

## **INFLUENCE D'ADDITIFS SUR LE MECANISME DE L'ELECTRODEPOSITION DU CUIVRE EN MILIEU ACIDE : ETUDE EN COURANT ALTERNATIF**

**Lucien Bonou<sup>1\*</sup>, Marielle Eyraud<sup>2</sup>, Souleymane Kologo<sup>1</sup>, Boubié Guel<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Laboratoire de Chimie Physique et d'Electrochimie, Université de Ouagadougou  
03 BP 7021, Burkina-Faso. \* Corresponding author; [bonou@univ-ouaga.bf](mailto:bonou@univ-ouaga.bf)*

<sup>2</sup>*Laboratoire MADIREL, UMR 6131, Centre de Saint Jérôme, Av. Escadrille Normandie Niemen, 13397  
Marseille Cedex 20, France.*

(Reçu le 28/09/2006 – Accepté après corrections le 26/03/2007)

**Summary :** The effect of polyethylene glycol (PEG) and chloride ions on copper electrodeposits was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) coupled with an ellipsometric study at open circuit potential. The aim of this work was to explain some results found previously using direct current. Indeed, PEG adsorption, was found to be weak at corrosion potential and occurred more strongly under cathodic polarisation. The simultaneous presence of chloride ions and PEG prevented a brutal variation of the capacity during of copper deposit formation.

The evolution of impedance diagrams has showed that a diffusional process took place within the solution without additive while in presence of the additives, the diffusional process arrived on the surface of the deposit. In this case, the deposits were less rough.

**Key-words:** additives (PEG + Cl<sup>-</sup>), adsorption, copper electrodeposition, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), interfacial capacitance, charge transfer resistance, roughness.

**Résumé:** L'effet du polyéthylène glycol (PEG) et des ions chlorures sur l'électrodéposition du cuivre a été étudié par la spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) couplé avec une étude ellipsométrique au potentiel à courant nul. Le but de l'étude était d'étayer les résultats obtenus en courant continu. Cependant l'adsorption du PEG, faible au potentiel de corrosion, intervenait de façon importante sous polarisation cathodique. La présence simultanée des ions chlorures et du PEG empêchait la variation brutale de la capacité lors de la formation du dépôt de cuivre.

L'évolution des diagrammes d'impédance avait montré un processus de diffusion au sein de la solution sans additifs mais avec les additifs, la diffusion avait lieu à la surface et dans ce cas le dépôt était moins rugueux.

**Mots clés :** les additifs (PEG + Cl<sup>-</sup>), adsorption, électrodéposition du cuivre, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), capacité interfaciale, résistance de transfert de charge, rugosité.

### **I – INTRODUCTION.**

L'électrodéposition du cuivre à partir d'une solution cuivrique en présence d'ions chlorures et de polyéthylène glycol (PEG : CH<sub>2</sub>OH(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH) a fait l'objet de nombreuses études par l'utilisation de différentes techniques <sup>[1-3]</sup>. Le couple (PEG, Cl<sup>-</sup>) intervient en effet comme additifs de base dans les processus de métallisation des semi-conducteurs par électrodéposition du cuivre) <sup>[4-6]</sup>. L'effet inhibiteur de ces additifs permettrait d'obtenir un dépôt composé de cristallites

de taille réduite et possédant au final une planéité importante. Dans une étude menée précédemment à l'aide de techniques électrochimiques en courant continu <sup>[1]</sup>, nous avons étudié l'influence du PEG. Des molécules de PEG de différentes longueurs de chaîne éthylénique ont été testées montrant un effet de blocage de cet additif sur la surtension de réduction des ions Cu<sup>2+</sup>, blocage qui augmente avec la longueur de la chaîne. La surtension la plus importante a été obtenue avec le PEG 10000 (avec un nombre de motifs égal

environ à 226), mais avec un effet inhibiteur qui diminue quand le dépôt s'épaissit. A l'inverse, les travaux réalisés ont montré en présence d'ions chlorures un effet accélérateur qui se traduit par une diminution de la surtension de réduction des ions cuivriques. Quand les deux additifs sont présents en solution, un effet de synergie a été mis en évidence : on retrouve dans ce cas, un effet de blocage qui continue durant l'épaississement du dépôt. D'autres auteurs<sup>[3,7,8]</sup> sont également parvenus à des résultats similaires mettant en évidence cet effet inhibiteur. Dans tous les cas, le mécanisme d'action des additifs proposés, est basé sur l'adsorption de ces additifs sur la surface de l'électrode à travers la formation d'un complexe. La complexation de l'ion cuivrique en solution a pu être écartée, dans la mesure où les courants limites restent identiques en présence ou en l'absence des additifs. Toutefois l'étude en courant continu, ne permet pas de savoir si l'adsorption des additifs intervient déjà au potentiel d'abandon ou si elle est fonction de la polarisation.

C'est dans le but de répondre à cette question que nous avons entrepris des essais en courant alternatif afin d'étudier :

- (i) l'effet de la surtension cathodique sur l'adsorption des additifs,
- (ii) le mécanisme d'action des additifs.

## II – PARTIE EXPERIMENTALE.

Pour les mesures électrochimiques, la cellule classique à trois électrodes est utilisée. L'électrode de travail est un barreau de cuivre pur (pureté : 99,999%) de section 0,28 cm<sup>2</sup> enrobé dans de la résine et ne laissant apparaître que la surface utile. Il est poli sous un abondant courant d'eau avec du papier abrasif de granulométrie 1200 puis avec un papier feutré imbibé de pâte diamantée respectivement de 6 µm et 1µm (société Escil). La contre- électrode est une grille de platine. Tous les potentiels sont mesurés

par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS).

Dans le but de déterminer l'influence de chaque additif, plusieurs solutions sont préparées avec de l'eau pure traitée par un système millipore. Pour cela, 1 g/l de polyéthylène glycol (de masse molaire 10 000, fourni par Merck) et 50 ppm d'ions chlorures (obtenu par ajout de NaCl) ont été ajoutés alternativement ou ensemble, dans les solutions de base. Dans un premier temps, l'influence du PEG a été étudiée sans ions cuivriques en solution, afin de vérifier l'adsorption des additifs sur l'électrode, comme cela a été obtenu en courant continu<sup>[1]</sup>. Dans ce cas, les solutions sont purement acides, avec ou sans PEG. Elles sont référencées comme suit :

S<sub>0</sub> : solution pure de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,2 M

S<sub>p</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,2 M + PEG 1 g/l

Les solutions contenant les ions cuivriques sont les suivantes :

Cu<sub>0</sub> : CuSO<sub>4</sub>,5 H<sub>2</sub>O 0,3 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,2 M

Cu<sub>p</sub> : CuSO<sub>4</sub>,5 H<sub>2</sub>O 0,3 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,2 M + PEG 1 g/l

Cu<sub>c</sub> : CuSO<sub>4</sub>,5 H<sub>2</sub>O 0,3 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,2 M + 50 ppm Cl<sup>-</sup>

Cu<sub>pc</sub> : CuSO<sub>4</sub>,5 H<sub>2</sub>O 0,3 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,2 M + PEG 1 g/l + 50 ppm Cl<sup>-</sup>

L'application des techniques d'impédance électrochimiques en courant alternatif consiste à :

1°) mesurer la capacité de l'interface. Pour cela une mesure est effectuée à la fréquence  $f = 10$  kHz. En effet, pour peu que la fréquence soit suffisamment élevée, on mesure le courant capacitif et dans ce cas la capacité interfaciale est déduite de la

relation :  $Z_{im} = \frac{1}{2\pi fC}$ . La mesure étant

effectuée à haute fréquence, le temps d'acquisition reste faible devant l'intervalle séparant deux points ; cette précaution est absolument nécessaire. A basse fréquence, on mesure le courant faradique.

2°) tracer des diagrammes d'impédance dans une large gamme de fréquences (100 kHz-1mHz).

Pour réaliser ces mesures, l'analyseur de fréquence 1260 FRA a été couplé à l'interface électrochimique 1287 de Solartron.

**III – RESULTATS ET DISCUSSION.**

**3.1 Mesures de la capacité interfaciale sans Cu<sup>2+</sup> en solution.**

**3.1.1. Mesures au potentiel d'abandon.**

La figure 1 montre l'évolution de la capacité en fonction du temps dans deux solutions différentes : S<sub>0</sub> et S<sub>p</sub>. Quelque soit la solution, la capacité prend une valeur qui varie peu située entre 12 et 14 μF.cm<sup>-2</sup>. Ces valeurs qui sont suffisamment proches et plusieurs fois reproduites à ± 1 μF.cm<sup>-2</sup> n'indiquent pas d'adsorption significative du PEG au potentiel d'abandon. Cela est cohérent avec les mesures ellipsométriques publiées [1], où les mesures des paramètres optiques ont montré qu'aucune adsorption n'avait lieu au potentiel d'abandon.

**3.1.2. Mesures à potentiels cathodiques imposés.**

La figure 2 correspond à l'évolution de la capacité en fonction du potentiel cathodique imposé : depuis le potentiel à courant nul (i.e potentiel d'abandon) vers différentes valeurs de potentiels cathodiques où les ions cuivriques peuvent se réduire. Les potentiels explorés se situent cependant dans un domaine où la réduction du proton n'a pas lieu. Cette expérience a été conduite dans la solution sans additif S<sub>0</sub> et dans la solution avec additif S<sub>p</sub> contenant le PEG à différentes concentrations variant de 1 à 10 g/l. La figure 2 montre que dans S<sub>0</sub> la capacité interfaciale vaut environ 14 μF.cm<sup>-2</sup> au début de la polarisation cathodique puis croît jusqu'à 33 μF.cm<sup>-2</sup> pour des potentiels plus cathodiques, lorsque l'électrode est activée. En présence d'additif les capacités mesurées, autour du potentiel à courant nul et jusqu'à -250 mV/ECS, sont pratiquement les mêmes que celles obtenues dans S<sub>0</sub>. Pour des potentiels plus cathodiques les tracés relatifs à la solution sans additif d'une part et avec différentes concentrations d'additif

d'autre part, se différencient plus nettement. Pour un potentiel cathodique donné, la capacité mesurée en présence d'additif est toujours nettement inférieure à celle obtenue sans additif. Enfin, à partir de 3 g/l les courbes se superposent. Les additifs étant utilisés en petites quantités, nous avons choisi de conserver par la suite une concentration de 1g/l. Le tableau I ci-dessous donne, en fonction du potentiel, les valeurs respectives de la capacité C<sub>0</sub> mesurée dans S<sub>0</sub> (sans additif), et de la capacité C<sub>PEG</sub> mesurée dans S<sub>p</sub> contenant 1g/l de PEG, ainsi que le rapport C<sub>PEG</sub>/C<sub>0</sub>. La valeur du rapport étant toujours inférieure à 1, l'effet de blocage par adsorption du PEG sur la surface de l'électrode est confirmé. Par ailleurs, on note une évolution de la valeur du rapport C<sub>PEG</sub>/C<sub>0</sub> faible mais significative. L'inhibition augmente sensiblement avec le potentiel cathodique pour atteindre un maximum vers - 450 mV /ECS.

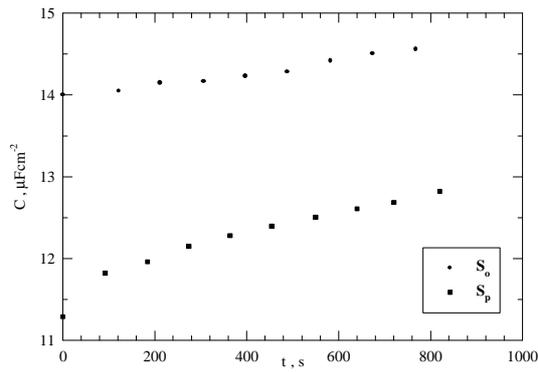
**Tableau I :** Capacités interfaciales mesurées dans S<sub>0</sub> et S<sub>p</sub>

E, mV / ECS	abandon	- 300	- 400	- 450	- 500
C <sub>0</sub>	14	15	23,7	28,5	33
C <sub>PEG</sub>	12	12,5	15	17,5	23
C <sub>PEG</sub> /C <sub>0</sub>	0,86	0,83	0,64	0,62	0,70

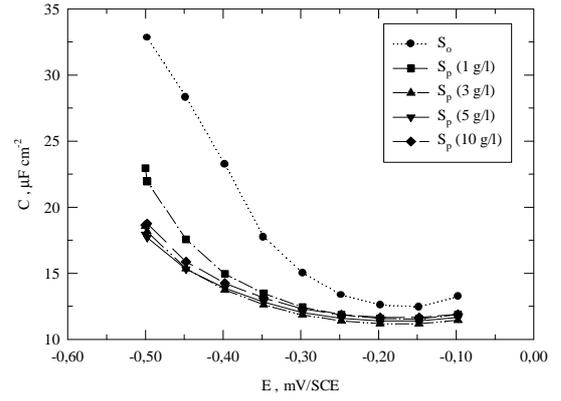
**3. 2 Mesures de la capacité interfaciale en présence de Cu<sup>2+</sup> en solution.**

Ce type d'essai a été poursuivi mais en présence du cation métallique à déposer en utilisant les bains contenant ou non les additifs PEG 10 000 et l'ion Cl<sup>-</sup>. Les solutions utilisées dans ce cas sont Cu<sub>0</sub>, Cu<sub>p</sub> et Cu<sub>pc</sub>.

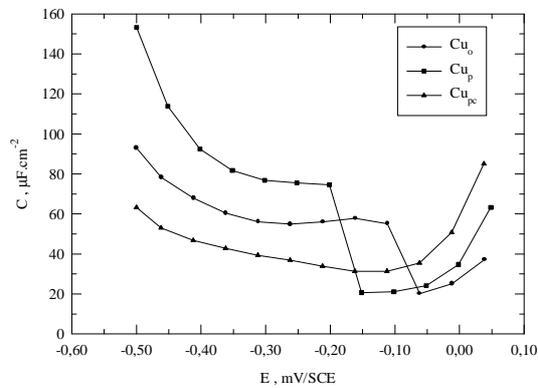
La figure 3 montre l'évolution de la capacité interfaciale en fonction du potentiel cathodique imposé, en partant du potentiel d'abandon de l'électrode dans ces solutions, vers un potentiel cathodique où l'évolution de l'hydrogène n'a pas lieu. A partir de la solution Cu<sub>0</sub> i.e sans additif, la capacité décroît lentement puis augmente brutalement autour de - 100 mV / ECS variant de 20 μF.cm<sup>-2</sup> à 55 μF.cm<sup>-2</sup>. Le potentiel correspondant à ce saut de capacité coïncide bien avec le pic de



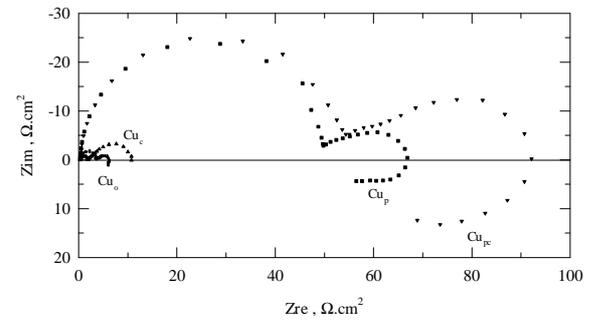
**Figure 1 :** Capacité interfaciale en fonction du temps au potentiel d'abandon dans les solutions  $S_0$  and  $S_p$ .



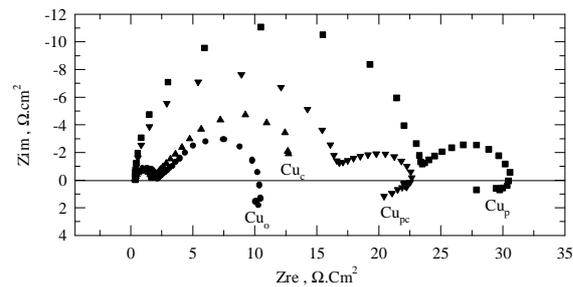
**Figure 2 :** Capacité interfaciale en fonction du potentiel pour plusieurs concentrations en PEG.



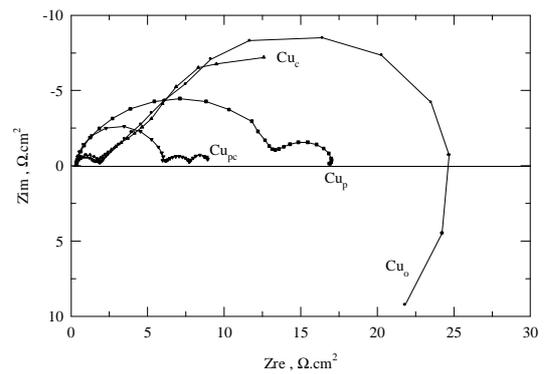
**Figure 3 :** Capacité interfaciale en fonction du potentiel dans différents bains.



**Figure 4 :** Diagrammes d'impédance obtenus sous polarisation à  $-150$  mV / ECS à partir



**Figure 5 :** Diagrammes d'impédance obtenus sous polarisation à  $-200$  mV / ECS à partir des solutions  $Cu_0$ ,  $Cu_p$ ,  $Cu_c$  et  $Cu_{pc}$ .



**Figure 6 :** Diagrammes d'impédance obtenus sous polarisation à  $-250$  mV / ECS à partir des solutions  $Cu_0$ ,  $Cu_p$ ,  $Cu_c$  et  $Cu_{pc}$ .

réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  mis en évidence par l'étude en courant continu [1]. En présence de PEG seul (solution  $\text{Cu}_p$ ), le saut de capacité est aussi observé mais il est plus important (variation de 20 à  $75 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et a lieu pour un potentiel plus cathodique d'environ  $-200 \text{ mV} / \text{ECS}$ . La comparaison des potentiels à partir desquels on enregistre une évolution de la capacité avec et sans PEG, traduit encore l'effet bloquant du PEG sur la réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  en accord avec les résultats de [1].

A partir de la solution  $\text{Cu}_{pc}$ , contenant les deux additifs, la décroissance monotone de la capacité est initialement observée. A partir de  $-150 \text{ mV} / \text{ECS}$ , elle est suivie dans ce cas, d'une légère augmentation de moins de  $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les valeurs de capacité sont systématiquement plus faibles que dans le cas où le bain ne contient pas les ions chlorures. L'absence de variation brutale de la capacité interfaciale laisse prévoir un dépôt de plus faible rugosité.

Cependant, l'ordre de grandeur des capacités mesurées dans les différents bains contenant le PEG est de la dizaine de  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Le mécanisme d'adsorption envisagé ne peut être de type film comme pour les peintures [9-11] ou similaire à d'autres revêtements organiques pour lesquels les capacités sont généralement inférieures de deux à trois ordres de grandeur.

### 3.3 Diagrammes d'impédance complets obtenus pour différentes polarisations cathodiques.

Les essais ont été effectués, dans la gamme de fréquences 100 kHz - 1 mHz, successivement à  $-150 \text{ mV}$ ,  $-200 \text{ mV}$ ,  $-250 \text{ mV} / \text{ECS}$ , dans les solutions contenant  $\text{Cu}^{2+}$  :  $\text{Cu}_o$ ,  $\text{Cu}_p$ ,  $\text{Cu}_c$ ,  $\text{Cu}_{pc}$ . Pour mettre en évidence l'effet des additifs (PEG ou  $\text{Cl}^-$ ), les diagrammes de Nyquist obtenus sont regroupés par potentiels appliqués (figures 4 à 6). Afin de mettre en évidence l'effet de la polarisation, les diagrammes sont regroupés par solution (figures 7 à 9).

Toutes les courbes comportent deux ou trois boucles séparées qui traduisent la complexité, déjà signalée, des

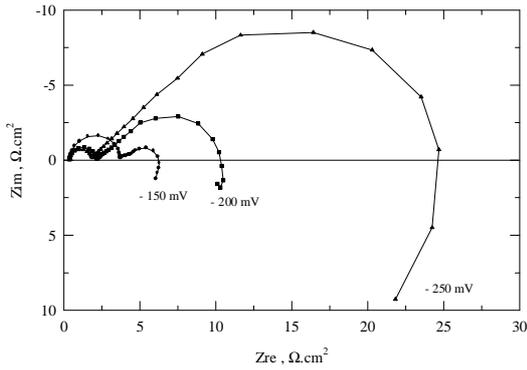
divers mécanismes [12,13]. On distingue la boucle hautes fréquences (boucle 1) et une ou deux autres correspondant à des fréquences plus basses (boucles 2 et 3), la dernière boucle ayant généralement une forme inductive.

(i) - La boucle hautes fréquences (boucle 1) est une boucle capacitive qui donne directement la capacité de double couche (C) et la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) de la réaction de réduction des ions cuivriques. Les valeurs de ces deux paramètres ont été obtenues par ajustement à l'aide d'un simple circuit équivalent  $R(R_tC)$ . Le Tableau II regroupe les différents paramètres obtenus. Notons que les valeurs de capacité sont sensiblement égales à celles précédemment calculées en un point haute fréquence.

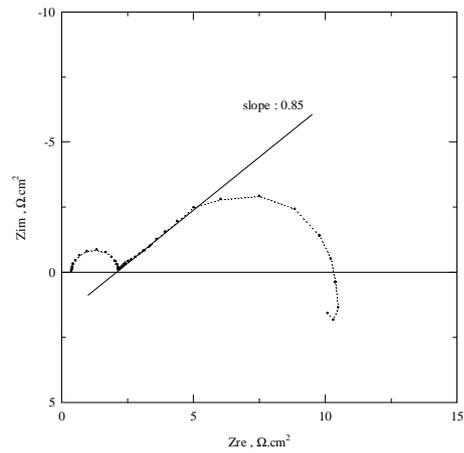
**Tableau II :** Paramètres obtenus à partir de la boucle hautes fréquences des diagrammes d'impédance.

E, mV / ECS	Solutions	$R_t, \Omega\cdot\text{cm}^2$	C, $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$
- 150	$\text{Cu}_o$	3,3	15,8
	$\text{Cu}_p$	49	10,6
	$\text{Cu}_c$	1,5	26,7
	$\text{Cu}_{pc}$	51	12,6
- 200	$\text{Cu}_o$	1,7	20,4
	$\text{Cu}_p$	22,6	12,9
	$\text{Cu}_c$	1,3	36,8
	$\text{Cu}_{pc}$	16	15,1
- 250	$\text{Cu}_o$	1,4	31,6
	$\text{Cu}_p$	13	25
	$\text{Cu}_c$	1,1	97,5
	$\text{Cu}_{pc}$	5	16,5

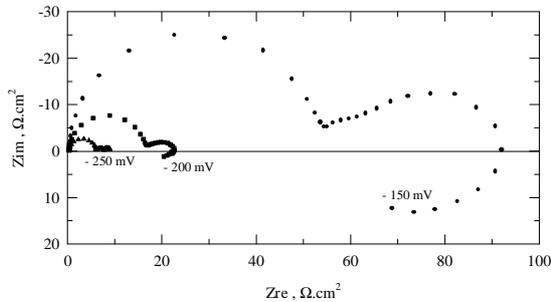
A  $-150 \text{ mV}$ , on peut remarquer que la résistance de transfert de charge qui est égale à  $3,3 \Omega\cdot\text{cm}^2$  dans la solution sans additif ( $\text{Cu}_o$ ) croît nettement dans les deux solutions contenant le PEG ( $\text{Cu}_p$  et  $\text{Cu}_{pc}$ ) pour atteindre respectivement  $49 \Omega\cdot\text{cm}^2$  et  $51 \Omega\cdot\text{cm}^2$ . Par contre, dans la solution contenant les ions chlorures sans PEG ( $\text{Cu}_c$ ), on observe une diminution de la résistance de transfert de charge à  $1,5 \Omega\cdot\text{cm}^2$  qui indique que la présence des ions  $\text{Cl}^-$  seuls, active considérablement la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$ . La capacité de double couche qui vaut  $15,8 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans  $\text{Cu}_o$  diminue chaque fois que la solution



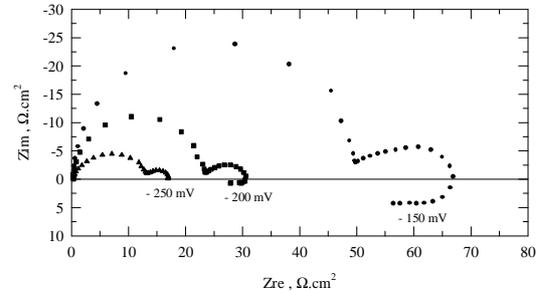
**Figure 7 :** Diagrammes d'impédance obtenus à partir de la solution  $Cu_o$ , pour différentes polarisations : - 150, - 200 et - 250 mV/ ECS.



**Figure 7 bis :** Diagrammes d'impédance obtenus à partir de la solution  $Cu_o$  pour une polarisation de - 200 mV/ECS.



**Figure 9 :** Diagrammes d'impédance obtenus à partir de la solution  $Cu_{pc}$  pour différentes polarisations : -150, -200 et -250 mV/ ECS.



**Figure 8 :** Diagrammes d'impédance obtenus à partir de la solution  $Cu_p$  pour différentes polarisations : - 150, - 200 et - 250 mV/ ECS.

contient l'additif organique. Pour la solution  $Cu_c$  la capacité est plus grande ( $26,7 \mu F.cm^{-2}$ ) indiquant une extension rapide et probablement plus rugueuse de la surface du dépôt de cuivre. Des commentaires similaires peuvent être faits pour les électrodes polarisées à - 200 et - 250 mV / ECS.

(ii) - Pour la boucle 2, les capacités mesurées par ajustement de paramètres sont très grandes : de l'ordre du Farad ou de la fraction de Farad par centimètre carré. Cette boucle ne peut caractériser une capacité de double couche (normalement de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu F.cm^{-2}$ ) obtenue à partir de la boucle 1. De plus, dans toutes les solutions, cette boucle débute par une partie linéaire. Pour la solution sans additif, figure 7, cette partie

linéaire est sensiblement de pente équivalente, quelque soit la polarisation. La détermination de cette pente (cf fig 7bis) donne une valeur de 0,85. Cette valeur est proche de 1 qui est la valeur théorique caractéristique d'un phénomène de diffusion ayant lieu en solution (droite de Warburg) <sup>[14]</sup>. La différence avec la valeur théorique peut être justifiée par le fait que la première boucle et la deuxième boucle sont mal déconvoluées, c'est à dire que la fin du premier cercle influence le début du deuxième.

Par contre, pour les solutions  $Cu_p$  et  $Cu_{pc}$  contenant des additifs (figures 8 et 9), si l'on observe également une partie linéaire en début de boucle 2, la pente obtenue est nettement plus faible, de valeur environ égale à 0,3. Elle n'est donc pas caractéristique d'un phénomène de

diffusion en solution mais peut traduire une diffusion des adions à la surface du substrat.

L'effet des additifs peut encore être mis en évidence par la mesure des fréquences au maximum de la boucle 2. Elles sont en effet très différentes (voir tableau III) dans le cas de la solution sans additif  $Cu_0$  et des solutions avec additif  $Cu_p$  et  $Cu_{pc}$ .

**Tableau III** : Fréquence au maximum de la boucle 2, pour les solutions indiquées, au potentiel de  $-250$  mV / ECS

E, mV / ECS	$Cu_0$	$Cu_p$	$Cu_{pc}$
- 250	25 mHz	1 Hz	2,5 Hz

Enfin, en comparant les figures 7, 8, et 9 on peut noter (figure 7) que dans la solution  $Cu_0$ , c'est à dire sans PEG, l'augmentation de la surtension cathodique provoque une diminution de la résistance de transfert de charge (déterminée à la fin de la première boucle) et une augmentation de l'impédance de la boucle 2. Cela est cohérent avec un processus régi par une cinétique mixte de transfert de charge/diffusion en solution. Par contre, en présence de PEG (figure 8 et 9), on observe comme précédemment une diminution de la résistance de transfert quand le potentiel devient plus cathodique, mais aussi une diminution de l'impédance de la boucle 2. Cela confirme qu'en présence d'additifs les mécanismes de transfert de masse sont différents : diffusion en surface avec additifs contre diffusion en solution à partir de la solution sans additif.

(iii) - La boucle 3, de forme inductive, est souvent reliée dans la littérature à un phénomène d'adsorption suivi d'un processus de relaxation d'espèces peu labiles, qu'on ne peut donc mettre en évidence qu'à basse fréquence. Peu de travaux signalent et interprètent l'évolution de cette boucle en fonction du potentiel. On peut citer cependant [12,13], mais ils sont consacrés à l'électrodéposition du zinc et font

intervenir un grand nombre d'intermédiaires réactionnels.

#### IV - CONCLUSION.

L'ensemble des résultats obtenus en courant alternatif, permet de conclure à une adsorption des additifs sur la surface de l'électrode de cuivre, à l'origine de la modification des mécanismes de réduction de  $Cu^{2+}$ . Cette étude en courant alternatif a permis de compléter l'étude précédente en courant continu sur les points suivants :

(i) - L'adsorption du PEG est très faible au potentiel d'abandon. Elle est plus nette sous polarisation cathodique de l'électrode et passe par un maximum vers  $-450$  mV / ECS. La valeur des capacités mesurées en présence de PEG exclue une adsorption de type film (i.e peinture, revêtement).

(ii) - Dans les bains contenant simultanément des ions chlorures et du PEG, aucune variation brutale de la capacité n'est observée. Une rugosité plus faible des dépôts obtenus à partir de ce bain est attendue. Les résultats de rugosité issus des observations AFM [1] réalisées sur des électrodépôts obtenus à partir des 3 solutions  $Cu_0$ ,  $Cu_p$  et  $Cu_{pc}$  sont en accord avec cette conclusion.

(iii) - L'évolution comparative des diagrammes d'impédance électrochimique des essais effectués dans les solutions contenant le PEG et en l'absence de ce dernier, montre que le mécanisme de transport des ions  $Cu^{2+}$  est différent dans ces deux milieux : sans additif, le processus diffusionnel a lieu au sein de la solution, alors qu'avec le PEG le mécanisme interviendrait en surface et non en volume.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1]. L. Bonou, M. Eyraud, R. Denoyel et Y. Massiani, *Electrochimica Acta* (2002) 47 ; 4139 -4148  
 [2]. M. Tan, J.N. Harb, *J. Electrochem. Soc.* (2003) 150 (6); C420-C425

- [3]. K. Doblhofer, S. Wasle, D. M. Soares, K.G. Weil, G. Ertl, *J. Electrochem. Soc.* (2003)150(10); C657-C664
- [4]. M.L. Walker, L.J. Richter, D. Josell, T.P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.* (2006) 153 C235.
- [5]. P.M.Vereecken, R.A. Binstead, H. Deligianni, P.C. Andricacos, *IBM J. Res. Dev.* (2005) 49; 3.
- [6]. T.P. Moffat, D. Wheeler, M.D. Edelstein, D. Josell, *IBM J. Res. Dev.* (2005) 49; 19
- [7]. K. Doblhofer, S. Wasle, D. M. Soares, K.G. Weil, G. Weinberg, G. Ertl, *Z. Phys. Chem.* (2003) 217; 479-491;
- [8]. D. Stoychev, C. Tsvetanov, *J. Appl. Electrochem.*, (1996) 26; 741-749;
- [9]. K. Jütner, *Electrochim. Acta.*, (1990) 35, (10); 1505 ;
- [10]. T. C. Franklin, V. Totten and A. Aktan, *J. Electrochem. Soc.*, (1988) 135(7) ; 1638-1640;
- [11]. L. Bonou, Y. Massiani, J. Crousier, *British Corrosion J.*, (1994) 29(3); 201-206
- [12]. F. Mauvy, C. Gondran, E. Siebert, 11<sup>ème</sup> forum sur les impédances électrochimiques, Paris 18/12/1998 ;
- [13]. C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet, K. Ogle, H. Perrot, 7<sup>ème</sup> forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge, 25/11/1993 ;
- [14]. J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, éd. Hermann 1996