



HAL
open science

Dépôt chimique de nickel : synthèse bibliographique

Yasser Ben Amor, Isabelle Frateur, P. Mat, M. Boualam

► **To cite this version:**

Yasser Ben Amor, Isabelle Frateur, P. Mat, M. Boualam. Dépôt chimique de nickel : synthèse bibliographique. *Matériaux & Techniques*, 2014, 102 (1), pp.101-12. 10.1051/mattech/2014004 . hal-01084099

HAL Id: hal-01084099

<https://hal.science/hal-01084099>

Submitted on 18 Nov 2014

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.

Dépôt chimique de nickel : synthèse bibliographique

Y. Ben Amor^{1,2}, I. Frateur¹, P. Mat³ et M. Boualam³

Reçu le 18 novembre 2013, accepté le 30 janvier 2014

Résumé – Le dépôt chimique de nickel sur un substrat conducteur ou isolant est une technique très utilisée dans diverses activités industrielles. Les différents procédés de dépôt sont relativement complexes et dépendent de plusieurs facteurs tels que le pH, la température, la composition des bains de nickelage et la nature du substrat. Cette synthèse bibliographique présente les effets de ces paramètres sur la qualité du dépôt de nickel chimique. Elle met ensuite l'accent sur le nickelage chimique des matières plastiques et détaille les différentes étapes de pré-traitement de ce type de matériau. Au cours des différentes étapes, des produits toxiques tels que l'acide sulfochromique sont toujours utilisés. Afin de remplacer ces produits et répondre aux contraintes environnementales, plusieurs procédés respectueux de l'environnement ont été élaborés. Les derniers travaux sur ce thème ainsi que l'efficacité des méthodes proposées sont discutés en fin de revue.

Mots clés : Dépôt chimique / nickel / matières plastiques / polyamide / attaque chimique

Abstract – Nickel electroless plating: a review. The electroless nickel plating on a conductive or insulating substrate is a widely used technique in various industries. The different deposition processes are relatively complex, and depend on several factors such as pH, temperature, composition of nickel baths and nature of the substrate. This review presents the effect of these parameters on the quality of the nickel deposit. Then, it focuses on the nickel electroless plating of plastics, and details the different stages of pre-treatment of this kind of material. During the different steps, toxic chemical products such as sulfochromic acid have always been used. To replace such products, environmentally friendly processes have been developed. Recent work on this topic as well as the effectiveness of the proposed methods are discussed at the end of this review.

Key words: Electroless plating / nickel / plastics / polyamide / etching

1 Introduction

Le dépôt de nickel chimique constitue actuellement le processus de métallisation le plus utilisé dans l'industrie pour multiples substrats. En effet, les revêtements à base de nickel chimique présentent des propriétés paramagnétiques, une très bonne résistance à la corrosion et une dureté très importante [1–10]. L'épaisseur des dépôts formés, contrairement à celle des dépôts obtenus par voie électrolytique [11], est régulière et indépendante de la géométrie des pièces et de leur complexité (Fig. 1). Ceci est dû au fait que les dépôts électrolytiques dépendent

essentiellement de la répartition des lignes de courant. Les premiers dépôts de nickel chimique ont été réalisés par Wurtz en 1844 [11]. Au fil des années, la connaissance des principes du nickelage chimique a nettement évolué. En 1916, Roux a déposé le premier brevet sur un procédé de dépôt métallique [11]. Par la suite, Brenner et Riddel [12] ont montré que le processus de dépôt de nickel chimique peut être amorcé en modifiant la surface des métaux non catalytiques par des dépôts de métaux catalytiques, comme le palladium ou le rhodium. En partant de ces résultats, la société *American Transportation Corporation* est parvenue en

¹ Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UPR 15 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Case courrier 133, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France
yasser_ben@yahoo.fr

² Université de Carthage, Institut Supérieur des Sciences et Technologies de l'Environnement de Borj-Cédria, B.P. 1003, Hammam-Lif 2050, Tunisie

³ SARREL, Sarthoise de Revêtements Electrolytiques, 72260 Marolles-les-Brault, France

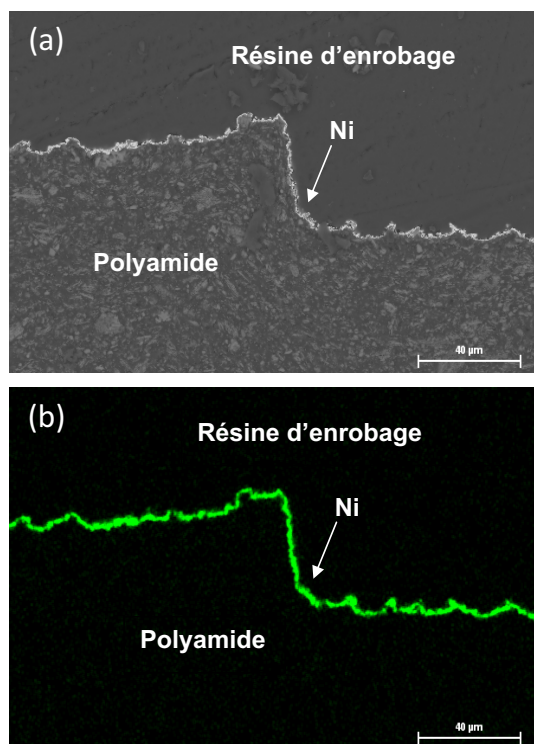


Fig. 1. Caractérisation d'une coupe transversale d'un dépôt de nickel chimique sur un échantillon en polyamide : (a) par microscopie électronique à balayage (MEB), (b) par analyse dispersive en énergie (EDS).

Fig. 1. Characterization of a cross section of an electroless nickel on a polyamide sample: (a) by scanning electron microscopy (SEM), (b) by energy dispersive analysis (EDS).

1952 à appliquer le processus de nickelage chimique à une échelle industrielle. Un peu plus tard, en 1958, un autre procédé de dépôt de nickel chimique est mis au point par Dupont De Nemours aux USA et Bayer en Allemagne. Le dépôt est un alliage nickel-bore obtenu par réaction d'hydrure de bore avec un sel de nickel. Dans cette synthèse bibliographique, nous présentons en premier lieu les principes de base du dépôt de nickel chimique, les différents processus utilisés, notamment celui par réduction chimique. Une partie importante sera ensuite consacrée au processus de nickelage chimique de la matière plastique.

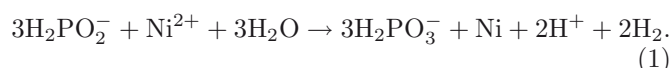
2 Procédé de nickelage par réduction chimique

La formation d'un dépôt de nickel est obtenue, soit par voie électrolytique où la réduction des ions nickel est réalisée grâce à une source de courant extérieure, soit par voie chimique. Dans ce dernier cas, la réduction des ions métalliques est réalisée dans la solution sans apport de courant extérieur. Pour réaliser ce dépôt, trois procédés sont utilisés [11] : le premier est dit procédé par déplacement, le deuxième est le procédé par contact et le troisième, le plus utilisé à l'échelle industrielle,

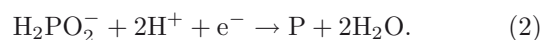
est le procédé par réduction chimique couramment appelé « *electroless process* ». Dans ce dernier cas, l'agent réducteur est ajouté dans la solution contenant le sel du métal à déposer. Les trois réducteurs les plus utilisés sont l'hypophosphite de nickel, les composés du bore et l'hydrazine ou les sels d'hydrazine [11].

2.1 Nickelage chimique à partir de l'hypophosphite

La réaction qui conduit à la formation d'un dépôt de nickel chimique à partir d'hypophosphite est décrite par l'équation bilan suivante [11] :



Cette dernière réaction entraîne une diminution du pH ce qui favorise la formation de phosphore dans le dépôt selon :



Le pH joue un rôle très important dans le processus de nickelage chimique. Lorsque le pH augmente, le dépôt est accéléré, la stabilité du bain diminue ainsi que la teneur en phosphore du dépôt. Ce paramètre est alors réajusté en continu par addition de soude ou d'ammoniaque. La réaction (1) montre aussi que la concentration des ions orthophosphates augmente au cours de la formation du dépôt métallique. Cette augmentation peut entraîner la formation d'un précipité d'orthophosphate de nickel. Pour s'affranchir de cette réaction, des agents complexants du nickel sont ajoutés au milieu réactionnel.

2.2 Nickelage chimique à partir des composés du bore

Parmi les composés du bore, le borate de sodium (NaBH_4) est l'agent réducteur le plus utilisé au cours de ce processus [13]. Cependant, en milieu alcalin et pour assurer une meilleure stabilité des bains, ce composé est remplacé par d'autres dérivés qui conduisent à la formation de dépôts de nickel à faible teneur en bore. Parmi ces composés nous pouvons citer : le diméthyl amine borane. Des agents complexants comme le tartrate, le citrate, l'ammoniaque, l'EDTA (éthylène diamine tétracétique) et des stabilisants sont également ajoutés aux bains de nickelage pour éviter la formation d'hydroxyde de nickel et une forte réactivité de ces bains.

3 Influence des différents paramètres sur la qualité des dépôts Ni-P

Les différentes méthodes de nickelage chimique montrent l'existence d'un certain nombre de paramètres qu'il faut étudier afin de maîtriser leur influence sur les propriétés des dépôts formés. Dans la suite, l'effet de ces paramètres sera détaillé pour les dépôts de nickel-phosphore (nickelage chimique à partir de l'hypophosphite).

3.1 Influence de la teneur en phosphore dans le dépôt

L'influence de la teneur en phosphore des dépôts Ni-P, obtenus par réduction chimique ou électrodéposition, sur leurs propriétés physicochimiques et mécaniques a été largement étudiée [14-21]. Ainsi, Albert et al. [14] ont examiné l'effet de la concentration en phosphore sur les propriétés magnétiques des dépôts de nickel formés par électrodéposition et par dépôt chimique. Cette concentration est changée par addition de NaH_2PO_2 dans les bains d'électrodéposition et en faisant varier le pH des bains de dépôt chimique. Le moment magnétique des dépôts ainsi formés diminue avec l'augmentation de la teneur en phosphore. Par ailleurs, Bagley et Turnbull [15] ont étudié l'influence de la teneur de cet élément sur la micro-dureté d'un dépôt Ni-P formé par dépôt chimique. Ce paramètre atteint une valeur maximale lorsque le pourcentage massique de phosphore est de l'ordre de 15 %. Une étude similaire a été réalisée par Marshall et al. [16, 17]. Selon ces derniers auteurs, les dépôts à forte teneur en phosphore présentent la micro-dureté la plus élevée. La présence de cet élément affecte également la structure cristalline du dépôt et favorise l'apparition d'une phase amorphe pour des pourcentages massiques compris entre 4 et 8 % [18]. Cette transformation cristalline a été aussi observée par d'autres auteurs [19, 20]. Abrantes et al. [19] ont déposé du nickel chimique sur un substrat en acier au carbone. Afin d'étudier l'influence du pourcentage massique de phosphore dans le dépôt formé, ces auteurs ont fait varier la concentration de l'agent réducteur (ion hypophosphite) dans le bain chimique. Pour les dépôts préparés à partir de solutions à faible concentration en ions hypophosphites, inférieure à 23 g.L^{-1} , les spectres de diffraction des rayons X montrent la présence de nickel cristallisé dans le système cubique à face centrée. L'augmentation de la teneur en agent réducteur et, par conséquent, du pourcentage massique de phosphore dans le dépôt entraîne pour les concentrations intermédiaires (comprises entre $23,0$ et $40,3 \text{ g.L}^{-1}$), l'apparition d'une structure pour laquelle la proportion volumique de la phase inter-cristalline augmente par rapport à celle de la phase cristalline. Cette structure se transforme en une solution de nickel amorphe sursaturée en phosphore pour les concentrations les plus élevées en ions hypophosphites. Hu et Bai [20] ont mis aussi en évidence l'effet de l'augmentation de la teneur en phosphore sur la morphologie, la structure cristalline, la micro-dureté et le facteur de rugosité des dépôts Ni-P obtenus sur des plaques de cuivre pur. Les teneurs étudiées, exprimées en pourcentages massiques, varient de 0 à 28 %. Les dépôts contenant 4 à 12 % de phosphore présentent une faible structure cristalline. Pour les pourcentages les plus élevés, supérieurs à 17 %, les observations microscopiques montrent des dépôts beaucoup plus lisses et une transformation progressive vers une structure amorphe. Les mesures de micro-dureté de ces dépôts mettent en évidence une augmentation de cette dernière avec le pourcentage massique en phosphore. L'augmentation de dureté observée est due à la diminution de la taille des grains provoquée par le co-dépôt du phosphore. Ainsi, l'augmentation du nombre de joints de grains, qui entraîne une

augmentation du nombre d'obstacles au déplacement des dislocations, se traduit par l'accroissement de cette propriété mécanique. Cependant, une anomalie est observée lorsque le phosphore atteint un pourcentage de 20 %. Elle se traduit par une diminution brusque de la micro-dureté des dépôts formés. Cette diminution est vraisemblablement liée à la présence de soufre dans les dépôts avec un pourcentage massique voisin de 2 % [20]. En utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique, Los et al. [21] ont déterminé la rugosité de ces dépôts à partir de la mesure de la capacité de double couche. Le facteur de rugosité atteint une valeur maximale lorsque le phosphore est présent à un pourcentage de 8 %. Les micrographies du dépôt correspondant montrent des fissures importantes entre les grains sphériques de nickel. Une étude plus récente réalisée par Yoon et al. [22] a permis d'évaluer l'effet de la teneur en phosphore sur la morphologie et les propriétés électriques d'un alliage Ni-P déposé sur un substrat de cuivre. Deux pourcentages massiques en phosphore ont été étudiés (7 % et 10 %). Dans les deux cas, les observations au microscope électronique à balayage montrent que les dépôts ont une structure amorphe. Par ailleurs, ces auteurs [22] ont montré que l'augmentation de la teneur en phosphore entraîne un accroissement de la résistivité électrique des alliages formés. D'autres paramètres de dépôt tels que le pH, la température du bain et la température du traitement thermique influent sur les propriétés de l'alliage nickel-phosphore. L'effet de ces paramètres sera présenté dans les paragraphes suivants.

3.2 Influence du pH des bains de nickelage

Le pH des bains de nickelage a été depuis longtemps considéré comme le paramètre le plus important [23]. Différentes valeurs ont été proposées selon que les bains utilisés contiennent de l'acide phosphorique, de l'hypophosphite de sodium ou d'autres agents de réduction [23, 24]. Certains auteurs [18, 25] ont observé une baisse de la teneur en phosphore avec une hausse du pH. La même baisse a été constatée plus récemment par Harris et Dang [26]. Cependant, pour une même valeur de pH, les dépôts formés dans des bains d'acide phosphorique contiennent un pourcentage massique plus faible en phosphore que ceux obtenus à partir de l'acide hypophosphorique. Ces derniers auteurs [26] ont observé aussi pour les deux bains utilisés que la vitesse d'électrodéposition demeure relativement faible jusqu'à une valeur de pH de l'ordre de 1,3 et augmente pour les pH supérieurs. Par ailleurs, la variation de la vitesse de formation de la phosphine (PH_3) avec le pH plaide, selon ces auteurs, en faveur d'un mécanisme indirect d'incorporation du phosphore dans l'alliage au cours de l'électrodéposition. En règle générale, ces auteurs signalent que si le pH est trop basique le dépôt est noirâtre. Cette couleur correspond à la formation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [27]. Si le pH est inférieur à la valeur optimale une baisse de rendement est observée. L'influence de ce paramètre sur la vitesse de dépôt et sur l'énergie d'activation des dépôts de nickel chimique sur une surface en silicone traitée a été

examinée par Liu et al. [28]. La vitesse de dépôt, exprimée en termes d'épaisseur par unité de temps, augmente lorsque le pH et la température des bains deviennent plus élevés. A température donnée, l'énergie d'activation du dépôt enregistre une augmentation lorsque le pH diminue. Récemment, Chang et al. [29] ont étudié l'influence du pH des bains d'électrodéposition sur les caractéristiques structurales des dépôts nickel-phosphore. L'augmentation du pourcentage massique en phosphore atomique dans le dépôt avec la diminution du pH est mise en évidence. La taille des grains de ces dépôts est inversement proportionnelle à ce pourcentage. Elle diminue donc lorsque le bain est plus acide. Pour les dépôts chimiques, Islam et Shehbaz [30] ont montré que la vitesse de dépôt la plus élevée est observée dans des bains ayant un pH allant de 4,7 à 5,2. La diminution du pH avec le temps de dépôt peut être attribuée aux protons venant de l'agent de réduction (hypophosphite de sodium).

3.3 Influence de la température des bains de nickelage

Le contrôle de la température des bains de nickelage est également important puisque ce paramètre joue un rôle non négligeable sur le rendement de la réaction et la teneur en phosphore des dépôts. Brenner et al. [23] font état, depuis longtemps, d'une baisse de la teneur en phosphore avec l'augmentation de la température. Un résultat équivalent a été aussi présenté par Pouderoux et al. [18]. D'autres auteurs [31] ont étudié l'influence de la température du bain sur les propriétés cristallographiques des dépôts formés sur une surface d'acier doux par voie chimique. Ils ont déterminé une température critique voisine de 87 °C. Au-delà de cette valeur, la formation d'une phase amorphe et une réduction de la micro-tension dans la phase cristalline sont observées. Cependant, la taille des grains semble être relativement inchangée. La meilleure adhérence est observée pour une teneur de stabilisant voisine de 25 g.L⁻¹ et une température de 87 °C. Dans ces conditions, les auteurs peuvent éviter la décomposition du bain tout en ayant une vitesse de dépôt assez appréciable. Pour respecter ce compromis, Islam et Shehbaz [30] ont choisi la valeur de 85 °C comme température optimale de leurs bains de dépôt. D'autres valeurs différentes ont été proposées. Elles dépendent en fait des conditions de dépôt et de la nature du substrat utilisé. Sur des fibres en carbone, Kamal et Sathiyamoorthy [32] proposent une température de bain de 80 °C comme température optimale de dépôt chimique. En effet, ces auteurs ont maintenu une concentration en stabilisant de 25 g.L⁻¹ et un pH alcalin voisin de 9 pour déposer le nickel avec une vitesse relativement élevée et ils ont étudié, dans ces conditions, l'effet de la température du bain sur la structure du dépôt et la vitesse de dépôt. Plus la température est élevée plus la vitesse de dépôt est importante. Cependant, l'augmentation de ce paramètre peut provoquer la décomposition chimique du bain; le pH n'est plus constant et conduit, par conséquent à des dépôts de qualité moindre. La valeur de 80 °C, mentionnée ci-dessus, conduit assez rapidement à des dépôts adhérents. Récemment, pour optimiser les

différents paramètres et étudier leurs effets sur les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des dépôts nickel-phosphore, certains auteurs [33] ont fait appel aux plans d'expériences. Dans cette dernière référence, la méthode de Taguchi a été appliquée pour évaluer l'effet de la température du bain, de la concentration en agent réducteur, celle en complexant et de la température de traitement thermique sur le comportement à l'usure d'un dépôt formé sur un substrat en acier doux. Les résultats obtenus montrent que la température de bain ainsi que son interaction avec la concentration de l'agent réducteur sont les paramètres qui présentent l'effet le plus significatif sur la propriété mécanique étudiée. Le meilleur comportement à l'usure est rencontré pour une combinaison précise des quatre paramètres étudiés. Ceci montre que la composition du bain de nickelage est également importante et peut avoir une influence sur le processus de nickelage et sur les caractéristiques du dépôt.

3.4 Influence de la composition chimique des bains de nickelage

La composition d'un bain de nickelage dépend des caractéristiques recherchées comme l'épaisseur du dépôt et la pureté de la couche formée. Plusieurs formulations utilisées pour le nickelage chimique à l'hypophosphite ont été citées dans la littérature [11]. Le nickel impliqué dans ce type de réaction est sous forme ionique. Des agents complexants tels que l'acide glycolique sont ajoutés pour éviter la précipitation de l'orthophosphite de nickel, peu soluble. Dans les bains alcalins, d'autres agents complexants comme le tartrate, le citrate, le triéthylènediamine sont ajoutés pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de nickel. L'examen des formulations proposées [11] montre aussi que, dans certains cas, des quantités très faibles de divers composés, dits stabilisants et accélérateurs sont ajoutés afin d'éviter une trop grande réactivité des bains utilisés. Ce sont des agents chimiques qui sont introduits dans les bains de dépôt pour empêcher les réactions homogènes qui peuvent entraîner la décomposition spontanée du bain. Ils peuvent entre autre influencer le pourcentage de nickel obtenu et la vitesse de dépôt chimique [34]. Plusieurs composés ont été utilisés pour assurer le rôle de stabilisants pour la déposition chimique de nickel. Parmi ces composés, nous citons les éléments du groupes VI : le sélénium (Se) et le tellure (Te), le thiocyanate, les acides organiques non saturés tel que l'acide maléique, des cations métalliques tels que l'étain (Sn²⁺), le plomb (Pb²⁺) et le cuivre (Cu²⁺), et des anions tels que AsO₄²⁻ et MoO₄²⁻. Deux mécanismes d'action ont été identifiés [34]. Le premier est un mécanisme de substitution dans lequel des ions métalliques comme le plomb (Pb²⁺), le cadmium (Cd²⁺), le mercure (Hg²⁺), l'étain (Sn²⁺) et le fer (Fe²⁺) se déposent selon le mode de déplacement [11] sur la surface métallique active et empêchent ainsi la réduction aléatoire du nickel. Le deuxième mécanisme est basé sur le phénomène d'adsorption sur la surface active. Certains stabilisants tels que le sulfure d'hydrogène, le sulfure et

les ions iodures peuvent selon ce mécanisme empêcher le dépôt de nickel sur les sites catalytiques de la surface métallique. Cependant, une forte adsorption aussi bien sur la surface active que sur le dépôt de nickel peut entraîner une diminution importante de la vitesse de dépôt. Plusieurs auteurs ont mis l'accent sur l'influence de ces différents additifs sur les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des dépôts de nickel chimique. L'influence de la thiourée et de l'acétate de plomb comme stabilisants dans les bains de nickelage a été largement étudiée [34–38]. Selon Lin et Hwang [35], ces deux composés agissent de manières différentes dans le processus de dépôt chimique de nickel. Aux basses concentrations, de l'ordre de 1 ppm, la thiourée entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt et du caractère cristallin de la couche de nickel formée. Au contraire, l'addition de l'acétate de plomb à une concentration équivalente baisse la vitesse de dépôt et favorise la formation d'une couche lisse et à caractère moins cristallin. Le mode d'action de ces deux composés a été étudié par Xu et al. [36]. Ces derniers ont montré, dans les conditions opératoires qui ont été adoptées, que l'acétate de plomb entraîne une inhibition totale du dépôt même lorsqu'il est ajouté à une concentration de l'ordre de 0,01 ppm. Selon ces auteurs, l'acétate de plomb devrait être évité dans ce type de bain. En revanche, la thiourée agit selon un mécanisme de régénération. Les conditions optimales de déposition correspondent à 6 g.L⁻¹ en ions Ni²⁺, 30 g.L⁻¹ en hypophosphite de sodium et 1 ppm de thiourée comme stabilisant. Baskaran et al. [37] ont étudié également l'effet de la thiourée, de l'acétate de plomb et de l'acide succinique sur la formation et les caractéristiques des dépôts chimiques de nickel. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dépôt chimique est une fonction de la concentration de ces additifs. L'addition progressive de la thiourée accélère le processus de dépôt. Au delà de 0,8 ppm l'effet s'inverse et la présence de la thiourée entraîne une inhibition du dépôt. Un effet semblable est observé en présence de l'acide succinique qui entraîne une accélération du processus de dépôt jusqu'à une concentration voisine de 12 g.L⁻¹ et un effet inhibiteur lorsque la concentration est égale à 15 g.L⁻¹. Par ailleurs, l'acétate de plomb inhibe le dépôt à partir d'une teneur de l'ordre de 0,5 ppm. L'effet inhibiteur devient plus important avec 1 ppm en acétate de plomb. La teneur en phosphore est aussi influencée par la présence de ces composés. La présence de 1 ppm d'acétate de plomb et de 0,8 ppm de thiourée entraîne une augmentation de la teneur en phosphore dans le dépôt obtenu, alors qu'une diminution de cette teneur est observée en présence de 2 g.L⁻¹ d'acide succinique. Les spectres des rayons X des dépôts obtenus à partir des bains sans additif et en présence de 1 ppm d'acétate de plomb indiquent une nature amorphe de ces couches. L'élargissement du pic obtenu suggère une tendance plus importante vers le dépôt d'une couche de structure amorphe quand l'acétate de plomb est utilisé comme stabilisant. Au contraire, les analyses des dépôts de nickel chimique obtenus à partir des bains contenant la thiourée et de l'acide succinique montrent la présence

de plusieurs phases cristallines. D'autres auteurs [38] ont étudié, en présence de thiourée, l'influence de l'acide maléique. Contrairement à la thiourée, l'acide maléique semble n'avoir aucun effet sur la vitesse de dépôt chimique qui demeure inchangée en présence de ce stabilisant. Dans le domaine de concentrations étudiées pour ces deux stabilisants, des changements morphologiques significatifs ont été observés. L'addition de 180 mg.L⁻¹ d'acide maléique entraîne la formation d'un dépôt de surface plus lisse et d'une morphologie cristalline. A 5 g.L⁻¹ de thiourée, le pourcentage en phosphore devient inférieur à 7 %. Dans ce cas, la structure du dépôt obtenu révèle des formes en « chou-fleur ». Le citrate de sodium a été également ajouté aux bains de dépôt, notamment ceux à pH alcalin, pour assurer le rôle de stabilisant [32]. Selon cette dernière référence, le pourcentage de nickel et la vitesse de dépôt chimique diminuent avec l'augmentation de la concentration de stabilisant. La valeur de 25 g.L⁻¹ en citrate de sodium est proposée comme la concentration optimale qui permet de respecter un compromis raisonnable entre la vitesse de dépôt et la stabilité du bain utilisé. D'autres composés organiques et inorganiques ont été injectés afin d'accélérer le processus de dépôt chimique dans les bains en quantités très faibles. Les sels de sodium et de potassium ainsi que les acides et les bases organiques, qui sont utilisés pour assurer le rôle de tampon, sont aussi capable d'augmenter la vitesse de dépôt chimique [39]. Les composés organiques hétérocycliques, tels que le mercaptobenzothiazole (MBT) sont largement utilisés comme accélérateurs dans le processus de nickelage chimique [40]. Ces accélérateurs agissent en affaiblissant l'énergie des atomes d'hydrogène au phosphore dans les molécules d'hypophosphite. Par conséquent, l'adsorption de ces molécules sur la surface catalytique du substrat devient plus rapide.

A ce stade de cette synthèse bibliographique, nous pouvons conclure que le nickel chimique peut se déposer sur de nombreux substrats. Selon la nature de ces derniers, différents types de traitements doivent être adoptés afin d'amorcer le processus de dépôt. Pour les substrats non conducteurs, notamment les matières plastiques, des étapes de prétraitement, d'attaque chimique, de sensibilisation et d'activation sont nécessaires avant tout dépôt.

4 Nickelage chimique sur matière plastique

La métallisation par voie chimique des matières plastiques consiste à déposer un film métallique conducteur par immersion dans une solution contenant un métal susceptible d'être réduit à la surface de ce type de matériau. Pour y parvenir, diverses méthodes ont été développées. La plus répandue s'effectue en deux étapes. La première est une métallisation initiale par immersion dans différents bains, sans source de courant externe (gamme chimique). Lors de cette étape, la surface du matériau plastique est considérablement augmentée par la création de porosités de l'ordre de quelques micromètres (Fig. 2). Un film mince (0,2–0,5 μm) de nickel chimique est ensuite déposé pour rendre la surface conductrice.

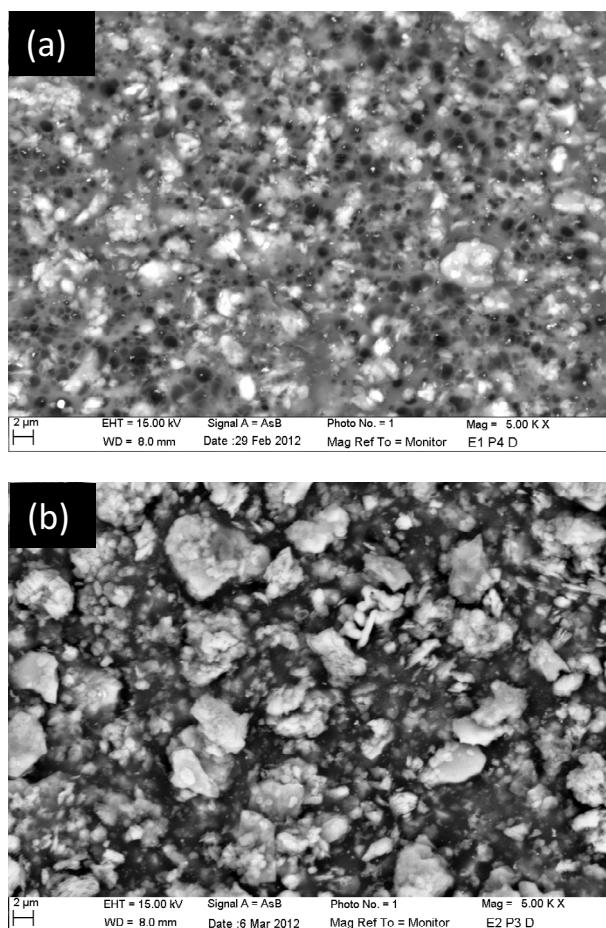


Fig. 2. Images MEB d'une surface de polyamide : (a) avant traitement, (b) après attaque chimique conventionnelle.

Fig. 2. SEM images of a surface of polyamide (a) before treatment, (b) after conventional etching.

La couche ainsi formée peut alors être renforcée par voie électrolytique (Fig. 3). Au cours de la première étape, des traitements de surface de la matière plastique sont nécessaires pour aboutir à une rugosité suffisante permettant une bonne adhérence entre le substrat et le métal déposé.

4.1 Dégraissage et pré-satinage

Le dégraissage et le pré-satinage constituent les premières étapes dans le processus de métallisation. Elles permettent l'augmentation de la mouillabilité des pièces et l'élimination de certaines impuretés telles que les poussières d'emballage, les traces de manipulation et autres résidus [41]. Le dégraissage est souvent suivi d'une étape de pré-satinage pour augmenter l'efficacité de toute la chaîne de métallisation en termes d'adhérence et d'homogénéité du dépôt. Ce pré-satinage peut être réalisé dans un mélange sulfo-chromique (solution de satinage à basse température ou solution de satinage diluée), dans une solution à base de solvants organiques ou dans des

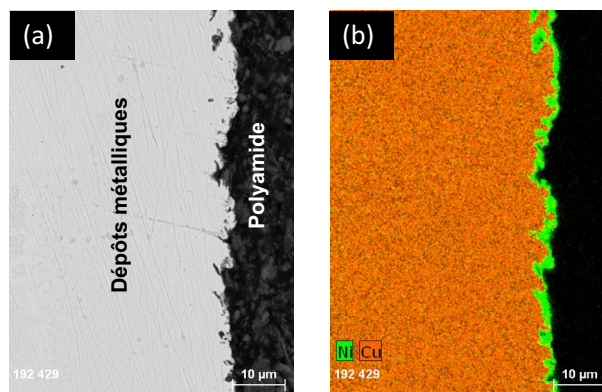


Fig. 3. Dépôt de nickel chimique et de cuivre électrolytique sur un échantillon en polyamide : (a) image par microscopie électronique à balayage (MEB), (b) analyse dispersive en énergie (EDS).

Fig. 3. Electroless nickel and electrolytic copper on a polyamide sample: (a) image by scanning electron microscopy (SEM), (b) energy dispersive analysis (EDS).

solutions alcalines d'hydroxydes métalliques. Pour effectuer le pré-satinage d'une surface de polycarbonate et de polyester, James [42] a utilisé des solutions contenant du diéthylène glycol, monobutyléther acétate, du diéthylène glycol monoéthyléther acétate et un mélange des deux. Ces deux composés sont caractérisés par des points d'éclair élevés et une faible vitesse d'évaporation. Ces propriétés présentent des avantages sur les plans économique et environnemental. La meilleure adhérence est obtenue après une immersion de 5 min à une température comprise entre 50 et 60 °C dans des bains contenant 50 à 250 mg.L⁻¹ des composés utilisés. Anderson [43] a utilisé des hydrocarbures aromatiques pour assurer l'étape de pré-satinage du polydicyclobentadiène. L'utilisation de ce pré-satinage organique est bénéfique pour la mouillabilité des pièces et, par conséquent, pour l'uniformité de l'attaque chimique qui suit cette étape. Il entraîne une augmentation de la masse des pièces suite à l'adsorption de ces composés sur leur surface. A titre d'exemple, cet auteur [43] a montré qu'un gain en masse de 2,9 % est enregistré avec un échantillon de copolymère 95 % en dicyclobentadiène immergé à température ambiante dans un bain de toluène. Ce même copolymère présente un gain en masse de 4,9 % après une immersion à 40 °C dans un bain de 1,1,1 trichloroéthane pendant 5 min. Les échantillons sont alors immergés dans un bain organique de xylène à une température de 60 °C pendant 5 min. Plus tard, plusieurs formulations ont été proposées par Patel et al. [44] pour assurer l'étape de pré-conditionnement et d'attaque chimique du polycarbonate. L'effet de ce pré-satinage organique est particulièrement rapide lorsque certains solvants très agressifs sont utilisés. Il est parfois difficile d'obtenir un équilibre optimal entre la réduction des tensions et l'apparition de défauts de surface. C'est pourquoi ces solvants sont souvent utilisés sous forme diluée ou en combinaison avec d'autres solvants.

Tableau 1. Conditions de pré-traitement des différents types de matière plastique selon la méthode de Birkmaier et al. [47].
Table 1. Pre-treatment conditions for the different kinds of plastic according to Birkmaier et al. method [47].

Substrat	% de la base	Temps/min	% d'ozone	T/°C
Polyéthylène	1 % NaOH	5	30,0	100
Polychloroprène	5 % KOH	20	1,0	25
Polypropylène	10 % NH ₄ OH	90	2,0	60
Polyisoprène	20 % LiOH	180	3,5	50
Polychlorure de vinyle	10 % NaOH	15	0,6	40
Butadiène/Styrène	5 % KOH	200	0,8	85
Polybutadiène	25 % NaOH	100	0,8	90
ABS	8 % NaOH	90	3,2	5

Tableau 2. Processus de métallisation avec activation au palladium ionique selon Elia et al. [53].
Table 2. Metallization process with palladium ion activation according to Elia et al. [53].

Étape n°	Bain	Volume/L	Composition	Filtration	Agitation	T/°C	t/min
			H ₂ SO ₄ dans				
1	Attaque	4	éthylène glycol	Non	Mécanique / air	80	10
2	Rinçage	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	2
3	Ultrasons	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	5–15
4	Rinçage	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	1
5	Activation	4	PM857 300 ppm Pd	Non	Mécanique	30	5–10
6	Rinçage	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	1
7	Accélération	25	PM867	Non	Mécanique	30	1–3
8	Rinçage	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	1
9	Ni PM980	25	PM980	Oui	1 min	45	10–30
10	Rinçage	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	1
11	Cu Galva	45	CuSO ₄	Oui	Mécanique / air	Amb.*	40
12	Rinçage	25	H ₂ O	Non		Amb.*	1

*Température ambiante.

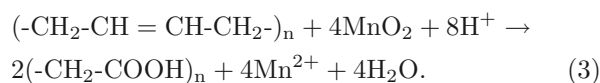
4.2 Satinage (etching)

Cette étape est entièrement responsable de la qualité de l'adhérence du dépôt chimique sur la matière plastique. L'attaque chimique de la surface de la matrice de la matière plastique provoque le développement des micropores sur la surface de ce substrat entraînant en conséquence une augmentation de sa surface active (Fig. 2). Les solutions utilisées pour la réalisation de cette étape sont des solutions aqueuses d'acides fortement oxydantes. Il s'agit de bains contenant un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique [11]. Le rôle de ces solutions est de réaliser une oxydation des surfaces, ce qui permet d'accroître leur énergie superficielle et leur mouillabilité et de créer une microrugosité qui doit faciliter l'ancrage mécanique du métal déposé. D'autres auteurs [45] considèrent, en plus du changement physique de la matière plastique, que la surface de ce substrat est le lieu d'une modification chimique qui provoque la création en surface de groupes polaires ou hydrophiles, tels que les groupements hydroxyles et carboxyles.

L'adhérence de dépôt métallique est alors associée à des forces chimiques telles que les forces de Van der Waals ou à des liaisons de valence entre le métal et la surface du plastique. Cependant, l'utilisation de l'acide chromique comme oxydant des différentes phases constituant la matière plastique, conduit à des problèmes environnementaux associés à la présence de composés toxiques du chrome Cr (VI). Pour remédier à ces contraintes, des recherches ont été menées pour remplacer l'acide chromique par d'autres composés non polluants pouvant assurer une bonne qualité de l'étape de satinage. Dillard et al. [46] ont utilisé des solutions constituées d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acides organiques pour attaquer des échantillons en polyamide qui ont subi un prétraitement par immersion dans des solutions alcalines d'hydroxydes métalliques. Les solutions utilisées contiennent un pourcentage de 1 à 10 % en acides organiques. L'acide trichloracétique est préférentiellement utilisé pour l'étape de satinage. Birkmaier et al. [47] ont proposé une méthode de conditionnement des matières

plastiques naturelles et synthétiques en deux étapes visant l'enrichissement du caractère hydrophile de leur surface. Au cours de la première étape, les pièces sont exposées à une atmosphère gazeuse constituée d'un mélange d'ozone et de gaz inerte. L'efficacité de ce prétraitement dépend essentiellement de la température, du temps d'exposition et du pourcentage d'ozone utilisé pour réaliser l'attaque de la surface plastique. La deuxième étape de ce processus consiste à immerger les pièces traitées dans des bains contenant des solutions de bases fortes telles que les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium et les solutions d'éthoxide et de méthoxide de sodium. Les solvants utilisés tels que l'eau, l'éthanol, le méthanol et l'acétate d'éthyle sont inertes vis-à-vis des bases utilisées. Le tableau 1 regroupe quelques conditions et les valeurs expérimentales des différents paramètres correspondants qui selon ces auteurs [47] permettent d'obtenir un état de surface adéquat pour le dépôt chimique. Une méthode équivalente à celle de Birkmaier et al. [47] a été développée deux ans plus tard par Jobbins et al. [48] et appliquée pour assurer le pré-conditionnement et le satinage du copolymère ABS (L'acrylonitrile butadiène styrène). Dans ce cas aussi, les échantillons sont exposés à un courant d'ozone qui circule dans un réacteur adapté pour ce type de traitement. Par la suite, ils sont immergés pendant 10 min à température ambiante dans un bain contenant 1 % en masse d'hydroxyde de sodium. Après cette immersion, les échantillons sont retirés du bain basique, séchés à l'air libre pendant 90 s et rincés dans une solution commerciale constituée d'un mélange de composés organiques pendant 1 à 2 min. Teixeira et Santini [49] ont évalué l'efficacité de l'étape de satinage de l'ABS en utilisant des bains à base d'acide sulfurique et d'eau oxygénée et/ou d'acide nitrique comme composés oxydants. La performance du processus a été évaluée par microscopie électronique à balayage et par des tests d'adhérence des couches de nickel chimique déposées sur les échantillons après satinage. Les résultats obtenus montrent que ces composés conduisent, avec des échantillons ayant subi un brossage mécanique, à un état de surface comparable à celui obtenu avec des bains à base d'acide chromique. Cependant, sur des échantillons lisses, ces auteurs ont montré que la qualité de l'attaque est moindre et qu'il faut des concentrations plus élevées de ces composés pour aboutir à une rugosité suffisante pour un dépôt chimique adéquat. La comparaison des résultats relatifs aux échantillons brossés et lisses a mis en évidence une amélioration significative de la qualité du dépôt chimique en termes d'uniformité et d'adhérence. Cette amélioration est étroitement liée au brossage mécanique des échantillons. Pour les mêmes contraintes environnementales liées à la présence du chrome (VI), d'autres auteurs comme Wang et al. [50] et Li et al. [51] ont utilisé une solution colloïdale d'acide sulfurique et d'oxyde de manganèse (MnO_2). Ce dernier composé est un oxydant; en milieu acide le potentiel standard d'oxydoréduction du couple correspondant (MnO_2/Mn^{2+}) est égale à 1,22 V_{ENH} . Ce potentiel est inférieur à celui de couple Cr^{6+}/Cr^{3+} . D'autre part, les ions Mn^{2+} sont

beaucoup moins toxiques pour l'environnement que les ions Cr^{6+} et Cr^{3+} . Le système colloïdal ainsi utilisé est considéré comme respectueux de l'environnement. Ces auteurs [50, 51] ont montré que le potentiel redox du couple MnO_2/Mn^{2+} , dont la valeur est proportionnelle au pH de la solution et par conséquent à la concentration de l'acide sulfurique, est le facteur principal qui affecte la rugosité de la surface de la matière plastique. Pour une concentration en acide égale à $12,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce potentiel est de l'ordre de 1,4 V_{ECS} . Dans ces conditions, la vitesse d'oxydation du butadiène est beaucoup plus élevée que celle de l'acrylonitrile et du styrène. Ces cinétiques différentes conduisent à l'obtention d'une rugosité suffisante pour un dépôt chimique de bonne adhérence. Les mesures analytiques mettent en évidence la formation des groupements fonctionnels polaires $-COOH$, $-OH$ et $-CONH_2$. Le mécanisme d'oxydation du butadiène suit alors la réaction bilan suivante :



Par ailleurs, la présence du groupement $-CONH_2$ est attribuée à l'oxydation de la triple liaison CN présente dans la structure de l'acrylonitrile. La solution colloïdale mentionnée ci-dessus a été également utilisée par Yang et al. [52] afin de remplacer l'acide chromique dans les bains d'attaque chimique. Les rugosités les plus élevées sont observées avec les échantillons immergés dans les solutions dont la teneur en acide sulfurique est comprise entre $11,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $12,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et qui ont subi un traitement aux ultra-sons. Ce traitement provoque une augmentation du nombre de cavités uniformes sur la surface de l'ABS. Les rugosités moyennes et maximales mesurées par microscopie à force atomique après ce traitement sont de l'ordre de 379 et 285 nm respectivement. Ces valeurs sont toujours inférieures à celles obtenues avec les échantillons traités en présence de l'acide chromique (420 et 510 nm). Cependant, les différences entre les valeurs d'adhérence et de densité des groupements polaires sur la surface de l'ABS des échantillons traités de ces deux manières sont moins significatives. L'ensemble des résultats montre que le traitement aux ultrasons et l'utilisation de la solution colloïdale $H_2SO_4-MnO_2$ permet l'amélioration de l'uniformité des cavités formées sur la surface de l'ABS; de plus l'augmentation du taux d'oxydation du butadiène permet d'aboutir à une meilleure adhérence du dépôt chimique. Pour atteindre ce but, les travaux de recherche actuels visent à éviter l'utilisation des bains acides au cours de l'étape de conditionnement de la matière plastique en proposant d'autres techniques pour le traitement de la surface de la matière plastique. Dernièrement, Elia et al. [53] ont proposé un processus simultané de pré-conditionnement et d'attaque chimique de trois substrats en polyamide de compositions différentes. Les solutions utilisées sont des solutions d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique dissous dans de l'éthylène glycol. Les échantillons sont soumis par la suite à des étapes d'activation, de dépôt chimique de nickel et d'électrodéposition de cuivre. Deux méthodes

Tableau 3. Processus de métallisation avec activation utilisant une solution colloïdale de Sn/Pd selon Elia et al. [53].
Table 3. Metallization process with activation using Sn/ Pd colloidal solution according to Elia et al. [53].

Etape n°	Bain	Volume/L	Composition	Filtration	Agitation	T/°C	t/min
1	Attaque	4	H ₂ SO ₄ dans éthylène glycol	Non	Mécanique / air	70–85	10
2	Rinçage	20	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	2 × 30 s
3	Ultrasons	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	5–15
4	Rinçage	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	1
5	Activation	4	DP 35 ppm Pd	Non	Mécanique	30	1–10
6	Rinçage	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	2
7	Accélération	25	PM964	Non	Air	45	2–10
8	Rinçage	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	1
9	Ni PM980	25	PM980	Oui	1 min	30	10–30
10	Rinçage	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	1
11	Cu Galva (dépôt électrolytique)	45	CuSO ₄	Oui	Mécanique / air	Amb.*	40
12	Rinçage	25	H ₂ O	Non	Non	Amb.*	1

*Température ambiante.

d'activation au palladium sont utilisées (Tabs. 2 et 3). Les dépôts métalliques ainsi formés peuvent être utilisés à haute température pour les différentes applications industrielles. La technique d'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂, largement utilisée pour la dépollution des effluents industriels, est considérée aussi comme une alternative intéressante [54–56]. Cette technique provoque la dégradation des composés organiques sur la surface du dioxyde de titane (TiO₂) qui produit les radicaux hydroxyles responsables de cette dégradation. Lorsque cette technique est utilisée pour le traitement des surfaces polymériques, l'efficacité de la dégradation est fortement influencée par la distance d'approche entre les particules de TiO₂, exposé à la lumière UV, et le polymère à oxyder [56]. En effet, les radicaux hydroxyles agissent comme des agents oxydants très énergétiques pour former des fonctions -OH, -CO et -COOH. Ces fonctions sont à l'origine du caractère hydrophile de la surface de la matière plastique traitée. Cette réaction photocatalytique en présence de particules de TiO₂ a été utilisée par Kim et al. [54, 55] pour modifier dans un premier temps la surface d'une résine époxy [54] et remplacer l'étape de l'attaque chimique dans le traitement de la surface d'un polymère ABS [55]. Dans le premier cas, les résultats obtenus montrent que ce traitement conduit, sans changement morphologique notable de la surface, à un état de rugosité suffisant pour une force d'adhérence du dépôt de nickel chimique satisfaisante. Le dépôt chimique ainsi formé est lisse et relativement uniforme. Dans le cas de l'ABS, ces auteurs [55] ont utilisé dans un but comparatif, la technique de photocatalyse hétérogène et d'attaque chimique par une solution de permanganate de potassium (KMnO₄) comme référence pour le prétraitement de la surface de l'échantillon plastique. Ils ont montré qu'une durée de 5 min de photocatalyse dans une solution 0,01 g.L⁻¹ en TiO₂ conduit

à une force d'adhérence du dépôt comparable à celle du même dépôt chimique formé sur un échantillon traité dans une solution contenant 20 % en masse de permanganate de potassium. La technique de photocatalyse hétérogène a été récemment utilisée par Magallon-Cacho et al. [56]. Les expériences ont été conduites dans une enceinte contenant la solution de TiO₂. Les échantillons immergés dans ce milieu sont soumis à la lumière UV pendant des durées différentes. L'adhérence des dépôts chimiques formés sur les surfaces de ces échantillons a été évaluée selon une méthode normalisée (ASTM D-3359). Les résultats correspondants montrent que cette adhérence est assez adéquate. D'autre part, les observations au microscope électronique à balayage et les mesures réalisées par microscopie à force atomique indiquent que ce traitement aboutit à un état de surface et une rugosité optimale pour une bonne métallisation. Une autre technique de pré-conditionnement de la surface de la matière plastique basée sur le greffage des fonctions azotées et des fonctions oxygénées par voie plasma a été proposée par Charbonnier et al. [57] pour s'affranchir de l'attaque chimique conventionnelle.

4.3 Neutralisation

L'étape de neutralisation vise l'élimination de toute trace de Cr (VI) présent sur la surface des pièces et pouvant agir comme inhibiteur de la réaction de nickelage chimique [49]. Elle permet aussi d'éviter la contamination des bains successifs d'activation et de dépôt chimique. La maîtrise de certains paramètres tels que le pH et la température est nécessaire pour éviter la précipitation de composés à base de Cr (III) et maintenir une vitesse de réaction satisfaisante. Les valeurs cités dans la bibliographie [11] sont voisines de 2 pour le pH et comprises entre 25 et 55 °C pour la température.

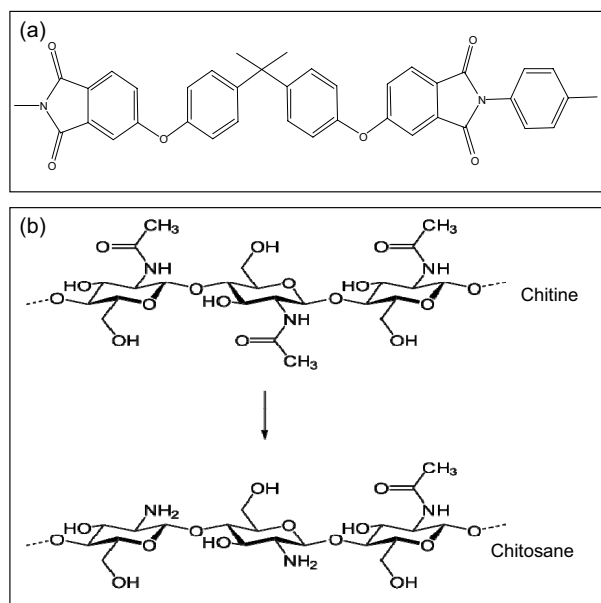
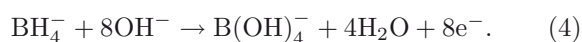


Fig. 4. Formules semi-développées : (a) du polyimide, (b) de la chitosane.

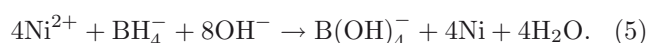
Fig. 4. Semi-developed formulas: (a) polyimide, (b) chitosan.

4.4 Activation

Cette étape, qui suit la neutralisation, consiste à déposer sur la surface microporeuse des substrats en plastique des particules de métaux précieux [11]. L'activation peut se faire selon deux méthodes différentes. La première correspond à l'immersion des pièces dans une solution de chlorure d'étain (SnCl_2) suivi d'une phase d'activation dans une solution acide de chlorure de palladium (PdCl_2). En revanche, la deuxième méthode est basée sur l'utilisation d'une solution colloïdale contenant à la fois le chlorure d'étain et le chlorure de palladium. Ce mode d'activation, toujours utilisé à l'échelle industrielle, présente un coût très élevé et engendre des problèmes environnementaux non négligeables. Pour réduire ce coût et préserver l'environnement, certains auteurs ont essayé de mettre au point une technique d'activation en utilisant la propriété auto-catalytique du nickel [57]. Un film fin d'acétate de nickel (+II) est déposé par *spin-coating* sur le substrat de polyimide (Fig. 4a) dont la surface est préalablement traitée par un air de plasma. Le Ni (+II) est par la suite réduit afin de créer les sites catalytiques de Ni métallique pour le dépôt chimique. La réduction de ce nickel organique est effectuée par voie chimique en présence de borohydrure de sodium (NaBH_4). En effet, les ions BH_4^- sont des agents réducteurs efficaces qui fournissent en milieu basique 8 électrons selon :



Le potentiel redox est égal à $-1,24 \text{ V}_{\text{ENH}}$ à pH fortement alcalin. Dans ces conditions, l'équation bilan d'oxydoréduction est :



D'autres auteurs [58–60] ont tenté de remplacer le chlorure d'étain à cause de son coût commercial assez élevé. Pour fixer le palladium sur la surface d'ABS après l'étape de satinage dans un bain constitué d'un mélange de H_2O_2 (30 %) et de H_2SO_4 (98 %), Tang et al. [58, 59] ont immergé les échantillons dans une solution d'acide acétique à 1 % contenant 1 % de chitosane (Fig. 4b). Ce dernier composé est un polymère cationique obtenu en faisant réagir la chitine avec une solution de KOH concentrée à température élevée [58]. Ce bio-polymère est généralement utilisé pour le traitement des eaux usées par filtration. Il permet de complexer les métaux lourds, les graisses et certains composés phosphorés. Après ce traitement, les pièces sont plongées dans la solution contenant le chlorure de palladium. Au cours de chaque étape des analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été réalisées. L'attaque chimique entraîne la formation de groupements fonctionnels hydrophiles classiques tels que les groupements $-\text{COOH}$ et $-\text{OH}$ [58] mais aussi de groupements $\text{H-O-S(O}_2\text{)-C}_6\text{H}_4$ détectés par le déplacement chimique observé sur le pic $\text{S}_{2p_{2/3}}$ du spectre XPS [59]. Les spectres enregistrés après la formation d'un film de chitosane sur le substrat de la matière plastique utilisée mettent en évidence la formation de groupements hydrophiles de type $-\text{C(O)-NH-}$, $-\text{C(O)-O-}$ et $-\text{C-O-C-}$ et montrent une forte adhésion du bio-polymère déposé. Les analyses effectuées après l'immersion dans le bain de palladium montrent à leur tour un déplacement chimique du pic N 1s correspondant au groupement $-\text{NH}_3$ par rapport à la valeur de référence observée sur le spectre du chitosane (401,2 et 399,2 eV, respectivement). Ce déplacement est attribué à une liaison de chélation entre les doublets non liants des atomes d'azote et le palladium. Ce type de liaison assure une répartition uniforme des particules de palladium sur la surface de l'échantillon qui constituent les sites catalytiques pour le dépôt chimique. Récemment Shu et Wang [60] ont remplacé la solution colloïdale ($\text{SnCl}_2/\text{PbCl}_2$) utilisée pour l'étape d'activation par une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4) et une solution de diméthylamineborane ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$). Après les étapes d'attaque chimique et de neutralisation dans des bains contenant respectivement le colloïde $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MnO}_2$ et un mélange d'acide oxalique et d'acide sulfurique, les échantillons d'ABS sont immergés dans une solution de sulfate de cuivre 10 g.L^{-1} pendant 10 min durant les quelles les ions Cu^{2+} s'adsorbent sur la surface du substrat. Les particules de cuivre ainsi déposées sur la surface du substrat constituent les sites catalytiques pour l'étape de dépôt chimique.

5 Conclusion

Le nickelage *electroless* (dit encore auto-catalytique) des matières plastiques est un procédé multi-étapes qui est largement utilisé dans différents domaines industriels. Avec ce type de substrat, un pré-conditionnement de la surface est primordial pour l'obtention d'un dépôt chimique uniforme et adhérent. Il s'agit d'un ensemble

d'opérations conduisant à un état de surface assez rugueux, fonctionnel et catalytiquement actif vis-à-vis de l'opération de métallisation proprement dite. Le pré-conditionnement conventionnel est basé sur une attaque chimique dans des bains sulfo-chromiques entraînant des modifications chimiques et structurales de la surface du substrat suivi d'une activation qui permet la création de sites catalytiques pour le dépôt chimique. Ce procédé constitue un danger potentiel pour l'environnement étant donné la toxicité des solutions utilisées au cours de ces différentes étapes. Pour s'affranchir de ces contraintes environnementales, plusieurs méthodes plus « propres », et moins coûteuses dans certains cas ont été proposées. Certaines sont basées sur l'utilisations de solutions acides moins dangereuses et moins polluantes, d'autres sur une modification de nature physique de l'état de surface de la matière plastique par utilisation de techniques assez récentes comme le traitement plasma en phase gazeuse et la photocatalyse hétérogène UV/TiO₂. Cette étude bibliographique a permis, entre autre, de mettre en évidence l'influence des différents paramètres (température, pH, temps d'immersion, compositions des différents bains de nickelage chimique...) sur la qualité des dépôts formés sur différents types de substrat.

Références

- [1] J.T. Winowlin Jappes, B. Ramamoorthy, P. Kesavan Nair, *J. Mater. Process. Technol.* **169** (2005) 308-313
- [2] Q.J. Zhou, J.Y. He, J.X. Li, W.Y. Chu, L.J. Qiao, *Mater. Lett.* **60** (2006) 349-351
- [3] C.J. Lin, J.L. He, *Wear* **259** (2005) 154-159
- [4] Z. Liu, W. Gao, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 5087-5093
- [5] G. Jiaqiang, W. Yating, L. Lei, S. Bin, H. Wenbin, *Mater. Lett.* **59** (2005) 1665-1669
- [6] J. Li, Y. Tian, Z. Huang, X. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 2839-2846
- [7] C.M. Liu, W.L. Liu, S.H. Hsieh, T.K. Tsai, W.J. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **243** (2005) 259-264
- [8] Z. Liu, W. Gao, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 3553-3560
- [9] Y.S. Huang, X.T. Zeng, X.F. Hu, F.M. Liu, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 4313-4319
- [10] Y.Y. Chang, D.Y. Wang, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 2187-2191
- [11] L. Lacourcelle, *Galvano Organo* **478** (1977) 789-795
- [12] A. Brenner, G.E. Riddel, *J. Res. Nat. Bureau Standards* **37** (1946) 31-34
- [13] R. Colin, *Galvano Organo* **740** (1976) 981-990
- [14] P.A. Albert, Z. Kovac, H.R. Lilienthal, T.R. Curie, Y. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 1258-1259
- [15] B.G. Bagley, D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 5681-5685
- [16] G.W. Marshall, D.B. Lewis, D. Clayton, K. Blake, B. Dodds, *Surf. Coat. Technol.* **96** (1997) 353-358
- [17] G.W. Marshall, D.B. Lewis, B.E. Dodds, *Surf. Coat. Technol.* **53** (1992) 223-230
- [18] P. Pouderoux, I. Chassaing, J.P. Bonino, A. Rousset, *Surf. Coat. Technol.* **45** (1991) 161-170
- [19] L.M. Abrantes, A. Fundo, G. Jin, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 200-203
- [20] C.C Hu, A. Bai, *Mater. Chem. Phys.* **77** (2002) 215-225
- [21] P. Los, A. Lasia, H. Ménard, *J. Electroanal. Chem.* **360** (1993) 101-118
- [22] J.W. Yoon, J.H. Park, C.C. Shur, S.B. Jung, *Microelectron. Eng.* **84** (2007) 2552-2557
- [23] A. Brenner, P. Couch, E. Williams, *J. Res. Nat. Bureau Standards* **44** (1950) 109-122
- [24] K.S. Rajam, I. Rajagopal, S.R. Rajagopalan, B. Viswanathan, *Mater. Chem. Phys.* **33** (1993) 289-297
- [25] F. Machizaud, M. Laridjani, E. Du Tremolet de Lacheisserie, *J. Magn. Magn. Mater.* **92** (1990) 207-216
- [26] T.M. Harris, Q.D. Dang, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 81-83
- [27] J. Flechon, S. Karkal, G. Mbemba, *Mater. Chem. Phys.* **13** (1985) 551-565
- [28] W.L. Liu, S.H. Hsieh, T.K. Tsai, W.J. Chen, S.S. Wu, *Thin Solids Films* **510** (2006) 102-106
- [29] L. Chang, C.H. Chen, H. Fang, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) D57-D62
- [30] M. Islam, T. Shehbaz, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011) 4374-4397
- [31] J.T. Winowlin Jappes, B. Ramamoorthy, P. Kesavan Nair, *J. Mater. Process. Technol.* **169** (2005) 308-313
- [32] K. Kamal, D. Sathiyamoorthy, *J. Mater. Process. Technol.* **209** (2009) 3022-3029
- [33] P. Sahoo, *Mater. Design* **30** (2009) 1341-1349
- [34] K. Chen, Y. Chen, *Plating Surf. Finishing* **84** (1997) 80-83
- [35] K.-L. Lin, J.-W. Hwang, *Mater. Chem. Phys.* **76** (2002) 204-211
- [36] H. Xu, J. Brito, O.A. Sadik, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C816-C823
- [37] I. Baskaran, T.S.N.S. Narayanan, A. Stephen, *Mater. Chem. Phys.* **99** (2006) 117-126
- [38] W.J. Cheong, B.L. Luan, D.W. Shoosmith, *Appl. Surf. Sci.* **229** (2004) 282-300
- [39] G. Gutzeit, *Plating* **47** (1960) 63-70
- [40] R. Ambat, W. Zhou, *Surf. Coat. Technol.* **179** (2004) 124-134
- [41] H. Jiang, Z. Liu, X. Wang, Z. Wang, *Trans. Inst. Met. Finish.* **85** (2007) 103-106
- [42] B.S. James, Pre-etch treatment of a plastic substrate, Patent Application Publication, US5308387, 1994
- [43] H.S. Anderson, Organic pre-etch treatment for metal plating of cyclic olefin polymers, Patent Application Publication US1807 1999
- [44] G.N. Patel, D. Bolikal, R.A. Bellemare, Pre-swelling and etching of plastics for plating, Patent Application Publication, US4941940 1990
- [45] P. Benaben, F. Durut, *Techniques de l'ingénieur M* **1 611** (2002) 1-12
- [46] D.A. Dillard, E. Maguire, L.P. Donovan, Conditioning of polyamides for electroless plating, Patent Application Publication, US4335164, 1982
- [47] A.A. Birkmaier, G.A. Harpell, B.E. Kurtz, G.N. Patel, R.P. Poncha, A.L. Skovrinski, J.M. Lesco, Pretreatment of plastic materials for metal plating, Patent Application Publication, US4422907, 1983
- [48] J.M. Jobbins, Pretreatment of plastic materials for metal plating, Patent Application Publication, US4528245, 1985

- [49] L.A.C. Teixeira, M.C. Santini, *J. Mater. Process. Technol.* **170** (2005) 37-41
- [50] Z. Wang, Z. Li, Y. He, Z. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) D664-D670
- [51] Z. Li, N. Li, L. Yin, Y. He, Z. Wang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **12** (2009) D92-D95
- [52] Z. Yang, Y. He, Z. Li, N. Li, Z. Wang, *J. Adhesion Sci. Technol.* **25** (2011) 1211-1221
- [53] A.E. Elia, C. Pierdominico, M. Zebri, Chrome-free method of conditioning and etching of a thermoplastic substrate for metal plating, Patent Application Publication, US0159260, 2010
- [54] G.G. Kim, J.A. Kang, J.H. Kim, K. Lee, S.J. Kim, S.J. Kim, *Scripta Materialia* **56** (2007) 349-351
- [55] G.G. Kim, J.A. Kang, J.H. Kim, S.J. Kim, N.H. Lee, S.J. Kim, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 3761-3766
- [56] L. Magallón-Cacho, J.J. Pérez-Bueno, Y. Meas-Vong, G. Stremstoerfer, F.J. Espinoza-Beltrán, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2011) 1410-1415
- [57] M. Charbonnier, M. Romand, Y. Geopfert, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 5028-5036
- [58] X. Tang, M. Cao, C. Bi, L. Yan, B. Zhang, *Mater. Lett.* **62** (2008) 1089-1092
- [59] X. Tang, C. Bi, C. Han, B. Zhang, *Mater. Lett.* **63** (2009) 840-842
- [60] Z. Shu, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 5328-5331