



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



## **Université Amar Thelidji- Laghouat**

**FACULTE : TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS**

### **MEMOIRE DE MASTER**

**Présenté par : REGGAB ABDELKADIR**

**FARAH TAHAR**

**DOMAINE : Sciences et Technologies**

**FILIERE : Génie des Procédés**

**OPTION : Génie des Procédés des Matériaux**

### **Thème**

**Contrôle de l'épaisseur des films minces  
polymériques en utilisant les techniques  
dites dip-coating et spin-coating**

#### **Jury de soutenance :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>
Dr.Belhadj Soraya	MCB	Président
Dr.Hanachi Manel	MCB	Examineur
Pr. Zoukel Abdelhalim	PR	Rapporteur

**Promotion : JUIN 2024**

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette mémoire de master.

Tout d'abord, nous remercions le directeur de la recherche **Pr. Zoukel Abdelhalim**, pour son encadrement précieux, ses conseils avisés et son soutien tout au long de ce travail. ses commentaires perspicaces et ses encouragements nous ont été d'une grande aide.

Nous tenons également à remercier les membres du jury, **Belhadj Soraya** et **Hanachi Manel**, d'avoir accepté d'évaluer notre travail et pour leurs commentaires enrichissants.

Je n'oublie pas non plus d'adresser mes sincères remerciements à l'ingénieur **Abdellaoui Maria** pour son soutien et son assistance.

Et à tous les techniciens d'étage pour les analyses physico-chimiques

Nous tenons à exprimer notre gratitude à nos collègues et amis qui nous ont soutenus moralement et intellectuellement durant cette période. Leur soutien et leurs encouragements constants ont été d'un immense réconfort.

Enfin, nous remercions nos familles pour leur amour inconditionnel, leur patience et leur soutien tout au long de nos études. Sans eux, ce projet n'aurait pas été possible.

À vous tous, nous disons merci beaucoup.

**TABLE DE MATIERES**

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>I</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>III</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>IV</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>2</b>
<b>Chapitre 1 état de l'art</b>	
1.1 Introduction .....	5
1.2 Films Minces .....	5
1.2.1 Définition de Films Minces .....	5
1.2.2 Applications des Films Minces .....	5
1.3 Films Minces Polymériques .....	6
1.4 Le monomère méthacrylate de méthyle MMA(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) .....	6
1.5 Le Poly( méthacrylate de méthyle) (PMMA) .....	6
1.6 Films Minces de Poly (méthacrylate de Méthyle) (PMMA).....	6
<b>Chapitre 2 Méthodologie Expérimentale</b>	
2.1 Préparation des Films Minces .....	8
2.1.1 Matériaux :.....	8
2.1.1.1 La matrice polymère poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA).....	8
2.1.1.2 Le chloroforme .....	8
2.1.2 Solutions de trempage .....	9
2.1.3 Nettoyage des substrats .....	10
2.2 Techniques de Dépôt .....	10
2.2.1 Dip-Coating .....	10
2.2.1.1 Trempage-retrait « Dip-coating » .....	10
2.2.1.2 Les Caractéristiques de dip-coating "ossila" .....	12
2.2.2 Spin-Coating.....	13
2.2.2.1 Les caractéristiques de spin-coating "ossila".....	14
2.3 Techniques d'Analyses .....	14
2.3.1 Spectroscopie UV-Visible .....	14
2.3.2 Mesure de l'épaisseur.....	15

**Chapitre 3 : Contrôle d'épaisseur**

3.1 Résultats et discussion.....	18
3.1.1 Dip-coating .....	18
3.1.1.1 Les changements des cycles .....	18
3.1.1.2 Les variations de temps de trempage.....	19
3.1.1.3 Les variations de temps de séchage.....	20
3.1.1.4 Discussion.....	21
3.1.2 Spin-coating.....	21
3.1.2.1 Les variations de vitesse de rotation.....	21
3.1.2.2 Les variations de temps de rotation .....	23
3.1.2.3 Discussion.....	24
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>26</b>
<b>Références .....</b>	<b>27</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>29</b>
<b>ملخص .....</b>	<b>30</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>31</b>

# LISTE DES FIGUERES

## Chapitre 2

Figure 2.1 : Structure chimique du PMMA.....	8
Figure 2.2 : Montage expérimenta spin-coating.....	9
Figure 2.3 : Montage expérimenta dip-coating.....	9
Figure 2.4 : Films du PMMA déposé dans substrat.....	9
Figure 2.5 : Dépôt de films minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.....	10
Figure 2.6 : Dépôt de films minces par Trempage–Tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.....	11
Figure 2.7 : Schéma de la formation de la films par la méthode du Trempage- Tirage.....	11
Figure 2.8: photo dip-coating "ossila".....	12
Figure 2.9:Les différentes étapes de spin-coating.....	13
Figure 2.10: photo spin-coating "ossila".....	13
Figure 2.11 : Schéma de principe de la spectroscopie UV-Visible .....	14
figure 2.12 : Spectrophotometre-shimadzu-uv-1900i .....	15
Figure 2. 13 : Système d'une films mince absorbante sur un substrat transparent épais.....	15
Figure 2.14 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.....	16

## Chapitre 3

Figure 3.1 : Les spectres de transmission $T_M$ et $T_m$ d'un échantillon A(EXP1), B (EXP2) C (EXP3), D (EXP4), de films minces de PMMA .....	18
Figure 3.2 : Les spectres de transmission $T_M$ et $T_m$ d'un échantillon E(exp5),F (exp6) G (exp7), H (exp8), de films minces de PMMA .....	19
Figure 3.3 Les spectres de transmission $T_M$ et $T_m$ d'un échantillon I ( EXP9),J (EXP10) , K(EXP11),L (EXP12) de films minces de PMMA .....	20
Figure 3.4 : Les spectres de transmission $T_M$ et $T_m$ d'un échantillon M(EXP13),N(EXP14), P(EXP15), Q (EXP16) de films minces de PMMA.....	22
Figure 3.5 : Les spectres de transmission $T_M$ et $T_m$ d'un échantillon R (EXP17), S(EXP18),T(EXP19),V (EXP20) de films minces de PMMA.....	23

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre 2

Tableau 2.1 : Les propriétés physiques du PMMA.....	8
Tableau 2.2 : Quelques propriétés physiques et chimique de solvant.....	8
Tableau 2.3 : Les Caractéristiques de dip-coating ossila.....	12
Tableau 2.4 : Les Caractéristiques de spin-coating ossila.....	14

## Chapitre 3

Tableau 3.1 : Les résultats de l'épaisseur en fonction des changements de cycle .....	19
Tableau 3.2 : l'épaisseur en fonction la durée de trempage.....	20
Tableau 3.3: Les résultats de l'épaisseur en fonction des variations de temps de séchage.....	21
Tableau 3.4 : Les résultats de l'épaisseur en fonction des variation de vitesse.....	22
Tableau 3.5 : Les résultats de l'épaisseur en fonction des variation de temps.....	23

# **Introduction**

### Introduction

L'étude de la matière sous forme des films minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du XXe ème siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces films. les matériaux PMMA sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont à la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique [1].

Les films minces de PMMA, ou poly(méthacrylate) de méthyle, sont des revêtements précisément déposés à une échelle nanométrique ou micrométrique sur une variété de substrats. Le PMMA est largement utilisé dans l'industrie en raison de ses propriétés optiques, mécaniques et chimiques exceptionnelles. Ces films minces trouvent une multitude d'applications, allant des revêtements anti-rayures et antireflets dans les lunettes et les écrans aux films isolantes dans les dispositifs électroniques avancés. Dans cette introduction, nous explorerons les méthodes de dépôt, les propriétés et les applications fascinantes des films minces de PMMA [2,4].

Les films minces de PMMA présentent plusieurs propriétés qui les rendent attrayantes pour une large gamme d'applications: Transparence optique élevée ; Résistance à l'abrasion ; Résistance chimique ; Adhérence ; Flexibilité de formulation et Compatibilité avec les technologies de dépôt[2,4].

Ces propriétés font des films minces de PMMA un choix attrayant pour une gamme diversifiée d'applications allant de l'optique aux revêtements de protection.

Ce projet de recherche se focalise sur la perfection de la technique de dépôt de films minces de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) via la méthode de dip-coating et spin-coating ; objectif principal consiste à affiner épaisseur des films en modifiant des paramètres expérimentaux.

Cette mémoire comporte ainsi trois chapitres :

**Premier chapitre:** fournira une base solide pour comprendre les recherches techniques sur les films minces de polymère, en mettant en évidence leurs définitions, et leurs applications diverses et prometteuses.

**Le deuxième chapitre:** expose les protocoles d'élaboration de la solution, des films minces de PMMA et quelques techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des films PMMA. Ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail tel que : spectrophotométrie UV-Visible et Mesure de l'épaisseur.

**Dans le troisième chapitre:** nous présentons, discutons et interprétons. les résultats obtenus d'analyse de nos films minces.

Le travail se termine par une conclusion générale qui représente les principaux résultats obtenus et les perspectives projetés.

## **Chapitre 1 état de l'art**

## Introduction

Les films minces polymériques, un domaine fascinant de la science des matériaux, offrent une multitude d'applications innovantes et essentielles dans divers secteurs industriels. En tant qu'introduction, explorons la nature et les propriétés de ces films polymériques, ainsi que leurs applications pratiques.

### 1.1 Films minces

#### 1.1.1 Définition de films minces

Une films mince est une fine couche d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des films de 10 ... 100 micromètre d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de films atomiques possède des propriétés très différentes [4].

#### 1.1.2 Applications des films minces

Au cours du XXe ème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [5] :

**Électronique:** Les films minces sont largement utilisées dans l'industrie électronique pour la fabrication de dispositifs semi-conducteurs tels que les transistors, les diodes et les circuits intégrés. [5]

**Optique:** Elles sont utilisées dans la fabrication de revêtements antireflets, de miroirs, de filtres optiques et de lentilles pour diverses applications optiques, y compris les caméras, les microscopes et les télescopes [5].

**Énergie solaire:** Les films minces sont employées dans les cellules solaires photovoltaïques pour capturer et convertir la lumière solaire en électricité. [5]

**Médical et biotechnologie:** Les applications médicales incluent les revêtements biocompatibles pour les implants médicaux, les dispositifs de diagnostic et les médicaments à libération contrôlée [5].

**Revêtements protecteurs:** Elles sont utilisées comme revêtements de protection contre la corrosion, l'usure, les rayures et d'autres dommages environnementaux sur une variété de substrats. [5]

**Écrans et dispositifs électroniques flexibles:** Elles sont employées dans la fabrication d'écrans OLED (Organic Light Emitting Diode) flexibles pour les appareils électroniques portables et les dispositifs électroniques souples. [5]

## 1.2 Films minces polymériques

Les films minces polymériques sont des films de matériaux polymères d'une épaisseur extrêmement faible, généralement de l'ordre du nanomètre à quelques micromètres. Ils sont fabriqués à partir d'une large gamme de polymères, naturels ou synthétiques, et peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques diverses. [6].

## 1.3 Le monomère méthacrylate de méthyle MMA(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)

Le monomère méthacrylate de méthyle MMA fait référence au méthacrylate de méthyle, qui est la molécule de base utilisée dans la synthèse du PMMA (poly méthacrylate de méthyle), également connu sous le nom de Plexiglas ou de verre acrylique. Le MMA est un composé organique utilisé comme matière première dans la fabrication de divers polymères, notamment le PMMA, par un processus de polymérisation. Dans le processus de polymérisation, les monomères individuels de MMA se lient entre eux pour former de longues chaînes, créant ainsi la structure polymère du PMMA, qui présente des propriétés telles que la transparence et la résistance aux chocs. [6]

## 1.4 Le Poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA)

Le Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un polymère synthétique transparent dérivé du méthacrylate de méthyle (MMA). Il est souvent commercialisé sous des noms de marque tels que Plexiglas, Acrylate, ou encore Perspex . Le PMMA est utilisé dans une grande variété d'applications en raison de sa transparence, de sa résistance aux chocs et de sa facilité de fabrication. [6].

## 1.5 Films Minces de Poly(méthacrylate de Méthyle) (PMMA)

Les films minces de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), également connus sous le nom de plexiglas ou acrylique, sont des films extrêmement fines de ce matériau polymère thermoplastique. Leur épaisseur peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres, les rendant idéaux pour une large gamme d'applications. [6].

## **Chapitre 2**

# **Méthodologie Expérimentale**

## 2.1 Préparation des Films Minces

### 2.1.1 Matériaux :

#### 2.1.1.1 La matrice polymère poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) :

Le polymère utilisé pour cette étude est le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), de formule brute  $(C_5H_8O_2)_n$ , et structure chimique représentée dans la Figure 2.1. Le matériau est un grade commercial connu sous le nom Acryrex<sup>®</sup> CM205 et produit par Chi Mei Corporation, Taïwan. Ses propriétés chimiques sont citées dans le tableau 2.1.

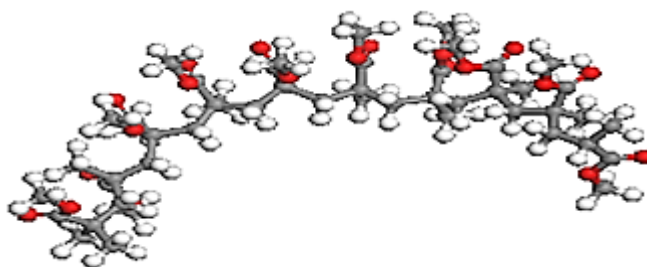


Figure 2.1 : Structure chimique du PMMA.

Tableau 2.1 : Les propriétés physiques du PMMA

Propriétés	Adsorption d'eau	Densité	Masse molaire	Transition vitreuse
Valeurs	0.3%	1.08 g.cm <sup>-3</sup>	100000 g.mol <sup>-1</sup>	95°C

#### 2.1.1.2 Le chloroforme

Le chloroforme, ou trichlorométhane de formule chimique  $CHCl_3$  est un composé chimique organochloré hautement volatil. Toutefois les vapeurs de chloroforme ne forment pas de mélanges explosifs avec de l'air (Tableau 2.2). Le chloroforme est un excellent solvant pour de nombreux matériaux organiques tels que les graisses, huiles, résines, cires, etc....

Le chloroforme est employé pour dissoudre le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) en raison de son efficacité et de sa puissance en tant que solvant pour ce polymère.

Tableau 2.2 : Quelques propriétés physiques et chimique de solvant

Solvants	Chloroforme
Densité	1.4892 g.cm <sup>-3</sup>
Masse molaire	119.38 g.mol <sup>-1</sup>
T° d'ébullition	62°C

### 2.1.2 Solutions de Trempage

Pour l'obtention de solution du PMMA une quantité de PMMA ( $m= 0.2g$ ) en granules, est dissoute dans le chloroforme ( $V= 25mL$ ). Le mélange est maintenu à une température ( $T= 40\text{ C}^\circ$ ) dans un bécher couvert sous agitation permanente. Une fois le mélange est homogénéisé, le couvercle est retiré[13].

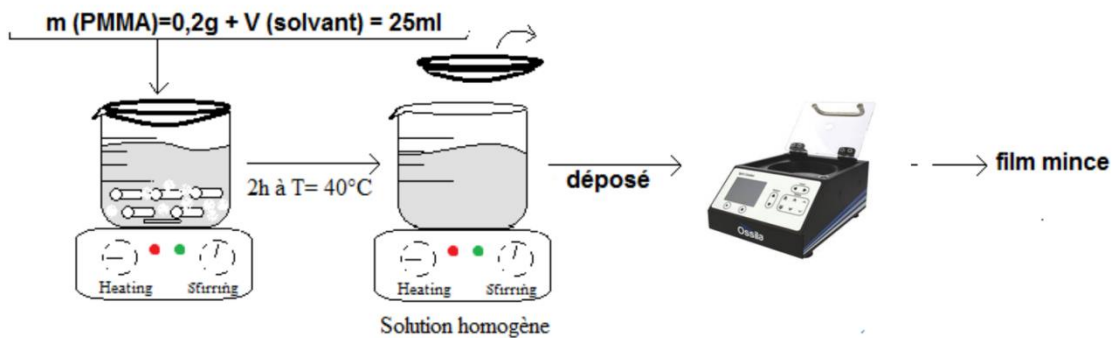


Figure 2.2 : Montage expérimental spin-coating

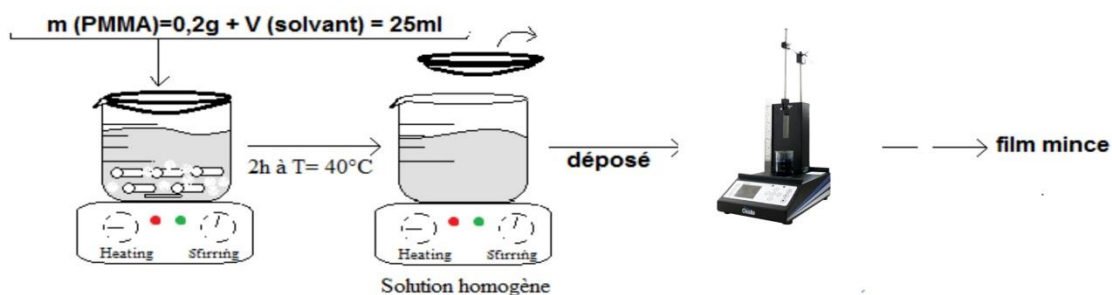


Figure 2.2 : Montage expérimental dip-coating



Figure 2.3 : Films du PMMA déposé dans substrat.

### 2.1.3. Nettoyage des substrats

La qualité des dépôts de PMMA est basée sur la propreté et l'état de surface Substrat, donc le nettoyage est l'étape la plus importante. Il est nécessaire d'éliminer toute trace sur le substrat et de vérifier la surface du substrat comme si elle ne contient pas de rayures ou de défauts. Ces conditions sont nécessaires pour une bonne adhérence des dépôts sur les substrats.

Avant de plonger les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

- (1) Nettoyage avec acide acétique.
- (2) Nettoyage avec éthanol.
- (3) Séchage des échantillons, avec un papier Josef.

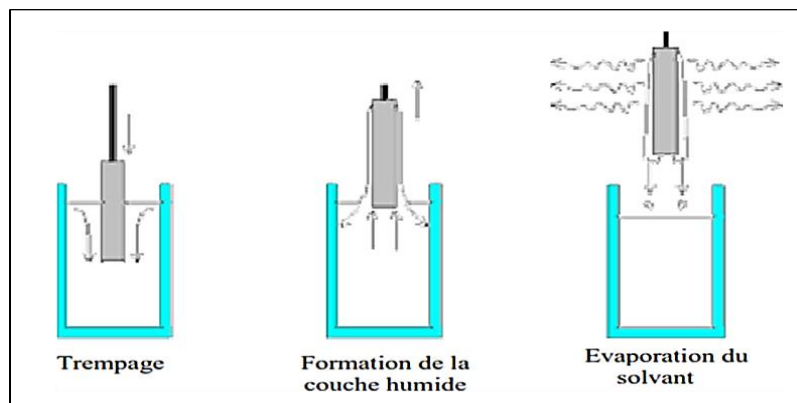
## 2.2 Techniques de Dépôt

### 2.2.1 Dip-Coating

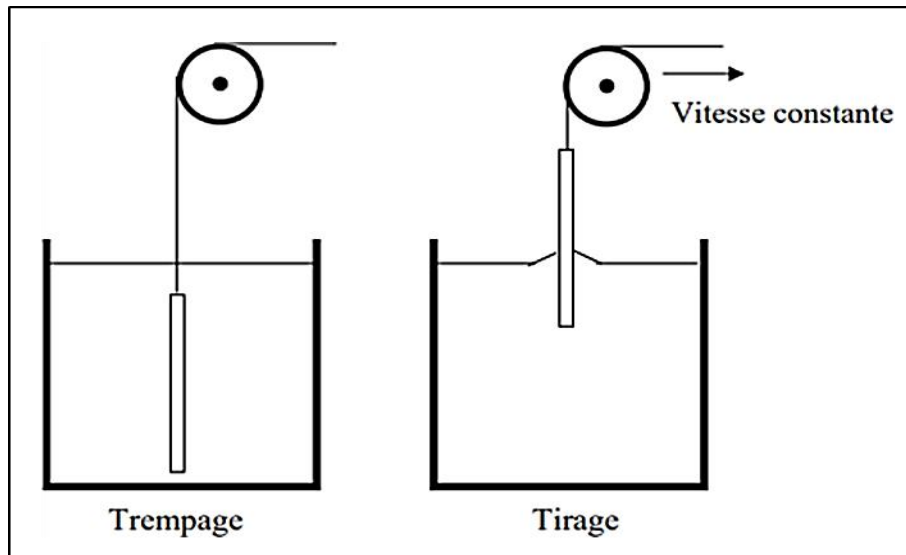
La technique de "Dip-Coating ou revêtement par immersion est une méthode utilisée pour recouvrir les surfaces d'une fine films d'une certaine matière en immergeant l'élément à recouvrir dans une solution contenant la matière désirée, puis en le retirant lentement. L'épaisseur de la films déposée est contrôlée par la vitesse de retrait, ainsi que par d'autres facteurs tels que le temps et nombre d'immersion, etc [7].

#### 2.2.1.1 Trempage-retrait « Dip-coating » :

Le trempage-retrait est un procédé de revêtement par lequel un substrat est plongé dans une solution contenant le matériau à déposer, puis retiré à une vitesse contrôlée pour former une films uniforme sur la surface du substrat. Ce procédé permet de déposer des films d'épaisseur variable, généralement comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres, en ajustant des paramètres tels que, la vitesse de retrait, le temps d'immersion[8].



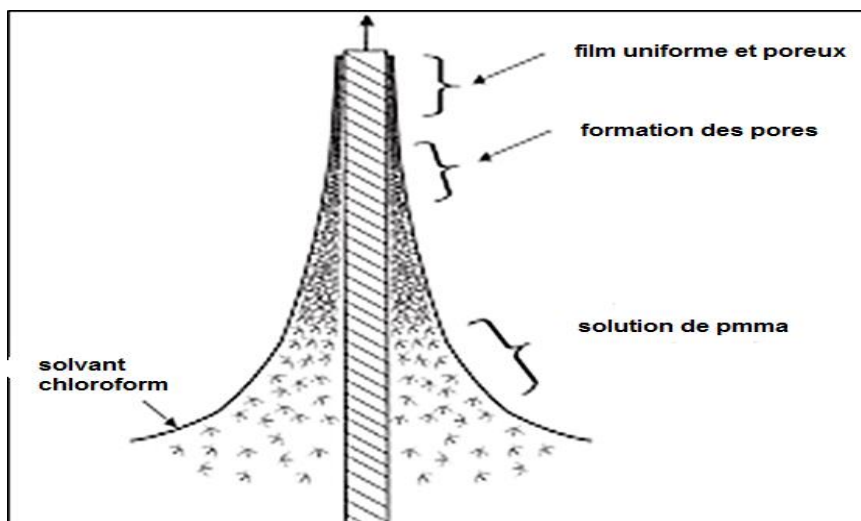
**Figure 2.4** : Dépôt de films minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante [8]



**Figure 2.5** : Dépôt de films minces par Trempage–Tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante [8]

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un films uniforme et très poreux. La figure I 10 montres les changements structuraux du films déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [8]

Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.



**Figure 2.6** : Schéma de la formation de la films par la méthode du Trempage- Tirage [8]



**Figure 2.7:** photo dip-coating "ossila"

Dans notre travail, nous utilisons la technique dip-coating de la société ossila figure 2.4 Cette technique est utilisée pour appliquer des films minces et est utilisée dans la recherche en science des matériaux et en nanotechnologie. Cette méthode implique l'immersion d'un substrat dans une solution de revêtement spécifique, puis son retrait à une vitesse définie. pendant ce processus de retrait, une fine films de matériau se dépose sur le substrat, formant ainsi des films homogènes. Le revêtement par immersion est largement utilisé dans l'industrie électronique, les cellules solaires, les capteurs, les revêtements optiques et dans d'autres applications nécessitant des films minces de haute qualité. Ossila propose une gamme de matériaux adaptés à cette méthode, ainsi que des équipements et des accessoires nécessaires pour réaliser efficacement des revêtements par immersion en laboratoire.

### 2.2.1.2 Les Caractéristiques de dip-coating "ossila"

**Tableau 2.3 :** Les Caractéristiques de dip-coating ossila

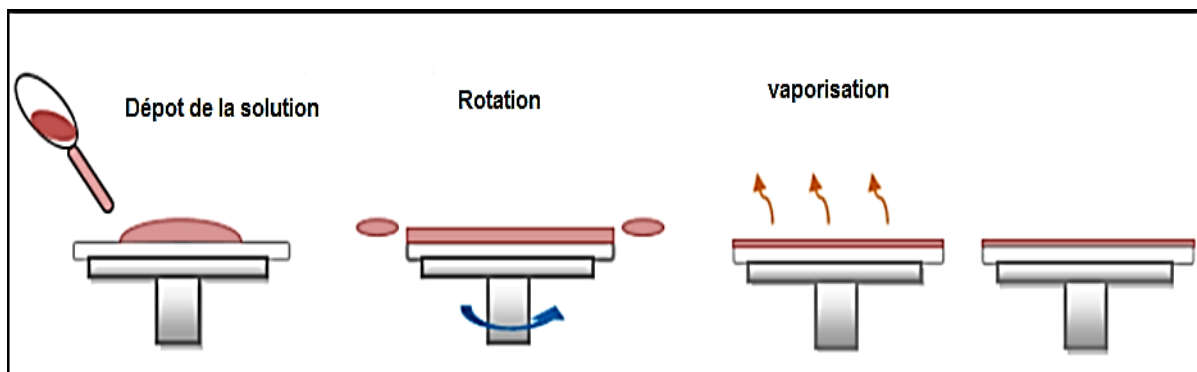
<b>Vitesse de retrait minimum</b>	0.01 mm.s <sup>-1</sup>
<b>Vitesse de retrait maximum</b>	50 mm s <sup>-1</sup>
<b>Nombre maximum de cycles</b>	1000 cycles
<b>Durée maximale de la minuterie</b>	99:59:59 (HH:MM:SS)

### 2.2.2 Spin-Coating

Cette méthode consiste à élaborer par centrifugation une films mince résultantes d'un dépôt en excès d'une solution un substrat [9]

Cette technique possède l'avantage d'être facilement mise en œuvre pour un investissement modéré. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre carré. Cette méthode peut être décomposée en quatre phases :

1. dépôt de la solution.
2. rotation du porte substrat, ce qui provoque l'écoulement du liquide vers les extrémités extérieures du substrat.
3. rotation à vitesse constante, ce qui permet d'éjection l'excès de liquide, ce qui provoque une diminution de l'épaisseur et de l'uniformiser.
4. Evaporation des solvants les plus volatils.



**Figure 2.8:** Les différentes étapes de spin-coating [10]

Dans notre travail, nous utilisons la technologie Spin-Coating d'Ossila Figure 2.9



**Figure 2.9:** photo spin-coating "ossila"

### 2.2.2.1 Les Caractéristiques de spin-coating "ossila"

Tableau 2.4 : Les Caractéristiques de spin-coating "ossila"

<b>Vitesse</b>	120 to 6000 RPM
<b>Temps d'essorage</b>	1 – 1000 sec

## 2.3 Techniques d'Analyse

### 2.3.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis l faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité sortie par rapport à l'intensité d'émission [11].

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type UV-1900SHIMADZU figure 2.8 , dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure 2.10

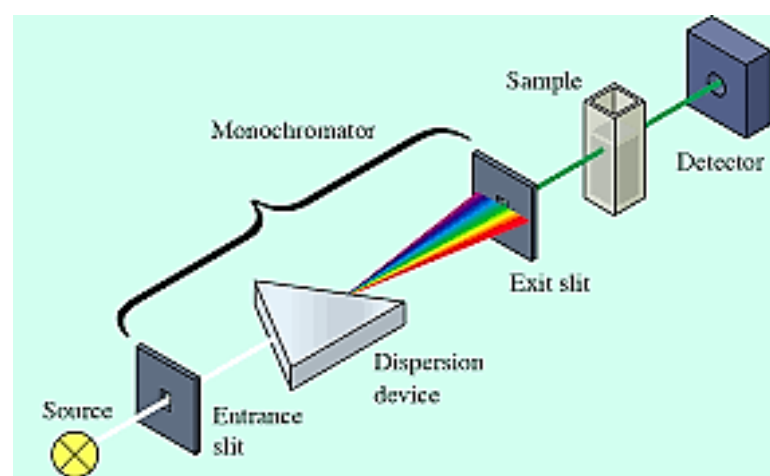


Figure 2.10 : schéma de principe de La spectroscopie UV-Visible

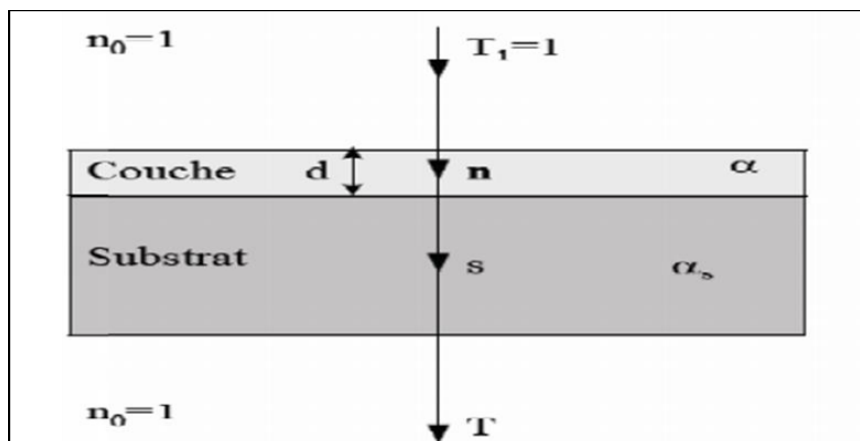


Figure 2.11 : spectrophotometre-shimadzu-uv-1900i

### 2.3.2 Mesure de l'épaisseur

Les méthodes utilisées pour déterminer l'épaisseur sont nombreuses, et parmi ces méthodes la spectroscopie de transmission dans le UV-visible (méthode Swanepoel). Etant donné que cette méthode permet d'obtenir d'autres informations que l'épaisseur [12] :

Des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la films, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences (figure. 2.12) [11].



**Figure 2. 12** : Système d'une films mince absorbante sur un substrat transparent épais [11].

Où :

**T** : est le coefficient de transmission.

**$\alpha$**  : est le coefficient d'absorption du films.

**$\lambda$**  : est la longueur de la lumière incidente.

**n** et **s** : sont les indices de réfraction du films et de substrat respectivement.

**d** : représente l'épaisseur du films.

Dans le cas où la films est épaisse par rapport au substrat, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la films, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde [11].

Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima **TM1** et **TM2** la transmission respectives, **Tm** la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure 2.13)

L'épaisseur de la films est déterminée à partir de la relation suivante :

$$d = \frac{\lambda_2}{2(\lambda_1 \cdot n_2 - \lambda_2 \cdot n_1)} \dots (2.1)$$

### 2.3.2.1 Détermination de l'indice de réfraction

Les indices de réfractons **n1** et **n2** de la films correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont déterminer à partir de la relation :

$$n = [N + (N^2 - S^2)]^{1/2} \dots (2.2)$$

**N** est calculé par la relation :

$$N = \frac{2S(TM - Tm)}{TM Tm} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \dots (2.3)$$

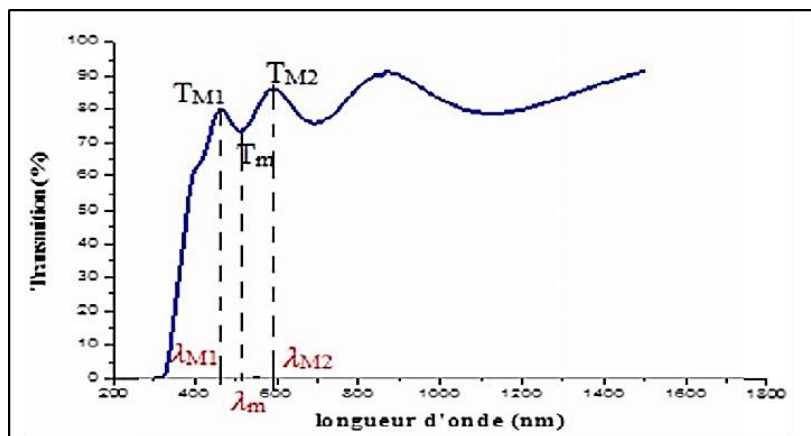


Figure 2.13 : Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur [11].

**Chapitre 3**  
**Contrôle de l'épaisseur**

### 3.1 Résultats et discussion

#### 3.1.1 Dip-coating

Nous avons mené des études sur les films de PMMA synthétisés afin d'optimiser leur épaisseur par la technique de dip-coating et d'examiner les effets des variations de temps de trempages et séchages et nombre d'immersion . Les données suivantes (Figure 3.1, Figure 3.2, Figure 3.3) ont été obtenues par l'UV-visible, et nous avons également calculé l'épaisseur en utilisant la méthode de Swanepoel mentionnée au chapitre 2 (Page 15).

##### 3.1.1.1 Les changements des cycles

###### Les conditions :

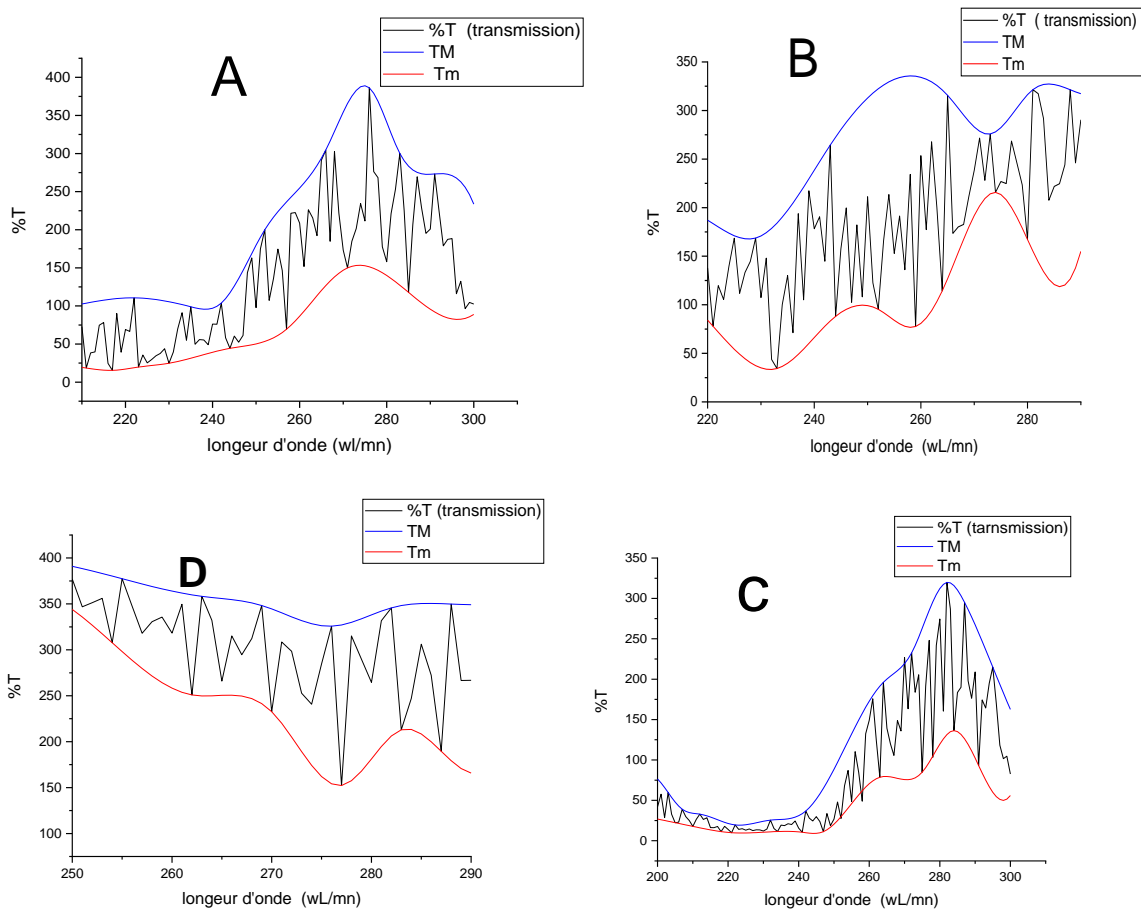
- Vitesse d'immersion : 5 mm/s
- Temps de trempage : 20 s
- Vitesse initiale : 5 mm/s
- Vitesse finale : 5 mm/s
- Temps de séchage : 20 s

EXP<sub>1</sub> : 2 Cycle ;      EXP<sub>2</sub> :10 cycle ;

EXP<sub>3</sub> : 15cycle ;

EXP<sub>4</sub> : 20cycle

Les spectres de transmission TM et Tm



**Figure 3.1 :** Les spectres de transmission TM et Tm d'un échantillon A(EXP<sub>1</sub>),B (EXP<sub>2</sub>) C (EXP<sub>3</sub>),D (EXP<sub>4</sub>), en fonction de la longueur d'onde

Les résultats des calculs de l'épaisseur sont résumés dans le tableau 3.1:

**Tableau 3.1** : Les résultats de l'épaisseur en fonction des changements de cycle

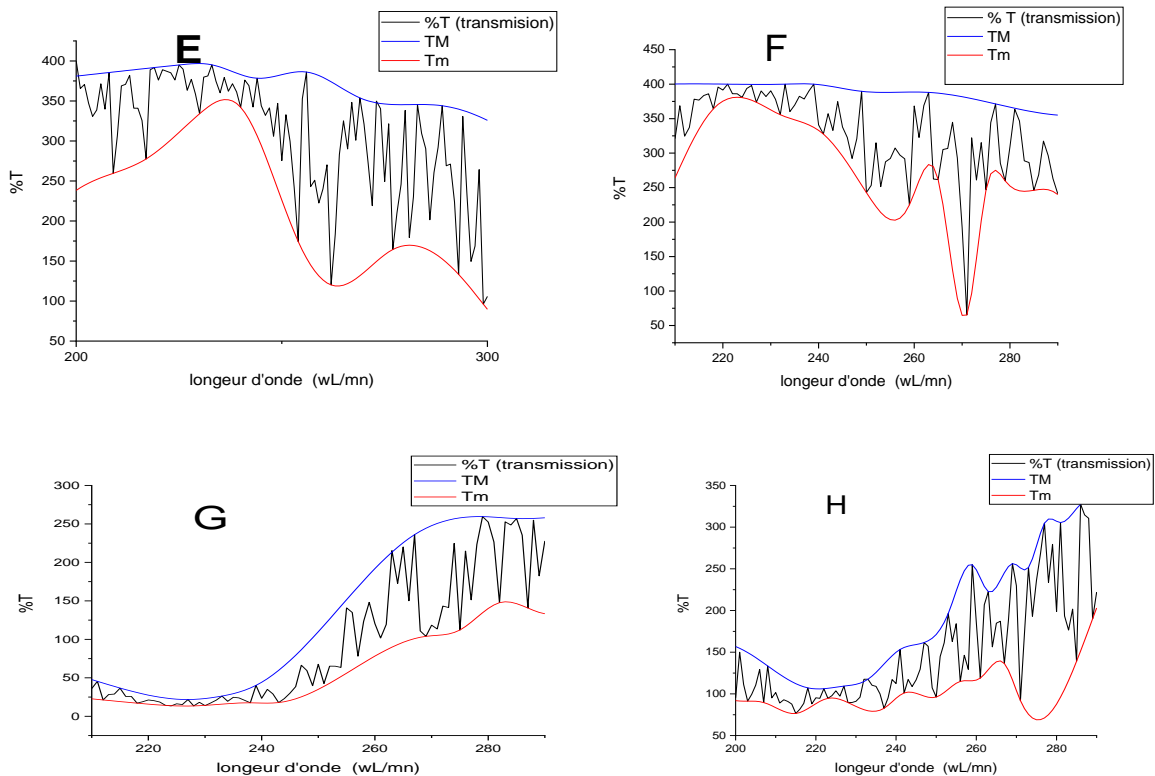
Cycle	2	10	15	20
$\bar{d}$ (nm)	1180,563	1817,548	2129,392	2700,695

### 3.1.1.2 Les variations de temps de trempage

Les conditions :

- Cycle : 1
  - Vitesse d'immersion : 5 mm/s
  - Vitesse initiale : 5 mm/s
  - Vitesse finale : 5 mm/s
  - Temps de séchage : 20 s
- EXP<sub>5</sub>: t = 10 min ; EXP<sub>6</sub>: t = 20 min ; EXP<sub>7</sub>: t = 40 min ; EXP<sub>8</sub>: t = 60 min**

Les spectres de transmission TM et Tm



**Figure 3.2** : Les spectres de transmission TM et Tm d'un échantillon E(exp<sub>5</sub>),F (exp<sub>6</sub>)

G (exp<sub>7</sub>), H (exp<sub>8</sub>), en fonction de la longueur d'onde

Les résultats des calculs de l'épaisseur sont résumés dans le tableau 3.2:

Tableau 3.2 : l'épaisseur en fonction la durée de trempage

temps de trempage(min)	10	20	40	60
$\bar{d}$ (nm)	1422,542	1711,681	2354,761	2379,802

### 3.1.1.3 Les variations de temps de séchage

#### Les conditions

- Cycle : 2
- Vitesse d'immersion : 5 mm/s
- Vitesse initiale : 5 mm/s
- Vitesse finale : 5 mm/s
- Temps de trempage : 20 s

EXP<sub>9</sub>:t = 10 s ;    EXP<sub>10</sub>:t = 600 s ;    EXP<sub>11</sub>: t = 1800 s ;    EXP<sub>12</sub> :t = 3600 s

Les spectres de transmission TM et Tm

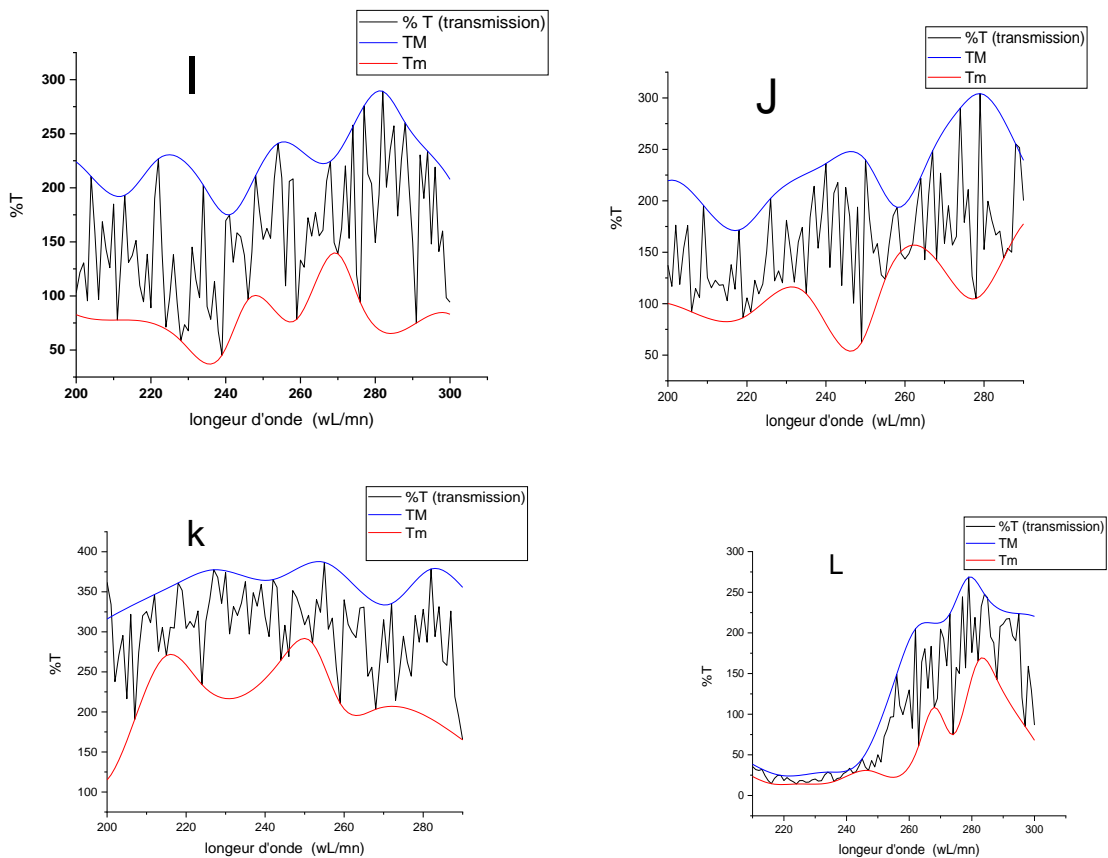


Figure 3.3 : Les spectres de transmission TM et Tm d'un échantillon I ( EXP<sub>9</sub>),J (EXP<sub>10</sub>),K (EXP<sub>11</sub>),L (EXP<sub>12</sub>) en fonction de la longueur d'onde

Les résultats des calculs de l'épaisseur sont résumés dans le tableau 3.3:

**Tableau 3.3:** Les résultats de l'épaisseur en fonction des variations de temps de séchage

temp de séchage(s)	10	600	1800	3600
$\bar{d}$ (nm)	1907,354017	1576,805153	1086,582	1028,294928

### 3.1.1.4 Discussion

D'après le tableau 3.1, on observe que l'épaisseur des films minces croît avec le nombre d'immersions. L'accroissement de l'épaisseur des films avec le nombre croissant d'immersions dans une solution de PMMA s'explique aisément par l'accumulation progressive de films de polymère à chaque immersion. À chaque nouvelle immersion, une quantité supplémentaire de polymère se dépose à la surface, ce qui conduit à une augmentation graduelle de l'épaisseur totale du films.

Le tableau 3.2, démontre que l'épaisseur des films minces augmente également avec le temps d'immersion. Cette augmentation s'explique par le fait qu'un temps d'immersion plus long permet au polymère de se déposer davantage sur la surface du substrat. Ainsi, une plus grande quantité de solution polymérique se fixe à la surface, ce qui accroît l'épaisseur de la films final.

Selon le tableau 3.3, l'épaisseur des films minces diminue avec l'augmentation du temps de séchage en raison de l'évaporation du solvant résiduel. Un temps de séchage plus long entraîne une évaporation accrue, réduisant ainsi la quantité de polymère et l'épaisseur finale du films.

### 3.1.2 Spin-coating

Nous avons mené des études sur les films de PMMA synthétisés afin d'optimiser leur épaisseur par la technique de spin-coating et d'examiner les effets des variations de temps et de vitesse de rotation. Les données suivantes (Figure 3.4, Figure 3.5,) ont été obtenues par l'UV-visible, et nous avons également calculé l'épaisseur en utilisant la méthode de Swanepoel mentionnée au chapitre 2 (Page 15).

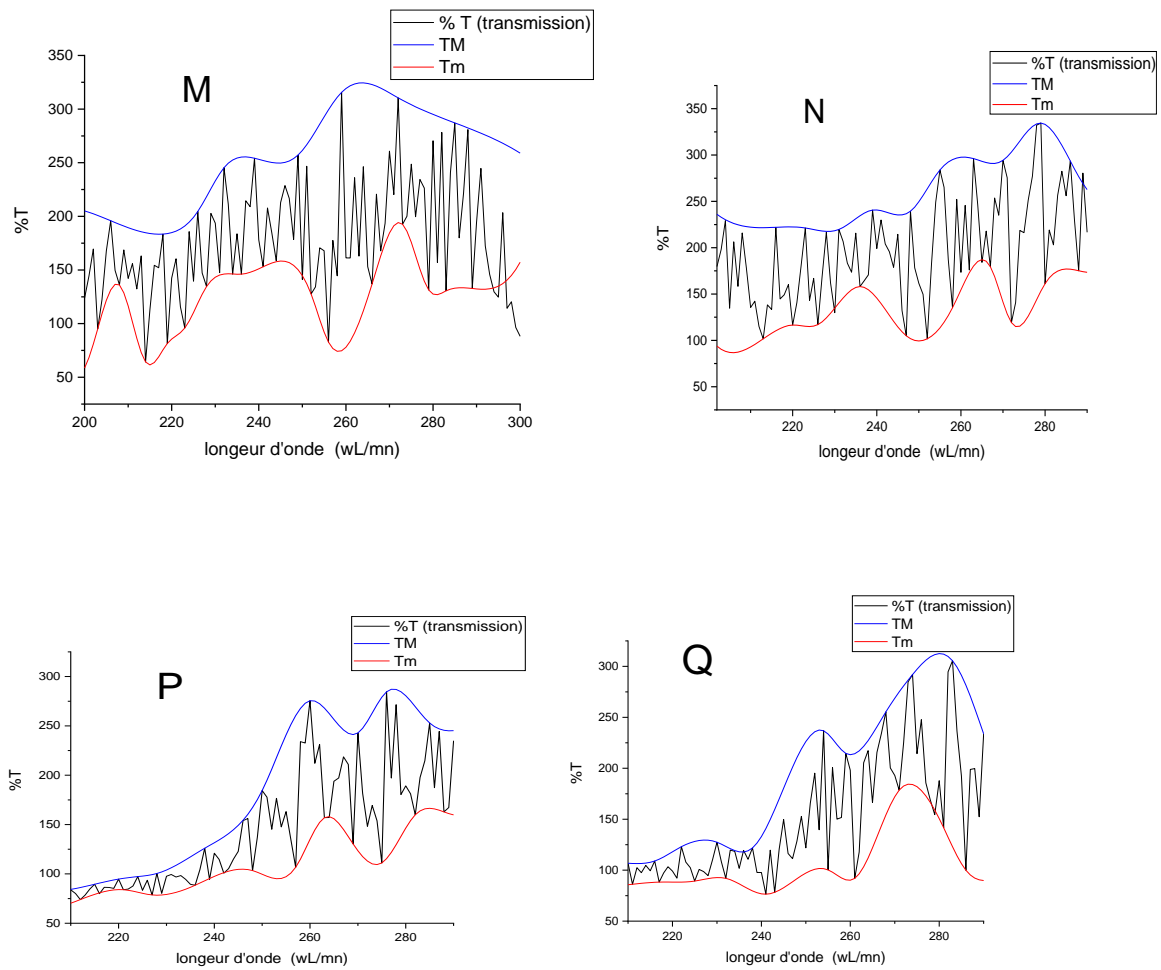
#### 3.1.2.1 Les variations de la vitesse de rotation

##### Les conditions

- Temps : 30 s
- Volume: 500  $\mu$ l

EXP<sub>13</sub>: V = 100 rpm ; EXP<sub>14</sub>: V = 1600 rpm ; EXP<sub>15</sub>: V = 3000 rpm ; EXP<sub>16</sub>: V = 6000 rpm

Les spectres de transmission TM et Tm



**Figure 3.4 :** Les spectres de transmission TM et Tm d'un échantillon M (EXP<sub>13</sub>),N( EXP<sub>14</sub>),P (EXP<sub>15</sub>), Q (EXP<sub>16</sub>) en fonction de la longueur d'onde

Les résultats des calculs de l'épaisseur sont résumés dans le tableau 3.4 :

**Tableau 3.4 :** Les résultats de l'épaisseur en fonction des variations de vitesse

Vitesse (rpm)	100	1600	3000	6000
$\bar{d}$ (nm)	1757,253284	1506,636087	1366,060747	1298,804815

3.1.2.2 Les variations de temps de rotation

Les conditions

- vitesse : 1000 rpm
- Volume : 500  $\mu$ l

EXP<sub>17</sub>:t = 10 s

EXP<sub>18</sub>:t = 100 s

EXP<sub>19</sub>:t = 700 s

EXP<sub>20</sub>:t = 1000 s

Le spectre de transmission et TM et Tm

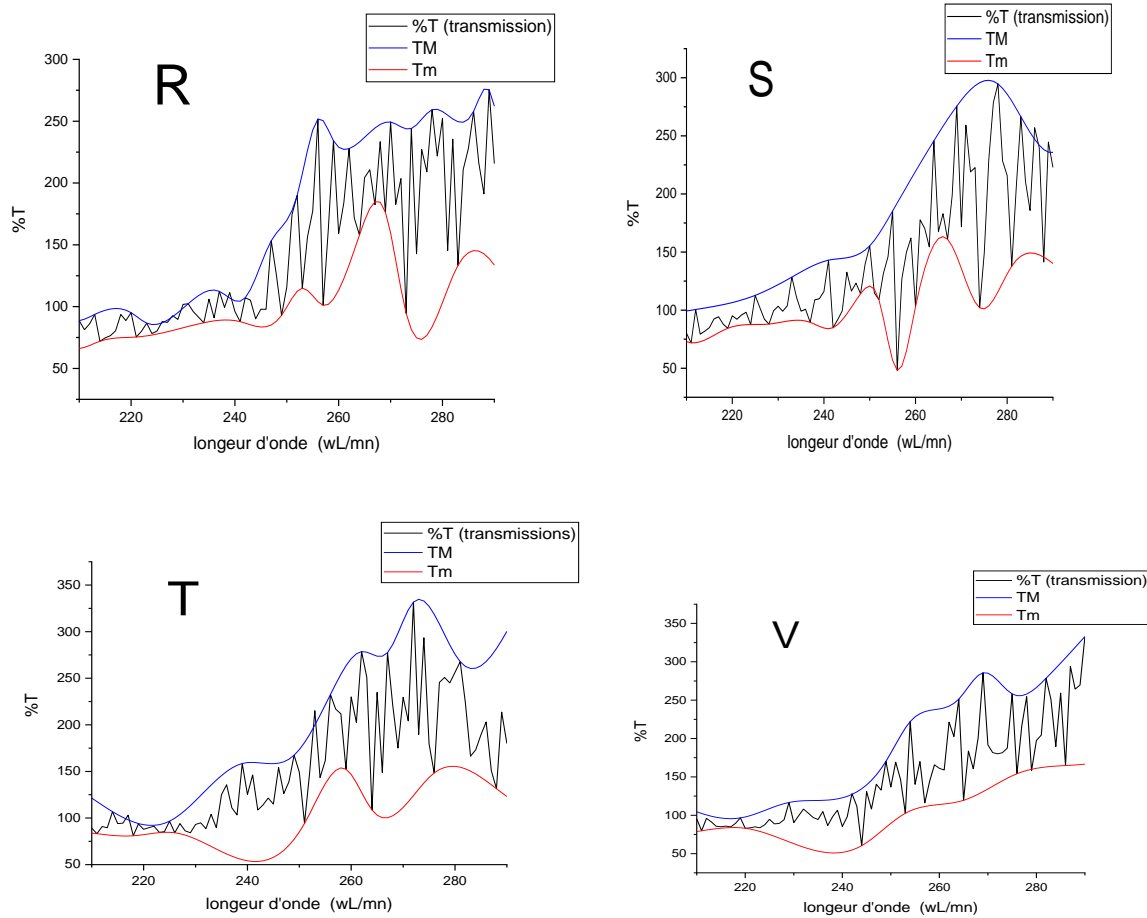


Figure 3.5 : Les spectres de transmission TM et Tm d'un échantillon R (EXP<sub>17</sub>),S (EXP<sub>18</sub>),T (EXP<sub>19</sub>),V (EXP<sub>20</sub>) en fonction de la longueur d'onde

Les résultats des calculs de l'épaisseur sont résumés dans le tableau 3.5:

Tableau 3.5 : Les résultats de l'épaisseur en fonction des changements de temps

temps (s)	10	100	700	1000
$\bar{d}$ (nm)	1844,461748	1829,439298	1423,398086	1280,271682

**3.1.2.3 Discussion**

Les tableaux 3.4 et 3.5, montrent que l'épaisseur des films polymériques diminue avec l'augmentation du temps et de la vitesse de rotation dans la technique de spin coating. Cette diminution s'explique par plusieurs facteurs scientifiques :

- Distribution de la solution polymérique : L'augmentation du temps de rotation améliore la répartition du polymère sur la surface du substrat, réduisant son accumulation et la formation d'une films mince plus uniforme.
- Forces centrifuges : Une vitesse de rotation plus élevée augmente les forces centrifuges agissant sur distribution de la solution de PMMA , ce qui favorise la diminution de l'épaisseur.

Ainsi, l'augmentation du temps et de la vitesse de rotation améliore la qualité et l'uniformité des films polymériques minces, réduisant leur épaisseur finale et améliorant leurs performances..

## **Conclusion Générale**

### Conclusion

Dans cette mémoire de master, l'objectif principal du travail présenté est de contrôler l'épaisseur des films polymères en PMMA. La solution est préparée selon la méthode décrite précédemment en utilisant du chloroforme comme solvant. Le film est obtenu en utilisant les techniques de dépôt par trempage (dip-coating) et de dépôt par centrifugation (spin-coating). Notre travail se divise en deux parties:

#### **Dépôt de la films par trempage (dip-coating) :**

- Le substrat est plongé dans la solution polymère, ce qui permet à la solution de couvrir uniformément le substrat.
- L'épaisseur du film formé dépend de plusieurs facteurs tels que, la durée du trempage et la vitesse de retrait du substrat de la solution.

#### **Dépôt de la films par centrifugation (spin-coating) :**

- La solution de PMMA est répartie sur la surface du substrat en rotation, la force centrifuge permettant de répartir uniformément la solution sur la surface.
- L'épaisseur du film dépend de plusieurs facteurs tels que la vitesse de rotation, la durée de la rotation.

Ce travail nous a permis d'étudier les variations de l'épaisseur des films en fonction des conditions mentionnées précédemment au chapitre trois. Les résultats obtenus pour le calcul de l'épaisseur des films montrent. Il a été démontré que l'augmentation de la vitesse de trempage ou de centrifugation conduit à une augmentation significative de l'épaisseur du film. Les résultats ont également montré que les conditions de préparation et le contrôle précis des paramètres de dépôt jouent un rôle crucial dans l'obtention de films d'épaisseur uniforme et homogène. renforçant ainsi le potentiel d'utilisation du PMMA dans des domaines variés tels que les revêtements protecteurs, la microélectronique et les applications optiques.

En général, cette étude a prouvé que les techniques de dépôt par trempage et par centrifugation sont des méthodes efficaces pour préparer des films de PMMA d'épaisseur contrôlée en ajustant les différentes conditions de préparation.

## References

- 1) L. Bedikyan, S. Zakhariyev, M. Zakharieva, Journal of Chemical Technology Metallurgy, (2013).
- 2) J. Martín-Martínez Poly(méthylmethacrylate) (PMMA) thin films for optical applications" de et al publié dans la revue "Progress in Polymère Science" (Volume 38, Issue 7, July 2013, Pages 1163-1231).
- 3) A. N. Serkov Optical properties of PMMA thin films deposited by RF magnetron sputtering" de et al., publié dans la revue "Vacuum" (Volume 142, June 2017, Pages 46-50)
- 4) L. Wan Mechanical Properties of PMMA Thin Films Deposited on Aluminum Alloy Substrates by Sol-Gel Method" de et al., publié dans la revue "Journal of Materials Science & Technology" (Volume 29, Issue 8, August 2013, Pages 781-786)
- 5) Ohring, Milton. "Materials science of thin films: deposition and structure." Academic press, 2002
- 6) K.L. Chopra, S.K. Kukreja, L.L. Hench Handbook of Thin Film Deposition Processes (2001).
- 7) Dr. John Doe Journal of Coating Technologies 45, Numéro: 3, Pages 123-135 Année 2022
- 8) Chali Afaf, l'effet du temps de traitement thermique sur les films minces TiO<sub>2</sub> super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating), Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (mardi 9 juillet 2019).
- 9) anuel Houmard, revêtements sol-gel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> naturellement super-hydrophiles les visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue, Thèse de doctorat, (le 13 mars 2009).
- 10) Nadjat Madhi, L'effet des températures du traitement thermique sur les caractéristiques des films minces TiO<sub>2</sub> super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating), Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (mardi 9 juillet 2019).
- 11) Jérôme Guillot, films minces d'oxy-nitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique, Thèse de Docteur, Université de Bourgogne, (9 octobre 2002)

- 12) Mohamed Cherif ben Achour, élaboration et caractérisation des films minces de  $\text{TiO}_2$  dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, Mémoire de magister, université mentouri-constantine, (2011).
- 13) Aicha Benmiloud, Djilalli Boulerba, Abdelhalim Zoukel; Élaboration et Caractérisation d'un Nanocomposite de Type PMMA/SiO<sub>2</sub> 22020/6/1

## Résumé

Dans ce travail, nous avons mené une étude de recherche sur l'amélioration de la technique de dépôt de films minces pour le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) en utilisant les techniques de dip-coating et spin-coating . l'objectif principal de cette étude est d'améliorer l'épaisseur des films en ajustant les paramètres techniques tels que le nombre d'immersions, le temps d'immersion, le temps de séchage, ainsi que la vitesse et le temps de rotation. La méthode de Swanepoel, en plus de la spectroscopie UV, a été utilisée pour mesurer l'épaisseur des films, fournissant des perspectives approfondies sur l'impact des différents paramètres sur le processus.

Les résultats ont montré des effets significatifs sur l'épaisseur des films. cette étude devrait avoir un impact considérable dans divers domaines, en particulier dans l'optoélectronique et les revêtements.

**Mots clés :** Dip-coating spin-coating, PMMA, épaisseur de films, Swanepoel, spectroscopie UV-Visible, films minces polymériques,

## ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة بحثية حول تحسين تقنية ترسيب الطبقة الرقيقة للبولي (ميثيل ميثاكريلات) (PMMA) باستخدام تقنيات الطلاء بالغمس والطلاء بالدوران. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تحسين سماكة الطبقات عن طريق تعديل المعلمات التقنية مثل عدد مرات الغمس، ووقت الغمس، ووقت التنشيف، وسرعة ووقت الدوران. تم استخدام طريقة سوانبويل، بالإضافة إلى التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لحساب سماكة الأغشية، لتقديم رؤى معمقة حول تأثير المعلمات المختلفة على العملية.

أظهرت النتائج تأثيرات ملحوظة على سماكة الأغشية. من المتوقع أن يكون لهذه الدراسة تأثير كبير على مختلف المجالات، خاصة في الإلكترونيات الضوئية والطلاءات

**الكلمات المفتاحية:** الطلاء الدوراني بالغمس، PMMA، سماكة الطبقة، سوانبويل، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية، الأغشية الرقيقة البوليمرية.

## Abstract

In this work, we conducted a research study on improving the thin film deposition technique for (polymethyl methacrylate) (PMMA) using dip-coating and spin-coating techniques. The main objective of this study is to enhance the thickness of the layers by adjusting technical parameters such as the number of dips, dip time, drying time, and spin speed and time. The Swanepoel method, along with UV spectroscopy, was used to measure the thickness of the films, providing in-depth insights into the impact of various parameters on the process.

The results showed significant effects on the film thickness. This study is expected to have a considerable impact on various fields, especially in optoelectronics and coatings.

**Keywords:** Dip-coater spin-coater, PMMA, films thickness, Swanepoel, UV-Visible spectroscopy, polymeric thin films.