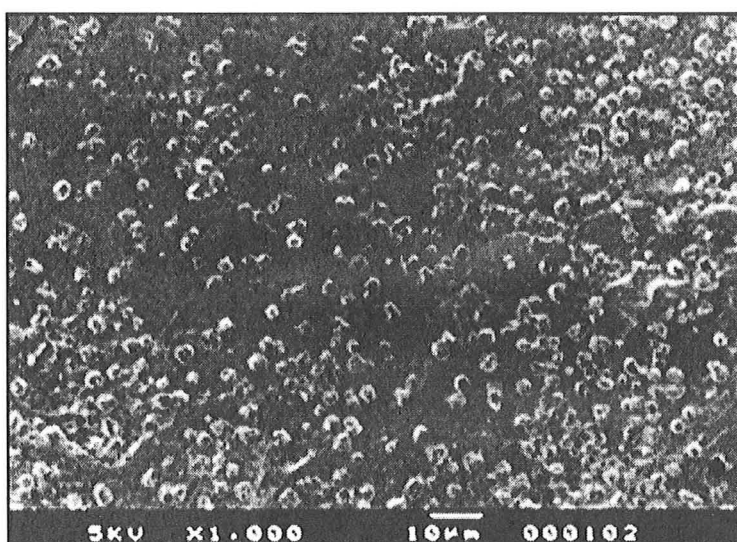


Figure VII.16 : Vue globale de la zone de front.

Le dépôt métallique résistif présente un grand nombre de germes de cuivre. La nucléation du cuivre sur le substrat métallique ne semble pas limitée d'un point de vue cinétique. La densité de courant au niveau du front métallique est donc plus faible que dans le cas de l'électrodéposition sur le polypyrrole car le substrat résistif présente une plus forte valeur de la conductivité et parce que la densité de germes de cuivre y est plus importante. La figure VII.17 montre la qualité du dépôt métallique loin du front.

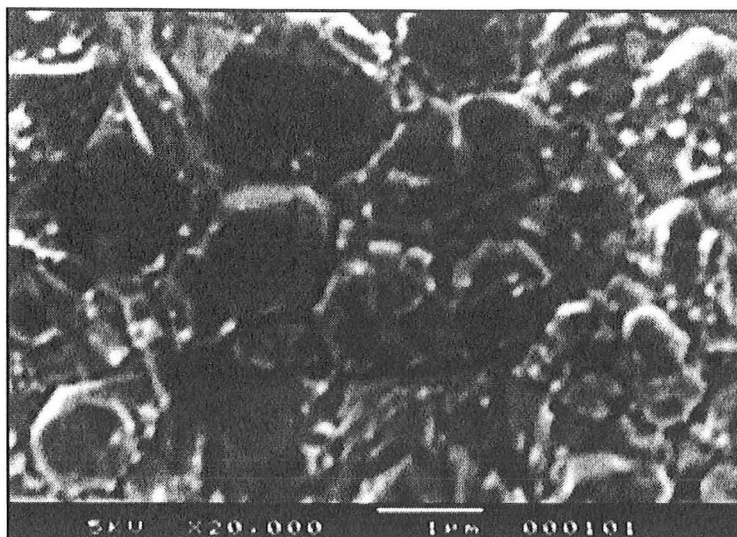


Figure VII.17 : Dépôt de cuivre loin du front.

La taille des grains de cuivre est de l'ordre du micromètre.

La densité de courant d'électrodéposition n'est donc pas limitée par le transport de matière et ceci sur l'ensemble de l'échantillon. Cette expérience se place donc dans le cadre théorique fixé dans le chapitre précédent, c'est à dire d'une distribution primaire de courant le long de l'électrode, contrôlée par la compétition entre les conductivités du bain électrolytique et du substrat résistif, sans limitation due au transport de matière ou à la cinétique de germination sur le substrat résistif. Dans ce cas de figure, les résultats expérimentaux et théoriques présentés sont relativement concordants.

6) Conclusion.

L'étude expérimentale se place dans le cadre théorique défini dans le chapitre VI d'une distribution primaire de courant sur l'ensemble du substrat résistif. L'accord entre les mesures expérimentales et les prédictions théoriques de la vitesse de propagation du front métallique est encourageant pour l'électrodéposition du cuivre sur ces substrats métalliques faiblement conducteurs. La pertinence du modèle théorique nécessite d'être approfondie en élargissant la plage de résistivité du dépôt métallique et en étudiant l'uniformité des dépôts obtenus. L'électrodéposition à densité de courant fixe devra également être envisagée dans le cadre de cette étude.

VII.4 Conclusion.

Les données présentées dans ce chapitre ont permis de démontrer la pertinence de l'analyse théorique effectuée sur l'électrodéposition de substrats résistifs. Afin de tester à nouveau la validité du modèle théorique, l'électrodéposition du cuivre sur un substrat métallique convient car la germination du cuivre sur ces dépôts se réalise facilement, sans limitation cinétique.

Le manque de reproductivité des résultats obtenus avec le polypyrrole sont dus à une cinétique de germination du cuivre sur les dépôts mal contrôlée. Il est intéressant de noter que localement, au niveau du front, la densité de courant d'électrodéposition du cuivre est limitée par le transport de matière.

L'objectif premier de cette étude est le contrôle du procédé d'électrodéposition du cuivre afin de métalliser les objets tridimensionnels, recouverts de polypyrrole, fabriqués par stéréolithographie, or la modélisation de l'électrodéposition est effectuée pour des géométries planes. Si des résultats quantitatifs ne sont pas obtenus pour des objets tridimensionnels, l'étude de la distribution des lignes de courant est néanmoins très pertinente pour analyser la difficulté de métalliser des objets fabriqués par stéréolithographie suivant leur géométrie.

Une des perspectives de ce travail est la modélisation de l'électrodéposition sur des substrats résistifs en régime de limitation diffusionnelle ou en régime mixte, observé expérimentalement lors de l'électrodéposition sur le polypyrrole. La mesure expérimentale de l'uniformité pourrait également permettre de tester les modèles théoriques obtenus.

L'expression de la vitesse de propagation du front métallique montre une dépendance envers la conductivité de la solution électrolytique. Une autre perspective est, d'un point de vue procédé, d'augmenter ou de moduler la résistivité du bain électrolytique afin d'améliorer les procédés d'électrodéposition sur des substrats résistifs.

Les perspectives d'études sur le domaine de l'électrodéposition des substrats résistifs sont nombreuses, une contribution à ce domaine ayant été apportée à travers le modèle théorique développé ainsi que par la mise en oeuvre expérimentale de tests de validation.

Annexe 1 : Electrodeposition de cuivre sur un dépôt résistif d'alliage or-palladium.

La figure A.1 présente une électrode à disque tournant recouvert d'un dépôt résistif d'or-palladium partiellement métallisée par un dépôt électrolytique de cuivre.

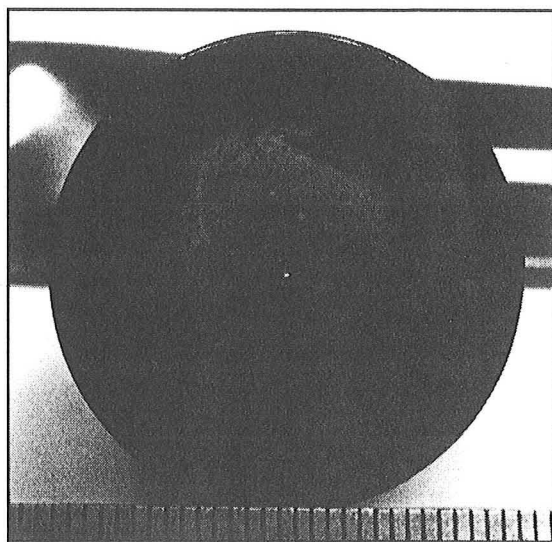
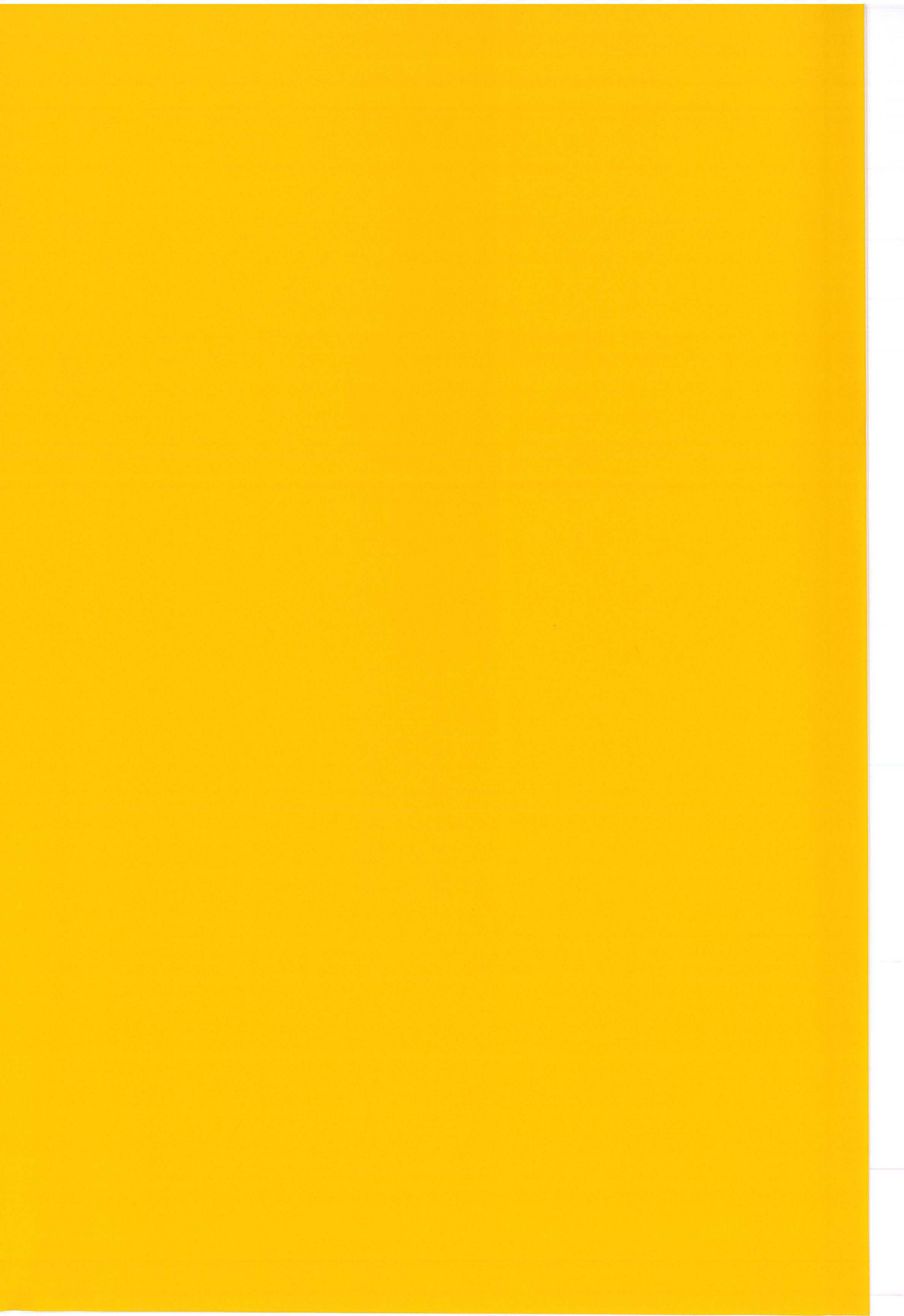


Figure A.1 : Electrodepôt de cuivre sur un substrat métallique faiblement conducteur.



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le procédé de stéréolithographie produit des prototypes en polymère à partir de données virtuelles issues d'étapes de numérisation ou de Conception Assistée par Ordinateur. Le procédé de fabrication par stéréolithographie est largement employé industriellement dans le domaine du prototypage rapide.

La première partie du travail de recherche a permis le développement d'une interface informatique entre les données virtuelles au format standard STL et les procédés de fabrication traditionnels mis en oeuvre au laboratoire. Cette interface permet la fabrication de maquettes architecturales et de toute maquette virtuelle au format STL. L'interface présentée devra être complétée par un algorithme de remplissage et de génération de supports, nécessaires à l'étape de fabrication. La seconde perspective à envisager est l'adaptation de ce logiciel aux procédés de fabrication couche par couche utilisant un masquage dynamique.

La seconde étape du travail de recherche présenté dans ce manuscrit est la métallisation des pièces tridimensionnelles fabriquées par stéréolithographie. La métallisation globale ou sélective de ces pièces permet de les employer principalement comme connecteurs électriques. Deux procédés sont développés, le premier par métallisation par voie autocatalytique et le second utilisant le polypyrrole comme couche d'accrochage pour l'électrodéposition de cuivre.

Le procédé autocatalytique permet la métallisation globale ou sélective des objets fabriqués par stéréolithographie. Sa mise en oeuvre est délicate du fait de l'inhomogénéité des substrats.

Le procédé utilisant le polypyrrole, polymère conducteur, remplit également les objectifs fixés. Le dépôt par voie chimique est réalisé suivant deux méthodes différentes, à utiliser suivant les objectifs recherchés. Les dépôts réalisés en solution aqueuse présentent une faible tenue sur le substrat. Il est envisageable d'utiliser ce procédé pour la métallisation de surfaces de faibles dimensions, en complément à un autre procédé de métallisation. Ce procédé est applicable dans le domaine des microtechnologies. Les dépôts réalisés par le second procédé de dépôt du polypyrrole, couche par couche, présentent une bonne adhésion sur le substrat. La mouillabilité de ce dépôt doit être contrôlée lors de l'étape d'électrodéposition. La présence d'un gel intermédiaire de poly-vinyl-acétate limite son utilisation dans le domaine des microtechnologies. Des techniques de caractérisation des différentes étapes de ce procédé sont développées. La mise

en place expérimentale de techniques de mesure de l'épaisseur et de la conductivité des dépôts de polypyrrole, de techniques de mesure de l'adhésion des dépôts métalliques ainsi que la visualisation par microscopie des attaques générées sur les substrats a permis de quantifier les différentes étapes du procédé.

Le développement des procédés de métallisation des objets fabriqués par stéréolithographie devra suivre l'état de l'art sur la mise en oeuvre des polymères conducteurs. Il faut également envisager d'utiliser ces procédés en complément d'une technique classique de métallisation.

A partir de l'observation de la propagation du dépôt métallique à la surface des dépôts résistifs de polymère conducteur, une analyse théorique a été conduite. Cette analyse dépasse le cadre de la métallisation des polymères conducteurs pour traiter le cas général de la métallisation des substrats résistifs et tout particulièrement dans le cas de configurations bidimensionnelles. Une modélisation numérique permet de donner une expression prédictive de l'uniformité et de la vitesse de propagation des dépôts métalliques en fonction de grandeurs macroscopiques aisées à déterminer expérimentalement et de la hauteur a du front métallique qui peut être utilisée comme paramètre de fittage.

La pertinence des résultats théoriques est partiellement vérifiée par l'utilisation d'un protocole expérimental adapté. Le modèle théorique pourra être étendu dans des conditions de limitation diffusionnelle, en tenant éventuellement compte de la géométrie des germes métalliques sur le dépôt résistif. L'utilisation de ce modèle théorique par d'autres équipes de recherche devrait également permettre de tester sa pertinence sur de nombreux protocoles expérimentaux et d'améliorer les procédés utilisés.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur BERNARD Alain, Professeur, ESIAL/UHP Nancy I,
Monsieur WEST Alan C., Professeur, Université de Columbia New York (USA),
Monsieur DE LA BACHELERIE, Directeur de Recherches CNRS,
LPMO/Université de Besançon.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur DESPREZ Philippe

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Métallisation d'objets stéréolithographiques".

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

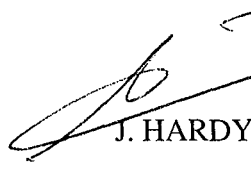
Spécialité : **"GÉNIE DES PROCÉDÉS"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Fait à Vandoeuvre le, **25 Juillet 1997**

Le Président de l'I.N.P.L.,


J. HARDY



