



HAL
open science

Préparation de surface du PET avant métallisation: étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre

Sophie Petit Boileau

► **To cite this version:**

Sophie Petit Boileau. Préparation de surface du PET avant métallisation: étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT: . tel-00006156

HAL Id: tel-00006156

<https://theses.hal.science/tel-00006156>

Submitted on 27 May 2004

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité : GENIE DES PROCÉDES ET HAUTES TECHNOLOGIES

Présentée par

Sophie PETIT-BOILEAU

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre

Soutenue le jeudi 22 mai 2003 devant la commission d'examen composée de

Président :

J. AMOUROUX

Professeur

ENSCP, Paris, France

Rapporteurs :

J.-J. PIREAUX

Professeur

FUNDP, Namur, Belgique

D. SAGE

Chargé de Recherche CNRS

UCB, Lyon, France

Examineurs

F. AREFI-KHONSARI

Professeur

ENSCP, Paris, France

P. BERTRAND

Professeur

UCL, Louvain la Neuve, Belgique

E. W.KREUTZ

Akademischer Direktor

ILT, Aachen, Allemagne

P. LAURENS

Chargée de recherche CNRS

CLFA, Arcueil, France

A Lucienne Grandperret,

A Rémi et Raphaëlle, enfants de la thèse,

A Eric

Avant-propos

Lecteur, cet ouvrage est le fruit de quatre années de recherches dont je suis l'assembleur. Mais le chercheur n'est pas un solitaire : il travaille au sein d'une équipe. Ce sont les différentes équipes qui m'ont permis de réaliser ce travail à qui je dédie cet avant propos. Avant tout, je remercie D. Sage et J.-J. Pireaux. J. Amouroux, F. Aréfi-Khonsari, P. Bertrand, E.W. Kreutz et P. Laurens pour avoir commenté cet ouvrage et participé au jury.

Mes idoles

En premier lieu, mes pensées vont à Farzaneh Aréfi-Khonsari, professeur à l'Université Paris 6, et Patricia Laurens, chargée de recherche au CNRS, mes deux coachs. Nous avons formé, il me semble, un trio de choc. Si certains thésards souffrent d'avoir deux directeurs de thèse à cause des tensions que cela peut occasionner, cela ne fut pas mon cas, bien au contraire. Merci à vous.

Et le GERAILP

Ma thèse s'est déroulée au sein de ce laboratoire, à Arcueil, axé sur les applications des lasers de puissance. Sa force : la synergie de trois organismes CEA, CNRS et DGA. Merci à J.P. Billon, et P. Elias, directeurs successifs de cette entité, de m'avoir permis de participer à cette aventure. Quant à Rémy Fabbro, directeur scientifique, et grand maître des thésards, je lui adresse mes salutations. Mes pensées vont également à tous les membres du GERAILP. Parmi eux, Laurent, Patrice, Fred, Lilian, Thierry pour leur aide intellectuelle et technique. Mes petits stagiaires, Sabrina, Anna, Kévin, Marc.

Reçue au LGPPTS

Derrière ce sigle se cache un laboratoire de renom, au cœur de l'ENSCP, qui explore avec succès les procédés plasma. Je remercie son directeur et grand gourou, le professeur J. Amouroux, de m'y avoir accueillie. Je salue Michaël Tatoulian, maître de conférences, pour son aide et son soutien. Mes pensées vont également vers Fred et Jamal, en souvenir de la cloche et des traitements de surfaces polymères.

Collaborations : une ouverture au monde

Une des particularité de cette thèse est le nombre de collaborations que nous avons pu mettre en place

- Avec le laboratoire Itodys (Paris 7), grâce à la participation de Carole Billem, Méhdi Chehimi et Pascal Bargiella.

- Avec le CECM, grâce à Marie-Geneviève Barthès-Labrousse et Léa Minel.

- Avec le CTA, qui abrite physiquement le GERALIP à Arcueil, précieux pour tout ce qui touche à l'analyse des matériaux : merci à René Pauliard, Bruno Chartier et Roland Joannic, à Béatrice Feltz et Benoit Hosdez, à Bruno Mortaigne et Philippe Moreau, à Laurent Dobigny .

- Avec le LIMHP (Paris13), grâce à Lamia Znaïdi, pour la réalisation ce couches minces de PET par spin-coating.

- Avec l'équipe IMF de l'ENI de Tarbes, grâce à Jean-Denis Béguin pour l'AFM, et Joël Alexis pour la nanorayure. Un grand merci à Jérôme Evieux, sans qui cette collaboration n'aurait pas été possible.

- Avec l'UCL, grâce au professeur Patrick Bertrand, à Marie Henry et Claude Poleunis. Merci pour votre accueil et votre aide.

- Merci enfin à Sylvain Lazare, du LCPM, pour ses conseils sur l'interaction PET-laser.

Introspection

Je reviens à Arcueil pour saluer mes camarades. Car la thèse est une tranche de vie qui permet de souder les liens d'amitié solides. A mes amis thésards tout d'abord, compagnons de galère et d'aventures fabuleuses : le journal *Doc doc doc*, le thésards' show : Karim, Thierry, Aïcha, Mohammed, Christelle, Cyril, Marc, Matthieu, et Arnaud et Cédric avec qui j'ai partagé mon bureau. A mes amis comédiens, ensuite, avec qui nous avons épuisé deux metteurs en scène, Pascal et Mehdi : Patricia, Rémi, Olivier, Laurent, Aïcha. A la salle café, centre culturel du laboratoire, et à ses discussions souvent interminables. A mes amis tout court, enfin, Cédric, Eric « the »Bart, Laetitia, Mariette, Olivier, Stéphane.

SOMMAIRE

PETIT GLOSSAIRE	11
I Techniques d'analyse	11
II Polymères	11
III Laboratoires	12
IV Divers	12
INTRODUCTION	13
CHAPITRE 1	
Préparation de surface du PET	17
I Le polyéthylène téréphtalate	19
A Historique	19
B Applications du PET	20
C Caractéristiques techniques	21
1- Description	21
2- Cristallinité	21
3- Tension superficielle	23
4- Composition chimique	24
5- Topographie du PET	25
II Les traitements de surface polymère	26
III Le traitement du PET par plasma hors-équilibre	28
A Principe de base des plasmas hors-équilibre	28
1- Création d'un plasma	28
2- Applications des plasmas hors-équilibre	29
B Réactivité des plasmas	30
1- Généralités	30
2- Caractéristique de la décharge basse fréquence He-O ₂	31
C Interaction PET-plasma	34
1- Effets d'un plasma oxygéné	34
2- Effet d'un plasma de gaz inerte (He)	35
3- Effets d'un plasma He-O ₂	36
4- Mécanismes réactionnels	38
5- Conclusion	40
D Présentation du réacteur utilisé	40
IV Le traitement du PET par laser excimère	43
A Généralités sur l'interaction laser-matière	43
1- Paramètres du mode d'interaction	43
2- Les effets de l'interaction laser-matière	46
3- Interaction laser excimère-polymères	47
4- La photoablation	53
5- Ablation du PET	57
B Effets d'un traitement laser sur le PET	60
1- En régime d'ablation	61
2- Sous le seuil d'ablation	63
C Présentation de l'installation	66
1- Mise en forme du faisceau	67
2- Surface irradiée	68
3- Atmosphère de traitement	69
D Choix des conditions de traitement	69
1- Conditions de traitement	69
V Conclusion	70

CHAPITRE 2**Modifications topographiques et chimiques de la surface du PET 71**

I	Modifications topographiques	73
A	Microscopie électronique à balayage : MEB	73
B	Microscopie à Force Atomique : AFM	74
C	Topographie du PET traité par plasma	74
D	Topographie du PET traité par laser excimère	76
1-	Etat de la surface après le traitement	76
2-	Etat de la surface après nettoyage à l'acétone	81
E	Comparaison des traitements par plasma et par laser excimère	81
1-	Formation de nodules	81
2-	Gravure	82
II	Modifications microstructurales	83
A	Spectroscopie infrarouge	83
1-	Principe	83
2-	PET non traité	84
3-	Résultats	84
B	Microscopie électronique à balayage	86
III	Modifications Chimiques	88
A	Spectrométrie infrarouge	88
1-	Résultats	88
B	Spectroscopie de photoélectrons X, XPS	89
1-	L'analyse XPS	89
2-	Traitement plasma hors-équilibre	93
3-	Traitement par laser excimère	95
4-	Discussion	103
C	Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF SIMS)	108
1-	Principe et appareillage	108
2-	Exploitation des résultats	109
3-	Traitement par plasma hors-équilibre	118
4-	Traitement par laser excimère	120
5-	Discussion	126
IV	Discussion sur les modifications surfaciques	129
A	Effet d'un traitement plasma hors-équilibre	129
B	Effet d'un traitement laser excimère sous le seuil d'ablation	130
1-	Irradiation à faible fluence	131
2-	Forte fluence	131
V	Conclusion	133

CHAPITRE 3**Modifications de l'énergie superficielle 137**

I	Principe	139
A	Energie superficielle et angle de contact	139
B	Protocole de mesure	141
II	Les interactions dispersives du PET après traitements	142
A	Résultats	142
B	Conclusion	144
III	Interactions acide-base du PET après traitement par plasma hors-équilibre	144
A	Les surfaces après traitement	144
1-	Effet du temps de traitement	144
2-	Effet du gaz de traitement	145
3-	Discussion	146
B	Vieillessement des surfaces	147

IV Interactions acide-base du PET après traitement par laser excimère.	148
A Irradiation sous atmosphère neutre	149
1- Angle de contact eau-PET	149
2- Caractère acide-base	149
B Irradiation sous atmosphère oxydante	150
1- Rôle de l'atmosphère de traitement : pourcentage d'oxygène en phase gazeuse	150
2- Rôle de la fluence	152
3- Effet d'un lavage à l'acétone	156
C Vieillessement des surfaces traitées	157
V Corrélation entre les propriétés et les modifications de surface après traitements laser et plasma	159
A Modifications et propriétés des surfaces de PET traitées par laser	159
1- Traitement à faible fluence (5 mJ/cm ²)	160
2- Traitement à fluences proches du seuil d'ablation	164
3- Vieillessement des surfaces traitées par laser	166
B Comparaison de l'énergie des surfaces après traitements laser et plasma	167
VI Conclusion	170

CHAPITRE 4

Adhésion aluminium-PET **173**

I Revue bibliographique	175
A Généralités sur l'adhésion et l'adhérence	175
1- Préliminaires	175
2- Les mécanismes de l'adhésion	175
3- Les tests mécaniques d'adhérence	176
B L'adhésion polymère-métal	178
1- La métallisation des polymères	178
2- Mécanismes de la métallisation	180
3- Test de pelage	182
4- Autres tests	183
II La métallisation du PET par évaporation sous vide d'aluminium	186
A Appareillage	186
1- Conditions de métallisation	186
2- Epaisseur	187
B Etude bibliographique de l'interface Al-PET	188
1- Liaisons interfaciales	188
2- Rôle de la structure du PET	190
3- Rôle des paramètres de la métallisation : importance de l'oxygène	190
C Analyse XPS de l'interface Al-PET	191
1- Conditions d'analyse et de métallisation	191
2- Analyse qualitative	191
3- Analyse quantitative	195
4- Conclusion	196
III Mise au point de tests d'adhérence Al-PET	196
A Test de pelage manuel	196
1- Protocole et mise au point expérimentale	196
2- Analyses de résultats	197
3- Faciès de rupture	198
B Test de pelage par machine de traction	201
1- Appareillage	201
2- Mise au point	202
C Nanorayure	204
1- Appareillage et mode opératoire	205
2- Mise au point	206
D Comparaison des tests d'adhésion	207
IV Conclusion	210

CHAPITRE 5

<u>Influence du prétraitement sur l'adhérence Al-PET</u>	<u>211</u>
I Caractérisation de l'adhérence : effet des procédés de préparation de surface polymère	213
A Adhérence entre l'aluminium et le PET	213
1- PET non traité	213
2- Traitement par plasma hors-équilibre	214
3- Traitement par laser excimère	219
4- Conclusions	228
II Corrélation entre les propriétés de surface et l'adhérence	228
A Rappel : les modifications de la surface polymère	229
1- Effet d'un traitement plasma	229
2- Effet d'un traitement laser	230
B Corrélation entre les propriétés d'adhérence et les modifications de surfaces induites par le traitement plasma	235
C Corrélation entre les propriétés d'adhérence et les modifications de surface induites par le traitement laser	237
1- Irradiation laser à faible fluence (5 mJ/cm ²)	238
2- Irradiation à une fluence proche du seuil d'ablation.	243
D Comparaison plasma-laser	248
1- Similitudes et différences	248
2- Discussion : les origines de l'augmentation d'adhérence Al-PET	249
3- Conclusion	250
III Conclusion	251
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	<u>253</u>
<u>ANNEXES</u>	<u>261</u>
<u>Analyse enthalpique différentielle</u>	<u>263</u>
<u>Propriétés des polymères étudiés</u>	<u>267</u>
<u>Spectres ToF SIMS du PET</u>	<u>269</u>
<u>Comparaison avec la préparation de surface par laser excimère du PBT et du PC avant métallisation</u>	<u>273</u>
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	<u>279</u>

PETIT GLOSSAIRE

Le lecteur trouvera dans ce glossaire la signification des principales abréviations utilisées dans ce rapport.

I Techniques d'analyse

AFM : Microscopie à force atomique (chapitre 2)

ATR : Attenuated Total Reflexion, ou Réflexion interne multiple. Technique d'analyse infrarouge de surface

EDS : Energy Dispersion Spectroscopy, ou analyse X

ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ou spectroscopie électronique pour l'analyse chimique

HREELS : Hight Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, ou spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents à haute résolution

IR : spectroscopie infrarouge

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

ToF SIMS : Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectroscopy, ou spectrométrie de masse à temps de vol associée au bombardement ionique

UPS : UV Photoelectron Spectroscopy, ou spectroscopie photoélectronique par rayons ultraviolets

XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ou spectroscopie photoélectronique par rayons X

II Polymères

BAPC : bis-phénol-A-polycarbonate

PBT : polubutylène téréphtalate

PC : polycarbonate

PE : polyéthylène (PEBD : basse densité, PEHD : haute densité)

PET : polyéthylène téréphtalate

PI : polyimide

PMMA : polyméthyl métacrylate

III Laboratoires

CECM : Centre d'Etude de Chimie Métallurgique, Vitry sur Seine, France

CLFA : Centre Laser Franco Allemand, Arcueil, France

CTA : Centre Technique de l'Armement, Arcueil, France

LGPPTS : Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitement de Surface, Paris, France

LPCS : Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, Paris, France

PCPM : Unité de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux, Louvain la Neuve, Belgique

IV Divers

LIPSS : Autostructuration périodique submicronique

LMH (eV) : Largeur à Mi-Hauteur. Grandeur caractéristique des pics de décomposition des spectres d'analyse XPS

LMWOM : Low Molecular Weight Oxidized Material, ou fragments polymères oxydés de faible poids moléculaire

INTRODUCTION

Ce travail a pour objectif l'étude et la comparaison de deux types de préparation de surface du PET, en vue d'améliorer la tenue à l'adhésion d'un film mince d'aluminium déposé par évaporation sur la surface traitée. Les traitements considérés dans cette étude sont le plasma hors-équilibre en décharge 5% O₂- 95% He et le laser excimère émettant un rayonnement UV impulsionnel de forte densité d'énergie. Ce travail s'organise en trois parties : dans un premier temps nous avons pour objectif de caractériser les modifications engendrées par ces deux traitements sur la surface de PET, de les analyser et de les interpréter en fonction des paramètres de ces deux procédés et de la connaissance que nous avons par ailleurs de l'interaction plasma-polymère et laser excimère-polymère. Dans une seconde étape, nous nous intéresserons aux modifications des propriétés des surfaces traitées afin de caractériser l'efficacité de ces prétraitements. Ainsi, nous réaliserons une métallisation par évaporation sous vide d'aluminium et nous attacherons à qualifier la tenue de l'interface Al-PET

Enfin, l'objectif final de ce travail sera de corrélérer et d'interpréter l'évolution des propriétés d'adhésion des surfaces traitées aux modifications de surface induites par les deux traitements et de comparer, pour le procédé laser et le procédé plasma, les mécanismes mis en jeu.

Ainsi le premier chapitre de ce travail sera consacré à la présentation des différents outils et matériaux utilisés. Nous présenterons et caractériserons tout d'abord le PET que nous avons utilisé. Nous aborderons ensuite la présentation des traitements de surface de polymère et plus particulièrement les deux procédés utilisés pour ce travail : le traitement plasma hors-équilibre en milieu O₂-He et le traitement par laser excimère. Pour ces deux traitements, nous présenterons les bases du fonctionnement de ces traitements et de leur mode d'interaction avec un polymère, nous synthétiserons ensuite les résultats de la littérature se rapportant à l'effet de ces procédés sur les polymères en général et le PET en particulier. Enfin, nous présenterons le dispositif expérimental et la mise en œuvre de chacun des traitements de surface.

Le second chapitre sera consacré à la caractérisation des modifications engendrées à la surface du PET par les traitements plasma et laser. Les résultats des différentes techniques d'analyse des surfaces mises en œuvre au cours de ce travail, seront rapportés afin de caractériser et de comparer les effets induits par les deux procédés d'une part et d'étudier d'autre part le rôle des paramètres de chacun des procédés sur les modifications de surface. Les surfaces seront

étudiées d'un point de vue topographique (MEB, AFM), structural (AFM, IR, MEB), et surtout chimique (IR, XPS, ToF SIMS).

Dans le troisième chapitre, nous étudierons les conséquences des modifications induites par les traitements plasma et laser sur les propriétés de mouillabilité des surfaces traitées et nous tenterons de corréliser les variations des énergies de surface après traitement aux modifications de surface présentées dans le chapitre 2. Les propriétés de mouillabilité seront étudiées à partir de mesures d'angle de contact statique. Différents liquides permettront d'étudier les composantes dispersives et acide-base des énergies de surface. Nous serons dès lors à même de synthétiser les modifications de surface induites par les deux procédés laser et plasma, dans le but de les interpréter et de les comparer.

La métallisation des polymères fera l'objet du quatrième chapitre. La première partie de ce chapitre sera consacrée à une revue bibliographique sur les thèmes de l'adhésion et de la métallisation, puis de l'adhésion polymère-métal. Elle nous conduira à présenter notre technique de dépôt par évaporation sous vide et les caractéristiques des dépôts réalisés. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'interface polymère-métal en présentant l'état de l'art dans ce domaine et les travaux réalisés dans ce travail sur l'interface Al-PET non traité. Enfin, nous terminerons ce chapitre par la caractérisation de la tenue de l'assemblage polymère-métal et présenterons les différentes techniques de mesure utilisées au cours de ce travail : tests de pelage manuel et automatique, test de nanorayure.

Le cinquième et dernier chapitre sera quant à lui consacré à l'étude des propriétés d'adhérence Al-PET après traitements laser et plasma. Nous présenterons les résultats obtenus avec les tests de pelage mettant en évidence les effets des traitements. Nous caractériserons l'efficacité des prétraitements en fonction des paramètres inhérents à chacun de ces procédés et comparerons les résultats. Nous consacrerons enfin la dernière partie de ce travail à la corrélation et à l'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus. Il s'agira alors de dégager, parmi les effets résultant de la préparation de surface, ceux dont le rôle, positif ou négatif, est prépondérant pour décrire les propriétés d'adhésion Al-PET pour chacun des traitements, laser et plasma.

CHAPITRE 1

Préparation de surface du PET

Nous nous sommes intéressés aux caractéristiques du PET ayant un intérêt pour cette étude, c'est-à-dire sa composition chimique, sa topographie, sa cristallinité et sa mouillabilité. Après une revue des différents types de traitement de surface polymère, nous détaillerons plus particulièrement les procédés plasma hors-équilibre et laser excimère.

Les principes de fonctionnements ainsi que les mécanismes chimiques des plasmas hors-équilibre seront discutés pour en arriver au choix des paramètres procédés. Nous décrirons le réacteur utilisé ainsi que les conditions opératoires.

Nous présenterons également l'interaction laser matière pour l'application excimère-polymère. Nous discuterons le régime de traitement original choisi pour cette étude. Suivra enfin la description de l'outil laser et des paramètres de traitement.

I Le polyéthylène téréphtalate

A Historique

Depuis A. Parkes (1861), les frères Hyatt (1870) et L. Baekland (1907), les polymères sont entrés dans l'ère de la production par synthèse. Cependant l'industrie de la transformation des matières plastiques et des matériaux composites, telle que nous la connaissons aujourd'hui, est née au milieu du siècle dernier, grâce à la chimie macromoléculaire à partir des travaux de Staudinger. Sous des formes, des dimensions et des coloris des plus variés, nous en apprécions chaque jour l'étonnant développement sans en être totalement conscient !

La production de polyesters thermoplastiques commence en 1943. Parmi eux, la production de films de PET commence dans les années 50 avec Dupont de Nemours. Les polyesters sont à l'origine utilisés sous forme de fibres dans les années soixante dix pour fabriquer de splendides habits disco. Mais depuis, on s'est efforcé de développer de nouvelles applications pour le polyester, comme les bouteilles en plastique (depuis 1976).

Depuis, le PET prend une place de plus en plus importante dans notre vie sous toutes ses formes, films, fibres, contenants. Sa consommation est en constante augmentation (Figure I-1).

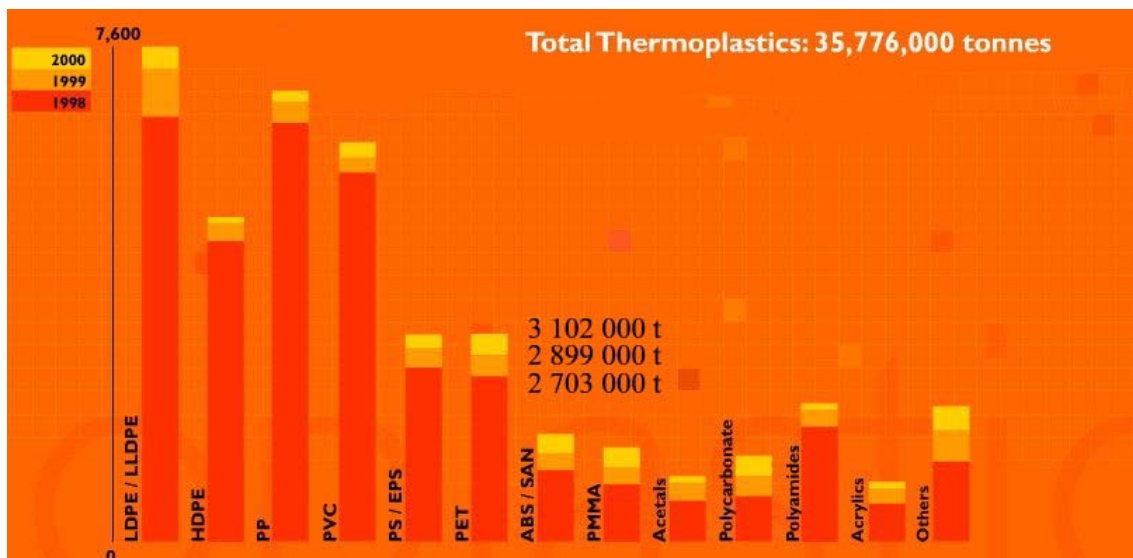


Figure I-1 : Consommation européenne (CEE) de thermoplastiques. Evolution 1998-2001
[APME03]

B Applications du PET

L'enjeu de la production des matières plastiques est de remplacer avantageusement les matériaux classiques tels que l'acier (dans le secteur automobile notamment), le bois et le carton (palettes, emballage), le verre (bouteilles). Dans le cas du PET, ses qualités les plus recherchées sont ses propriétés de barrière gazeuse, sa résistance à la chaleur, sa stabilité chimique, sa transparence, sa brillance, son faible poids et sa tenue à la pression. Il a encore un inconvénient qui tend à s'estomper grâce au recyclage, c'est son coût élevé. Le PET se retrouve sous 4 grand types d'applications (Tableau I-1) : les fibres, les contenants, le médical, les films. On le retrouve commercialisé sous les noms Arnite, Dacron, Hostaphan, Impet, Melinar, Melinex, Mylar, Rinite, Terylene, Trevira. Outre ses caractéristiques, le PET offre l'avantage d'être aisément recyclable. Ses utilisations sont les mêmes avant et après recyclage, sauf dans les domaines de l'alimentaire et des applications qui requièrent une composition très contrôlée, comme l'électronique.

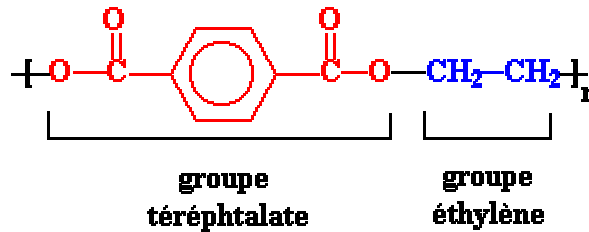
Forme	Applications	Exemples	Avantages
Fibres	Arts plastiques	Crins de pinceaux	Elasticité, résistance aux solvants et à l'abrasion, non hygroscopique
	Vêtements	Tissus Rembourrage	Résistance à l'abrasion, infroissable Isolant
Contenants	Bouteilles	Boissons gazeuses ou non gazeuses Huiles, shampoings, détergents...	Légèreté, incassable, barrière contre le CO ₂ , résistance au froid, transparence Stabilité chimique
	Autres	Boîtes, pots couvercles, blisters, boîtiers cassettes, coques de bateau, mobilier...	
Bandelettes filaments aiguillés	Médical		Souplesse, résistance mécanique
Films	Photographie	Pellicules, imagerie	Résistance mécanique, stabilité
	Electronique	Circuits imprimés flexibles, rubans audio et vidéo, composants (condensateurs...)	Peut être métallisé, ciselé, poinçonné, coloré ou revêtu, compatibles avec les adhésifs
	Alimentaire	Emballage	Utilisation pour la cuisson au four
	Arts plastiques	Pochette archivage	
	Autres	Cerfs volants	

Tableau I-1 : Exemples d'applications du PET

C Caractéristiques techniques

1- Description

Le polyéthylène téréphtalate est obtenu par polycondensation d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique. La structure chimique du monomère est représentée ici :



Les films de PET utilisés pour cette étude sont des films Melinex[®] orientés biaxialement produits par Dupont Teijin et fournis par Goodfellow.

Les analyses de modifications surfaciques et les essais de pelage manuel ont été réalisés sur les films Melinex d'épaisseur 100 μm . Notons qu'une des faces du film est recouverte d'un agent glissant (acrylique réticulé), dont la présence a été confirmée par analyse ToF SIMS. Les traitements ont été réalisés sur l'autre face. Aucune autre impureté n'est détectable par analyse chimique (ToF SIMS et XPS). L'épaisseur de 100 μm confère au film la rigidité nécessaire à l'observation microscopique (MEB et AFM).

Afin que le polymère présente systématiquement une surface identique au cours des trois années durant lesquelles ont été réalisées les analyses nous avons adopté un processus de nettoyage des films : les échantillons (avant mesure pour les surfaces non traitées) sont nettoyés avant traitement à l'éthanol dans un bain d'ultrasons pendant 5 min puis séchés à l'air comprimé. Après traitement, aucun nettoyage de surface n'est effectué, hormis pour les mesures spécifiques sur l'effet de ce nettoyage post traitement.

Les mesures d'adhérence à l'aluminium ont été réalisées avec des films Melinex[®] d'épaisseur 13 μm . En effet une épaisseur très faible est requise pour le test de pelage choisi, afin de minimiser les pertes par dissipation d'énergie élastique dans le polymère.

2- Cristallinité

On parle de cristallinité d'un polymère pour qualifier l'ordre dans les chaînes macromoléculaires qui le constituent. Dans un polymère cristallin coexistent toujours des zones amorphes et des zones cristallines. Dans ces dernières, les chaînes s'organisent en se

repliant sur elles-mêmes pour former des lamelles ou des micelles ^[Carrega99]. Il en résulte des ensembles plus compacts apportant résistance, mais aussi fragilité au polymère. Les possibilités de cristallisation d'un polymère dépendent de sa structure (longueur et ramification des chaînes) et des forces intermoléculaires. Pour un polyester tel que le PET par exemple les fonctions ester permettent des liaisons hydrogènes. Par ailleurs, les noyaux benzéniques donnent lieu à des empilements compacts (Figure I-2). Il est donc possible d'obtenir sa cristallisation. A l'échelle supérieure les lamelles cristallines peuvent être organisées radialement à partir du centre de germination, ce qui forme un sphérolite ^[Ershad Langroudi99]

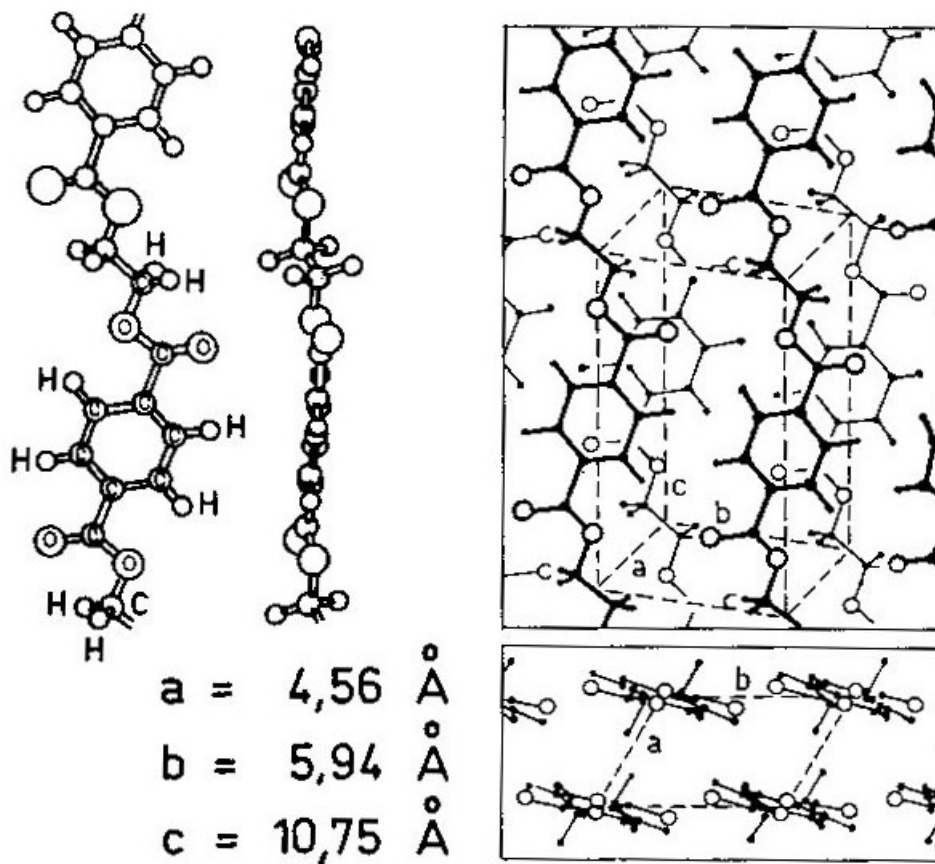


Figure I-2 : Exemple d'empilement de macromolécules par les noyaux benzéniques ^[Ershad Langroudi99]

Nous avons mesuré le taux de cristallinité du PET utilisé pour notre étude par analyse enthalpique différentielle (cf annexe). Il est voisin de 30% (Tableau I-2), ce qui est une valeur faible par rapport aux données du fournisseur (Goodfellow), mais correspond à une cristallinité élevée pour le PET [Trotignon96].

	Chaleur de fusion (kJ/kg)	Température de fusion (°C)	Taux de cristallinité (%y)
PET cristallin [Brandrup75]	113-129	245-265	100
PET étudié	40	252-257	30-35
Données fournisseur			50

Tableau I-2 : Calcul du taux de cristallinité du film de PET par analyse DSC

3- Tension superficielle

La tension de surface du PET est déterminée par la mesure de deux angles de contact en mode statique (Tableau I-3) : avec l'eau d'une part et avec le diiodométhane d'autre part. Le principe de ces mesures est décrit dans le troisième chapitre. Pour le PET non traité, la surface est très peu polaire : l'essentiel des interactions que peut engager la surface sont des forces de longue distance, dues à la composante dispersive γ^d de la tension de surface. Notons cependant que les interactions fortes de type acide-base avec la surface ne sont pas inexistantes car la composition chimique du polymère comprend des fonctions polaires (ester).

Les deux faces du polymère ne sont pas strictement identiques à cause de l'agent de glissement rajouté. Cette différence n'est mesurable qu'en terme de composante dispersive de la tension de surface. Par ailleurs ce terme n'est que rarement calculé dans les études de surface, et les valeurs données pour le PET peuvent varier énormément d'un auteur à l'autre (Tableau I-3).

	Face 1 (choisie pour le traitement)	Face 2	Références
Angle diiodométhane-PET (°)	26	35	29,6 à 42,5 [Smith02]
Angle eau-PET (°)	77	77	70 à 81 [Pochan86, INDA97, Prashak98, Chen99, Manenq99, Teare00, Smith02.]
γ^d (mJ/m ²)	45,8	42,0	27,5 à 44,4 [INDA97, Chen99, Manenq99, Smith02]
Travail d'adhésion polaire eau-PET : W_p (mJ/m ²)	26,0	28,7	26 à 43,6 [Smith02]

Tableau I-3 : Mesures de mouillabilité du PET non traité

4- Composition chimique

La composition chimique de la surface du PET est analysée par XPS. Cette technique est présentée dans le deuxième chapitre. Signalons simplement que les résultats sont en accord avec la composition chimique du matériau : les proportions des différentes liaisons chimiques (Tableau I-4) correspondent à celles du monomère. Les proportions relatives des différentes fonctions carbonées de type C1, C2, C3 sont, en théorie (Figure I-3), 3/1/1. L'expérience donne les proportions suivantes : 3,5/1/0,9. L'écart par rapport aux valeurs théoriques met en évidence un excès d'atomes de carbone. Il peut s'expliquer par une contamination hydrocarbonée, par exemple due à la présence d'adjuvants. Le nettoyage des échantillons par ultrasons dans un bain d'éthanol (p.21) ne modifie pas la composition chimique expérimentale. En outre le spectre général atteste de l'absence de tout élément chimique autre que le carbone et l'oxygène. Nous pouvons donc considérer que le matériau est exempt de contamination dans le limite de détection de l'analyse, c'est-à-dire de l'ordre de 1% atomique.

Les spectres O_{1s} et C_{1s} du PET présentent un signal de shake-up vers 291 eV, caractéristique de l'aromaticité du matériau. Cependant celui-ci est faible et n'a pu être pris en compte dans nos mesures quantitatives.

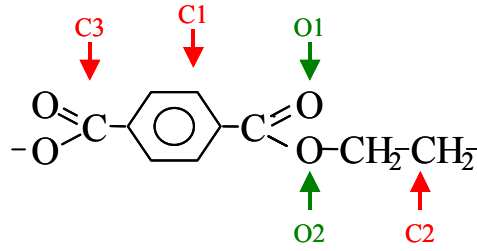


Figure I-3 : Formule chimique du monomère du PET

Spectre	C _{1s}			O _{1s}	
	Energie de liaison (eV)	284,7	286,3	288,8	532,0
Groupes fonctionnels	C-C, C-H	C-O	O=C-O	O-C	O=C
	C1	C2	C3	O1	O2
Pourcentage	64 ± 4	18 ± 2	17 ± 2	48 ± 2	51 ± 3

Tableau I-4 : Composition chimique de la surface de PET établie par simulation de spectres XPS

5- Topographie du PET

Elle est analysée par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique. Ces techniques sont décrites dans le chapitre suivant. La topographie du PET se révèle hétérogène (Figure I-4), ce qui va perturber notre analyse. Rappelons qu'il s'agit d'un polymère industriel. Globalement la surface est lisse, et les valeurs de rugosité relevées (R_a) sont voisines de 1 nm. Cependant cette valeur est une moyenne et les échantillons peuvent présenter des aspérités de quelques dizaines de nanomètres (Figure I-4 (b)). Elles peuvent résulter d'une contamination résistante au bain à ultrasons d'éthanol, ou de défauts du polymère.

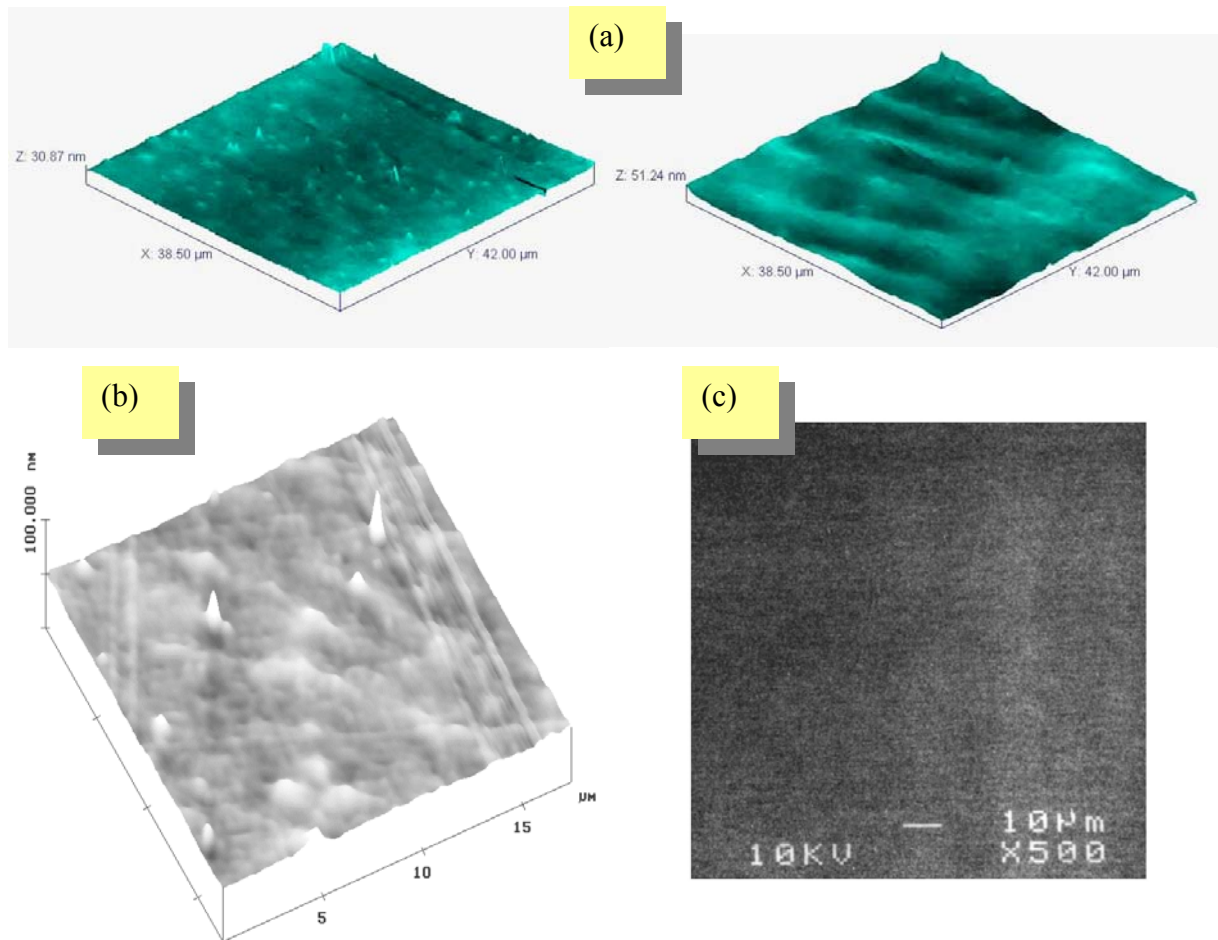


Figure I-4 : Topographies du PET observé par AFM en mode contact (a) et résonnant (b) et MEB (c)

II Les traitements de surface polymère

i) Pourquoi ?

Pour conférer des propriétés adhésives optimales à la surface des polymères destinés à être assemblés ou collés, il est souvent nécessaire d'avoir recours à des traitements ou des modifications de surface. En effet les polymères ont en commun des propriétés surfaciques rendant difficiles les assemblages, en particulier tension de surface et rugosité faible ainsi qu'une grande inertie chimique. L'étape de traitement de surface permet donc de pallier ces inconvénients. Elle peut en outre avoir plusieurs rôles :

- ✓ Elimination des contaminants : revêtements provenant de la mise en forme, pollution organique...
- ✓ Elimination de la structure d'extrême surface (« peau ») peu adhérente. Ce manque d'adhérence provient, en général, de la différence de structure entre la peau et le cœur

apparue lors de la mise en forme du polymère : par exemple une cristallinité très élevée, ou un poids moléculaire moyen plus faible.

- ✓ Création de rugosité, afin d'augmenter la surface de contact à l'interface, le nombre de sites d'ancrage, ou l'ancrage mécanique.
- ✓ Création de fonctions chimiques pour favoriser les interactions chimiques à l'interface (ex : pour greffer des molécules dans un intérêt biologique).
- ✓ Modification de la tension de surface : augmenter ou diminuer l'hydrophilie ou la lipophilie.

L'objectif de ces traitements est de favoriser le contact au niveau moléculaire entre les deux surfaces à assembler. Ces objectifs sont les mêmes quand on veut rendre une surface polymère imprimable, lipophile, hydrophile, ou tout simplement favoriser son « assemblage » en prenant ce terme dans un sens plus large, qui englobe cette fois l'idée de contact intime entre le polymère et un autre matériau solide (composites), liquide (impression) ou gaz (perméabilité), sans oublier les biomatériaux (biocompatibilité, promotion d'ancrage sélectif de biomolécules, stérilisation...).

ii) Comment ?

Il existe différents types de traitement de surface de polymères employés plus ou moins couramment dans l'industrie. Le traitement est essentiellement choisi en fonction du type d'assemblage, du type de polymère, et des données géométriques des pièces à traiter. Ces procédés sont généralement classés selon cinq familles :

Les traitements chimiques sont encore très répandus dans l'industrie. Leur principal avantage est de s'adapter aux formes les plus complexes. Ils sont cependant de plus en plus abandonnés au profit de traitements générant moins de déchets polluants à éliminer. D'autre part, ils présentent des problèmes de manque d'uniformité et de reproductibilité par rapport à d'autres méthodes telles que les traitements plasma par exemple. Dans le principe, la pièce à traiter est immergée dans un bain de réactif en solution, acide, organométallique, ou complexe ou encore soumise au passage d'un gaz réactif. Citons à titre d'exemple la préparation de surface du PET et du PEEK afin d'y favoriser l'adhésion cellulaire ^[Marchand-Brynaert00].

Les traitements mécaniques (abrasion, sablage...) sont utilisés pour nettoyer et modifier physiquement la surface. Leur intérêt est très limité pour les polymères.

Les traitements thermiques ou flammages sont couramment utilisés industriellement. Citons par exemple la préparation des polyoléfines avant application d'une peinture (pare-chocs de

voiture). Il s'agit de porter la surface du polymère à très haute température pendant un court instant à l'aide d'une flamme. Les effets sont structuraux et chimiques (oxydation). L'avantage de ces traitements est leur simplicité de mise en œuvre.

Les traitements décharge couronne, ou corona : une décharge entre une électrode haute tension et le polymère à traiter (diélectrique) provoque une ionisation du gaz inter-électrodes. Ce plasma est à l'origine de réactions chimiques, oxydation essentiellement, à la surface du polymère. Ces traitements, comme les flammages, sont couramment utilisés dans l'industrie car peu onéreux et rapides. Cependant ils sont difficilement applicables aux pièces de formes complexes et la durabilité du traitement est limitée.

Les traitements par plasma hors-équilibre: la décharge ionisante est initiée à hors-équilibre. Citons par exemple le traitement ACTIS des bouteilles en PET ^[Plastiques99]. Il permet d'améliorer les propriétés de barrière aux gaz du polymère, en particulier pour l'oxygène. Ainsi il n'est plus nécessaire d'utiliser des multicouches de polymères différents pour obtenir des performances comparables aux bouteilles en verre. En conséquence, plusieurs brasseries ont lancé depuis 1999 une bouteille de bière en PET monocouche.

Les traitements par rayonnement, qui sont de nos jours les moins utilisés en industrie probablement à cause du fort coût d'investissement des installations. Leurs effets sont principalement chimiques (oxydation) mais peuvent également modifier physiquement la surface (réticulation induite par bombardement ionique ^[Hyun00]). Parmi ces méthodes, citons le bombardement par faisceau d'électrons (vernis, peinture, ...), les lampes UV et les laser excimère. Dans ce dernier cas, M. Murahara ^[Murahara01] a montré son efficacité sans précédent pour rendre la surface et les pores du PTFE hydrophiles dans une application pour le contrôle de pression intraoculaire.

III Le traitement du PET par plasma hors-équilibre

A Principe de base des plasmas hors-équilibre

1- Création d'un plasma

Le terme plasma désigne un état fluide de la matière dans lequel les molécules gazeuses sont ionisées. Il requiert une décharge électrique qui peut être continue ou discontinue. Les réacteurs plasmas industriels discontinus sont généralement basse fréquence (<100 Hz), radiofréquence (13,56 ou 27,12 MHz), ou micro-onde (0,915 ou 2,45 GHz) ^[techniques].

Le plasma est dit froid lorsque la température moyenne du gaz reste voisine de la température ambiante. La température électronique est alors plus élevée. L'équilibre thermodynamique n'est alors pas réalisé. On parle également de plasma « hors-équilibre ». A l'opposé, lorsque l'équilibre est réalisé il s'agit d'un plasma thermique, ou plasma chaud.

2- Applications des plasmas hors-équilibre

Les utilisations des plasmas hors-équilibre se sont développées dans plusieurs secteurs d'activités : la microélectronique en premier lieu afin d'atteindre des précisions de l'ordre du nanomètre dans la réalisation de motifs gravés ou déposés. La macroélectronique ensuite : écrans plats, photopiles... Enfin ces dernières années ont vu se développer le génie des procédés plasmas couplé aux biotechnologies pour des applications médicales et agroalimentaires.

Pour notre part nous nous intéresserons aux traitements de surfaces polymères par plasma hors-équilibre, parmi lesquels on distingue quatre catégories :

Le nettoyage et le décapage permettent d'éliminer une couche indésirable à la surface du polymère. Il peut s'agir d'une couche de contamination ou d'une couche de faible cohésion par exemple.

Gravure ou ablation. Les plasmas d'oxygène sont utilisés dans la microélectronique pour enlever sélectivement une couche de résine photorésistante par exemple. L'addition de gaz fluorés dans l'oxygène peut accélérer la gravure en augmentant la densité d'atomes d'oxygène dans le plasma ^[Egitto90].

Dépôt de films minces : le dépôt de revêtements fluorés de polymères par plasma (F_2 , CF_4 , SF_6) leur confèrent des propriétés anti-adhérentes et diminuent leur mouillabilité ^[Egitto90, Khairallah94a-b]. Au contraire, dans l'objectif d'assembler le substrat à un autre matériau le plasma peut aussi permettre de déposer une couche adhésive intermédiaire.

La fonctionnalisation de surface : son principe est de greffer sur la surface du polymère certaines fonctions chimiques choisies en fonction des applications voulues. Citons par exemple la nitruration du polyéthylène et du polyimide par des plasmas de gaz azotés (N_2 , NH_3) pour faciliter l'impression ou promouvoir la biocompatibilité ^[Klemberg-Sapieha91]. Les propriétés d'adhésion et de mouillabilité, souvent liées, peuvent être conférées aux surfaces polymères par des plasmas de différents gaz, moyennant la mise au point des paramètres opératoires, en particulier la puissance et le temps de traitement ^[Sage99].

Dans le principe, ces modifications sont obtenues par des réactions en milieu hétérogène gaz (plasmagène)-solide (polymère). En effet le plasma hors-équilibre génère des espèces suffisamment énergétiques pour briser des liaisons organiques (Tableau III-1) : électrons, ions, métastables. En conséquence les surfaces polymères sont susceptibles d'être le siège de réactions chimiques initiées par ces espèces ainsi que par les rayonnements issus des excitations et désexcitations des particules, principalement UV et VUV. Leur rôle respectif dépend des paramètres plasma : gaz plasmagène, pression, nature de la décharge, configuration des électrodes.

Dans le cas d'une décharge basse fréquence, telle que celle de notre réacteur, le courant de déplacement des ions est plus important que dans une décharge radiofréquence ou micro-onde [Sage99, Aréfi-Khonsari98, Placinta97]. Ainsi le bombardement ionique est à prendre en compte dans les mécanismes d'interaction avec la surface, puisque la faible fréquence de la décharge permet aux ions de suivre le champ électrique.

	Plasmas hors-équilibre				Laser excimère		
Source	e ⁻	Ions	métastables		193 nm (ArF)	248 nm (KrF)	
Energie (eV)	0-10	0-20	0-20		6,3	5	
Liaison	C-C	Φ-C	C-H	C=O	(O=)C-O	O-H	O=O
Energie (eV)	2,9-3,4	4,4-4,6	4,3	3,4-3,7	4,2-4,5	4,9	5,1

Tableau III-1 : Comparaison des énergies chimiques de liaisons organiques courantes et des sources d'énergie disponibles dans deux procédés de traitement de surface [Clark78, Placinta97]

B Réactivité des plasmas

1- Généralités

Dans un plasma hors-équilibre les particules énergétiques (électrons, ions, métastables, radicaux) et les photons (UV essentiellement) interagissent avec la surface polymère et entre eux, générant ainsi des réactions en chaîne relevant le plus souvent de la chimie radicalaire. On peut distinguer deux types de plasma en fonction des gaz plasmagènes : ceux de gaz réactifs ou de gaz inertes. Les premiers sont utilisés pour modifier la composition chimique de la surface. Il peut s'agir soit de recouvrir le substrat d'une couche polymère de composition déterminée par le gaz, soit de greffer des fonctions chimiques conférant à la surface du substrat des propriétés particulières. Citons par exemple les plasmas oxydants (O₂, air, eau, CO₂,...) utilisés pour améliorer l'hydrophilie et/ou les propriétés d'adhérence du matériau

[Cueff93]. Les seconds, les plasmas de gaz inertes, donc, ont des effets essentiellement structuraux : dégradation par scissions multiples, ou réticulation [Liston94] par réarrangements internes des chaînes polymères activées.

En fonction des paramètres physiques de la décharge (fréquence, puissance, débit, distance inter-électrodes notamment), on peut privilégier les actions de certaines de ces espèces. Cependant la compréhension des phénomènes à l'interface polymère-plasma reste un problème complexe lié à la multiplicité des espèces et aux cinétiques rapides de réaction.

2- Caractéristique de la décharge basse fréquence He-O₂

Le réacteur plasma hors-équilibre basse fréquence utilisé dans ce travail a été mis au point au LGPPTS. Les caractéristiques de la décharge He-O₂ ont été étudiées dans le cadre de la thèse de G. Placinta [Placinta97] dont nous présenterons ici quelques résultats significatifs. Le réacteur et les conditions expérimentales seront décrits en détail plus loin. Placinta a principalement étudié les évolutions des propriétés énergétiques et chimiques de la décharge He-O₂ en fonction du pourcentage d'oxygène.

L'hélium possède deux états métastables 2¹S et 2³S qui sont les premiers niveaux excités au-dessus du fondamental. Par ailleurs ils sont bien découplés entre eux (0,79 eV) et des états radiatifs (le plus proche, 2¹P est à 0,59 eV). La grande quantité d'énergie ainsi stockée par les deux états métastables de l'hélium, ainsi que l'énergie très élevée des ions He⁺ rendent l'hélium particulièrement performant. Le principal rôle de l'hélium dans un mélange He-O₂ est de fournir l'énergie nécessaire à la création d'espèces oxygénées réactives envers la surface polymère : O*, O⁺, O₂⁺. Le mécanisme identifié est la collision atomique de type Penning [Gatcher90, Ricard90] (réactions 1, 2, 3) entre les molécules d'oxygène et les métastables de l'hélium ou avec l'ion He⁺. En effet ces réactions ne consomment quasiment pas d'énergie supplémentaire, tandis que l'ionisation et l'excitation de l'oxygène par collision électronique directe nécessitent des électrons d'énergie 18 et 11 eV respectivement. Le bombardement de la surface par les espèces activées et ionique de l'hélium initie également des réactions chimiques radicalaires à la surface du polymère [Placinta97]. C'est le cas aussi pour l'argon : Barton [Barton00] a montré l'importance relative des ions Ar⁺ et des rayonnements VUV dans une décharge d'argon. Les ions deviennent prépondérants pour une pression supérieure à 25 mTorr (3 Pa).





La présence d'oxygène et d'hélium dans une décharge basse fréquence hors-équilibre conduit donc à l'action conjointe d'espèces excitées de l'oxygène atomique et d'espèces excitées de l'hélium, d'électrons et d'UV bombardés sur la surface du polymère. L'hélium et les photons UV permettent d'augmenter le caractère énergétique de la décharge par rapport à l'oxygène pur, et l'oxygène fournit la ressource pour la fonctionnalisation de la surface. La température électronique moyenne a été à la fois mesurée par sonde de Langmuir et calculée à partir des spectres d'émission. Les courbes représentant sa valeur en fonction du pourcentage d'oxygène dans la décharge (Figure III-1) montrent qu'elle décroît avec le pourcentage d'oxygène. Cette décroissance est particulièrement marquée lorsque la quantité d'oxygène dans l'hélium passe de 0 à 5%.

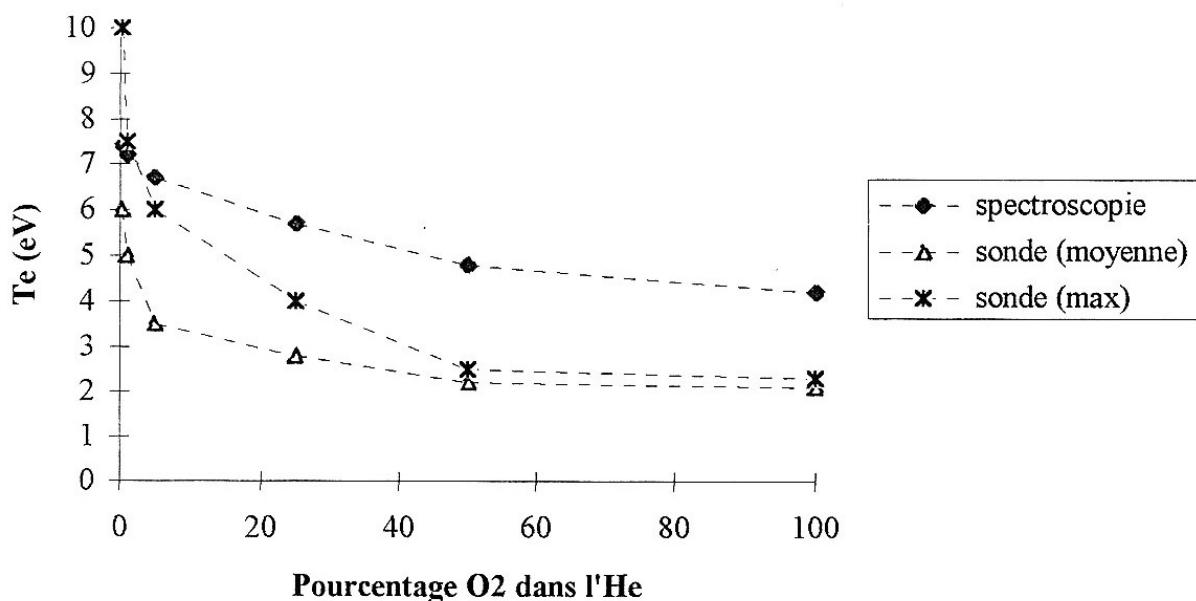


Figure III-1 : Variation de la température électronique dans le plasma He-O₂ en fonction de la composition (70 kHz ; 0,3 W/cm³, 100 Pa ; 100 cm³/min)^[Placint97]

La spectrométrie d'émission a permis d'analyser les variations de la composition de la décharge en espèces excitées. On constate (Figure III-2) qu'en augmentant le pourcentage d'oxygène dans le mélange les raies d'émission de l'hélium disparaissent au profit de celles des espèces oxygénées (O₂⁺ sur la figure). Il est important de remarquer que les variations les plus fortes se situent pour des concentration en oxygène inférieure à 5%. De façon générale l'ensemble des résultats obtenus ont permis de distinguer deux régimes de fonctionnement du

réacteur plasma selon le pourcentage d'oxygène : l'un correspond à faible taux d'oxygène, compris entre 0 et 5%, l'autre à des teneurs en oxygène plus fortes.

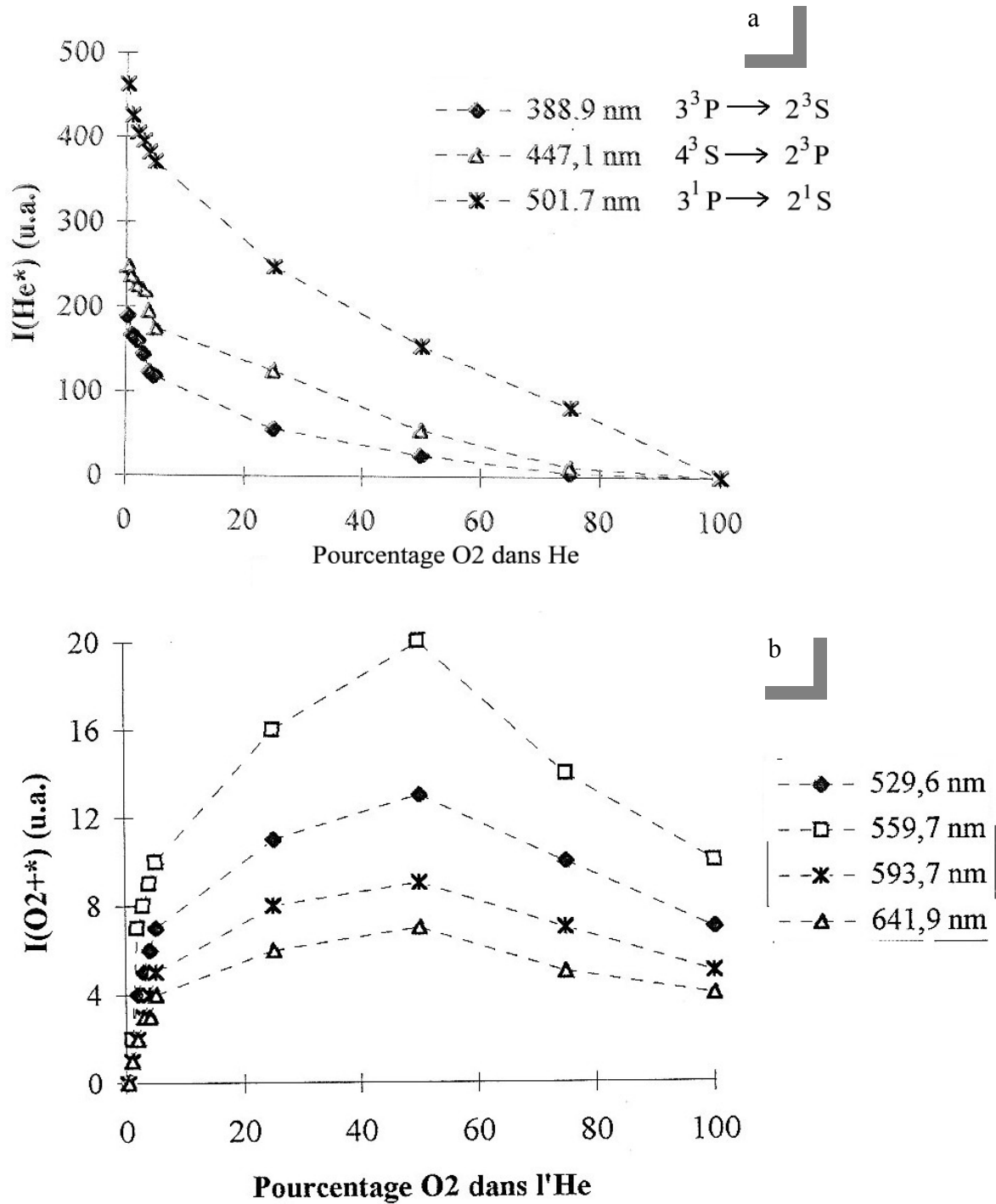


Figure III-2 : Variation des intensités des raies de He* (a) et de O2+ (b) dans le plasma He-O2 en fonction de la composition (70 kHz ; 0,3 W/cm³, 100 Pa ; 100 cm³/min)^[Placint97]

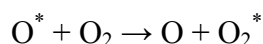
Pourcentage d'oxygène compris entre 0 et 5 dans la décharge He-O₂

Dans ce domaine de concentration, les conditions d'amorçage de la décharge sont favorables à l'excitation et à l'ionisation des espèces d'hélium. La température électronique est élevée et

décroît rapidement quand le taux d'oxygène augmente (Figure III-1). Les autres espèces présentes, O₂ (impureté et introduit), N₂, H₂O (impuretés), CO, CO₂ et H₂ (provenant du polymère) sont ionisées et/ou excitées par des transferts de type Penning depuis les niveaux de forte énergie de l'hélium. Ces derniers, bien que leur population diminue très fortement avec le pourcentage d'oxygène, contrôlent la cinétique réactionnelle de la décharge.

Pourcentage d'oxygène compris entre 5 et 100 dans la décharge He-O₂

La cinétique réactionnelle du plasma est dominée par les espèces excitées de l'oxygène atomique. La décharge est moins énergétique (baisse de la tension pour une puissance constante, diminution de la température électronique) quand le pourcentage d'oxygène augmente car les collisions inélastiques sont favorisées par la présence d'oxygène moléculaire dont les niveaux d'excitations et d'ionisation sont plus faibles que ceux de l'hélium. Par ailleurs la population électronique décroît car l'oxygène est très électronégatif, donc il favorise la formation d'ions O⁻ et O₂⁻. La population des espèces oxygénées réactives (O^{*}, CO^{*} provenant de la surface, O₂⁺) est maximale pour une proportion d'environ 50 % (Figure III-2). Au-delà, l'excès d'oxygène moléculaire entraîne des recombinaisons du type :



La composition de la décharge mesurée par spectrométrie de masse et spectroscopies d'absorption et d'émission varie peu avec le pourcentage d'oxygène. Nous sommes donc dans une configuration voisine de celle d'une décharge d'oxygène pur.

C Interaction PET-plasma

Nous présenterons principalement dans ce paragraphe les effets induits par les plasmas He-O₂ basse fréquence sur le PET en fonction du pourcentage d'oxygène dans la décharge. A partir de cette synthèse nous introduirons les conditions expérimentales retenues pour ce travail.

1- Effets d'un plasma oxygéné

L'oxygène et les gaz oxygénés (CO₂, H₂O, air) sont très utilisés pour les traitements plasma. En effet les espèces oxygénées excitées et ionisées participent à la création de fonctions oxygénées. Cependant les plasmas d'oxygène pur sont très dégradants. Ils produisent à la surface des polymères des molécules fortement oxygénées de faible poids moléculaire qui sont nuisibles à une bonne adhésion mécanique ^[Liston94] et source d'un vieillissement de la surface ^[Aréfi-Khonsari98, Gerenser93], car les chaînes de surface peuvent migrer vers la masse du polymère, ce qui laisse en surface un état proche de celui du polymère non traité. La

dégradation des chaînes polymères engendrées par les plasmas oxygénés entraîne également un processus de gravure ^[Egitto90].

Pour pallier cet inconvénient différentes solutions sont possibles, dont les plus simples sont de contrôler la densité de puissance et le temps de traitement. Cependant, afin d'obtenir une oxygénation maximale, nous avons choisi, sur la base d'études très concluantes ^[Aréfi-Khonsari98] d'utiliser l'hélium comme gaz réticulant en mélange dans l'oxygène.

2- Effet d'un plasma de gaz inerte (He)

L'hélium est comme tous les gaz rares un gaz plasmagène réticulant. Leur mécanisme d'action a été identifié sous l'acronyme CASING (Crosslinking via Activated Species of INert Gaz) ^[Liston94] : les espèces actives (métastables de grande durée de vie) de ces gaz entraînent la création en surface du matériau de radicaux libres et d'insaturations qui conduisent à la formation de pontages carbonés entre les chaînes polymères (réticulation). Bien que d'autres gaz tels l'argon puisse être utilisé ^[Hyun00] (qui présente l'avantage d'être le meilleur marché des gaz plasmagènes réticulant) nous avons choisi l'hélium. En effet la taille des atomes d'hélium est plus petite que celle des atomes d'argon. Par conséquent, d'une part la diffusion de l'hélium à l'intérieur de la surface polymère est plus importante que celle de l'argon ^[Kim76.], et d'autre part la dégradation engendrée par le bombardement ionique est plus faible. La réticulation peut donc se faire plus en profondeur. Par ailleurs les métastables de l'hélium ont une durée de vie supérieure à ceux de l'argon ^[Delcroix75].

Le plus souvent la réticulation est mise en évidence à partir d'une de ses conséquences qui est la stabilité dans le temps des propriétés conférées à la surface de polymère traitée ^[Tatoulian95b]. Toutefois il ne s'agit pas d'une preuve directe. Kim ^[Kim02] a montré par des mesures de solubilité sur le polyéthylène basse densité (LDPE) que dans un mélange Ar-O₂ le degré de réticulation augmentait avec le pourcentage d'argon (Tableau III-2). Toutefois ce type d'analyse requiert une profondeur réticulée suffisamment importante par rapport à l'épaisseur du matériau analysé pour que les mesures soient significatives. D'autres auteurs ^[Van Ooij88, Briggs90, De Puydt92, Aréfi-Khonsari97] ont quant à eux utilisé des analyses SIMS pour rendre compte d'un phénomène d'insaturation, de ramification et/ou de réticulation du polypropylène et du polyéthylène. Toutefois ils précisent que cette méthode nécessite la confirmation par d'autres moyens de l'existence d'une réticulation. Une autre conséquence possible de la réticulation est l'augmentation des propriétés adhésives. J. Kurdi ^[Kurdi00] par exemple montre l'intérêt d'introduire de l'hélium dans une décharge d'ammoniac pour préparer une surface de polypropylène avant métallisation par l'aluminium. Avant traitement la rupture de

l'assemblage intervient dans le polymère. En augmentant le pourcentage d'hélium dans la décharge le lieu de rupture se rapproche de l'interface et la force d'adhérence augmente en conséquence.

Ar : O ₂	100 : 0	90 : 10	50 : 50	10 : 90	0 : 100
R (%)	10,2	8,4	6,5	5,8	4,6

Tableau III-2 : Degré de réticulation (R) du PEBD en fonction du rapport argon, sur oxygène [Kim 02]

Outre ces processus de réticulation les réactions de recombinaison à la surface d'un substrat polymère oxygéné entraînent une diminution du taux d'oxygène (Figure III-3) mesuré in situ [Gerenser93]. Toutefois le substrat est susceptible de subir des réactions post traitement avec l'oxygène de l'air.

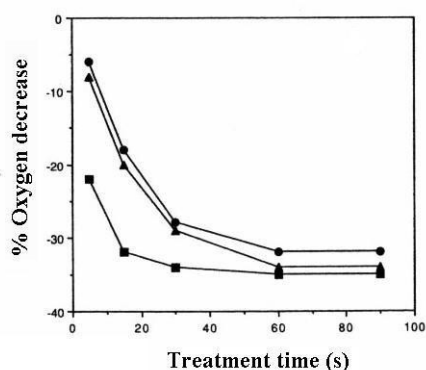


Figure III-3 : Diminution de l'oxygène surfacique (XPS) en fonction du temps de traitement par plasma d'argon pour le PMMA(●), le PET (▲) et le BAPC (■) [Gerenser93]

3- Effets d'un plasma He-O₂

Les modifications induites en surface du PET par des décharges He-O₂ ont été étudiées par XPS et mesures de mouillabilité [Placinta97] notamment en fonction du pourcentage d'oxygène du mélange plasmagène. Les résultats montrent dans toutes les conditions de traitement une oxydation de la surface (Figure III-4-a). Le rapport atomique O/C augmente rapidement jusqu'à 54% lorsque la taux d'oxygène passe de 0 à 5%. Pour des taux d'oxygène dans la décharge plus élevés le rapport O/C augmente faiblement (57%) puis chute lorsque l'oxygène devient le gaz majoritaire dans la décharge. Deux processus sont à l'origine du ralentissement de l'oxydation de la surface polymère lorsque le pourcentage d'oxygène dans la décharge

dépasse 5% : d'une part la phénomène de gravure augmente avec le pourcentage d'oxygène (§III C1-, p.34). D'autre part la présence d'oxygène moléculaire en excès provoque une décroissance du nombre d'espèces activées dans la décharge par collision (§III B2-, p.31).

L'oxydation de la surface du PET est corrélée à une augmentation de la polarité de surface qui a pour conséquence la diminution de l'angle de contact eau-PET. Là encore cette diminution est fonction de la composition gazeuse de la décharge (Figure III-4-b) : l'angle de contact décroît très rapidement lorsque le pourcentage d'oxygène passe de 0 à 5 %, puis tend à se stabiliser.

Par ailleurs le vieillissement des surfaces traitées en fonction du pourcentage d'oxygène dans la décharge He-O₂ été étudié par mesure d'angle de contact et XPS ^[Placinta97] : les résultats montrent (Figure III-5) qu'un fort pourcentage d'oxygène (> 5%) dans le mélange est néfaste à la stabilité des propriétés de surface. Dans ce cas la mouillabilité diminue rapidement pendant les jours qui suivent le traitement. Par ailleurs le rapport O/C mesuré par XPS a chuté 1 an après le traitement (Figure III-4-a). Pour des quantités d'oxygène inférieures à 5% l'angle de contact entre l'eau et le PET reste quasiment invariant pendant deux mois et le rapport O/C est inchangé un an après le traitement.

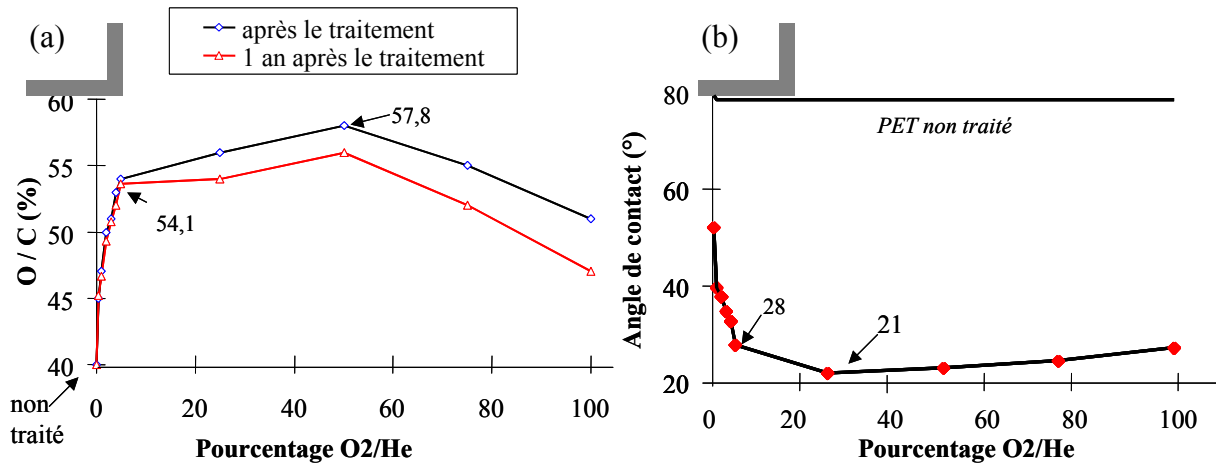


Figure III-4 : Variations du rapport atomique O/C (a) et de l'angle de contact eau-PET (b) après traitement plasma He-O₂ en fonction de la composition du mélange gazeux (70 kHz ; 0,3 W/cm³, 100 Pa ; 100 cm³/min ; t=1 s) ^[Placinta97]

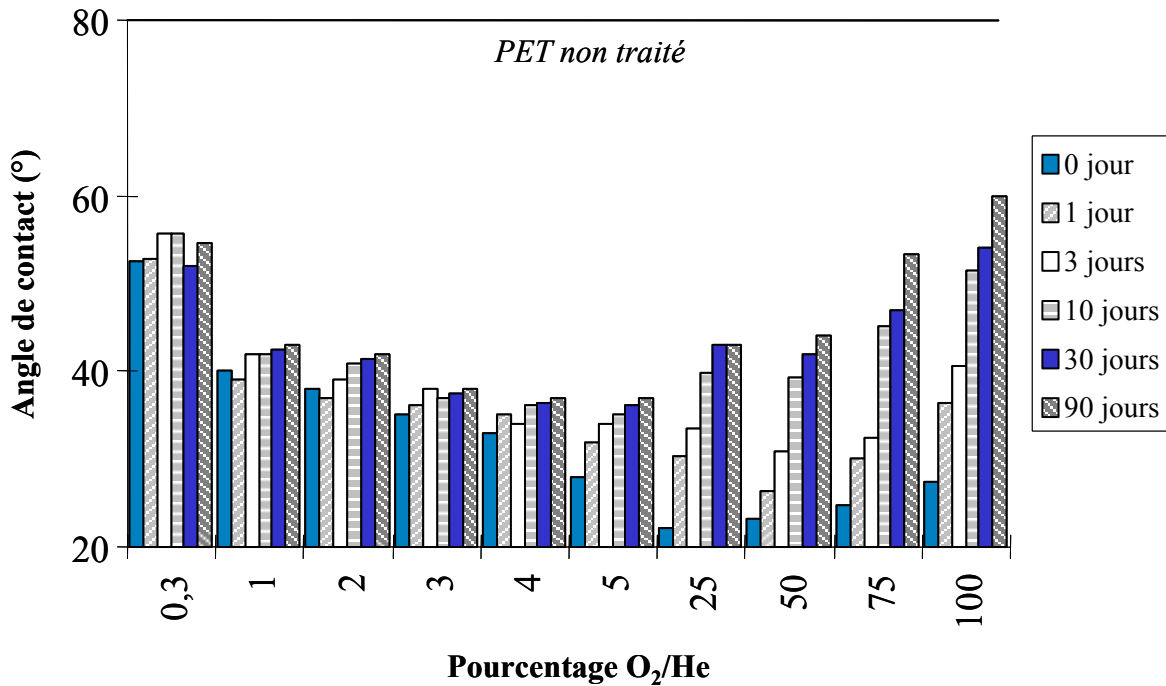


Figure III-5 : Variation dans le temps de l'angle de contact eau-PET traité plasma He-O₂ en fonction de la composition du mélange gazeux (70 kHz ; 0,3 W/cm³, 100 Pa ; 100 cm³/min ; t=1 s) [Placinta97.]

4- Mécanismes réactionnels

L'analyse des modifications apportées à la surface du PET par un traitement plasma du mélange He-O₂ en fonction de sa composition gazeuse fait apparaître deux familles de mécanismes réactionnels en compétition : le greffage de fonctions oxygénées qui s'accompagne d'une gravure, et la réticulation.

a) Le greffage de fonctions par incorporation d'oxygène

L'oxygène moléculaire est ionisé et excité par des réactions de type Penning à partir des métastables et des espèces ionisées de l'hélium. La surface de PET réagit principalement avec les ions O₂⁺ et les atomes d'oxygène excités pour donner de nouveaux groupements fonctionnels tels que alcool, phénol, acide carboxylique, peroxyde (Figure III-6). Les noyaux benzéniques peuvent être détruits par capture d'un radical hydroxyle ou par réaction avec une molécule d'eau (Figure III-6). Les espèces de l'hélium, principalement les métastables, mais certains auteurs ont également mis en évidence le rôle des ions He⁺ [Egitto90, Papakonstantinou01], sont également susceptibles d'initier des réactions en surface du polymère par ruptures de liaisons chimiques.

Les réactions d'oxydation du PET prennent de l'importance dès les premiers pourcents d'oxygène dans la décharge. Lorsque la quantité d'oxygène dépasse 50% les pertes d'espèces actives par collision avec l'oxygène moléculaire par exemple, ou par des réactions parasites

avec les espèces gazeuses (H_2O , CO , CO_2 , N_2 , ...) provenant de l'air résiduel dans le réacteur entraînent une saturation dans les propriétés de surface observée (mouillabilité, oxydation).

Par ailleurs l'augmentation du taux d'oxygène dans la décharge entraîne également une dégradation des chaînes polymères sous l'effet de nombreuses ruptures de chaînes par oxydation. Il en résulte la formation de fragments de faible poids moléculaires susceptibles d'être éjectés de la surface (gravure).

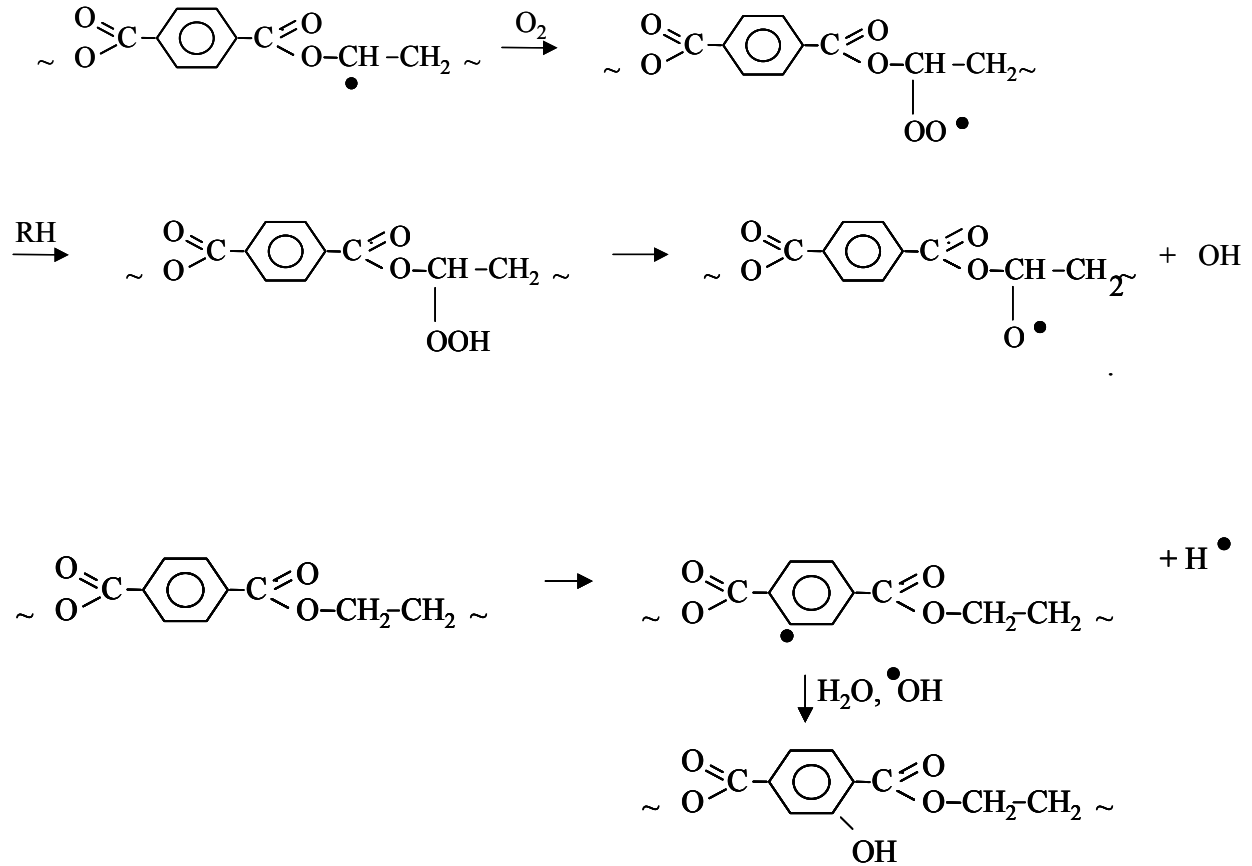
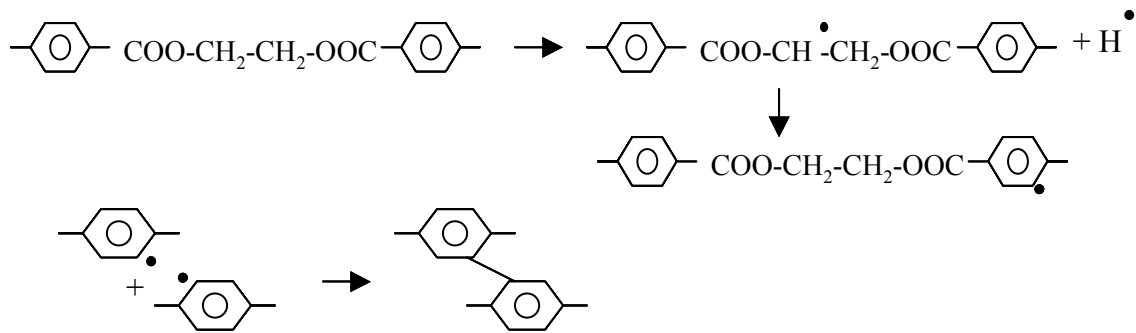


Figure III-6 : Exemples de mécanisme radicalaire ^[Placinta97]

b) La réticulation

Les acteurs principaux du processus de réticulation sont les espèces de l'hélium : les métastables de l'hélium, de grande durée de vie et réservoir d'une énergie suffisante pour initier des réarrangements internes à la surface du PET. Certains auteurs ^[Papakonstantinou.01] ont également montré que dans une décharge suffisamment énergétique pour ioniser l'hélium les ions He^+ étaient susceptibles de réagir avec la surface de PET pour y provoquer une réticulation. Le mécanisme de réticulation du PET pourrait s'expliquer par un ensemble de réaction en chaîne qui entraîne la recombinaison de deux radicaux aryles ^[Placinta97] :



5- Conclusion

A partir de ces résultats il semble qu'un décharge composée de 5% d'oxygène et 95% d'hélium permette un traitement optimal du PET dans l'objectif de modifier ses propriétés de surface en vue d'une métallisation. En effet cette composition du plasma assure une oxydation significative du matériau et une augmentation de ses propriétés de mouillabilité, généralement favorables à l'adhérence. De plus, dans ces conditions la stabilité de la surface traitée est assurée par la présence de l'hélium dans la décharge.

D Présentation du réacteur utilisé

La décharge se fait entre une électrode haute tension et une contre électrode dans un enceinte à vide en forme de cloche. Il s'agit d'un réacteur à configuration asymétrique d'électrodes, type couteau-cylindre (Figure III-7). L'anode est un cylindre relié à la masse sur lequel est enroulé le film à traiter. Un autre film polymère (polyéthylène) est placé entre l'échantillon à traiter et le cylindre afin d'éviter la formation de micro-décharges dans les régions non homogènes de l'échantillon pouvant conduire à des trous. La distance inter électrodes est très faible (7 à 10 mm) ce qui permet au plasma de garder une largeur quasiment constante entre les deux électrodes. Pour nos conditions de travail nous garderons une distance inter électrodes de 10 mm.

L'électrode haute tension, en acier inoxydable est un couteau creux de longueur 20 cm ayant une ouverture de fente de 0,5 cm. Les gaz sont introduits dans cette électrode creuse et le plasma est confiné dans l'espace inter électrode.

Cette configuration asymétrique des électrodes permet des temps de traitement très courts : la relation entre la durée réelle du traitement et la durée de l'expérience est $t_{\text{réel}} = t_{\text{exp}}/44$ [Tatoulian⁹⁵]. Ce calcul suppose toutefois qu'il ne subsiste pas de décharge rampante ni de charges électriques résiduelles capables de modifier la décharge après plusieurs passages. Nous avons fixé la vitesse de rotation du cylindre à 60 tours/min ce qui correspond à un temps

de traitement minimal (1 tour) de 23 ms. Dans des conditions industrielles les courts temps de traitement correspondent à de grandes vitesses de traitement.

Les gaz sont injectés dans l'enceinte par l'électrode creuse, de manière uniforme sur la hauteur du cylindre. Afin de débarrasser l'enceinte des résidus atmosphériques, un vide poussé de 10^{-2} Pa précède la circulation du mélange gazeux choisi. Des débitmètres massiques MKS contrôlent cette circulation. Le débit total est fixé à $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. La pression dans le réacteur est maintenue à 10^2 Pa par pompage continu (pompe chimique (2012 AC) et contrôlé par une jauge WRG combinant les types magnétron et Pirani. Les gaz utilisés sont l'hélium (Alphagaz, qualité C, pureté >99.995%) et l'oxygène (Air Liquide, qualité C, pureté >99.5%). Notons toutefois qu'on ne peut s'affranchir de traces d'azote et d'eau dans le réacteur. Ainsi, il existe toujours une incorporation d'azote lors des traitements (cf chapitre 2 § 1) qui reste néanmoins négligeable.

L'alimentation de la décharge est un générateur haute tension de fréquence 70 kHz, pulsée à 50 Hz. La puissance réelle de la décharge est mesurée à l'aide d'un oscilloscope renvoyant les valeurs de tension et de courant inter électrodes. La tension est sinusoïdale et le signal de l'intensité est déformé et déphasé (Φ , Tableau III-3) par l'impédance du plasma. Ces valeurs nous permettent de calculer la puissance effective de la décharge plasma (Tableau III-3) :

$$P = U_{\text{eff}} \times I_{\text{eff}} \times \cos(\Phi)$$

U _{eff} (V)	I _{eff} (mA)	Φ (radians)	P (W)	P (W/cm ³)
229,8	25,7	1,2	2,2	0,20
374,8	37,9	1,2	5,2	0,47
435,2	54,5	1,2	8,7	0,79

Tableau III-3: Caractéristiques électriques de la décharge plasma (100 P ;, $100 \text{ cm}^3/\text{min}$; 5%O₂-He)

Nous avons synthétisé dans le Tableau III-4 les conditions opératoires choisies pour notre étude des modifications de surface du PET par plasma.

Mélange gazeux	Débit	Pression	Fréquence	Puissance		Durée
				Calculée	Injectée	
O ₂ : 5 % He : 95 %	100 cm ³ /min	100 Pa	70 kHz pulsé 50 Hz	2,2 W	18 W	0,1 à 20 s

Tableau III-4 : Conditions opératoire pour le traitement du PET par plasma hors-équilibre

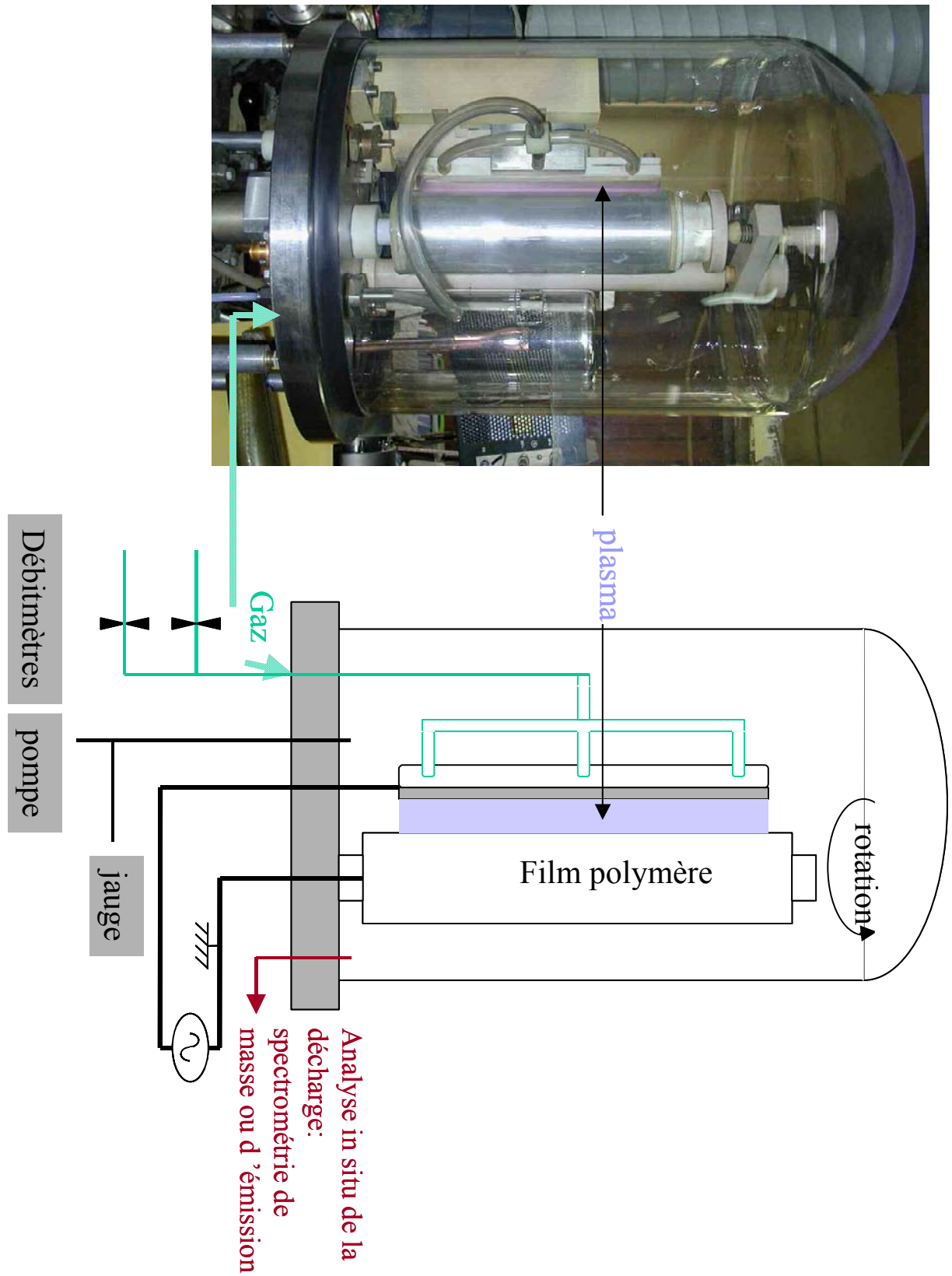


Figure III-7 : Réacteur de traitement plasma hors-équilibre

IV Le traitement du PET par laser excimère

A Généralités sur l'interaction laser-matière

1- Paramètres du mode d'interaction

Les paramètres régissant l'interaction laser-matière sont donc très nombreux et dépendent de la source laser (longueur d'onde, temps d'interaction, densité de puissance), du matériau (sa nature : métal, semi-conducteur, organique, diélectrique ; ses propriétés physiques : optiques et thermiques ; ses propriétés chimiques ; son état de surface : chimie, rugosité), de l'environnement : nature et pression de l'atmosphère environnante.

Au cours de l'interaction laser-matière, une partie de l'énergie véhiculée par la radiation incidente est absorbée par la surface. On définit alors l'absorptivité de la surface à la longueur d'onde λ , A_λ , qui est le rapport entre la puissance absorbée et la puissance incidente. L'absorptivité peut ensuite être reliée aux paramètres optiques de la surface par l'équation suivante:

$$A_\lambda = 1 - R_\lambda - T_\lambda = \frac{4 \cdot n_\lambda}{(n_\lambda + 1)^2} + k_\lambda^2$$

où R_λ et T_λ sont les coefficients de réflexion et de transmission du matériau à la longueur d'onde λ ,

n_λ et k_λ sont les indices optiques du matériau à la longueur d'onde incidente λ ,

De façon générale, les métaux présentent une augmentation du coefficient d'absorption lorsque la longueur d'onde diminue. Les polymères quant à eux sont généralement transparents dans le visible et le proche IR. Leur propriétés d'absorption augmentent vers l'IR lointain. Dans l'UV, l'absorption des polymères augmente lorsque la longueur d'onde décroît. (Figure IV-1).

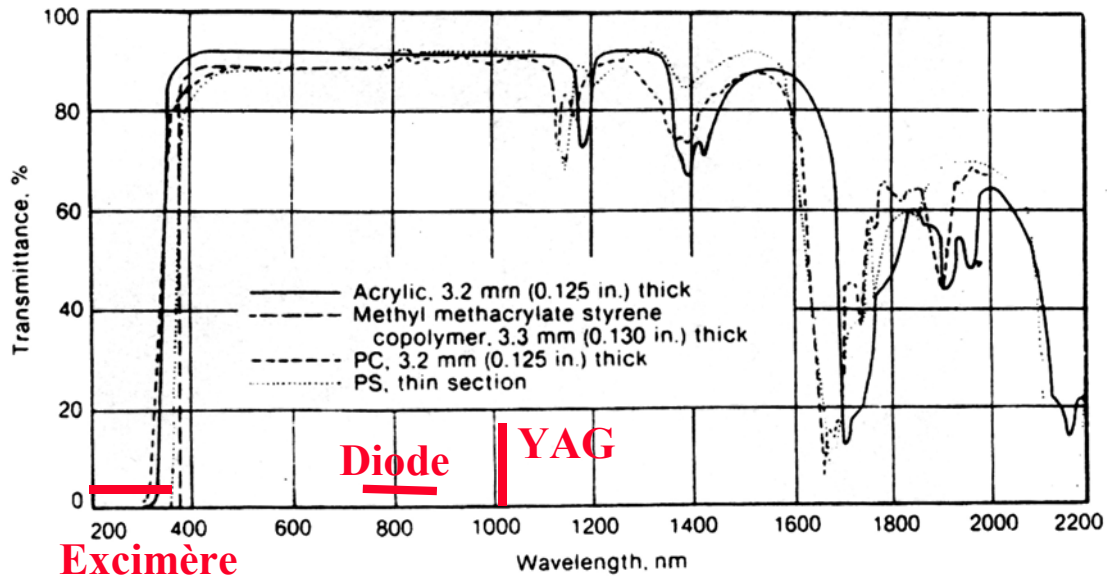


Figure IV-1 : Evolution des propriétés de transmission de polymère en fonction de la longueur d'onde

Le rayonnement va ensuite se propager et se dissiper dans le matériau. On définit alors la profondeur de pénétration, $p=1/\alpha_\lambda$, du rayonnement électromagnétique absorbé, par la relation suivante :

$$\alpha_\lambda = \left(\frac{\lambda}{4 \cdot \pi \cdot k} \right)$$

L'énergie atteignant la profondeur z , I_z , peut être estimée selon la loi de Beer-Lambert :

$$I_z = I_0 \cdot A_\lambda \cdot \exp(-\alpha_\lambda \cdot z)$$

où $I_0 \cdot A_\lambda = I_A$ Intensité absorbée

avec I_0 l'intensité incidente du faisceau laser.

L'énergie dissipée dans le matériau jusqu'à la profondeur z , $I_z(z)$, est donc :

$$I_A(z) = I_A \cdot [1 - \exp(-\alpha_\lambda \cdot z)]$$

La profondeur thermiquement affectée, Z , peut en première approximation être estimée par la relation : $Z = \sqrt{2 \cdot D \cdot \tau}$ où τ est le temps d'interaction et D est la diffusivité thermique du matériau.

Pour l'ensemble des traitements de **métaux** par laser, la profondeur affectée thermiquement, est supérieure à la profondeur de pénétration optique du rayonnement. Le couplage laser-métal peut, en pratique, être considéré comme un phénomène de surface. Au contraire les propriétés optiques et thermiques des **matériaux organiques** font que l'absorption de la radiation n'est pas uniquement un terme de surface mais également un terme de volume : la profondeur thermiquement affectée et la profondeur de pénétration optique peuvent être du même ordre de grandeur. La connaissance de ces deux paramètres, α_λ et Z , permet de calculer les profils de température dans le matériau à partir des lois de diffusion de la chaleur ^[Boyd87].

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{Q}{\rho C_p} + \frac{\delta}{\delta z} \left(\frac{D \delta T}{\delta z} \right)$$

où C_p est la chaleur spécifique

ρ la masse volumique du matériau,

D est la diffusivité thermique

Q est le terme source (flux de chaleur) qui s'exprime sous la forme générale suivante

$$Q = I_0(t) \cdot (1 - R_\lambda) \cdot \alpha_\lambda \exp(-\alpha_\lambda \cdot z)$$

Dans l'hypothèse d'un matériau semi-fini, et sans tenir compte de la variation des paramètres physiques du matériau avec la température, l'évolution de la température du matériau en fonction du temps et pour différentes profondeurs, z , est donnée par la relation suivante :

$$T(z,t) = \left[\begin{aligned} & \left(\frac{2I_0}{\kappa} \right) \sqrt{Dt} \cdot ierfc \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) - \left(\frac{I_0}{\alpha_\lambda \kappa} \right) \cdot \exp(-\alpha_\lambda z) \\ & + \left(\frac{I_0}{2\alpha_\lambda \kappa} \right) \cdot \exp(\alpha_\lambda^2 Dt - \alpha_\lambda z) erfc \left(\alpha_\lambda \sqrt{Dt} - \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \\ & + \left(\frac{I_0}{2\alpha_\lambda \kappa} \right) \cdot \exp(\alpha_\lambda^2 Dt + \alpha_\lambda z) erfc(\alpha_\lambda \sqrt{Dt}) \end{aligned} \right] \cdot \frac{(1 - R_\lambda)}{\rho C_p}$$

Dans le cas où la profondeur de pénétration optique est très inférieure à la profondeur de diffusion thermique, ce qui est généralement le cas des métaux pour la plupart des longueurs d'onde, le terme de source de chaleur, devient une source d'énergie superficielle et l'expression de la température devient :

$$T(z,t) = \left[\left(\frac{2I_0}{\kappa} \sqrt{Dt} \right) \cdot \operatorname{ierfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

2- Les effets de l'interaction laser-matière

L'interaction laser matière a pour conséquence, l'excitation des électrons, au voisinage de la surface, par absorption des photons incidents. La relaxation rapide (10^{-12} s) de ces électrons induit alors :

des effets thermiques : par propagation de la chaleur dans le matériau, la température du matériau augmente, pouvant provoquer la fusion ou la vaporisation en fonction de la densité de puissance utilisée (10^2 à 10^8 W/cm²) pour des temps d'interaction variant de la microseconde à la seconde. Ces effets thermiques sont utilisés pour des traitements de surface réalisés en phase solide ou liquide (durcissement, formation d'alliage), la découpe, le soudage, le perçage. Dans le cas où l'énergie est très localisée en surface, et déposée en un temps très court, il est possible d'obtenir une liquéfaction et une vaporisation quasi instantanée du matériau, induisant le phénomène d'ablation et la formation d'un plasma au niveau de la zone d'interaction. Les effets thermiques dans la masse du matériau sont alors très faibles car l'énergie est principalement dissipée dans les particules ablatées. Ce phénomène est principalement utilisé pour le nettoyage et le décapage de surface ainsi que le dépôt (LPVD).

des effets photochimiques : il s'agit de perturbation au niveau des liaisons interatomiques pouvant altérer les propriétés chimiques du solide, du gaz ou de l'interface solide-gaz. Dans le cas où l'énergie des photons est équivalente à l'énergie de liaison du solide, l'irradiation peut induire des ruptures de liaisons en surface (traitement de polymères, gravure de silicium en présence de chlore par un laser excimère). Ces effets font principalement l'objet d'étude en laboratoire. Les principales applications concernent les secteurs de la microélectronique, et de l'optoélectronique (dépôt et gravure avec des résolutions spatiales submicroniques).

des effets mécaniques : pour des durées d'impulsion de l'ordre de la dizaine de nanosecondes et des intensités sur cible supérieures à 10^{12} W/cm², le plasma formé lors de l'interaction est très intense et se détend dans l'espace en exerçant une pression sur la surface. Il en résulte la formation d'une onde de choc qui se propage dans le matériau et induit une déformation plastique et une mise en contrainte de la matière compactée. Ce processus permet d'améliorer la tenue en fatigue du matériau. Il est possible d'augmenter la pression imposée à la cible, ainsi que son temps d'application en interposant devant celle-ci un matériau, transparent à la

longueur d'onde utilisée, qui a pour effet de retarder la détente du plasma (traitement en milieu confiné). Les pressions ainsi générées à la surface de cible peuvent atteindre plusieurs dizaines de kbars. Le phénomène est cependant limité pour des flux incidents supérieurs à 10 GW/cm², à partir desquels le matériau de confinement devient absorbant.

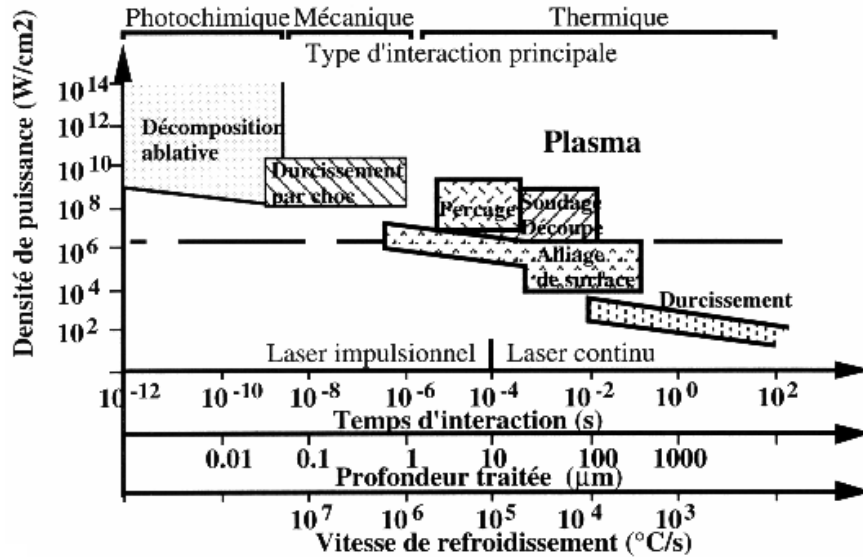


Figure IV-2 : Exemples d'applications des traitements laser en fonction de la durée d'impulsion, de la profondeur traitée et de la densité de puissance ^[Vannes88]

3- Interaction laser excimère-polymères

La spécificité de l'interaction laser - excimère est avant tout liée à la courte longueur d'onde des photons. Dans cette région du spectre UV (193 nm – 308 nm), beaucoup de polymères présentent des propriétés d'absorption au rayonnement élevée. Il en résulte que la profondeur de pénétration du rayonnement est souvent limitée à quelques centaines de nanomètres ou microns au plus. De plus, dans cette gamme spectrale, l'énergie véhiculée par un photon est susceptible d'induire en surface du polymère des effets photolytiques puisque cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison de beaucoup de liaisons rencontrées dans les polymères. Enfin, la faible durée d'impulsion des laser excimères (20 – 30 ns) limite la diffusion de chaleur dans le matériau ; les profondeurs affectées thermiquement restent faibles (quelques microns).

a) Processus chimiques

La présence de groupements chromophores (cétone, noyau aromatique...) rend les polymères absorbants dans l'UV. Pour les polymères possédant de tels groupements les profondeurs de pénétration optique sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres au micron. L'énergie

des photons UV absorbée est convertie par différents processus pour initier des réactions chimiques (Figure IV-3). L'énergie en excès est convertie en chaleur, également source d'énergie pour des réactions chimiques (thermochimie).

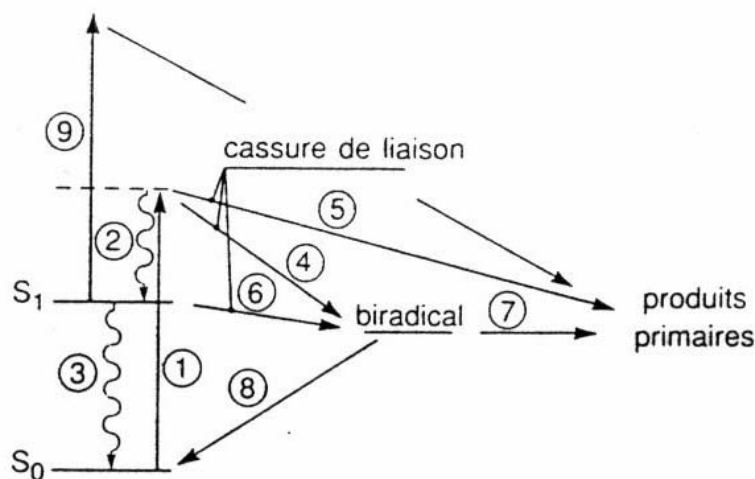
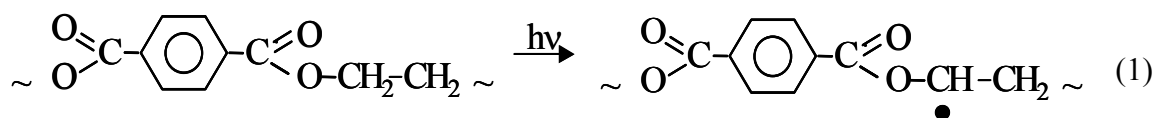


Figure IV-3 : Diagramme des niveaux d'énergie et des processus élémentaires consécutifs à l'absorption de photons UV. (1) Absorption d'un photon (2) Relaxation vibrationnelle vers le premier niveau excité (3) Conversion interne (4) (5) (6) Dissociation ou rupture de liaison (8) Recombinaison (9) Absorption d'un second photon^[Lazare96]

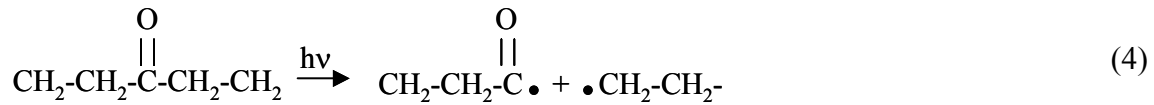
L'initiation des réactions chimiques par irradiation, ou photoinitiation entraîne la formation de radicaux. Elle résulte de l'absorption de photons soit au niveau des groupes chromophores (Figure IV-3-1), soit d'impuretés absorbantes, soit par dissociation directe d'une liaison chimique excitée. Dans le cas du PET le principal radical formé est obtenu par l'excitation du carbone en α du groupement ester (chromophore) ^[Turner73].



Cette étape d'initiation est suivie de différentes étapes de propagation et de terminaison. Les radicaux peuvent réagir avec les chaînes polymères voisines. Il en résulte une réticulation (Figure IV-4) ou une ramification. En présence d'air les radicaux réagissent avec l'oxygène. L'élément clef est alors la formation d'un radical peroxyde (équation 2). Cette réaction s'accompagne de l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur un groupe voisin (équation 3)



Les polymères présentant des liaisons C=O (cétone essentiellement, mais aussi ester) sont susceptibles de subir un clivage de type Norrish radicalaire (type I, équation 4)



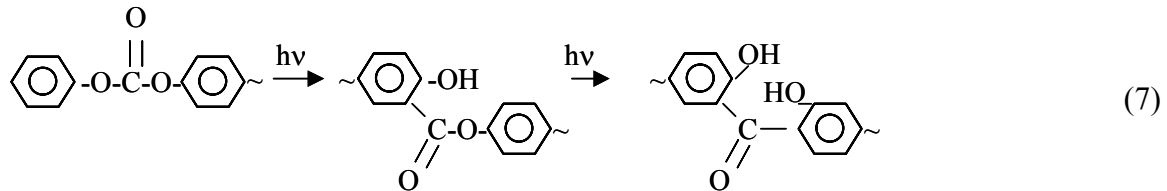
Les radicaux acyles formés lors des réactions de Norrish type I peuvent entraîner la création de terminaisons acide carboxylique (équation 5).



Dans certains cas la photooxydation d'un polymère aromatique peut conduire à l'ouverture du cycle benzénique. De telles observations ont par exemple été faites sur le polystyrène (équation 6) [Rabek 96].



Le réarrangement « photofries » est également un type de réaction courant en photochimie (équation 7). Il nécessite une structure moléculaire favorable, telle que celle du polycarbonate par exemple, ou certains polyesters [Michaille87].



Dans l'analyse des réactions photochimiques des polymères il est nécessaire de prendre en compte leur cristallinité. En effet les régions cristallines sont peu soumises à ces réactions : la rigidité des chaînes macromoléculaires favorise les recombinaisons vers l'état initial au détriment des réactions de propagation. En conséquence la photooxydation des polymères intervient essentiellement dans les régions amorphes [Turner73, Rabek96].

En ce qui concerne le PET, Turner [Turner73] a réalisé un état de l'art sur les modifications subies par ce polymère soumis à une irradiation γ et établit un schéma simplifié de mécanismes photochimiques mis en œuvre (Figure IV-4). Les réactions de propagation et de terminaison peuvent conduire à une réticulation (1), et à des ruptures de chaînes sur des

terminaisons éthyliques (2) ou acide carboxyliques (3). Toutefois dans ce schéma réactionnel l'incorporation d'oxygène n'a pas été prise en compte. Plus récemment Granier [Granier89] a également proposé quelques mécanismes réactionnels qui complètent ce schéma (Figure IV-5), à partir de l'analyse des oligomères produits par irradiation laser excimère en régime d'ablation (p.53).

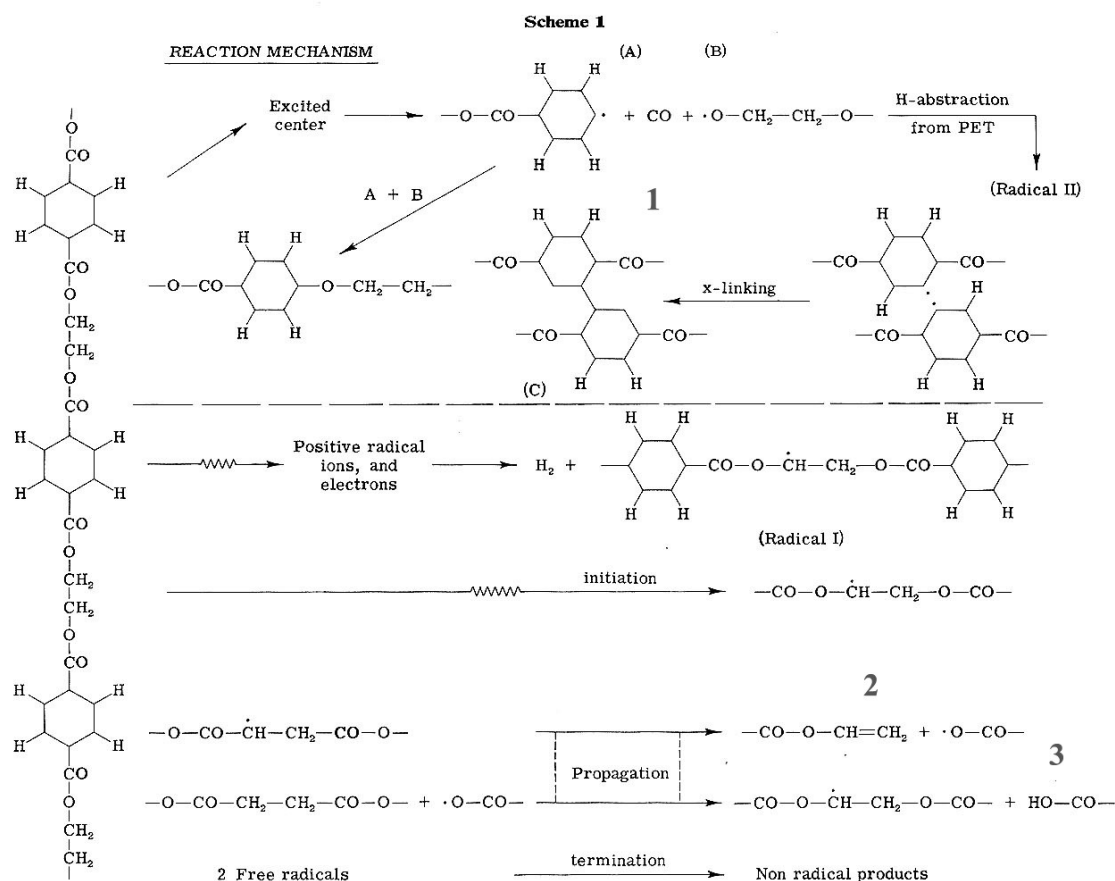


Figure IV-4 : Exemple de mécanismes photochimiques mis en jeu lors de l'irradiation γ du PET [Turner73]

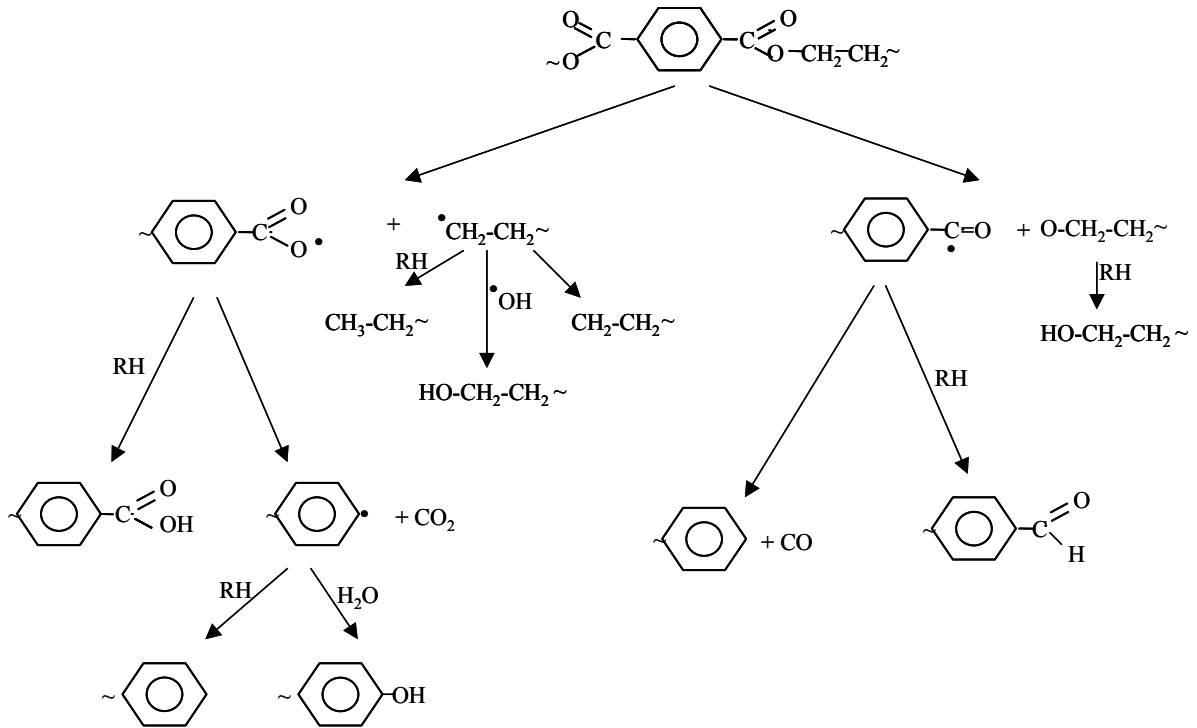


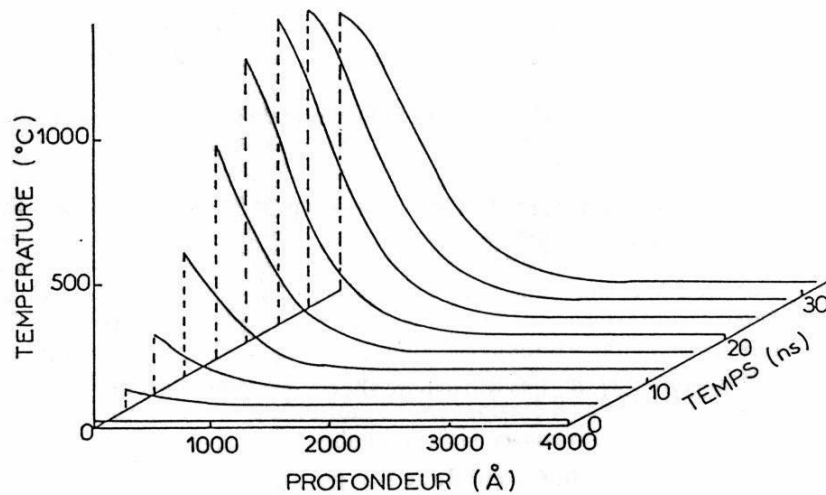
Figure IV-5 : Exemples de réactions de propagation et de terminaison lors de l'irradiation par laser excimère du PET ^[Granier89]

b) Processus thermiques

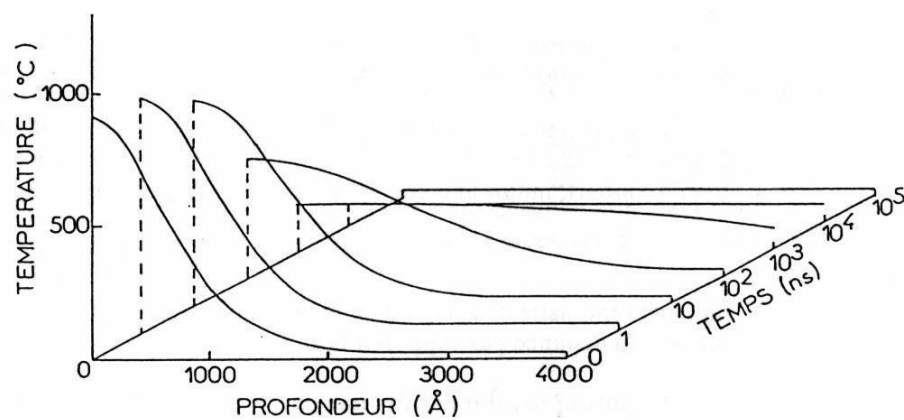
La durée d'impulsion des lasers excimère est de l'ordre de quelques nanosecondes. En outre la conductivité des matériaux polymères est faible. C'est pourquoi on néglige souvent les effets thermiques en dehors du volume irradié dans le cas des polymères. Nous avons comparé à titre d'exemple les profondeurs de pénétration thermique dans le PET et dans l'aluminium (Tableau IV-1) lors d'une irradiation par laser excimère. Nous avons pris respectivement 20 et 30 ns comme temps d'interaction à 193 et 248 nm, qui sont les durées d'impulsion de l'appareil utilisé dans cette étude. La profondeur affectée thermiquement est 100 fois plus élevée dans le métal. Dans le cas du PET des simulations ont permis d'évaluer une température maximale atteinte en surface de l'ordre de 1000°C ^[Granier89]. Les figures représentant la température en fonction du temps et de la profondeur (Figure IV-6) montrent que l'élévation de température pendant le traitement est d'une part circonscrite à la zone irradiée et d'autre part limitée dans le temps à quelques dizaines de nanosecondes. Cette température est élevée pour un polymère, cependant il faut prendre en compte que le refroidissement est très rapide puisqu'en quelques centaines de nanosecondes l'élévation de température est nulle à nouveau. Par ailleurs cette simulation a été réalisée en considérant que toute l'énergie photonique était convertie en chaleur. Il s'agit donc d'une valeur supérieure à la température réelle, l'énergie photonique étant en réalité consommée par des réactions photochimiques et thermochimiques.

Matériau	PET		Al	
	248 nm	193 nm	248 nm	193 nm
Longueur d'onde	248 nm	193 nm	248 nm	193 nm
τ (ns)	30	20	30	20
conductivité thermique (W/cmK)	0,013-0,15		237	
ρ (g/cm ³)	1,4		2,7	
Cp (J/gK)	1,3		0,9	
D (cm ² /s)	0,0071-0,0082		97,53	
z (nm)	207-222	169-182	24191	19752

Tableau IV-1 : Comparaison des profondeurs de pénétration thermique d'une irradiation par laser excimère dans un polymère (PET) et un métal (Al)



(6) Profil de température d'un film de PET pendant l'absorption d'une impulsion du laser à excimère (193 nm, 20 mJ/cm²) en fonction du temps après le début de l'impulsion.



(7) Profil de température d'un film de PET après l'absorption d'une impulsion du laser à excimère (193 nm, 20 mJ/cm²) en fonction du temps après la fin de l'impulsion.

Figure IV-6 : Profils de température en surface du PET pendant (6) et immédiatement après (7) une impulsion laser excimère [Granier89.]

4- La photoablation

Le concept d'ablation traduit une érosion progressive du matériau, s'effectuant couche à couche. Ce phénomène peut avoir lieu aussi bien avec une radiation IR que UV mais ses caractéristiques sont cependant étroitement liées à la nature de la radiation utilisée. L'ablation induite par une radiation résulte soit d'effets photochimiques conduisant à des ruptures de chaînes, soit d'effets thermiques. Le processus dépendra essentiellement de l'énergie véhiculée par les photons, de la nature des liaisons chimiques de la cible et du coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde utilisée. Il est nécessaire d'atteindre une densité d'énergie critique pour que l'ablation ait effectivement lieu. Cette fluence critique, couramment appelée seuil d'ablation, correspond à la quantité d'énergie minimale nécessaire pour rompre suffisamment de liaisons afin de vaincre la cohésion du solide. En dessous de ce seuil, l'irradiation n'entraîne pas d'ablation. Cependant, la surface ainsi irradiée subit certaines modifications, et sera différente de celle du matériau non traité. En effet, des liaisons peuvent avoir été rompues, ou encore des effets thermiques peuvent en avoir modifié la structure.

Après l'absorption de la radiation et son cortège de modifications, si la densité d'énergie est suffisante, la deuxième étape de l'ablation consistera en l'éjection des débris. Du point de vue cinétique, l'éjection de ces débris a, tout d'abord, été considérée comme un phénomène statique, intervenant après l'impulsion laser. Mais, dans la théorie de l'interface mouvante, l'éjection des débris est considérée comme un phénomène dynamique, se produisant pendant l'impulsion laser, dès lors que les conditions nécessaires à l'ablation sont atteintes. Le nuage de débris va ensuite venir s'interposer entre la radiation incidente et la surface cible, entraînant d'une part, une atténuation du faisceau, et gênant, d'autre part, l'éjection des produits ultérieurs.

Après l'impulsion laser et le phénomène d'ablation, le matériau présente une nouvelle surface, modifiée chimiquement et/ou thermiquement. En effet, une fois l'impulsion laser terminée, on trouvera sur cette surface tous les effets induits par la radiation mais n'ayant pas entraîné l'ablation : à savoir, des liaisons chimiques rompues qui pourront se reformer ou interagir avec l'atmosphère environnante, ou une resolidification consécutive à une fusion, produisant des transformations du matériau similaires à celles obtenues par un effet de trempe. Enfin, il est possible de retrouver dans la zone irradiée des débris d'ablation. Il est alors évident que cette nouvelle surface présentera des caractéristiques optiques, thermiques et chimiques différentes de celles du matériau d'origine. Si le traitement consiste en une suite

d'impulsions successives, il sera alors intéressant de vérifier si le coefficient d'absorption reste constant, si les liaisons rompues lors d'une première impulsion laser persistent jusqu'au tir suivant.

Pour terminer sur ces généralités concernant le phénomène d'ablation, il est important de s'intéresser également à la nature des particules éjectées qui peuvent se présenter soit sous forme d'un dégagement gazeux soit sous forme de fragments de chaînes souvent dégradés thermiquement. La nature de ces particules peut, en effet, intervenir au niveau de la cinétique de l'ablation.

a) Les lois d'ablation

La photoablation est principalement caractérisée par la vitesse de gravure ou profondeur ablatée par impulsion. Dans certains cas, les courbes d'ablation (profondeur ablatée par impulsion en fonction de la densité d'énergie), présentent une allure générale très proche de celle d'une fonction linéaire du logarithme de la fluence. Ces observations ont alors conduit certains auteurs à considérer que la vitesse d'ablation pouvait être modélisée par une relation de type Beer-Lambert.

En 1983, Srinivasan proposait un premier modèle dans lequel la photoablation résultait d'une explosion en volume du matériau irradié. Ce modèle se décompose en trois étapes distinctes et successives (Figure IV-7) : a- absorption de la lumière incidente, b- rupture des liaisons entraînant une surpression dans la zone atteinte par la radiation, c- éjection des fragments.

Basé sur l'hypothèse selon laquelle le mécanisme d'ablation est essentiellement photochimique, ce modèle estime la vitesse d'ablation suivant la fonction dérivée de la loi de Beer-Lambert

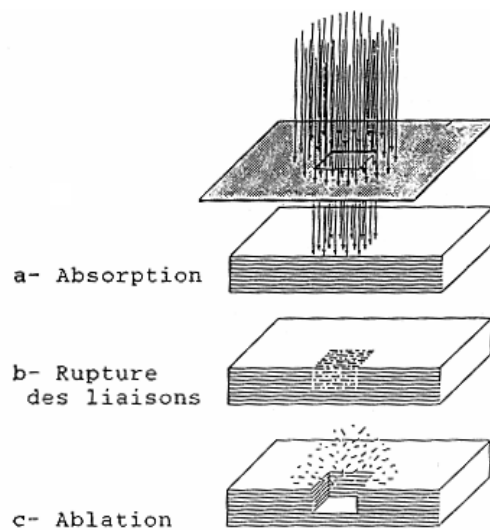


Figure IV-7 : Mécanisme de la photoablation, modèle de Srinivasan [Srinivasan83]

$$p = \frac{1}{\alpha_\lambda} \cdot \ln \frac{F}{F_T}$$

- où - p est la profondeur d'ablation par impulsion,
- α_λ est le coefficient d'absorption,

- F la fluence incidente,
- F_T la fluence seuil.

Cette équation décrit l'atténuation exponentielle de l'intensité incidente dans la matière selon la loi de Beer-Lambert, la vitesse d'ablation devenant non nulle lorsque la densité d'énergie est supérieure à celle du seuil d'ablation. Selon ce modèle, le phénomène de gravure est totalement indépendant du temps d'impulsion. Ce modèle permet, dans certain cas, de décrire les courbes expérimentales de l'évolution de la vitesse d'ablation en fonction de la densité d'énergie de la radiation. Cependant, il apparaît généralement que ce modèle n'est valable que sur un domaine de densité d'énergie. Pour les fluences trop importantes, ou trop proches du seuil d'ablation, les valeurs expérimentales de la courbe d'ablation s'éloignent de la fonction linéaire dérivée de la loi de Beer-Lambert.

Par la suite, Dyer et Srinivasan ^[Dyer86] démontrent que, lors de l'irradiation du polystyrène, l'éjection des débris d'ablation débute dès les premières nanosecondes du pulse laser. L'ablation apparaît alors comme un phénomène dynamique, ayant une certaine durée, pendant laquelle l'interface entre le faisceau laser et la surface du matériau va se déplacer et donc définir la vitesse d'ablation. De plus, les débris éjectés dès les premières nanosecondes de l'impulsion vont venir s'interposer entre le rayonnement incident et la surface du matériau pendant la dernière partie de l'impulsion. Il faudra alors tenir compte de l'atténuation de l'intensité incidente, due à l'absorption par le nuage de débris. Stutcliff et Srinivasan vont alors proposer une modélisation de l'ablation tenant compte à la fois de la dépendance temporelle de l'ablation et de l'absorption du flux incident par les débris. Le modèle de l'Interface Mouvante de Lazare et Granier ^[Lazare93] est issu de ce concept. Il rend compte de la rapidité de l'ablation et du rôle d'écran, vis-à-vis de la radiation incidente, joué par les produits qui se dégagent de la surface à des vitesses supersoniques (Figure IV-8). Il apparaît alors trois phases au sein d'une impulsion laser :

1. la préablation (I) au cours de laquelle l'intensité du faisceau augmente sans dépasser le seuil d'ablation,
2. l'ablation (II),
3. la postablation (III) pour laquelle l'intensité du faisceau atteignant l'interface n'est plus suffisante pour entraîner le processus d'ablation.

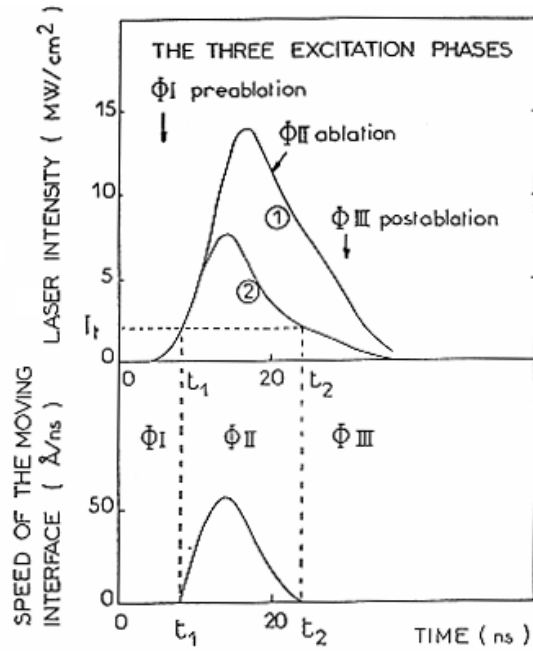


Figure IV-8 : Modélisation de l'intensité atteignant effectivement la surface : (1) profil d'intensité d'une impulsion du laser excimère. (2) intensité atteignant effectivement la surface, compte tenu de l'atténuation du faisceau laser par les produits d'ablation. En bas : profil de vitesse de l'interface mouvante en fonction du temps, pendant la phase d'ablation [Lazare93]

On suppose alors que l'interface ne bouge que lorsque l'intensité du rayonnement, atténuée par l'effet d'écran, est supérieure au seuil d'ablation instantané I_T . Le déplacement de l'interface se fait alors à une vitesse proportionnelle à la fraction de l'intensité supérieure au seuil. La vitesse ponctuelle de l'interface peut alors être exprimée par la relation suivante :

$$v_{(t)} = k(I_{(t)} - I_T)$$

où k est appelée constante de la vitesse d'ablation.

Selon la loi de Beer-Lambert, l'effet d'écran est, à tout instant proportionnel, à l'épaisseur optique du nuage de débris (Figure IV-9) :

$$I_{(t)} = I_0 \cdot \exp(-\beta_{(t)} \cdot x_{(t)})$$

où β est le coefficient d'absorption des débris, ou coefficient d'écran

x est l'épaisseur du nuage.

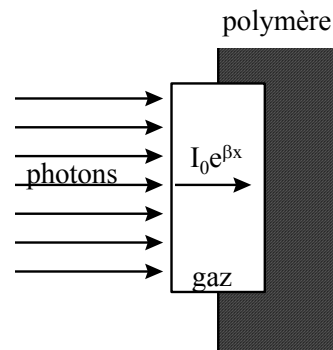


Figure IV-9 : modèle de l'interface mouvante [Lazare93]

La profondeur d'ablation par impulsion d est alors donnée par l'équation suivante :

$$d_{(F)} = \int_{t_1}^{t_2} k \left(I_0 \cdot \exp(-\beta \cdot x_{(t)}) - I_T \right) \cdot dt$$

Les valeurs de β et k ont été obtenues pour un grand nombre de polymères et il apparaît que ces constantes dépendent de la nature chimique de ceux-ci. Ainsi, les polymères riches en oxygène et ne contenant pas de cycles aromatiques, présentent une faible constante d'écran et une importante constante d'ablation. En revanche, la présence de cycles aromatiques augmente le coefficient d'écran et diminue la constante d'ablation. Ce modèle permet de décrire les écarts de certaines courbes d'ablation, par rapport à celles obtenues avec un calcul de type Beer-Lambert.

5- Ablation du PET

a) Détermination du seuil d'ablation

La détermination du seuil d'ablation d'un matériau à une longueur d'onde donnée n'est pas toujours aisée. Les valeurs déterminées dépendent de la technique utilisée pour cette mesure (sensibilité de la mesure d'enlèvement de matière). Le seuil d'ablation peut varier pour un même polymère selon ses paramètres physiques (taux de cristallinité, contraintes de surface, rugosité de surface) ou chimiques (présence d'additifs). En outre il peut, pour un polymère, évoluer au cours de l'irradiation laser notamment en raison de changement des propriétés d'absorption du matériau. Il en résulte que l'on trouve dans la littérature des valeurs qui diffèrent selon les auteurs. Dans le cas du PET, les données de la littérature et celles déterminées au cours de cette étude sont rassemblées dans le Tableau IV-2 pour 193 nm et 248 nm. Selon la source, le seuil d'ablation du PET varie entre 20 mJ/cm² et 32 mJ/cm² à 193 nm et 22 mJ/cm² et 40 mJ/cm² à 248 nm. Les valeurs de seuil les plus faibles ont été obtenues par mesure de perte de masse en utilisant une microbalance à quartz dont la très grande sensibilité permet de détecter de faible variation de masse (Figure IV-10). L'épaisseur ablatée est mesurée après une seule impulsion laser afin de ne pas être perturbée par les modifications subites éventuellement par le PET au cours d'une impulsion précédente.

Dans notre étude, les seuils d'ablation sont obtenus en extrapolant à une vitesse d'ablation nulle l'évolution de la profondeur ablatée par impulsion en fonction de la fluence incidente (Figure IV-11). La profondeur ablatée pour une fluence donnée est mesurée par profilométrie mécanique après quelques centaines d'impulsions laser et moyennée pour obtenir la profondeur ablatée par impulsion. Les vitesses d'ablation que nous avons obtenues en

laboratoire sont assez voisines de celles présentées sur la Figure IV-10. Nous avons constaté également, comme Granier ^[Granier89] une vitesse plus élevée à 248 nm qu'à 193 nm. Ceci résulte en partie d'un écrantage plus important à 193 nm (constante β plus élevée).

Dans la gamme de fluence utilisée, l'évolution de la profondeur ablatée p avec la fluence suit une loi Beer-Lambert, par conséquent il existe une relation linéaire entre p et $\ln(\text{fluence})$. Le seuil d'ablation est donc calculé à partir de cette relation :

$$\alpha = p / n \left(\frac{F}{F_T} \right)$$

Les seuils d'ablations dans cette étude sont calculés à partir de la partie linéaire de la courbe, c'est-à-dire sans prendre en compte les points les plus proches du seuil. Par conséquent ces valeurs correspondent à une surface déjà modifiée par l'accumulation des impulsions requises par la mesure de profilométrie. Les seuils déterminés sont donc un peu supérieurs à ceux déterminés par microbalance.

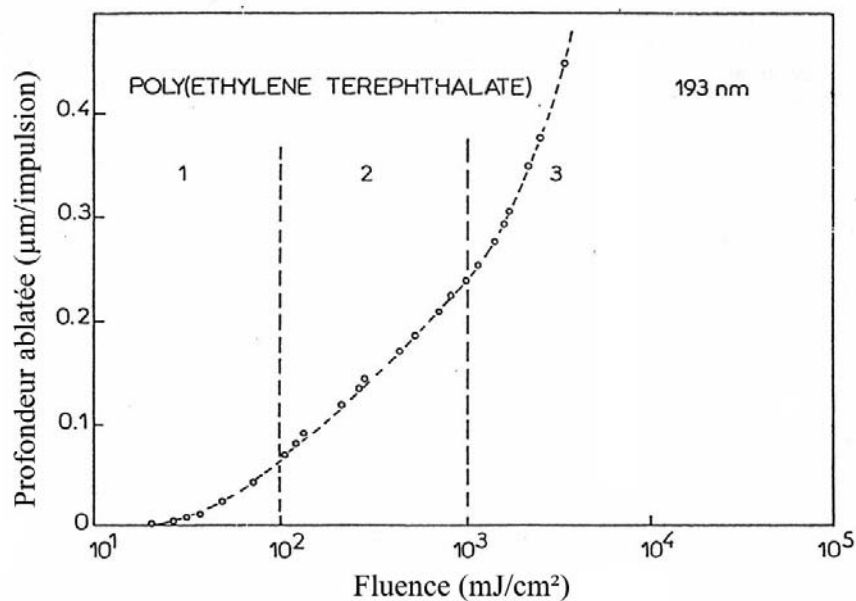


Figure IV-10 : Courbe d'ablation du PET à 193 nm ^[Granier89] mesurée avec une microbalance à quartz piézo-électrique

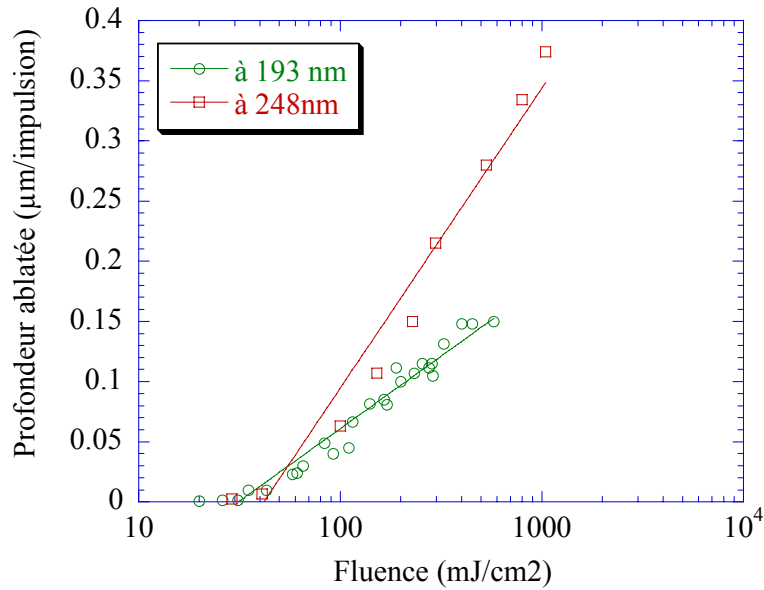


Figure IV-11 : Courbes d’ablation du PET irradié par laser excimère à 193 nm et 248 nm

Méthode de détermination	193 nm		248 nm	
	F _{seuil} (mJ/cm²)	α (cm ⁻¹)	F _{seuil} (mJ/cm²)	α (cm ⁻¹)
Profilométrie mécanique (cette étude)	23 ± 3	4,4.10 ⁵	33 ± 4	1,4.10 ⁵
Microbalance à quartz piézo-électrique [Lazare87, 88, 92, Granier89]	20 ± 1	3.10 ⁵	22-28 ± 1	1,6.10 ⁵
Profilométrie mécanique [Rossier99, Heitz92]	32		40	

Tableau IV-2 : Seuils d’ablation et coefficients d’ablation expérimentaux et théoriques du PET

On peut comparer les seuil d’ablation du PET à ceux du PBT et du PC (Tableau IV-3). Les valeurs sont relativement proches pour ces trois matériaux qui par ailleurs présentent des propriétés d’absorption élevées dans l’UV. Cette similitude dans le cas du PET et PBT résulte de la similitude chimique entre les deux matériaux qui possèdent des groupements chromophores identiques (noyau benzénique et fonction ester). Les coefficients d’absorption déterminés dans notre étude (Tableau IV-3) sont obtenus à partir de la courbe d’ablation

déterminée expérimentalement, tirés de la relation de Beer-Lambert. Ils sont peu différents des valeurs de la littérature et confirment la forte absorption de ces matériaux aux rayonnements des lasers excimères.

		PC [Lazare88, 96] 248 nm	PBT [Wesner97,Lazare92] 248 nm 193 nm		PET [Lazare88, Granier89, Heitz92, Rossier99] 248 nm 193 nm	
Seuil d'ablation (mJ/cm ²)	Cette étude	38	37	21	33 ± 4	23 ± 3
	bibliographie	32-40	38		22-40	17-32
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	Cette étude	4,5.10 ⁴	1,1.10 ⁵	4,8.10 ⁵	1,4.10 ⁵	4,4.10 ⁵
	bibliographie		7,6.10 ⁴ /1,7.10 ⁵	2,8.10 ⁵	1,6.10 ⁵	3.10 ⁵

Tableau IV-3 : Comparaison des seuils d'ablation et coefficients d'ablation du PET, PC et PBT

Différents essais pour déterminer ces coefficients directement par spectrométrie en transmission ont été réalisés sans succès. Le coefficient d'absorption extrêmement élevé du PET et la difficulté à mettre en œuvre ce matériau sous forme de film mince n'ont pas permis de réaliser de mesure directe du coefficient d'absorption, ni de son évolution en fonction par exemple d'un traitement laser du PET notamment en régime de traitement de surface.

B Effets d'un traitement laser sur le PET

Certains auteurs ont déjà fait état des modifications chimiques et physiques engendrées par un traitement laser excimère. Le PET est un matériau fortement absorbant qui a été retenu pour des études sur le phénomène de photoablation [Lazare87, Lazare88, Mahan88] et de photodégradation [Wang99]. D'autre part les nombreuses applications du PET ont poussé les industries à rechercher certaines modifications physiques et/ou chimiques : microgravure [Rossier99], teinture [Watanabe99], métallisation [Niino92, Heitz92] par exemple. Après avoir déterminé le seuil d'ablation du PET, nous présenterons un état de l'art concernant l'étude des modifications engendrées sur une surface polymère par une irradiation laser excimère en fonction du régime de traitement (ablation ou traitement de surface). Des travaux déjà menés sur le PET seront plus particulièrement décrits.

1- En régime d'ablation

La grande majorité des travaux explorent plus particulièrement le domaine de l'ablation du PET et s'intéressent aux lois régissant l'enlèvement de matière. Quelques auteurs ont caractérisé les effets induits sur la surface ablatée. Outre l'enlèvement de matière, les modifications observées sont d'ordre chimique ou structurales.

a) Modifications chimiques

L'irradiation du PET sous air par un laser excimère au-dessus du seuil d'ablation conduit généralement à une diminution du taux d'oxygène en surface avec le nombre d'impulsions et la fluence [Chtaib89, Kokai90, Lippert93, Watanabe99] jusqu'à une valeur palier [Granier89, Watanabe93], parfois en passant par un minimum [Chtaib89]. Cette perte d'oxygène correspond à l'élimination de groupements CO et CO₂ observée par XPS ou IR. Ainsi Watanabe [Watanabe93] (Figure IV-12) a déterminée par des mesures à angle d'émergence variable qu'en régime d'ablation (100 mJ/cm²) le rapport d'intensité des pics O/C est presque

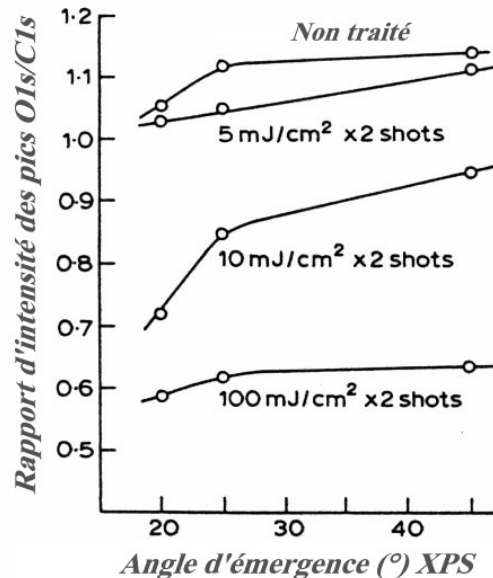


Figure IV-12 : Rapport des intensités des pics O1s/C1s obtenus par XPS sur une surface de PET irradié par laser excimère (248 nm, 2 impulsions) à différentes fluences en fonction de l'angle d'émergence [Watanabe93]

divisé par deux jusqu'à une profondeur de 4 nm environ (angle d'émergence 50°). Le taux d'oxygène reste constant sur cette profondeur, contrairement à l'irradiation à 10 mJ/cm² c'est à dire sous le seuil d'ablation. D'autres auteurs au contraire observent une oxydation [Bahners90Saito97]. L'irradiation sous air peut s'accompagner d'une diversification des groupements oxygénés observée par d'autres moyens d'analyses tels que la colorimétrie [Watanabe99] ou le potentiel de surface [Niino90]. Par ailleurs, en utilisant une fluence suffisamment élevée il est possible d'ablater le polymère en laissant une surface non modifiée. Ainsi Novis [Novis89] a montré la conservation de la composition chimique du polystyrène (PS, seuil d'ablation 10 mJ/cm²) au-delà de 50 mJ/cm².

b) Modifications de mouillabilité :

L'évolution de la tension de surface des polymères avec un traitement est souvent mesurée par l'angle de contact. Dans le cas du traitement du PET par laser excimère au-dessus du seuil

d'ablation, il confère à la surface une diminution de son hydrophilie (angle de contact eau-PET) aux deux longueurs d'onde [Rossier99, Granier89, Lippert93.] et plus précisément de la composante polaire de la tension de surface (Figure IV-13). Elle est reliée en général à la décarboxylation. Certains auteurs soulignent également le rôle de l'orientation des groupements chimiques susceptibles sur la diminution de l'angle de contact : ainsi, selon Watanabe [Watanabe93.] les fonctions polaires orientées perpendiculairement à la surface dans le PET cristallin non traité, subissent une rotation vers le coeur du polymère après traitement laser.

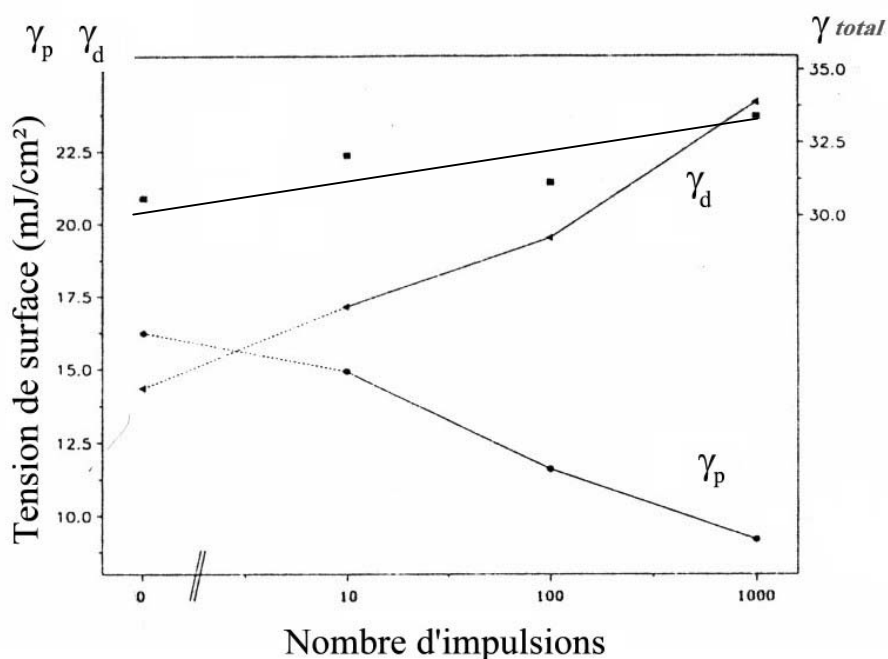


Figure IV-13 : Variation des composantes polaire et dispersive du travail réversible d'adhésion eau-PET calculé par des mesures de mouillabilité [Lippert93]

c) Modifications structurales :

Sur les polymères semi-cristallins il a été montré que l'irradiation par laser excimère entraîne une diminution du taux de cristallinité, voire une amorphisation [Lazare93, Lippert93, Bahners90]. Ce phénomène intervient dès la première impulsion et ne semble pas dépendant du nombre d'impacts. L'épaisseur affectée augmente avec la fluence jusqu'à atteindre une valeur maximale en régime d'ablation. Les valeurs, déterminées par ellipsométrie sont 800 Å à 193 nm et 1600 Å à 248nm [Granier89, Lazare93]. Cette amorphisation est généralement attribuée à un effet thermique (fusion puis refroidissement très rapide) bien qu'un effet photolytique ne soit pas totalement exclu.

Par ailleurs l'ablation du PET entraîne une diminution du poids moléculaire moyen en surface par formation d'oligomères [Granier89, Watanabe99] qui constituent une couche soluble dans l'acétone de profondeur variant avec le coefficient d'absorption et indépendante de la fluence au-dessus du seuil d'ablation [Granier89].

d) Modifications physiques

Comme c'est le cas pour de nombreux polymères l'ablation du PET augmente sa rugosité de la surface en y faisant apparaître différentes formes de relief : des cônes mais aussi des texturations en réseau encore appelées vagues [Lippert93, Dyer90], ou des structures en tête d'épingles (Figure IV-14). L'origine des cônes peut être attribuée aux produits d'ablation qui se redéposent [Sadras98] et forment un masque [Lippert93], à une vitesse d'ablation différente entre les zones amorphes et cristalline [Novis89, Rossier99], à la présence d'impuretés [Sadras98]. Il semble que dans le cas des structururations en réseau la périodicité et la direction des alignements soit dépendantes des paramètres lasers (polarité, longueur d'onde, angle d'incidence du faisceau) et matériau (cristallinité et direction d'étirement lors de la mise en forme).

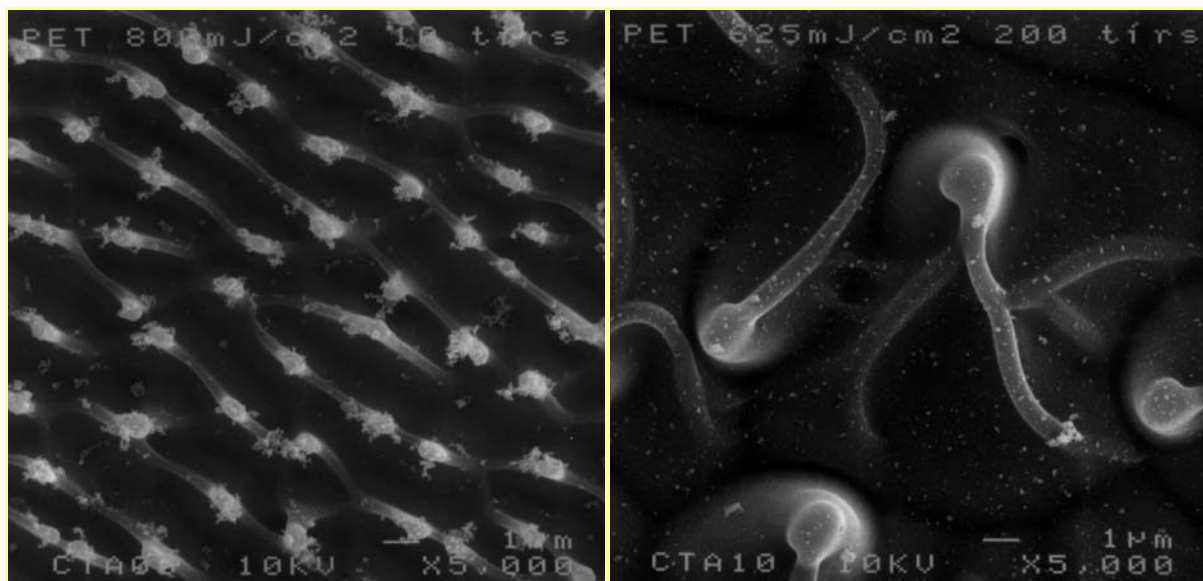


Figure IV-14 : Observation MEB de PET après une irradiation de 200 impulsions à 248 nm sous air à 625 mJ/cm²

2- Sous le seuil d'ablation

Quelques travaux font état de modifications engendrées par un traitement par laser excimère à faible fluence.

a) Modifications chimiques

Peu de travaux ont reporté les variations de la composition chimique de surface du PET traité sous le seuil d'ablation. Des irradiations à 193 nm^[Chtaib89], 248 nm^[Watanabe93] et 308 nm^[Lippert93] montrent que le taux d'oxydation du PET diminue après irradiation sous le seuil d'ablation de façon moins marquée qu'en régime d'ablation (Figure IV-12). Ces résultats, peu nombreux sur le PET sont en contradiction avec des études spécifiques sur les effets d'une irradiation laser sous le seuil d'ablation sur d'autres polymères : PEEK, PE et PP. Il est fait état d'une oxydation de la surface polymère suite à l'incorporation d'oxygène de l'air^[Sadras98, Aubanel, Sage01]. Dans le cas de polymères peu absorbants, tels que les polymères fluorés (PTFE, FEP ou PVDF), l'irradiation à des fluences nettement inférieures au seuil d'ablation (de l'ordre de 1 J/cm²) peut conduire à des réactions photochimiques. Pourtant, si l'énergie photonique à 193 nm est suffisante pour rompre une liaison CF l'absorption est trop faible pour activer la surface^[Niino93]. Toutefois le choix d'une atmosphère réactive permet d'initier ces réactions photochimiques. Ainsi Niino^[Niino93] et Okoshi^[Okoshi91] greffent des fonctions amines par irradiation à 193 nm en présence respectivement d'hydrazine gazeux, et d'un mélange NH₃+B₆H₆. Izumi^[Izumi98] n'utilise pas de couverture gazeuse réactive : il a étudié les mécanismes de formation de liaisons diène et triène en surface du PVDF irradié par laser excimère sous vide en fonction de la longueur d'onde utilisée (193 ou 248 nm).

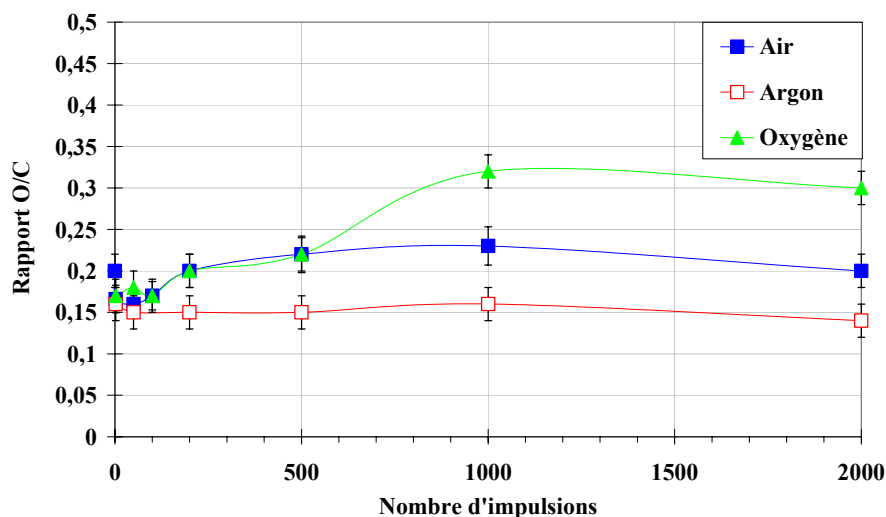


Figure IV-15 : Evolution du rapport atomique O/C mesuré par XPS sur une surface de PEEK irradiée à 193 nm sous le seuil d'ablation à 20 mJ/cm² sous différentes atmosphères^[Sadras98]

b) Modifications de mouillabilité

Watanabe ^[Watanabe93] observe une légère diminution de l'angle de contact avec l'eau à faible nombre d'impulsions (<5) et faible fluence (<10 mJ/cm²). Elle est attribuée à un changement d'orientation des chaînes polymères, plutôt qu'à la faible perte d'oxygène constatée. Là encore ces résultats sont en contradiction avec le comportement du PEEK, du PP et du PE étudié spécifiquement sous leur seuil d'ablation. Ces polymères voient leur énergie de surface, et par conséquent leur mouillabilité, augmenter grâce à un renforcement de la polarité de la surface (Figure IV-16), liée à l'incorporation d'oxygène ^[Sadras98, Aubanel, Sage01]. De manière similaire l'incorporation de fonctions amines en surface de polymères fluorés confèrent à cette surface des propriétés hydrophiles ^[Niino93, Okoshi91]. Murahara ^[Murahara01] a quant à lui utilisé un confinement liquide aqueux pour une irradiation à 193 nm à très faible fluence (15 mJ/cm²) du téflon poreux pour augmenter son hydrophilie.

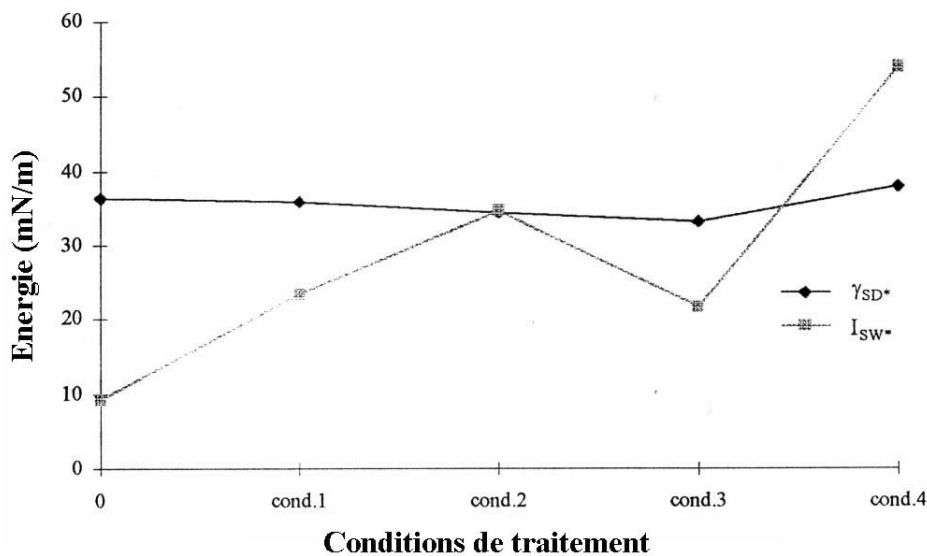


Figure IV-16 : Composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d) et interaction polaire spécifique (I_{SW}) du PP pour différentes conditions de traitement sous le seuil d'ablation ^[Aubanel]

c) Modifications physiques et structurales

LIPSS : il existe un domaine de traitement de surface par différents lasers qui conduit à créer en surface des polymères un relief périodique formé de vagues ^[Lazare97] couramment désignées sous le terme LIPSS. En ce qui concerne le PET irradié par un laser excimère ce phénomène a été observé après plusieurs centaines d'impulsions à faible fluence. Ces structures ont été observées sur plusieurs autres polymères tels que PBT, PS, PC, PI ^[Lazare92, 97]. La période de ces structures est déterminée par l'angle d'incidence du faisceau, la nature du polymère (son

indice optique) et la longueur d'onde du faisceau. La polarisation du faisceau influence l'orientation de ces structures. Leur formation est due aux interférences entre le rayon incident et une onde de diffraction surfacique (SSW : Surface Scattered Wave) qui produit des modulations de l'énergie absorbée. Par ailleurs le mécanisme a été identifié comme une gravure dont le mécanisme réactionnel est thermique et/ou chimique : décarboxylation pour le PET, dégradation par oxydation pour le PI par exemple [Lazare92].

Amorphisation : l'amorphisation de surface détectée en régime d'ablation est également détectée en dessous du seuil d'ablation à partir d'un certain seuil de fluence. Ce seuil dans le cas du PET est de l'ordre de 7 mJ/cm² à 193 nm et 17 mJ/cm² à 248 nm. A partir de ce seuil et jusqu'à atteindre le seuil d'ablation du PET on observe une augmentation de l'épaisseur amorphisée [Lazare93].

C Présentation de l'installation

Le laser excimère est un laser impulsionnel dont la longueur d'onde (UV) dépend du mélange gazeux utilisé. L'appareil utilisé est un Lambda Physic LPX 200i. Deux longueurs d'onde peuvent être obtenues 193 nm avec un mélange argon-fluor et 248 nm avec le mélange krypton-fluor (Tableau IV-4). Chacune présente une durée d'impulsion et une énergie maximale propre. La durée d'impulsion est mesurée à partir du profil temporel de l'impulsion (Figure IV-17) recueilli par un oscilloscope relié à une photodiode.

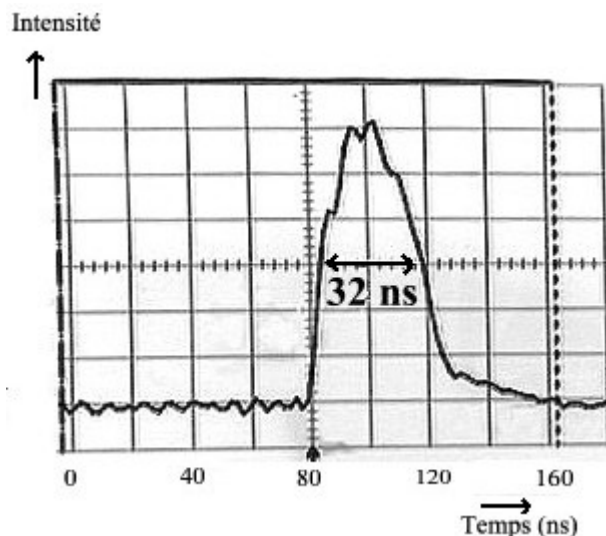


Figure IV-17 : Impulsion à 248 nm

Mélange gazeux	Longueur d'onde	Durée de l'impulsion	Fréquence de tir	Energie maximale par impulsion à 10 Hz
KrF	248 nm	30 ns	1-100 Hz	300 mJ
ArF	193 nm	20 ns	1-100 Hz	600 mJ

Tableau IV-4 : Impulsions obtenues par le laser excimère du CLFA

En sortie de cavité le faisceau est rectangulaire (2,5 x 1,5 cm²). La répartition d'énergie est de type Gaussien dans la largeur et créneau dans la longueur (Figure IV-20). Par conséquent l'irradiation homogène des surfaces requiert une mise en forme du faisceau.

1- Mise en forme du faisceau

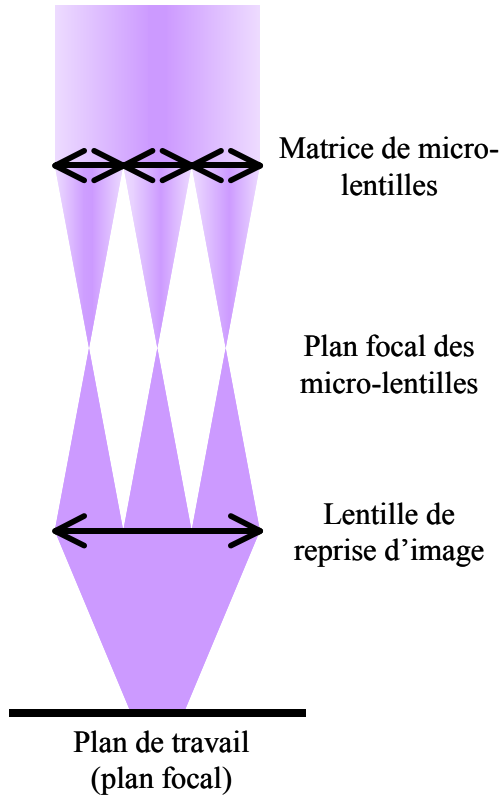


Figure IV-18 : schéma de principe du fonctionnement de l'homogénéiseur de faisceau

L'homogénéisation du faisceau est réalisée à l'aide d'un dispositif de mise en forme. Dans un premier temps le faisceau rectangulaire est ramené à une section carrée par un **système afocal** constitué de deux lentilles cylindriques, la première divergente et la seconde convergente. Puis le faisceau est segmenté par une matrice de 49 **micro-lentilles** carrées (Figure IV-18). Les micro-faisceaux obtenus sont ensuite recombinaés dans le plan focal par une **lentille de reprise d'image**. Le rapport des focales entre la lentille de reprise et les micro-lentilles fixe les dimensions de la taille éclairée de façon homogène : (2,5 mm)², (4 mm)², (7mm)² ou (15 mm)². Une caméra UV (COHU) permet de visualiser la répartition d'énergie de l'impact laser sur le plan focal sous forme d'intensité lumineuse (Photo 1), et un logiciel de traitement d'image transcrit ce signal en profils (Figure IV-19). La

répartition de l'énergie dans le plan montre une variation relative de l'intensité lumineuse inférieure à 10%.

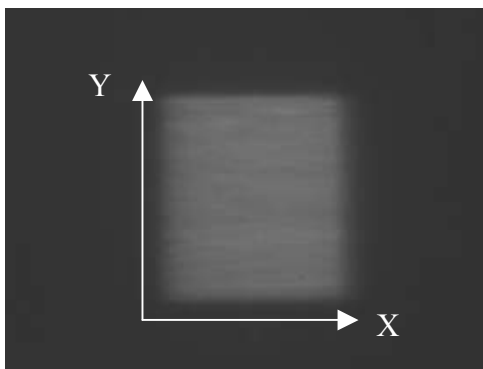


Photo 1 : Image par caméra UV de l'impact laser sur la surface

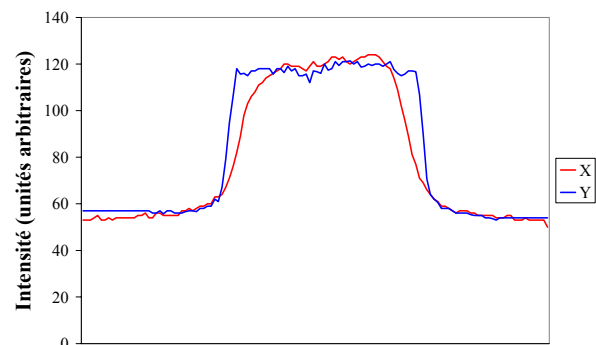


Figure IV-19 : Profils d'intensité lumineuse de l'impact laser sur la surface

2- Surface irradiée

Dans le dispositif actuel de traitement de surface, l'irradiation est réalisée sur une surface plane. Le substrat à traiter est fixé sur une table de déplacement X-Y pilotée par informatique qui permet un balayage de toute sa surface sous le faisceau fixe.

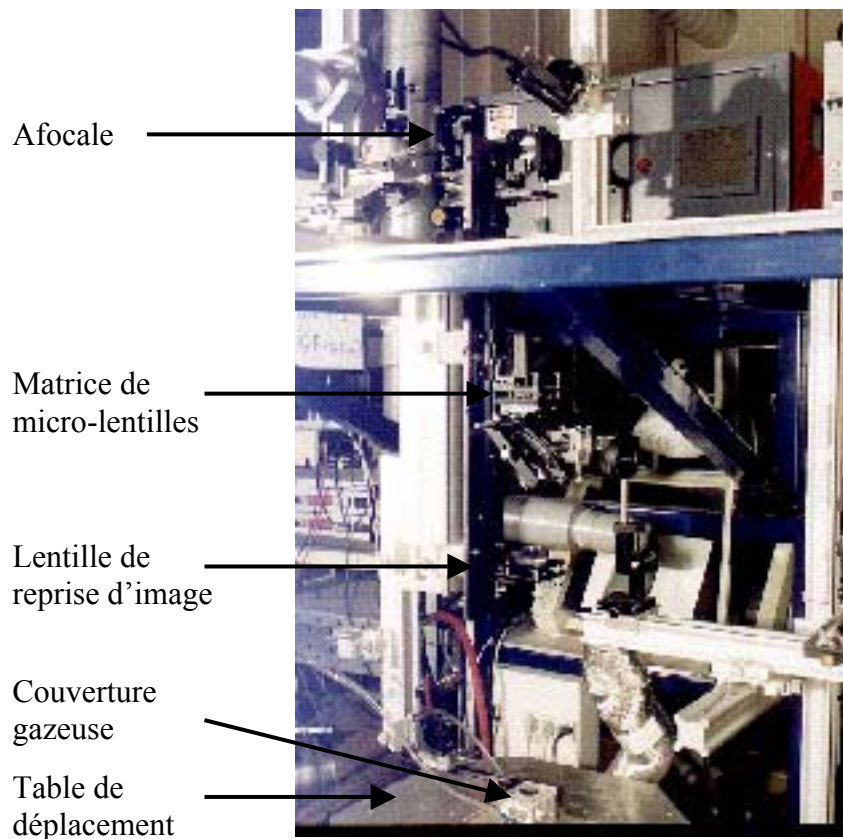


Photo 2 : Mise en forme du faisceau à la sortie du laser excimère. CLFA

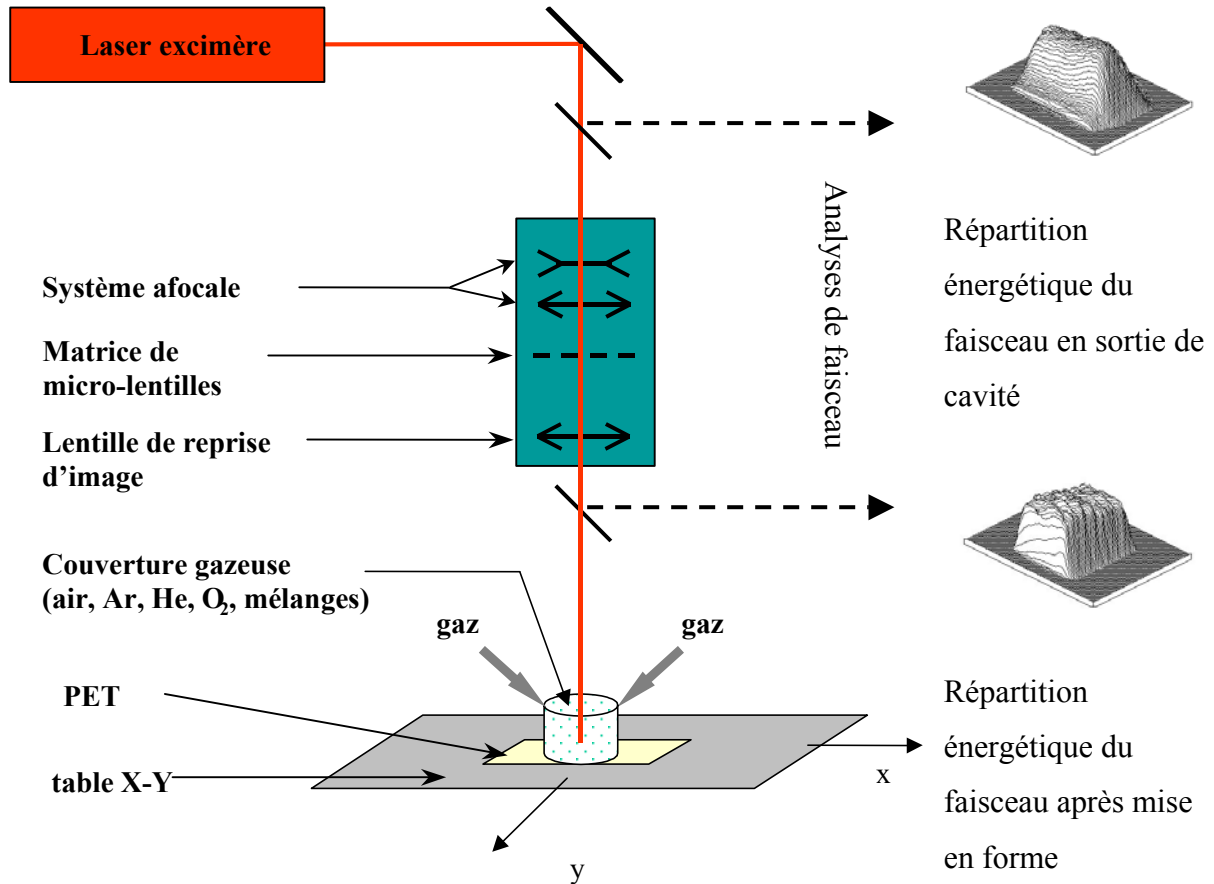


Figure IV-20 : Schéma de l'installation de traitement de surface du PET par laser excimère

3- Atmosphère de traitement

Les traitements sont effectués sous pression atmosphérique. L'irradiation peut être réalisée dans un mélange gazeux contrôlé au moyen d'une « souris ». Il s'agit d'une cage hermétique ouverte sur sa base correspondant au plan de travail et laissant passer le faisceau par une hublot en MgF_2 (Figure IV-20). Les gaz sont injectés dans la souris à débit constant. Les couvertures gazeuse peuvent être différents gaz tels que l'oxygène, l'azote, l'argon ou l'hélium, ou encore des mélanges.

D Choix des conditions de traitement

1- Conditions de traitement

Nous nous sommes intéressés à l'étude exhaustive des paramètres laser en régime de traitement de surface, c'est-à-dire sous le seuil d'ablation.

Les paramètres du procédé laser dont nous allons étudier l'influence sur les modifications surfaciques du PET sont :

La **fluence** variera de 5 à 20 mJ/cm² à 248 nm et de 5 à 10 mJ/cm² à 193 nm.

Le nombre d'impulsions : 1 à 1000

L'**atmosphère de traitement**. L'hélium (ou l'argon) sera employé pour la réalisation de traitements sous atmosphère neutre. Nous comparerons les effets sur la surface du PET avec le cas de traitements sous air ou en présence du mélange 5%O₂-95%He (identique au mélange des traitements plasma).

La **longueur d'onde** : 193 nm (ArF) ou 248 nm (KrF)

La **fréquence** du laser restera constante à 10 Hz.

V Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre l'importance de l'étape de préparation de surfaces polymères avant leur métallisation. L'intérêt de cette étude est de mettre en avant deux procédés « propres », c'est-à-dire générant un minimum de déchets : le plasma hors-équilibre et le laser excimère.

Le polyéthylène téréphtalate, choisi pour cette étude, est un matériau inerte chimiquement, présentant une surface lisse peu mouillable, dont nous avons déterminé les propriétés de surface : topographie, mouillabilité, composition chimique. Une revue bibliographique nous a permis de choisir un procédé plasma hors-équilibre basse fréquence avec un mélange plasmagène d'hélium et d'oxygène. La proportion 5% d'oxygène et 95 % d'hélium a été optimisée afin d'arriver à un compromis avantageux entre une incorporation d'oxygène importante et une réticulation de la surface assurant une bonne stabilité des modifications induites. Quant au procédé laser excimère, le régime de traitement choisi est celui de traitement de surface, c'est-à-dire à une fluence inférieure au seuil d'ablation, 23 mJ/cm² à 193 nm et 33 mJ/cm² à 248 nm.

CHAPITRE 2

Modifications topographiques et chimiques de la surface du PET

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des modifications induites en surface du PET par les traitements laser et plasma. Pour cela différentes techniques d'analyse ont été mises en œuvre en vue de déceler les modifications topographiques, structurales et chimiques susceptibles d'avoir lieu. Les modifications topographiques ont été analysées à l'échelle micrométrique par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). Des analyses par spectrométrie infrarouge et MEB ont permis de soupçonner des modifications de cristallinité en surface du PET irradié par laser excimère. Enfin une partie importante de ce chapitre est consacrée à l'étude des modifications chimiques des surfaces traitées. Différentes techniques ont été utilisées : spectrométrie infrarouge, spectroscopie de photoélectrons X, et spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF SIMS). Chacune de ces techniques apporte des informations complémentaires sur la nature des modifications induites, pour des profondeurs sondées différentes.

Ces modifications des surfaces traitées ont été étudiées pour chacun des procédés de préparation de surface en fonction des paramètres : temps de traitement et mélange gazeux He-O₂ pour le procédé plasma ; nombre d'impulsions, fluence, longueur d'onde et atmosphère pour le procédé laser. La corrélation de l'ensemble des résultats obtenus nous permettra d'interpréter l'état des surfaces traitées à partir de la connaissance des interactions plasma/matériau et laser/matériau.

I Modifications topographiques

Les procédés plasma hors-équilibre et laser excimère ont été choisis pour leur capacité à modifier la composition chimique de la surface ainsi que ses propriétés de mouillabilité, sans augmenter sa rugosité macroscopique. En effet, lorsque le polymère est destiné à être métallisé par évaporation sous vide la rugosité de sa surface doit rester faible devant l'épaisseur du dépôt métallique (de l'ordre de la centaine de nanomètres). En outre la rugosité est un facteur clef de l'adhérence, il est donc nécessaire de le maîtriser.

C'est pourquoi il est important de caractériser ce paramètre topographique à des échelles micrométriques et nanométriques. Nous allons pour cela utiliser deux types de microscopies : électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM).

A Microscopie électronique à balayage : MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la surface d'un échantillon conducteur jusqu'à des détails micro- ou nanométriques selon le type d'appareil et le matériau utilisé. Cette observation est rendue possible par des interactions électron-matière : un faisceau incident d'électrons balaye la surface de l'échantillon. La diffusion inélastique de ces électrons à travers le matériau provoque l'émission d'électrons secondaires provenant des niveaux de cœur des atomes. La quantité émise est fonction de la topographie de la surface. Une autre technique consiste à détecter les électrons rétrodiffusés en plaçant l'échantillon perpendiculairement au faisceau incident. Leur quantité varie alors avec le numéro atomique des atomes et l'image reflète les variations dans la composition de la surface. La profondeur analysée est de l'ordre de 1 μm .

L'observation MEB est couplée à une analyse X ou EDS. Elle permet d'obtenir un spectre de la composition de l'échantillon atome par atome. Pour les polymères cette technique n'est pas quantitative car ce système est peu sensible aux atomes légers tels que C et O.

Afin de pouvoir analyser des échantillons isolants tels que les polymères il est nécessaire de recouvrir leur surface d'un film conducteur. Ainsi les charges induites par le bombardement électronique peuvent s'écouler. Nous avons utilisé du platine déposé par évaporation sous vide (3 nm).

Nos mesures ont été réalisées sur deux appareils du CTA* d'Arcueil. Le premier est un microscope à effet de champ JEOL 6300 F. Le grossissement de la surface de PET peut atteindre x 20000, et exceptionnellement x 50000. Au-delà la structure du platine utilisé pour la métallisation des échantillons masque l'échantillon. Le deuxième est un microscope à

filament de tungstène pour lequel le grossissement peut atteindre x4000. Dans les deux cas nous avons utilisé une tension d'accélération de 10 keV.

B Microscopie à Force Atomique : AFM

La microscopie à force atomique (AFM*) permet de visualiser la surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Le matériau est scanné par une pointe de dimension atomique et l'analyseur mesure les forces d'interaction entre la pointe et la surface en regard.

Les mesures ont été réalisées en mode contact (CEA Saclay) et en mode résonnant [*Agius, Schönherr 1999*] (avec l'aide de Jean-Denis Beguin de l'équipe IMF de l'ENI Tarbes). Dans les deux cas la pointe est pyramidale terminée par un atome de silicium. Le premier appareil permet des mesures rapides, tandis que le second offre des images avec une meilleure résolution. Dans les deux cas nous avons vérifié la reproductibilité des résultats en multipliant les analyses. Dans le cas du mode contact en particulier il est crucial de s'assurer que le passage de la pointe du microscope ne modifie pas la topographie de la surface.

C Topographie du PET traité par plasma

Les observations AFM en mode contact de la surface de PET après traitement plasma He 95% + O₂ 5% à hors-équilibre ne font pas apparaître de modification de sa topographie à l'échelle micrométrique (Figure I-1). Le MEB nous a permis une analyse plus fine faisant apparaître une certaine rugosité après 20 s de traitement (Figure I-2). Les motifs développés ont des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

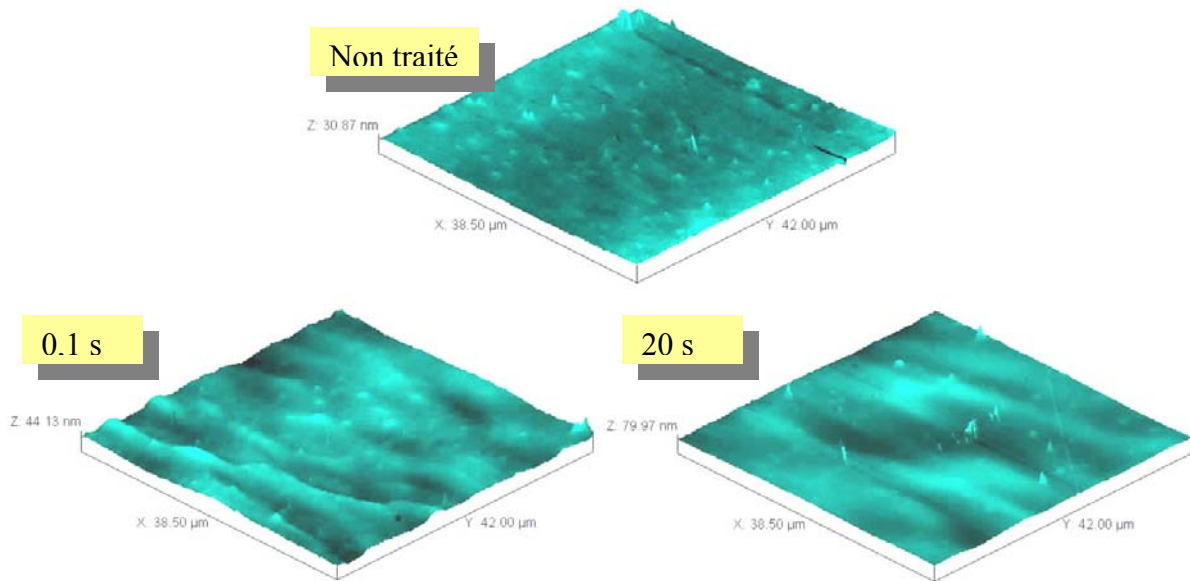


Figure I-1 : Films de PET observés par AFM en mode contact après traitement plasma (70 kHz ; 0,2 W/cm³ ; 100 Pa ; 100 cm³/min ; 5%O₂-95%He)

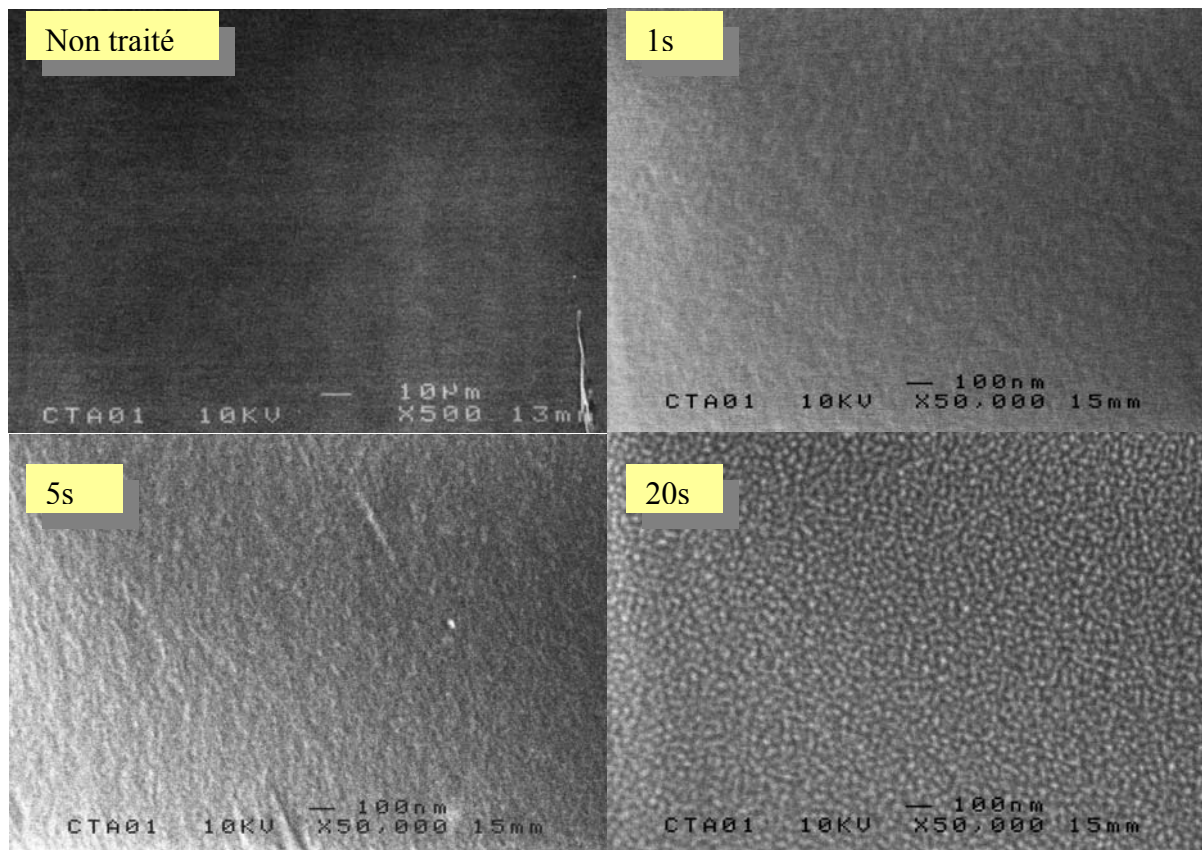


Figure I-2 : Observations MEB de films de PET traités plasma (70 kHz ; 0,2 W/cm³ ; 100 Pa ; 100 cm³/min ; 5%O₂-95%He)

D Topographie du PET traité par laser excimère

1- Etat de la surface après le traitement

L'effet du traitement laser sur la topographie du PET a été observé par MEB et AFM (mode contact et résonnant). Nous avons étudié l'évolution de la surface avec le nombre d'impulsions en fonction de la fluence et de l'atmosphère de traitement (air ou hélium). Les résultats obtenus par MEB et AFM en mode résonnant font apparaître des résultats similaires. Ils dépendent fortement de la fluence employée.

Pour des fluences très inférieures au seuil d'ablation ($\leq 5 \text{ mJ/cm}^2$ à 193 nm et $\leq 10 \text{ mJ/cm}^2$ à 248 nm), l'irradiation par laser excimère laisse la surface du PET inchangée pendant les 100 premières impulsions quelle que soit l'atmosphère de traitement. Par AFM, les variations de la topographie ne sont pas significatives vis-à-vis de l'hétérogénéité du matériau (Figure I-3). Par MEB, les images obtenues sont strictement identiques. En augmentant le nombre d'impulsions sous air, des nodules se forment sur la surface de PET, qui augmentent sa rugosité (Figure I-4, Figure I-5). L'apparition des nodules est d'autant plus rapide et leur teneur plus importante que la fluence est faible. Dans le cas d'une irradiation sous atmosphère neutre la quantité de nodules formés reste faible quelles que soient les conditions de traitement (Figure I-5).

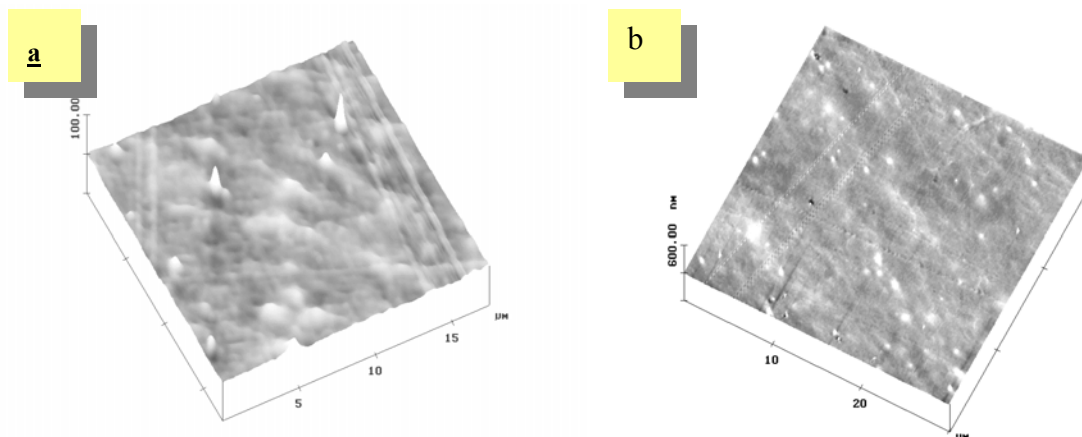


Figure I-3 : Observation AFM en mode résonnant du PET avant (a) et après (b) irradiation par laser excimère (air, 193 nm, 5 mJ/cm², 10 impulsions)

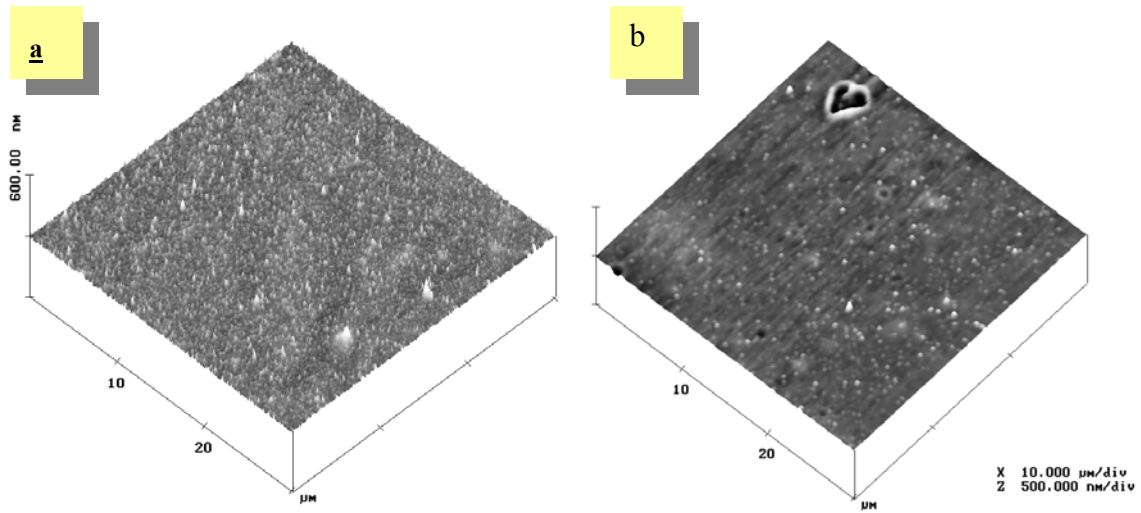


Figure I-4 : Observation AFM en mode résonnant du PET après 500 impulsions laser excimère sous air à 193 nm, 5 mJ/cm² (a) et 10 mJ/cm² (b)

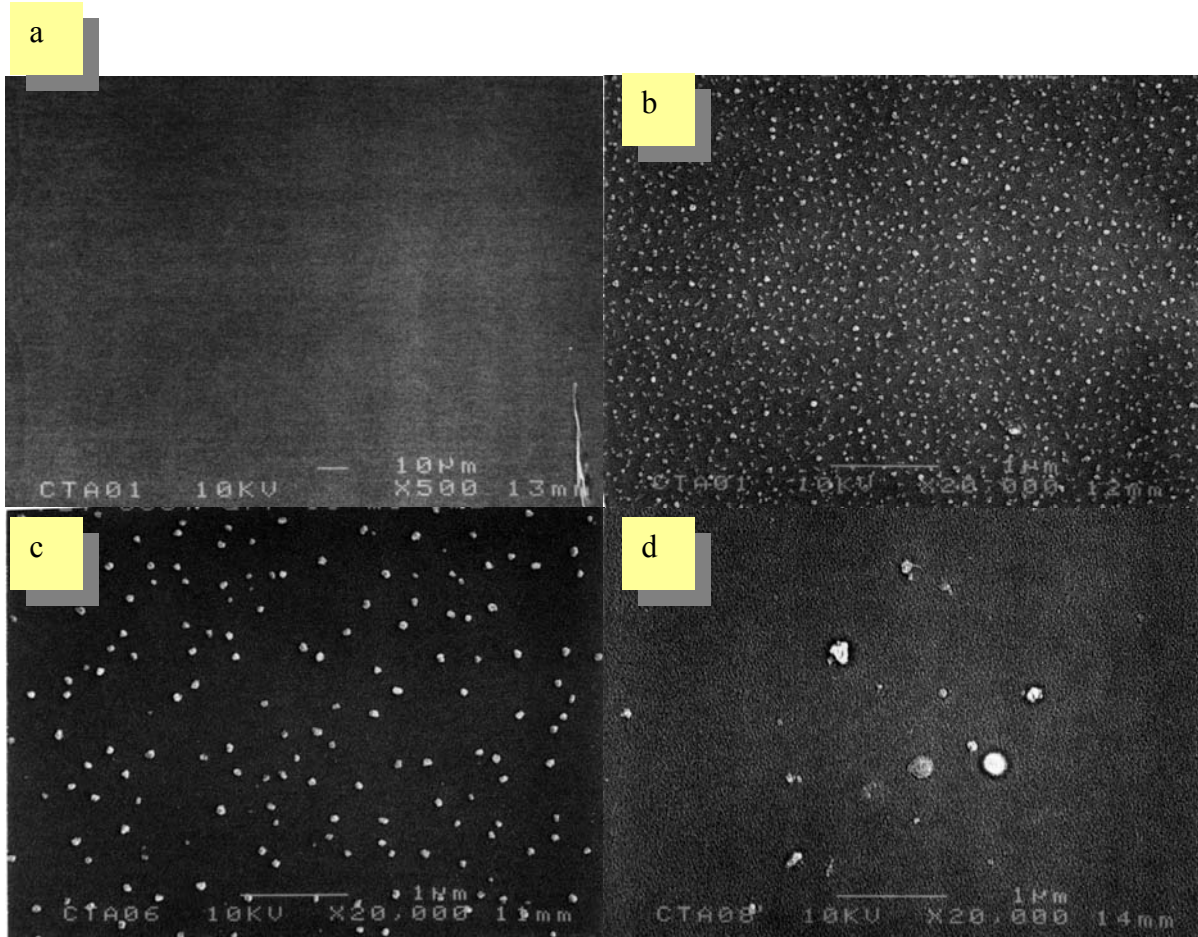


Figure I-5 : Observation MEB du PET avant (a) et après 500 impulsions laser excimère à 193 nm sous air 5 mJ/cm² (b) et 10 mJ/cm² (c) et sous hélium 5 mJ/cm² (d)

Les observations en mode contact, bien que cette méthode soit moins adaptée aux matériaux polymères, font apparaître un résultat intéressant : à partir d'une centaine d'impulsions les images obtenues se révèlent striées de traces rectilignes (Figure I-6 a). Ces traces traduisent un déplacement de matière sur la surface du substrat sous le contact de la pointe AFM. En conséquence elles suggèrent des modifications physiques de la surface du PET, telle qu'une diminution de la cohésion par diminution du poids moléculaire moyen des chaînes polymères.

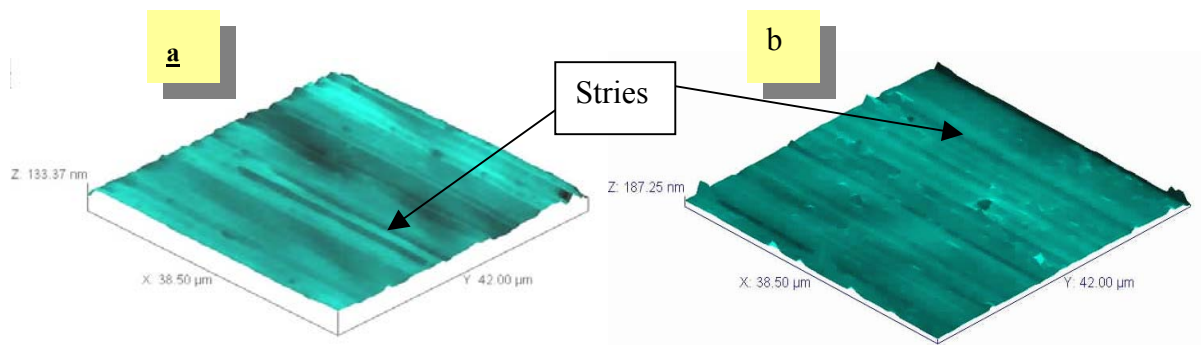


Figure I-6 : Image AFM en mode contact d'un film de PET irradié par laser excimère à 248 nm sous air : 5 mJ/cm² 200 impulsions (a) et 20 mJ/cm² 50 impulsions

Pour des fluences proches du seuil d'ablation, il est probable que des modifications de la topographie de la surface interviennent dès les premières impulsions, même si l'hétérogénéité de la surface polymère avant irradiation rend cette appréciation délicate. Nous pouvons soupçonner l'apparition de cônes dès une dizaine d'impulsions au plus (Figure I-7). Nous observons par AFM en mode contact une dégradation de la surface du PET. Toutefois cette dégradation intervient dès 50 impulsions au plus (Figure I-6 b), c'est-à-dire beaucoup plus rapidement que dans le cas de traitements à faible fluence.

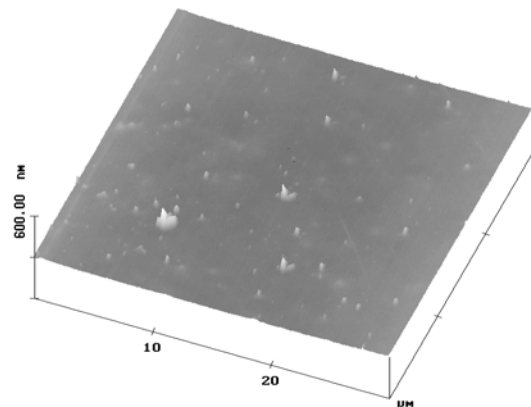


Figure I-7 : Image AFM en mode résonnant d'un film de PET irradié par laser excimère (248 nm 5 mJ/cm² 10 impulsions sous air)

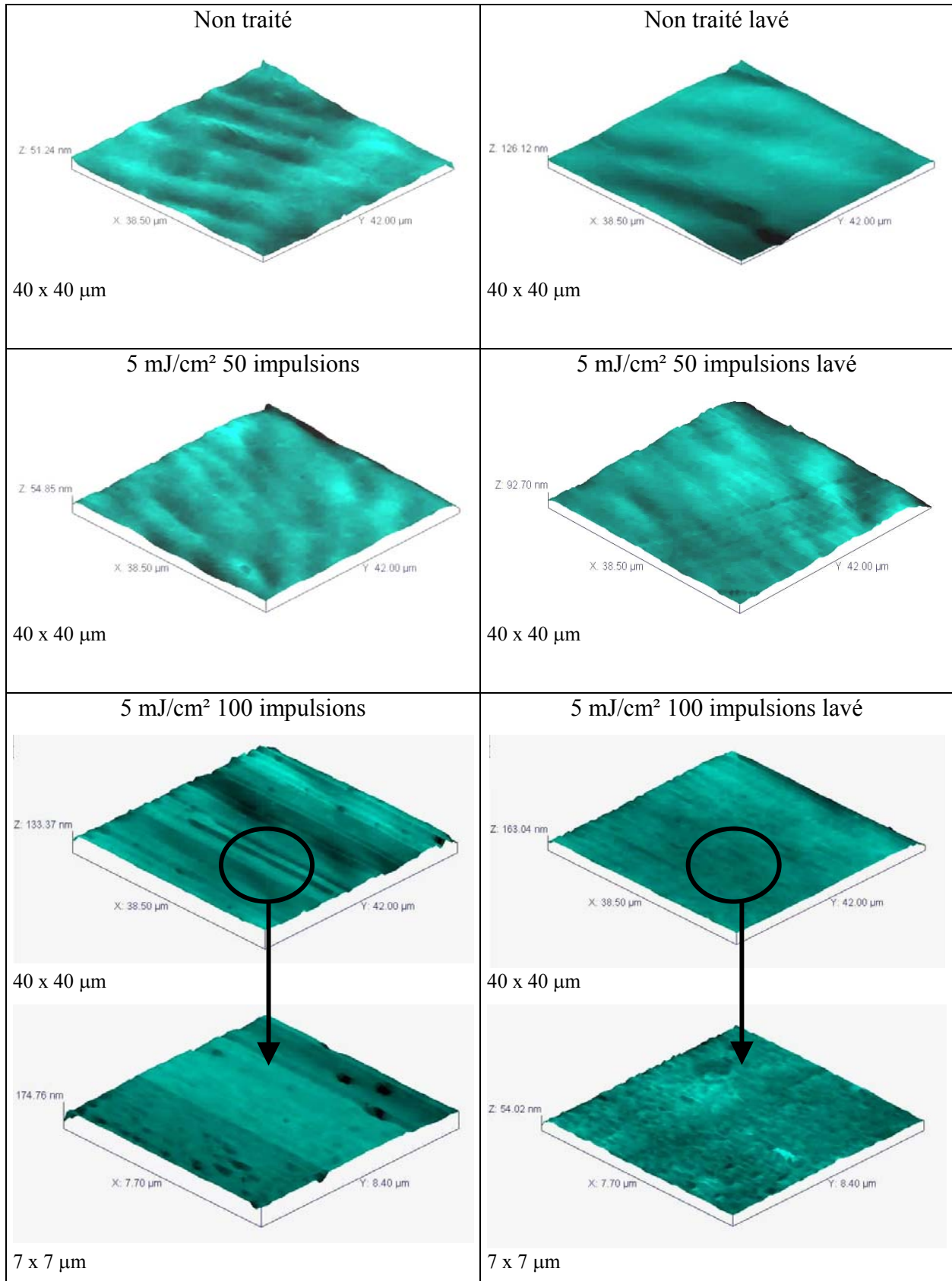


Figure I-8 : Films de PET observés par AFM en mode contact après traitement par laser excimère 248 nm 5 mJ/cm² sous air. Effet du lavage à l'acétone.

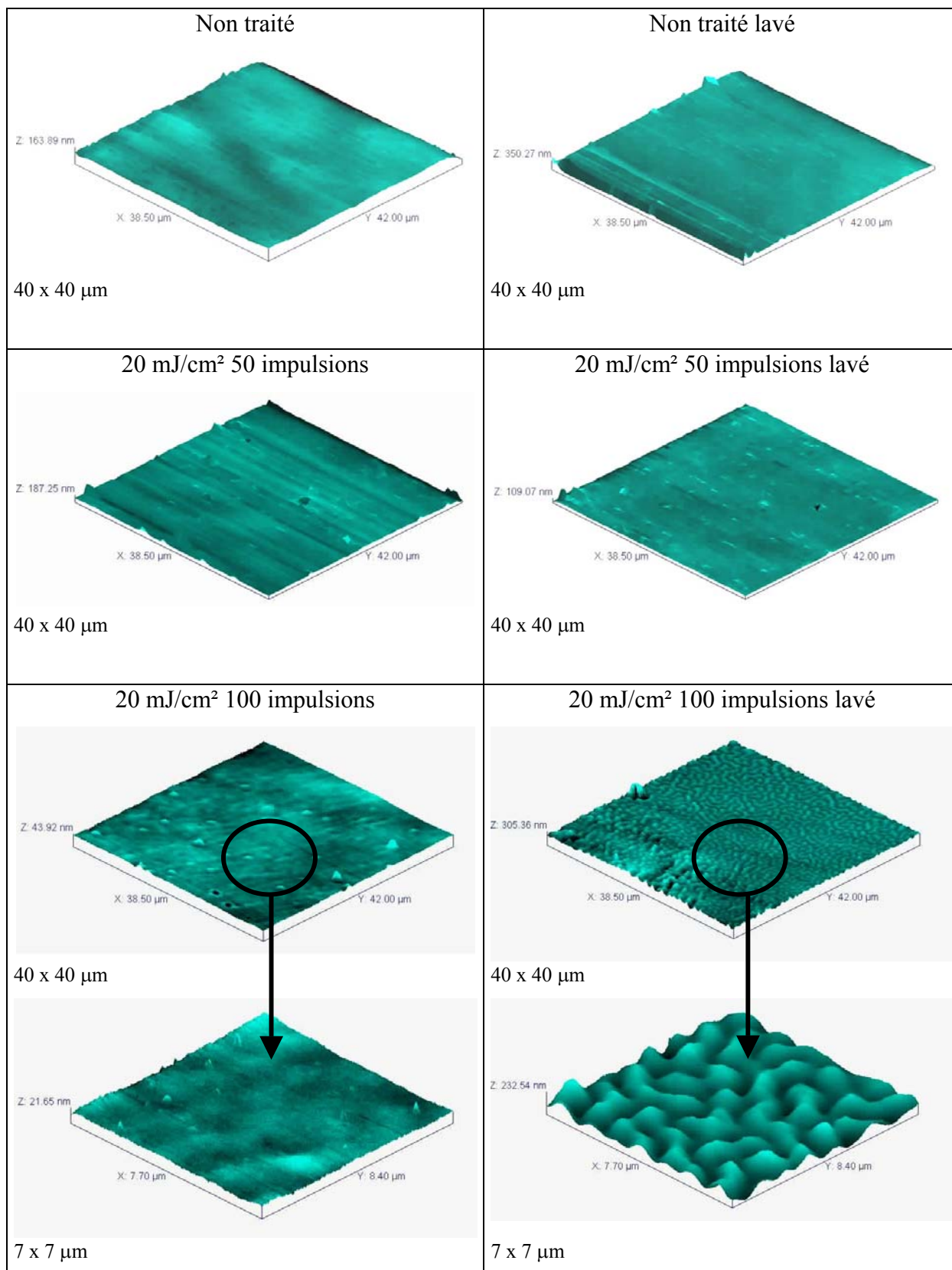


Figure I-9 : Films de PET observés par AFM en mode contact après traitement par laser excimère 248 nm 20 mJ/cm² sous air. Effet du lavage à l'acétone.

2- Etat de la surface après nettoyage à l'acétone

En vue de confirmer la présence d'une couche dégradée sur la surface de PET irradié par laser nous avons comparé par AFM en mode contact la topographie des surfaces traitées avant et après nettoyage par immersion dans un bain d'acétone sous ultrasons (5 min). Cette comparaison a été réalisée à 5 mJ/cm² (Figure I-8) et 20 mJ/cm² (Figure I-9). Nous voyons apparaître une modification des surfaces après le nettoyage dès 50 impulsions à 20 mJ/cm² et 100 impulsions à 5 mJ/cm². L'effet du nettoyage est plus manifeste à forte fluence : après 100 impulsions l'irradiation crée une structure en réseau sur la surface du PET (Figure I-9). Cette structure n'apparaît pas pour un traitement à 5 mJ/cm², quel que soit le nombre d'impulsions.

E Comparaison des traitements par plasma et par laser excimère

Les traitements plasma hors-équilibre et laser excimère du PET ne modifient que faiblement la rugosité de sa surface. La valeur moyenne de rugosité (Ra) atteint au maximum quelques dizaines de nanomètres. Deux types de modifications peuvent apparaître, en fonction des conditions de traitement : la création de nodules d'une part, et une structure en forme de réseau d'autre part.

1- Formation de nodules

Les nodules apparaissent uniquement dans le cas de l'irradiation laser à faible fluence pour un nombre d'impulsions suffisant. Dans nos conditions de traitement plasma He-O₂ ils n'ont pas été observés. Leur présence sur une surface polymère après traitements plasma de gaz oxygénés a pourtant été constatée par différents auteurs. Ils sont généralement attribués à des fragments de faible poids moléculaire fortement oxydés (LMWOM). Kim ^[Kim02] par exemple a étudié l'évolution de la rugosité de surface du polyéthylène haute densité (LDPE) après traitement plasma RF et observe qu'elle augmente avec le pourcentage d'oxygène dans l'argon (mélange Ar-O₂). Cette augmentation est liée à l'apparition de nodules attribués à ces LMWOM. Shahidzaneh ^[Shahidzaneh96] constate également la formation de nodules sur du polypropylène traité par plasma basse fréquence d'oxygène, de même que Le ^[Le96] sur le PET avec un plasma RF d'oxygène. En dehors de ces traitements plasma, la création de nodules sur des polymères a été constatée lors d'irradiations par lampes UV ^[Nie00, Teare00].

Par conséquent nous pouvons supposer que l'apparition de ces nodules est liée à la présence en surface du polymère d'une couche fortement oxydée composée d'oligomères dont la

cohésion avec le cœur du polymère est faible. C'est pourquoi nous avons également constaté que l'irradiation par laser excimère entraînant la formation de ces nodules s'accompagnait de la création d'une couche soluble dans l'acétone. Ce critère de solubilité est important car il indique une diminution du poids moléculaire moyen sur la surface. Des analyses de composition chimique sont nécessaires pour confirmer que l'oxydation de la surface de PET répond aux mêmes critères.

Dans le cas du traitement plasma, dont Placinta ^[Placinta97] avait montré le caractère oxydant pour la surface de PET, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses concernant l'absence de nodules : l'évacuation des oligomères oxygénés produits par la circulation gazeuse dans le plasma, leur recombinaison avec les chaînes polymères non dégradées (ramification ou réticulation), ou leur diffusion vers le cœur du polymère.

2- Gravure

Un autre type de rugosité induite par les traitements laser et plasma sous la forme d'une structure en réseau. Elle peut être attribuée à un processus de gravure. Dans le cas du traitement plasma elle apparaît distinctement (Figure I-2) pour des traitements de longue durée (20 s). L'échelle nanométrique du réseau semble indiquer une gravure sélective, dépendant probablement de la cristallinité du polymère : les ruptures de chaînes interviennent plus facilement dans les régions amorphes ^[Liston94]. Cette constatation indiquerait l'absence de modification de la cristallinité de la surface polymère.

Dans le cas de l'irradiation par laser excimère nous constatons également l'apparition d'une structure en forme de réseau, mais uniquement après avoir débarrassé la surface de PET traité d'une couche dégradée soluble dans l'acétone. Ce type de dégradation intervient pour des fluences proches du seuil d'ablation après quelques dizaines d'impulsions. Sous cette couche dégradée la structure en réseau de la surface du PET laisse penser, comme dans le cas du traitement plasma, à une gravure sélective. Toutefois cette gravure n'est pas complète puisque les produits formés restent sur la surface sous la forme de cette couche soluble dans l'acétone. Les dimensions du réseau formé sont de l'ordre du micron, la gravure ne semble donc pas gouvernée par la cristallinité du PET avant traitement. Pourtant les processus de scissions de chaînes moléculaires par photochimie sont plus importants dans les régions amorphes. Mais il faut prendre en compte dans le cas de l'irradiation laser les effets thermiques qui entraînent l'amorphisation d'une couche superficielle du polymère (cf chapitre 1). L'échauffement de la surface pendant l'irradiation laser pourrait jouer un rôle important dans la cinétique de gravure.

II Modifications microstructurales

Nous présenterons dans ce paragraphe les modifications induites par laser excimère sur la structure de la surface du PET. Nous regarderons dans un premier temps la cristallinité par spectroscopie infrarouge, puis les propriétés de conductivité électroniques de la surface par MEB.

A Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse des matériaux en phase liquide, solide ou gazeuse basée sur l'absorption spécifique des molécules dans le domaine infrarouge proche, moyen ou lointain. Nous l'utiliserons dans cette étude pour analyser la surface d'un film de PET afin d'observer les modifications du spectre après irradiation laser. L'objectif est d'étudier la pertinence de cette technique pour ce type de modifications d'extrême surface et, le cas échéant, d'analyser les mécanismes chimiques responsables.

1- Principe

Les spectres infrarouge ont été réalisés au CTA sur un spectromètre à transformée de Fourier de type BRUKER IFS88. La résolution est de 4 cm^{-1} . et la gamme d'onde intéressante pour ce matériau est $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire le moyen infrarouge. Il existe différents modes d'analyse infrarouge [Techniques 1996]: par transmission, par réflexion externe, par réflexion-absorption, par réflexion totale atténuée, par photoacoustique (PAS). Ces techniques peuvent être couplées à la microscopie ou la chromatographie.

Nous avons choisi la réflexion interne multiple (ATR) qui permet d'analyser spécifiquement la surface des matériaux. Le faisceau incident est envoyé avec un angle rasant. Il se réfléchit plusieurs fois à la surface de l'échantillon et dans un cristal posé sur sa surface. Ce système permet d'amplifier l'intensité du signal transmis et d'obtenir des spectres d'absorption de la surface sur une profondeur qui dépend du cristal, de l'angle d'incidence et du matériau.

Deux types de cristaux ont été testés : germanium et KRS-5. L'épaisseur de l'échantillon analysée est plus importante pour ce dernier, en conséquence les spectres des films non traités et traités ne présentent aucune différence. Avec le cristal de germanium au contraire apparaissent certaines différences qui sont présentées dans le paragraphe suivant. Dans le cas du PET, la profondeur analysée par ATR sur un cristal de germanium est de l'ordre de 1 à $2 \mu\text{m}$.

Notons toutefois que l'ATR nécessite un contact intime entre le matériau et le cristal. Des modifications de la rugosité et/ou de la structure du polymère induisent une variation de

l'épaisseur analysée, donc de l'intensité du signal. C'est pourquoi la sensibilité des spectres obtenus par ATR est généralement plus faible que celle des spectres par transmission classique. Ainsi, par exemple, les spectres de différence, entre le PET traité et non traité, sont à proscrire, car ils mettent en évidence des variations non spécifiques.

2- PET non traité

Les spectres du PET avant traitement sont conformes à ceux présentés dans la littérature [Hummel84, Bahners90, Lippert93] (Figure II-1). La bande d'absorption principale correspond à la vibration d'élongation de l'ester ($\nu_{C=O}$: 1717 cm^{-1}) couplée aux bandes à 1248 ($\nu_{O-C=O}$) et $1102-1123 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{O-C=O}$). La présence du noyau aromatique est attestée par les vibrations d'élongation vers 3000 cm^{-1} (ν_{C-H}) et entre 1500 et 1600 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$). La déformation δ_{C-H} sous forme d'une bande unique correspond à la substitution en para du groupement benzénique.

3- Résultats

Trois conditions de traitement par laser excimère ont été sélectionnées : à 193 nm 10 mJ/cm^2 1000 impulsions sous air, à 248 nm 10 mJ/cm^2 1000 impulsions sous air, à 248 nm 20 mJ/cm^2 500 impulsions sous hélium. L'effet de la longueur d'onde et de l'atmosphère de traitement peut ainsi être étudié. Chaque condition présente un grand nombre d'impulsions afin d'obtenir le maximum de modifications sur la surface.

Les spectres des films de PET après irradiation laser sont semblables à celui du PET non traité (Figure II-1). L'absence de variation majeure provient de la profondeur d'analyse, de l'ordre de $1 \mu\text{m}$, grande devant la profondeur modifiée, de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ (cf chapitre 1). Certaines bandes d'absorption du spectre du PET sont caractéristiques de la conformation du groupement éthylène : trans ou gauche [Zbinden62, Bahners90, Watanabe93]. Nous avons réuni dans un tableau les pourcentages de variation d'intensité de ces bandes entre le film traité et non traité (Tableau III-1). Le PET utilisé pour cette étude est semi-cristallin, donc il contient une majorité de conformations trans [Zbinden62, Bahners90, Ershad Langroudi99]. Dans le PET amorphe, c'est la conformation gauche qui domine. Après irradiation, les intensités des bandes correspondant à la conformation trans diminuent. En outre, les irradiations à 248 nm conduisent à une augmentation de celles qui correspondent à la conformation gauche. C'est pourquoi ces traitements conduisent à l'amorphisation du polymère, comme l'ont observé Bahners au dessus du seuil d'ablation [Bahners90] et Watanabe en dessous et au-dessus du seuil d'ablation [Watanabe93].

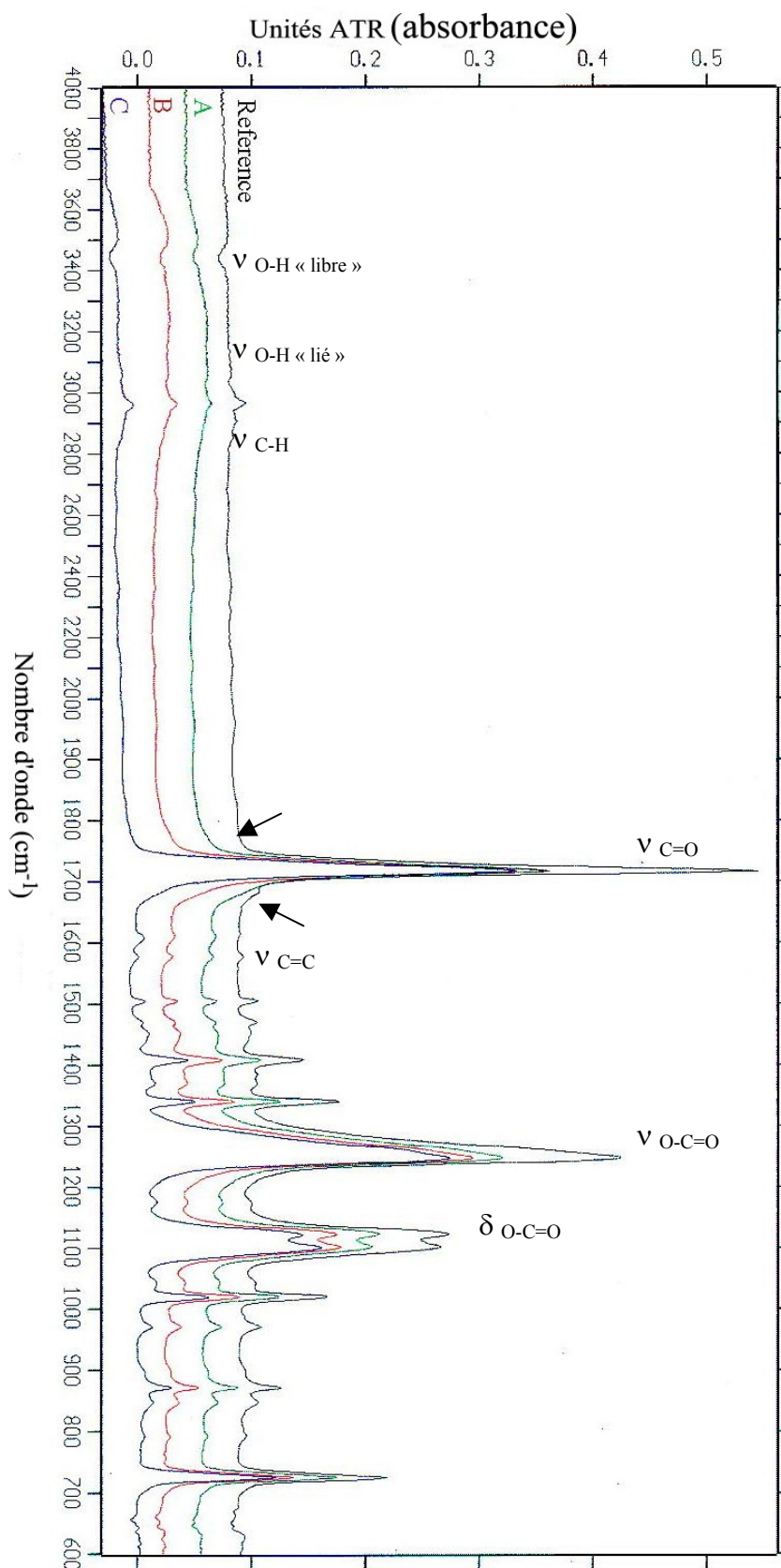


Figure II-1 : Spectres d'absorption IR du PET non traité (référence) et traité par laser excimère à 193 nm 10 mJ/cm² 1000 tirs sous air (A), 248 nm 10 mJ/cm² 1000 tirs sous air (B) et 248 nm 20 mJ/cm² 500 tirs sous hélium (C)

L'analyse par spectrométrie IR à réflexion interne multiple permet donc d'observer une amorphisation en surface du film de PET après irradiation par laser excimère à 248 nm et 193 nm, sous air comme sous hélium dès 10 mJ/cm².

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vibration [Zbinden62, Hummel84, Bahnners90, Lippert93, Watanabe93]	Référence (non traité)	A	B	C
			air, 1000 tirs, 10 mJ/cm ²		He, 500 tirs, 20 mJ/cm ²
			193 nm	248 nm	
Conformation trans (bandes « cristallines » [Zbinden1964])					
1471	$\delta CH_2.bend$	100,0	66,7	66,7	66,7
1341	$\delta CH_2 wag$	100,0	67,9	64,3	57,1
1123	$\delta O-C=O$	100,0	81,8	75,8	75,8
972	autres	100,0	85,7	71,4	71,4
872		100,0	85,7	78,6	78,6
Conformation gauche (bandes « amorphes » [Zbinden1964])					
1452	$\delta CH_2 bend$	100,0	100,0	133,3	133,3
1371	$\delta CH_2 wag$	100,0	100,0	150,0	150,0
1102	$\delta O-C=O$	100,0	81,0	82,5	88,9
1042	autres	100,0	100,0	100,0	100,0
897		100,0	100,0	100,0	100,0
1123/1102		104,8	105,9	96,2	89,3

Tableau II-1 : Intensités relatives des bandes caractéristiques de la cristallinité du PET avant et après irradiation par laser excimère

B Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage nous a permis de constater dans certaines conditions une diminution de l'intensité lumineuse sur la surface du PET irradiée par laser excimère sous le seuil d'ablation. Les analyses ont été réalisées à une tension d'accélération très faible (0,5 eV) afin de recueillir le signal provenant de l'extrême surface (< 1 μm). En effet, ce type de modifications n'était pas observable aux tensions d'accélération utilisées pour l'analyse topographique (10 eV).

Cette diminution de l'intensité lumineuse apparaît dès la première impulsion pour des fluences supérieures à un seuil, proche de 4 mJ/cm² à 193 nm et 10 mJ/cm² à 248 nm (Tableau II-2). La différence de luminosité est attribuée à une modification de conduction de la zone traitée. En effet aucune variation de la composition chimique (EDS, IR, XPS, ToF SIMS), de la mouillabilité, ni de la topographie n'est observée dans ces conditions, c'est-à-dire après une impulsion laser. Nous avons rapproché ces valeurs des seuils d'amorphisation du PET relevés par Lazare et al. (Tableau II-2). En outre cette modification apparaît uniquement pour le PET semi-cristallin, mais pas pour le PET amorphe.

	193 nm	248 nm
Seuils d'amorphisation ^[Lazare88]	7 mJ/cm ²	13 mJ/cm ²
Seuils de modification MEB	Environ 4 mJ/cm ²	Environ 10 mJ/cm ²

Tableau II-2 : Seuils d'amorphisation et de modifications observées par MEB du PET cristallin

Compte tenu du fait que ces modifications n'interviennent qu'au-delà d'une fluence seuil d'une part, et que ce seuil est proche du seuil d'amorphisation, nous pouvons émettre l'hypothèse que cette augmentation de conductivité est liée à une amorphisation de la surface. Toutefois nous n'avons pu vérifier cette hypothèse par des mesures directes de conductimétrie de surface.

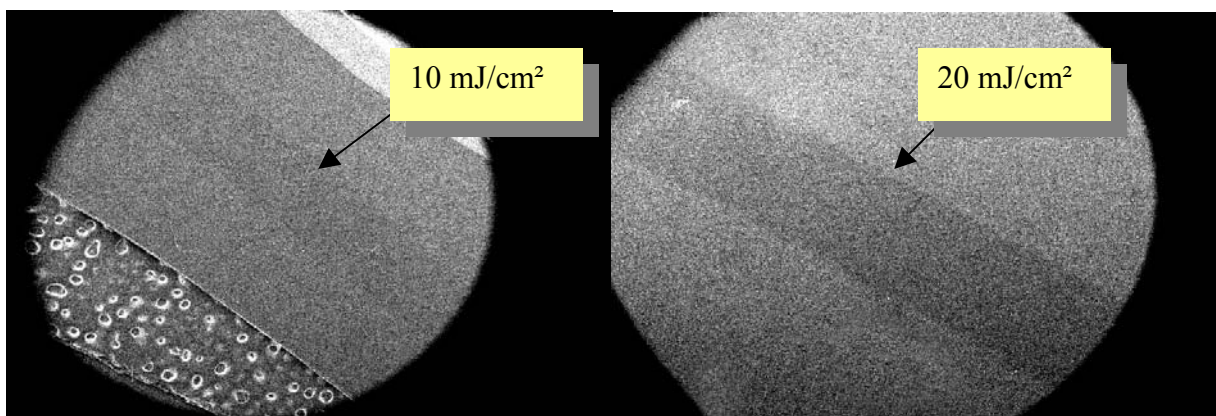


Figure II-2 : Visualisation d'une impulsion laser excimère sur PET pour différentes fluences sous air à 248 nm 10 mJ/cm² (a) et 20 mJ/cm² (b). MEB 0,5 keV

III Modifications Chimiques

A Spectrométrie infrarouge

Dans le paragraphe précédent nous avons présenté les informations fournies par la spectrométrie infrarouge sur la cristallinité du polymère. Ces analyses permettent également de constater des modifications de la composition chimique du PET

1- Résultats

Le spectre du PET après irradiation à 193 nm sous air et à 248 nm sous air et sous hélium est proche de celui du PET non traité (Figure II-1). La région 2800-3600 cm^{-1} présente la modification la plus importante puisque de nouvelles bandes apparaissent. Elles correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison OH libre (type eau) à 3500-3600 cm^{-1} , de la liaison OH lié à 3200-3400 cm^{-1} et de la liaison C=C aliphatique vers 2900 cm^{-1} . Notons également l'apparition d'épaulements à la base du pic principal, à 1680 et 1780 cm^{-1} . Hormis ces différences qualitatives, il faut souligner que l'irradiation laser entraîne une modification de l'intensité de certaines bandes caractéristiques du PET (Tableau III-1), en particulier celles qui concernent le groupement ester (1717, 1248, 1123, 1102 cm^{-1}). Les bandes caractéristiques du noyau aromatique, au contraire, varient peu.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration [Zbinden62, Hummel84, Bahners90, Lippert93, Watanabe93]	Référence (non traité)	A	B	C
			air, 1000 tirs		He, 500 tirs
			193 nm	248 nm	
Composition chimique					
1717	ν C=O	100,0	71,8	85,3	85,3
1248	ν O-C=O	100,0	75,4	77,0	86,9
725	γ C-H arom.	100,0	91,7	87,5	91,7

Tableau III-1 : Intensités relatives des bandes caractéristiques du PET avant et après irradiation par laser excimère

Par conséquent l'analyse infrarouge permet de constater que l'irradiation par laser excimère sous le seuil d'ablation conduit à une modification du groupement ester. Toutefois les données sont insuffisantes pour connaître la nature de ces modifications. Watanabe [Watanabe93.]

a constaté également l'attaque de la fonction ester par une irradiation laser à 248 nm à 10 et 100 mJ/cm² après 2 impulsions, d'autant plus marquée que la fluence est importante.

Pour les traitements sous air, l'apparition de liaisons OH lié et l'épaulement à 1780 cm⁻¹ (Figure II-1) suggère l'existence après traitement de fonctions acide carboxylique. L'épaulement à 1680 cm⁻¹, présent dans les trois conditions de traitement, suggère l'existence de fonctions carbonyles du type R-(C=O)-Φ-(C=O)-O- [Granier 1989].

B Spectroscopie de photoélectrons X, XPS

Cette technique est utilisée pour analyser la composition chimique de la surface d'un matériau. Après en avoir rappelé le principe nous exposerons la méthode suivie pour interpréter les résultats. Enfin nous déterminerons les effets des deux procédés de traitements de surface de cette étude, laser excimère et plasma froid, sur la surface du PET.

1- L'analyse XPS

a) Principe et appareillage

L'XPS* ou ESCA* est une analyse semi-quantitative de la composition chimique de surface d'un matériau. La composition chimique de la surface du matériau apparaît sous la forme d'un spectre d'émission représentant l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison. Cette énergie de liaison est caractéristique de l'atome émetteur dans son environnement chimique. La profondeur d'analyse dans le cas des matériaux polymères est de l'ordre de 7 nm, correspondant à un libre parcours moyen des électrons de 2,4 nm^[Hinnen94, Kurdi00]. La quantification de la composition, pourcentages atomiques et intensités relatives des différents groupements fonctionnels, passe par le calcul des aires des enveloppes spectrales et des pics fonctionnels. L'erreur expérimentale sur les intensités est estimée à +/- 5%.

Les analyses XPS pour étudier les modifications de surface du PET ont été réalisées en collaboration avec deux laboratoires : ITODYS (université de Paris VII) et le CECM (Vitry sur Seine). Dans chaque cas nous avons utilisé une source polychromatique AlK α (1486,6 eV) avec un angle d'émergence de 90°. Les lignes de base employées pour la simulation numérique sont de type Shirley. Par souci de lisibilité les courbes sont ensuite redressées : les lignes de base apparaîtront donc linéaires. Des comparaisons entre les deux installations ont été réalisées afin de s'assurer de la compatibilité de leurs résultats sur des films de PET avant et après traitement.

*b) Les spectres obtenus**i) Spectres généraux*

Les spectres généraux sont analysés entre 0 et 1300 eV. On y détecte la présence de carbone (280-295 eV) et d'oxygène (525 à 540 eV) (Figure III-1) avant et après les différents traitements. Dans le cas du PET traité par plasma un pic correspondant à l'azote (N_{1s} : 390-410 eV) provenant de l'azote résiduel dans le réacteur. L'intensité de ce pic reste très faible : le rapport atomique N_{1s}/C_{1s} est toujours inférieur à 1%. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans la simulation des spectres C_{1s} . L'absence de tout autre élément chimique discernable sur les spectres généraux des films avant ou après traitement, signifie que les impuretés et additifs de ce polymère commercial, s'ils existent ici, sont en teneur inférieure au seuil de sensibilité de la technique (1% atomique). Les effets des traitements par laser et plasma se manifestent donc essentiellement par la variation relative des intensités des signaux C_{1s} et O_{1s} . Cette variation sera analysée par le biais du rapport atomique O/C calculé avec les sections efficaces de Scofield. L'évolution des enveloppes des spectres O_{1s} et C_{1s} nous donnera des indications supplémentaires sur les modifications de la nature des liaisons chimiques induites par les traitements.

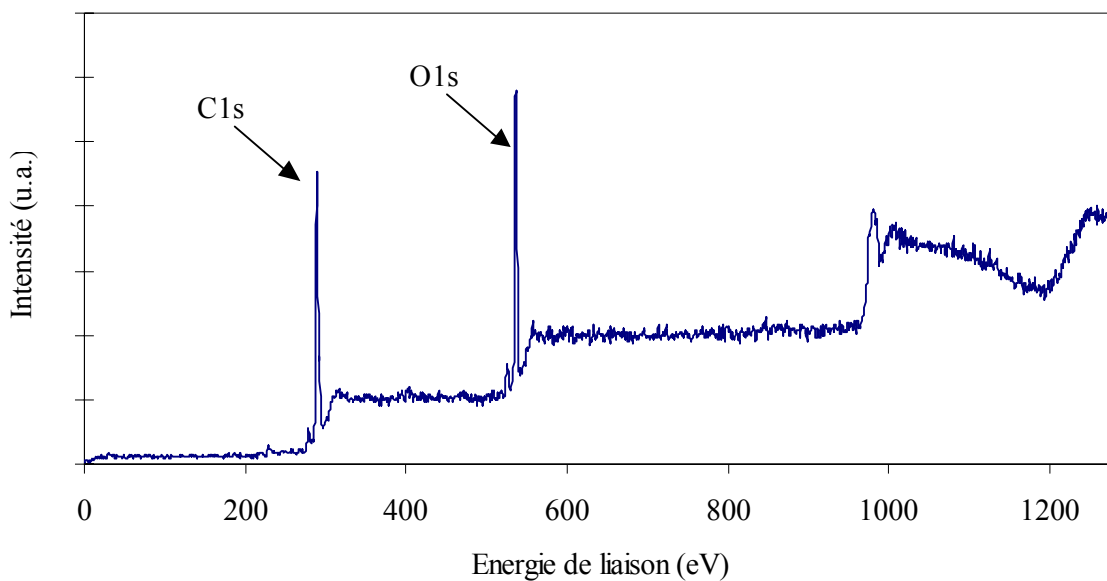


Figure III-1 : spectre général du PET non traité (XPS)

ii) Le spectre O_{1s}

Le spectre O_{1s} du PET non traité (Figure III-2) se décompose en deux pics correspondant aux deux types de liaisons chimiques présentes dans le monomère : O-C (533,5 eV) et O=C (532 eV). Les traitements laser et plasma réalisés au cours de cette étude ne modifient pas fondamentalement l'enveloppe du spectre O_{1s} et sa simulation conduit toujours aux deux liaisons O-C et O=C. Les variations d'intensités relatives de ces deux composantes restent faibles (<5%).

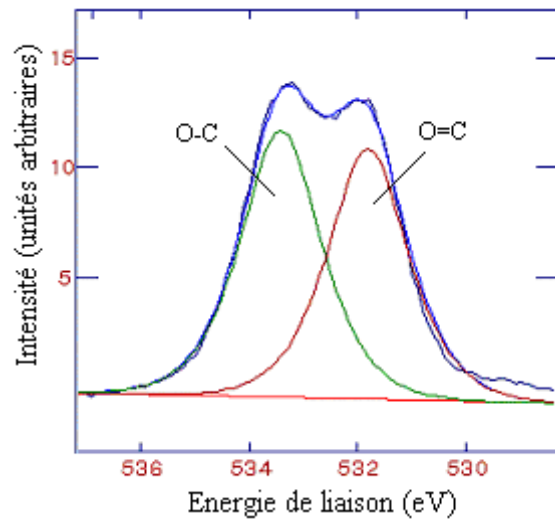


Figure III-2 : Spectre O_{1s} du PET non traité

Toutefois, nous observons après traitement une augmentation sensible de la largeur à mi-hauteur des deux pics (Tableau III-2) qui peut résulter de l'apparition de nouveaux groupements chimiques tels que carbonyles, phénol, alcool, peroxydes, eau... L'élargissement des pics peut également résulter d'une modification de l'environnement de la liaison : réticulation, interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène), cristallinité.

Compte tenu de l'absence de modification spécifique de la composition du spectre O_{1s} en fonction des conditions de traitement, il ne sera utilisé dans le reste de cette étude que dans son enveloppe globale pour déterminer la teneur relative en oxygène de la surface par le biais du rapport atomique O/C.

Spectre		C1s				O1s	
Pic		C1	C2	C3	C4	O1	O2
Fonction		C-C, C-H	C-O	O=C-O	"C=O"	O=C	O-C
EL (eV)		284,7	286,4 ± 0,2	288,8 ± 0,2	287,3 ± 0,2	532 ± 0,2	533,5 ± 0,2
LMH	Non traité	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1		1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1
	Traité	1,9 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,0 ± 0,3	2,0 ± 0,3

Tableau III-2 : Caractéristiques de décomposition des spectres XPS du PET après traitements par laser excimère et plasma hors-équilibre

iii) Le spectre C_{1s}

Le spectre C_{1s} du PET non traité (Figure III-3-a) se décompose en trois pics correspondant aux différents types de liaisons du monomère : C-H (284,7 eV), C-O (286,4 eV) et O-C=O (288,8 eV). La composante caractéristique de l'aromaticité (transition $\pi-\pi^*$) à 292 eV est souvent trop faible pour être exploitée, probablement à cause d'un bruit de fond trop important. Les proportions relatives de ces trois composantes sont en accord avec la composition chimique du matériau. (cf chapitre 1). La proportion élevée de la composante C-C, C-H peut être attribuée à une pollution carbonée. Comme pour le spectre O_{1s} les traitements du PET entraînent un léger accroissement des largeurs à mi-hauteur (Tableau III-2), ce qui peut s'interpréter par une diversification des fonctions chimiques ou une modification de leur environnement. Les traitements conduisent à des modifications significatives de ces proportions, que nous analyserons en fonction des conditions de traitement dans la suite de ce chapitre. Ces modifications concernent l'augmentation (Figure III-3-b). ou la diminution (Figure III-3-d) des intensités relatives des liaisons oxygénées C-O et O=C-O par rapport au pic principal C-H.

Outre la diversification des fonctions chimiques impliquant des liaisons C-O et O=C-O, le spectre C_{1s} fait apparaître dans certaines conditions oxydantes un 4^{ème} pic vers 287,3 eV (Figure III-3-c, Tableau III-2), attribué généralement aux fonctions carbonyles [Gerenser94, Ringenbach95, Le96., Cueff97, Bachari00]. La nécessité d'introduire ce nouveau pic atteste formellement de la présence de fonctions oxygénées différentes de celles du PET d'origine, qui peuvent être du type aldéhyde, cétone ou phénone. L'intensité relative de ce pic reste toujours faible : < 6%.

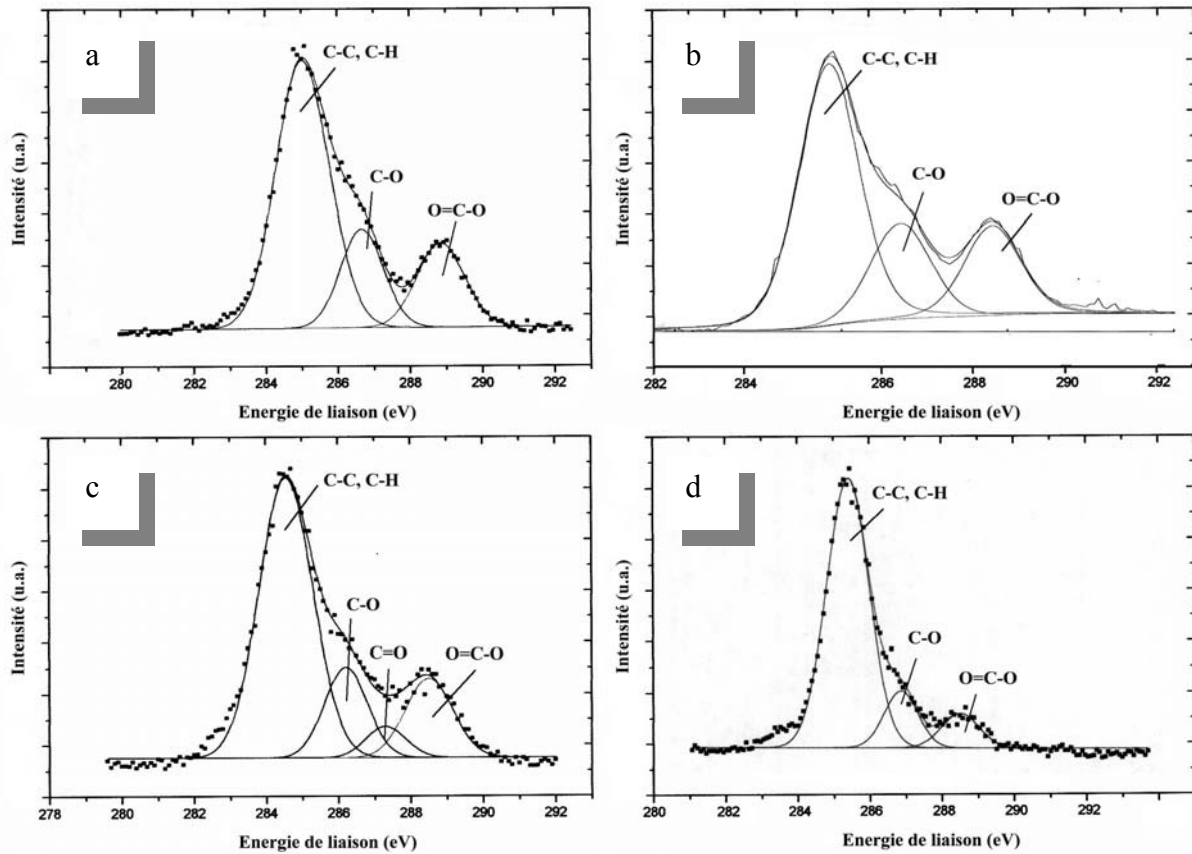


Figure III-3 : Spectres C_{1s} du PET : (a) non traité ; (b) après traitement plasma hors-équilibre (70 kHz ; 0,2 W/cm³ ; 100 Pa ; 100 cm³/min ; 5%O₂-95%He, 1 s) ; (c) après traitements par laser excimère à 193 nm 500 impulsions 5 mJ/cm² sous air ; (d) après traitements par laser excimère à 193 nm 500 impulsions 10 mJ/cm² sous hélium

2- Traitement plasma hors-équilibre

Les modifications de la composition chimique de surface du PET après traitement plasma (70 kHz ; 100 Pa ; 100 cm³/min ; 5%O₂-95%He) ont été étudiées pour les temps de traitement de 0,1 s et 1 s et une puissance de 0,2 W/cm³. Ces résultats seront directement comparés avec ceux obtenus sur le même réacteur dans des travaux antérieurs ^[Placinta97].

Puissance \ Temps (s)	Temps (s)		
	0	0,1	1
0,2 W/cm ³	38,0	44,6	46,0
0,3 W/cm ³	38	53,0	54,8

Tableau III-3 : Rapports atomiques O/C (%) du PET en fonction du temps de traitement et de la puissance plasma (70 kHz ; 100 Pa ; 100 cm³/min ; 5%O₂-95%He)

Le rapport atomique O/C augmente rapidement en début de traitement puis se stabilise à une valeur seuil. Cette valeur est d'autant plus élevée que la puissance est élevée. Ainsi, après 0,1 s de traitement, O/C atteint 45% à 0,2 W/cm³ et 53% à 0,3 W/cm³ (Tableau III-3).

Il est possible d'augmenter la teneur en oxygène de la surface de PET traitée par plasma He-O₂ en augmentant la proportion d'oxygène dans la décharge : des teneurs maximales de 58% ont été obtenues pour des mélanges 50%O₂-50%He. Néanmoins il a été montré que ces surfaces subissaient un effet de vieillissement de leur propriétés de mouillabilité et de leur composition chimique^[Placinta97], ce qui n'est pas le cas des mélanges 5%O₂-95%He.

L'augmentation de la teneur en oxygène de la surface de PET se traduit sur le spectre C_{1s} par un accroissement de l'intensité des pics des liaisons oxygénées C-O et C=O (Figure III-4). Cet accroissement est d'autant plus important que la puissance du plasma augmente (Tableau III-4). La proportion relative de ces deux types de liaison reste constante.

Puissance	0	0,2 W/cm ³		0,3 W/cm ³	
Durée (s)	0	0,1	1	0,1	1
C-O	16,8	20,9	20,6	27,5	28,4
O=C-O	14,6	19,3	19,2	25,5	25,5

Tableau III-4 : Evolution des pourcentages de liaisons oxygénées du spectre C_{1s} du PET après traitement plasma (70 kHz ; 100 Pa ; 100 cm³/min ; 5%O₂-95%He)

L'ensemble de ces résultats traduit l'apparition de nouvelles fonctions oxydées^[Briggs90, Le96] sur la surface du PET traité par plasma de type alcool, phénol, peroxyde, acide carboxylique. Toutefois aucune liaison chimique d'une autre nature, telle qu'un carbonyle par exemple, n'a pu être détectée par ces analyses XPS.

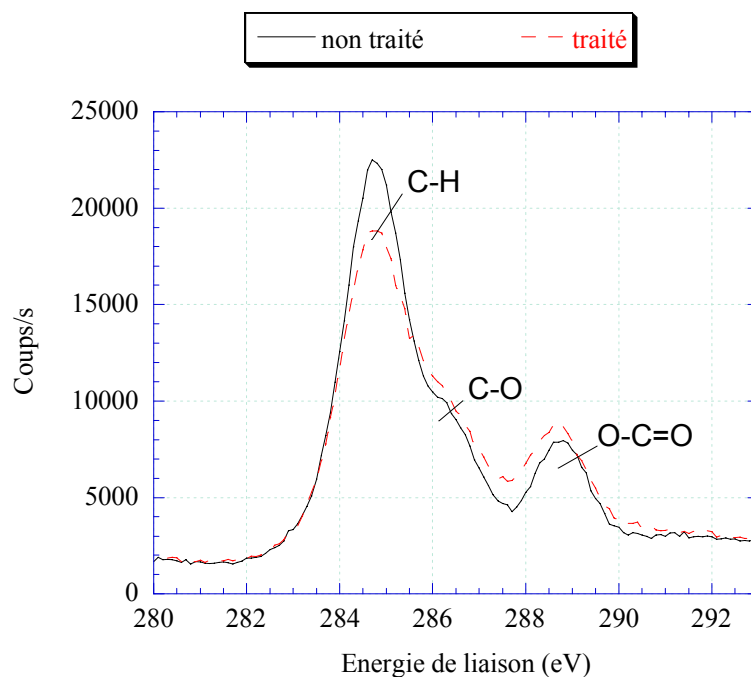


Figure III-4 : Spectres C_{1s} du PET avant et après traitement plasma (70 kHz ; 0,2 W/cm³ ; 100 Pa ; 100 cm³/min ; 5%O₂-95%He ; 1 s)

3- Traitement par laser excimère

En l'absence de données antérieures, l'essentiel des analyses XPS de cette étude a été consacré à la caractérisation chimique du PET irradié par laser excimère sous le seuil d'ablation. Nous avons suivi l'évolution de la composition chimique de la surface avec le nombre d'impulsions laser en fonction des paramètres procédé : fluence et longueur d'onde. Nous avons également comparé les résultats obtenus sous air et sous protection gazeuse privée d'oxygène (He, Ar, N₂).

a) Irradiation dans une atmosphère neutre

L'évolution du rapport atomique O/C avec le nombre d'impulsions dans le cas d'un traitement réalisé sous une couverture gazeuse d'hélium (ou argon, ou azote) montre toujours une réduction de la teneur en oxygène de la surface du PET, quelles que soient la longueur d'onde et la fluence d'irradiation (Figure III-5, Figure III-6). Cette réduction est d'autant plus marquée que la fluence est élevée. On atteint au voisinage du seuil d'ablation (20 mJ/cm² à 248 nm et 10 mJ/cm² à 193 nm) une perte d'oxygène presque totale (O/C < 20%, fonctions oxygénées quasiment absentes du spectre C_{1s}) traduisant une forte interaction entre les photons et le matériau et une dégradation importante du polymère. La diminution du rapport atomique O/C est manifeste dès 50 impulsions. Elle se poursuit ensuite pendant environ 200 impulsions puis se stabilise. Pour une fluence donnée la teneur finale en oxygène est plus importante à 193 qu'à 248 nm (Figure III-6).

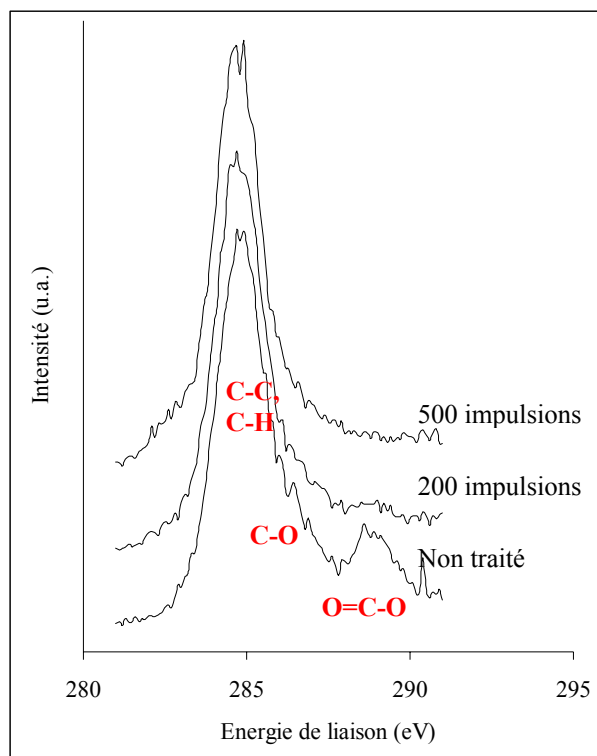


Figure III-5 : Spectres C_{1s} et O_{1s} du PET avant et après 200 et 500 impulsions laser excimère sous hélium à 10 mJ/cm^2 , 193 nm

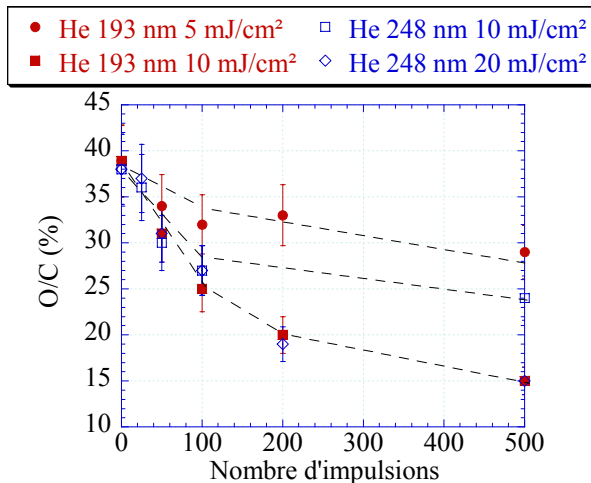


Figure III-6 : Evolution du rapport atomique O/C en surface du PET après un traitement par laser excimère sous gaz neutre.

A la diminution de la teneur en oxygène du PET est associée une décarboxylation : l'évolution du spectre C_{1s} avec le nombre d'impulsions témoigne d'une diminution du nombre de groupements oxygénés en surface du PET (Figure III-5). Cette décarboxylation est d'autant plus marquée que la perte d'oxygène est importante (Tableau III-5, Tableau III-6). Ainsi le pic correspondant au groupement ester tend à disparaître lorsqu'on se rapproche du seuil d'ablation après 500 impulsions. La diminution du pic ester s'accompagne d'une diminution du pic C-O.

L'évolution du rapport des pics $O=C-O/C-O$ en fonction du rapport O/C (Figure III-7) se fait en deux temps : dans un premier temps les deux fonctions chimiques disparaissent à la même vitesse. Dans un deuxième temps, lorsque la perte d'oxygène devient importante ($O/C < 30\%$), la disparition des liaisons $O=C-O$ est plus rapide que celle des liaisons C-O. Cette différence suggère une oxydation partielle de la surface du polymère soit due à la présence d'oxygène à l'état de trace dans la protection gazeuse, soit en phase post réactionnelle avec l'oxygène de l'air.

Fluence	5 mJ/cm ²			10 mJ/cm ²		
	O/C (%)	C-O/C _{1s}	O-C=O/C _{1s}	O/C (%)	C-O/C _{1s}	O-C=O/C _{1s}
0	38	16	14	38	16	14
50	34	14,5	14,8	31	12,7	10,8
100	32	14,3	11,5	25	11,5	8,9
200	33	14,3	12,1	20	8,2	3,4
500	29	13,2	8,9	15	5,9	0,9

Tableau III-5 : Evolution des proportions (%) de liaisons oxygénées du spectre C1s avec le nombre d'impulsions laser à 193 nm pour une irradiation sous gaz neutre

Fluence	10 mJ/cm ²			20 mJ/cm ²		
	O/C (%)	C-O/C _{1s}	O-C=O/C _{1s}	O/C (%)	C-O/C _{1s}	O-C=O/C _{1s}
0	38	16	14	38	16	14
50	30	17,1	12,7	31	13,7	11,9
100	27	15,5	11,1	27	10,8	10
200	33	12,8	13,1	19	7,4	6
500	24	8,8	7,4	15	7,2	3,6

Tableau III-6 : Evolution des proportions (%) de liaisons oxygénées du spectre C1s avec le nombre d'impulsions laser à 248 nm pour une irradiation sous gaz neutre

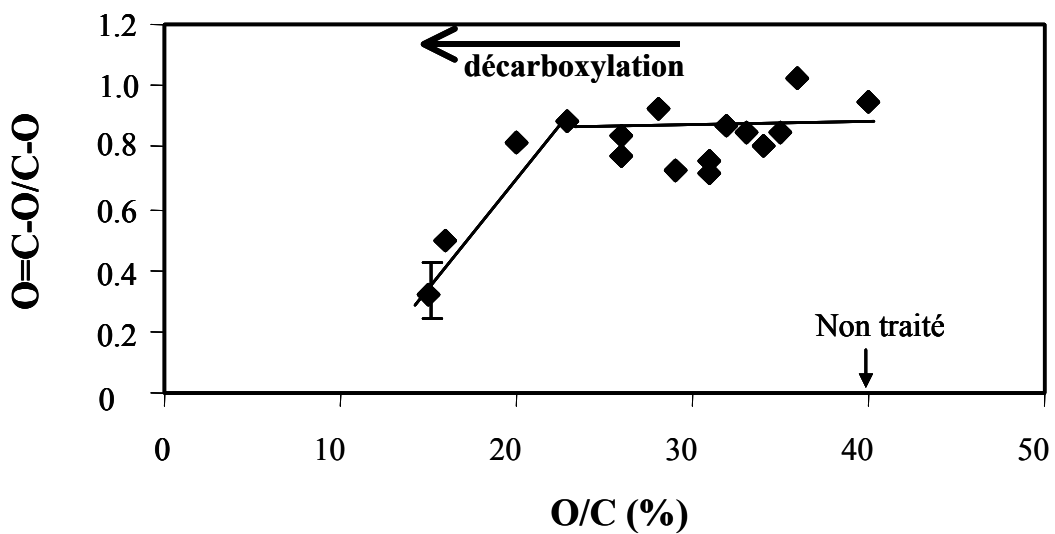


Figure III-7 : Evolution du rapport des pics O=C-O/C-O du spectre C1s du PET en fonction du rapport atomique O/C après irradiation par laser excimère sous hélium

b) Irradiation dans une atmosphère oxydante

Les films de PET ont été irradiés sous air à pression atmosphérique. Nous avons comparé l'évolution du rapport atomique O/C avec le nombre d'impulsions laser pour des irradiations sous air et sous hélium (Figure III-8). Il apparaît que la présence d'air dans la couverture gazeuse induit une augmentation du rapport O/C par rapport au traitement sous hélium. Il existe donc un processus d'oxydation en compétition avec la décarboxylation initiée par les UV. Cette incorporation d'oxygène en surface du PET conduit à une augmentation globale du rapport O/C lorsque le traitement est à faible fluence, et la perte d'oxygène peu sensible. En augmentant la fluence la présence d'oxygène dans la couverture gazeuse ralentit le processus de décarboxylation de la surface.

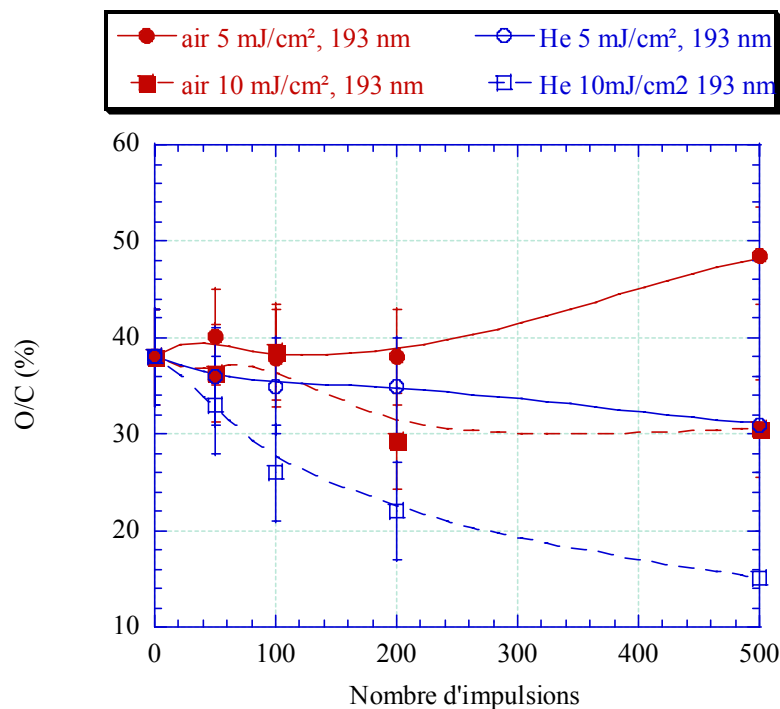


Figure III-8 : Evolution du rapport atomique O/C du PET irradié par laser avec le nombre d'impulsions. Effet de la couverture gazeuse

Il en résulte deux régimes de traitement par laser excimère sous air, déterminés par la fluence d'irradiation (Figure III-9) : à faible fluence ($\leq 10 \text{ mJ/cm}^2$ à 248 nm et $\leq 5 \text{ mJ/cm}^2$ à 193 nm) le rapport atomique O/C de la surface de PET augmente. A forte fluence ce rapport diminue d'autant plus rapidement que la fluence augmente.

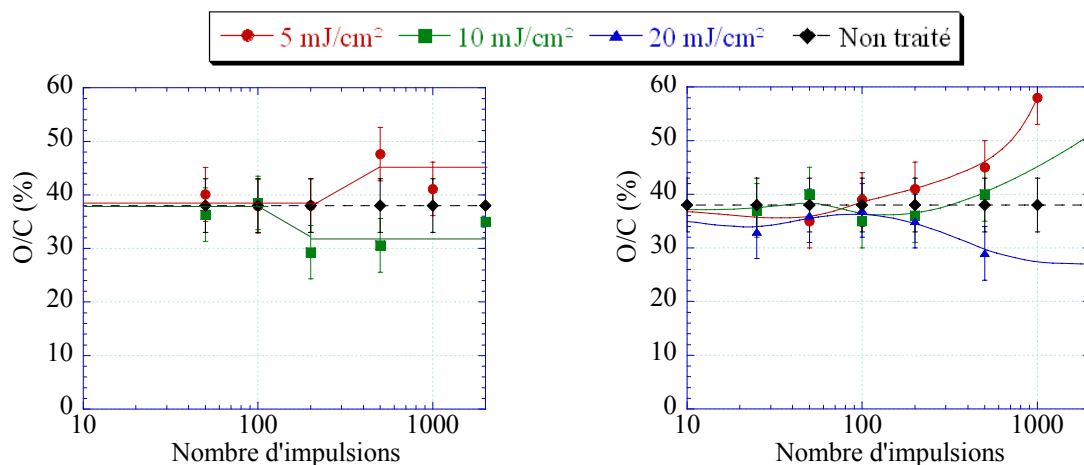


Figure III-9 : Evolution du taux d'oxydation surfacique du PET avec le nombre d'impulsions après un traitement laser sous air à 193 nm (a) et 248 nm (b). Effet de la fluence

L'incorporation d'oxygène en surface du PET se traduit par un accroissement des intensités relatives des fonctions oxygénées du spectre C_{1s} (Figure III-10). La courbe représentant le pourcentage de fonctions oxygénées du PET en fonction du rapport atomique O/C (Figure III-11) est linéaire, suggérant que l'incorporation ou l'élimination d'oxygène ne fait pas intervenir d'éléments éventuellement adsorbés (eau, dioxygène) : elles ne concernent que les liaisons carbone-oxygène.

La simulation des spectres C_{1s} après traitement sous air, dans des conditions oxydantes ou non, nécessite l'introduction d'une nouvelle fonction de type carbonyle. Nous avons représenté (Figure III-12) la variation relative des trois composantes oxygénées : C-O, C=O et O=C-O avec le nombre d'impulsions en fonction de la fluence de traitement. Les fonctions de type carbonyle deviennent significatives à partir d'une centaine d'impulsions à 248 nm, et au moins 200 impulsions à 193 nm. A faible fluence ($\leq 10 \text{ mJ/cm}^2$ à 248 nm et $\leq 5 \text{ mJ/cm}^2$ à 193 nm), c'est-à-dire dans des conditions oxydantes, leur proportion augmente continûment au détriment des deux autres types de liaison oxygénées (C-O et O=C-O). A forte fluence, donc dans des conditions désoxydantes, on observe après 500 impulsions une augmentation des liaisons de type C-O ainsi qu'une certaine stabilité du pourcentage de fonctions carbonyle (à 248 nm).

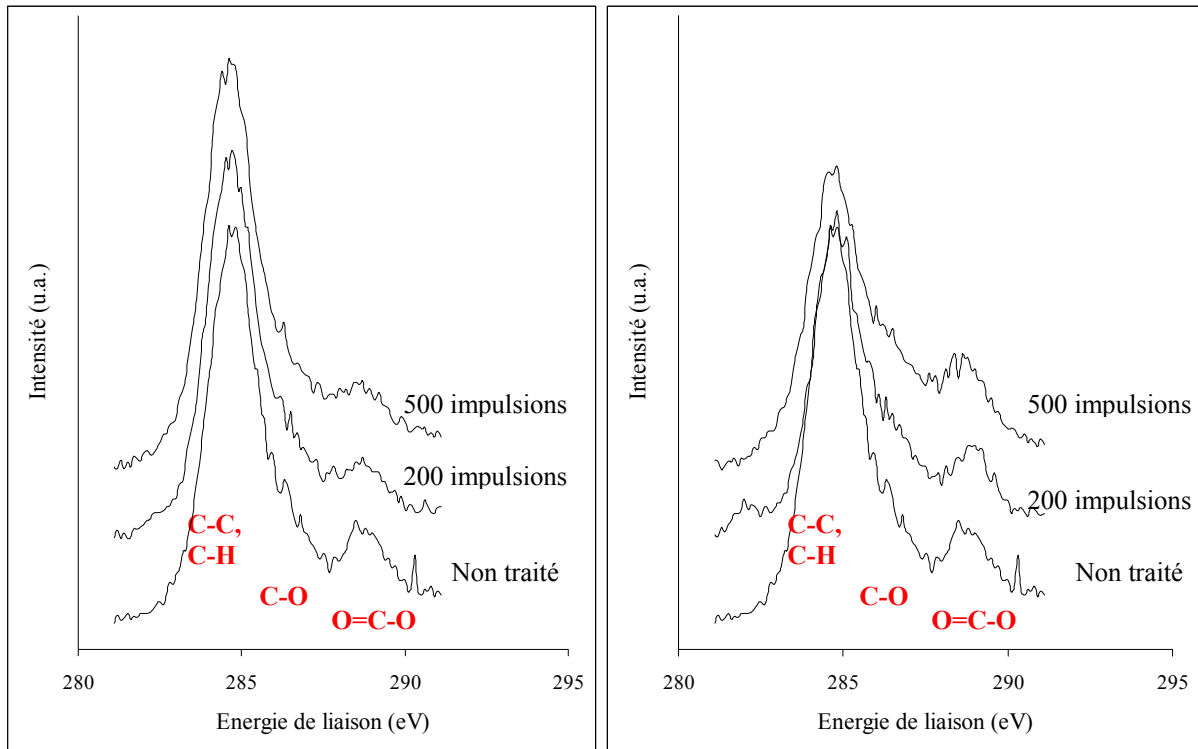


Figure III-10 : Spectres C_{1s} et O_{1s} du PET avant et après 200 et 500 impulsions laser excimère sous air à 193 nm, 5 mJ/cm² (a) et 10 mJ/cm² (b)

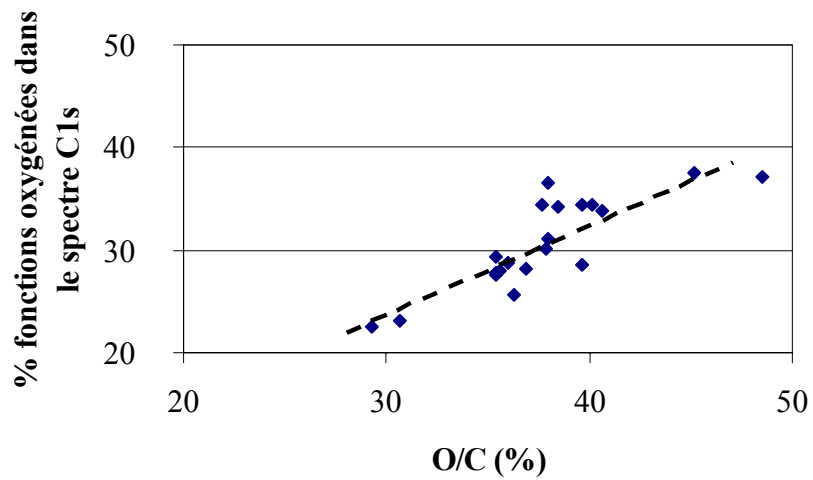


Figure III-11 : Variation du pourcentage de liaisons oxygénées (C-O et O=C-O) du spectre C_{1s} du PET en fonction du rapport atomique O/C

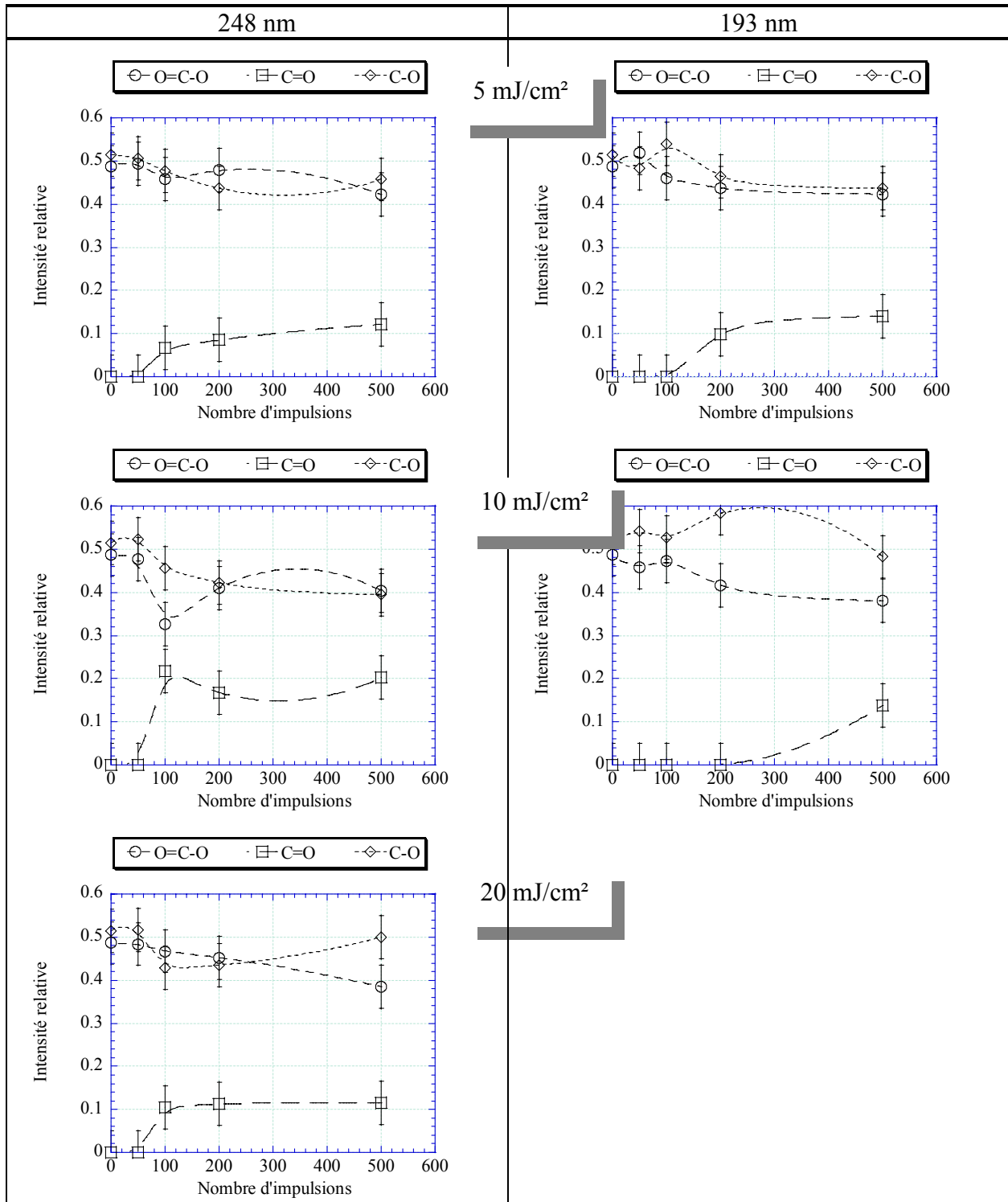


Figure III-12 : Intensité de chaque type de liaison (C-O, C=O, O=C-O) par rapport à l'ensemble des fonctions oxygénées du spectre C1s. Evolution avec le nombre d'impulsions en fonction de la fluence de l'irradiation laser (248 nm, air)

c) *Effet du lavage à l'acétone*

L'analyse par microscopie à force atomique avait permis de mettre en évidence la formation d'une couche soluble dans l'acétone après irradiation par laser excimère sous le seuil d'ablation. Nous avons réalisé des analyses XPS de la surface de PET avant et après solubilisation de cette couche afin d'en comparer la composition chimique. Nous avons plus particulièrement étudié l'effet du lavage dans le cas de surfaces traitées avec des nombres d'impulsions faibles à forte fluence (20 mJ/cm²) et faible fluence (5 mJ/cm²) (Figure III-13). Les irradiations ont été réalisées à 248 nm.

Les spectres C_{1s} et O_{1s} avant et après solubilisation de la couche ne sont pas modifiés qualitativement. Par ailleurs le rapport atomique O/C ne varie pas de manière significative après le lavage à l'acétone sur l'ensemble des essais réalisés. La simulation des spectres C_{1s} montre par ailleurs que la nature et la teneur des différentes liaisons chimiques restent dans tous les cas identiques au matériau non traité.

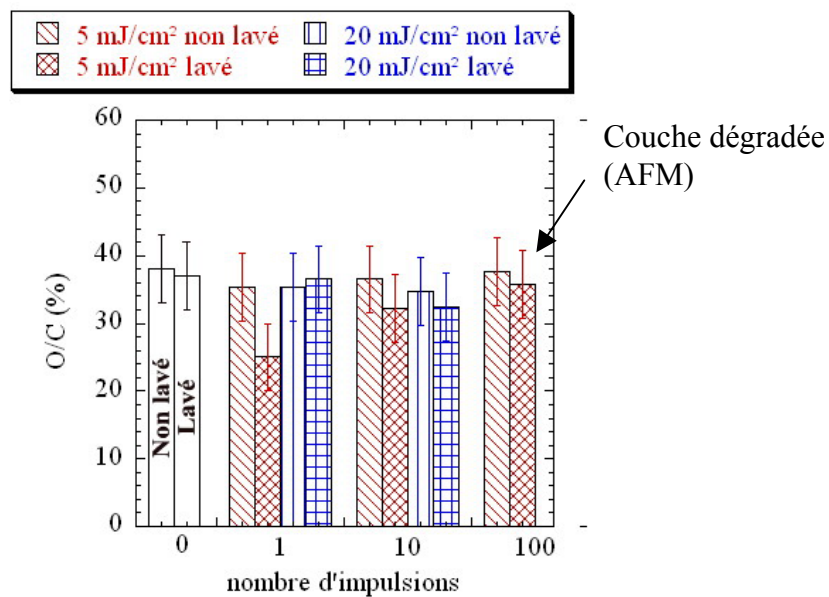


Figure III-13 : Evolution du rapport atomique O/C : effet du lavage à l'acétone (laser excimère sous air à 248 nm)

4- Discussion

a) Traitement par plasma hors-équilibre

Incorporation d'azote

L'incorporation d'azote constatée dans cette étude est un phénomène courant [Placinta, Kurdi2000, Le96, Chen 99], bien que le mélange plasmagène n'en contienne pas et que l'on travaille à hors-équilibre. En effet il est impossible de s'affranchir de toute trace d'azote dans le réacteur. Quoiqu'il en soit, l'incorporation d'azote reste négligeable dans le cas du traitement par plasma.

Evolution du taux d'oxydation

Qualitativement l'augmentation du rapport atomique O/C est en accord avec les données bibliographiques qui montrent que les plasmas hors-équilibre de gaz oxygénés ou non [Gerenser94, Ringenbach95, Chen99, Le96, Manenq99, Wong99, Bachari00] augmentent le pourcentage d'oxygène en surface. L'incorporation d'oxygène se fait en deux phases : augmentation puis stabilisation du rapport O/C. Cette saturation provient de l'établissement d'un équilibre entre une perte d'oxygène, provoquée par des réactions de gravure, et le greffage de fonctions oxygénées. L'originalité de notre étude porte sur la rapidité de l'augmentation de la teneur en oxygène, puisque dès 0,1 s de traitement l'incorporation d'oxygène a atteint son maximum. Elle est liée à la basse fréquence du réacteur [Placinta97, Kurdi00] et au court temps de séjour des espèces gazeuses dans la décharge qui limite les réactions de recombinaison en phase gazeuse.

Contrairement au traitement par laser excimère le traitement par plasma ne modifie pas de façon significative la composition chimique de la surface. Les liaisons chimiques détectables sur le spectre C_{1s} sont identiques à celles du PET non traité. Ceci n'exclut pas une certaine diversification des groupements chimiques oxygénés avec la formation d'alcool, de phénol, de peroxyde ou d'acides carboxylique [Briggs90, Le96]. Les processus d'oxydation dans le cas du traitement plasma He-O₂ passent par la création de radicaux en surface du PET. Les métastables de l'hélium sont actifs dans les interactions en phase hétérogène substrat-gaz. C'est pourquoi la présence d'hélium à 95% permet de limiter les mécanismes d'attaque de la liaison ester et de rupture de chaînes polymères initiées par les espèces fortement réactives de l'oxygène [Placinta97].

b) Traitement par laser excimère

En comparant les effets de l'irradiation laser sous air à ceux obtenus sous hélium il apparaît que l'interaction laser-PET sous le seuil d'ablation résulte de la compétition entre deux

mécanismes : la décarboxylation mise en évidence par les traitements sous gaz neutre et une incorporation d'oxygène provenant de la réaction du polymère avec l'atmosphère environnante.

i) Décarboxylation

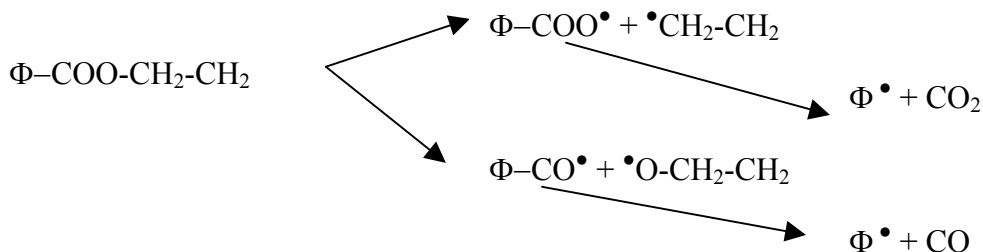


Figure III-14 : Exemple de mécanismes de photodécomposition du PET par irradiation laser [Lazare86, Granier89, Praschak98,]

L'irradiation du PET sous atmosphère neutre met en évidence le processus de décarboxylation (dissociation du groupement ester et élimination de CO et CO₂, Figure III-14). Le mécanisme de décarboxylation peut être photo- et/ou thermo-chimique. Il en résulte une diminution du taux d'oxygène en surface d'autant plus rapide que la fluence est proche du seuil d'ablation. Néanmoins le paramètre clef de ce processus n'est pas la fluence mais la **densité volumique de photons absorbés** : $D = F \times \alpha$. C'est-à-dire la fluence corrigée par le coefficient d'absorption α du matériau. Ainsi à fluence égale une irradiation à 193 nm générera une densité volumique de photons plus élevée qu'à 248 nm car le coefficient d'absorption est nettement plus élevé (3.10^5 cm^{-1} à 193 nm, contre $1,6.10^5 \text{ cm}^{-1}$ à 248 nm [Ayrault, Lazare92]). C'est pourquoi nous avons observé à 10 mJ/cm² une perte d'oxygène à la surface du PET plus rapide à 193 nm qu'à 248 nm. En outre l'énergie photonique est plus élevée dans le premier cas (respectivement 6,3 et 5 eV). Par conséquent, même pour une densité de photons absorbés identique, une irradiation à 193 nm sera potentiellement plus énergétique. Dans la suite de ce rapport nous continuerons à utiliser la fluence par commodité, néanmoins nous garderons à l'esprit que nous ne pouvons pas comparer les effets induits par les deux longueurs d'onde à une même fluence.

Par ailleurs la diminution du rapport atomique O/C mesuré par XPS semble atteindre un palier de 15 % environ. Sur le spectre C_{1s} ces conditions de traitement conduisent à une proportion de fonctions oxygénées inférieure à 10%. C'est pourquoi la concentration résiduelle d'oxygène en surface du PET peut être aussi attribuée à la présence d'eau adsorbée. Quand aux liaisons carbonées de type C-O encore présentes malgré la forte décarboxylation, plusieurs hypothèses sont avancées : une oxydation partielle du polymère avec l'oxygène de l'air après traitement, ou pendant l'irradiation avec les traces d'oxygènes présentes dans la

couverture gazeuse. En outre, la fragmentation de la surface, que nous avons constatée par AFM dans ces conditions de traitement, rend possible des migrations de chaînes polymères vers la surface. Le moteur de ce processus serait le gradient de concentration en oxygène dans le polymère. La limitation de la décarboxylation peut également provenir d'une modification du coefficient d'absorption du PET : les sites oxygénés sont des sites chromophores, donc responsables de l'absorption des photons UV. Leur disparition entraîne une diminution du coefficient d'absorption du polymère.

ii) Oxydation

La comparaison par XPS de la composition chimique des surfaces de PET irradiées sous air et sous gaz neutre montre l'oxydation du matériau sous air qui dépend essentiellement de la fluence de traitement. Ce type de dépendance a été reporté pour d'autres polymères [Laurens99]. Il existe donc une compétition entre le processus de décarboxylation et l'incorporation d'oxygène par création de liaisons oxygénées sur les chaînes polymères. L'oxydation résulte des réactions entre les chaînes polymères activées par les photons UV et l'oxygène de l'air. L'oxygène lui-même peut être rendu plus réactif vis-à-vis de la surface par absorption des photons, puisque les seuils d'excitation des premiers états métastables, $O_2(a^1\Delta_g)$ et $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ sont respectivement 0,977 et 0,627 eV [Hassouni92, Kuprenie72]. Afin de mieux définir les rôles de la décarboxylation et de l'oxydation dans la composition finale de la surface polymère nous avons calculé la différence entre les rapports atomiques O/C mesurés après irradiation sous air et sous hélium : $\frac{O}{C}(air) - \frac{O}{C}(He)$. Cette différence correspond à la contribution de l'oxygène de l'air sur la teneur en oxygène final de la surface de PET. L'évolution de cette contribution a été reportée en fonction du nombre d'impulsions laser pour différentes fluences et aux deux longueurs d'onde (Figure III-15). Nous pouvons constater que l'incorporation d'oxygène est indépendante de la fluence et de la longueur d'onde. Elle augmente pendant les 500 premières impulsions jusqu'à atteindre une valeur de saturation. C'est pourquoi la dépendance de la teneur en oxygène finale de la surface du PET avec la fluence de traitement est uniquement due à l'efficacité de la décarboxylation. La photooxydation du PET ne dépend que de l'interaction entre l'air et la surface activée.

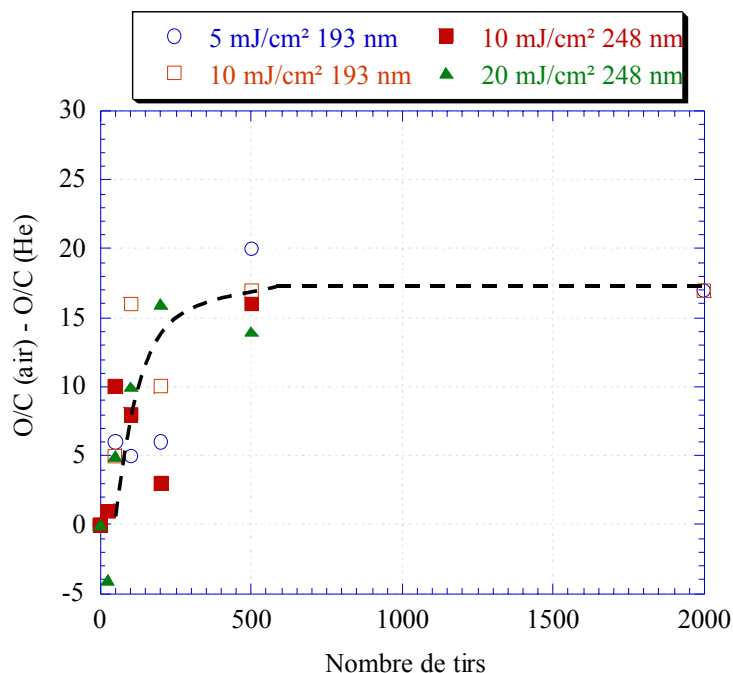
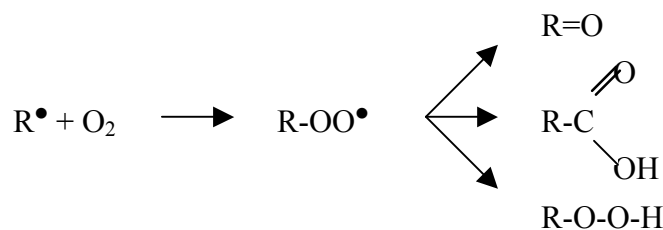


Figure III-15 : Evolution de la contribution de l'oxygène de l'air du rapport atomique O/C mesuré par XPS en fonction du nombre d'impulsions laser excimère. Comparaison des fluences et de la longueur d'onde

L'importance des réactions de scission photo- et pyrolytique entraîne une grande diversité de réactions d'oxydation. Il en résulte sur le spectre C1s l'apparition d'un nouveau pic correspondant à des fonctions carbonyles. Différents auteurs ont également observé le greffage de nouvelles fonctions oxygénées en surface du PET après irradiation sous lampe UV ou par laser excimère au-dessus du seuil d'ablation. Les fonctions mises en évidence sont : carbonyle [Praschak98, Watanabe99, Nowicki00], phénol/alcool [Walzac95, Watanabe99], peroxyde [Praschak98] et acide carboxylique [Walzac 1995, Praschak]. Parmi les mécanismes réactionnels possibles nous pouvons donc privilégier ceux faisant intervenir la formation d'un peroxyde :



Les teneurs en oxygène de la surface de PET après irradiation laser sont globalement inférieures celles obtenues avec une irradiation sous lampe UV [Walzac95, Praschak98, Teare00]. Il se peut que la diffusion de l'oxygène dans le cas du traitement laser serait limitée aux premières monocouches à cause de la faible durée d'impulsion (20-30 ns). Il en résulterait un gradient de concentration en oxygène sur la profondeur analysée par XPS, observable par des mesures

à angle variable. Kokai ^[Kokai90] a observé après des traitements à 248 nm sous le seuil d'ablation que le pourcentage d'oxygène était effectivement plus élevé au voisinage de la surface.

Le flux de photons nettement plus important dans l'irradiation laser que par lampe UV induit une décarboxylation par photolyse plus forte. En outre l'élévation de température du matériau est également plus importante, et entraîne également une dégradation thermique dont le mécanisme passe par une décarboxylation (pyrolyse).

c) Comparaison plasma-laser

La comparaison des modifications de la composition chimique en surface du PET induite par ces deux procédés permet de dégager certaines particularités dans les processus réactionnels. Ainsi dans le cas du traitement plasma la surface est activée essentiellement par les métastables de l'hélium, ce qui permet de favoriser la création de radicaux aryles au détriment de l'attaque du groupement ester. L'oxydation est réalisée dans une deuxième étape par réaction avec les espèces excitées de l'oxygène. Les groupements oxygénés ainsi formés peuvent être variés : éther, alcool, phénol, peroxyde ou acide carboxylique. Toutefois cette diversification est limitée : le spectre C1s n'est pas modifié dans sa composition. En particulier aucune apparition de fonction de type carbonyle n'a été identifiée. En outre la formation de radicaux aryles s'accompagne également de recombinaisons pouvant conduire à une réticulation.

Par ailleurs le bombardement de la surface polymère par les espèces excitées de l'oxygène entraîne également des réactions de dégradation oxydative, notamment par décarboxylation (gravure chimique). Les produits ainsi formés (CO, CO₂) sont éliminés de la surface du PET par entraînement dans le flux gazeux.

Dans le cas de l'irradiation par laser excimère, au contraire, l'activation de la surface est un processus de décarboxylation photo- et/ou pyrolytique qui entraîne de nombreuses ruptures de chaînes. Il en résulte la formation de fragments de faible poids moléculaire en surface du PET, c'est-à-dire une couche superficielle dégradée. Cette décarboxylation entraîne également une diminution de la teneur en oxygène, contrebalancée par la possibilité de réaction de la surface ainsi activée avec l'oxygène de l'air. C'est pourquoi, pour des irradiations en atmosphère oxydante avec un nombre d'impulsions suffisant on observe finalement une augmentation de la teneur en oxygène. La diversification des groupements oxygénés est plus grande que pour le traitement plasma, ce qu'illustre l'apparition d'un pic supplémentaire sur le spectre C_{1s}.

C Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF SIMS)

Afin de compléter et d'affiner l'étude des modifications chimiques induites en surface du PET par les traitements plasma et laser, des analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF SIMS) ont été réalisées sur certaines conditions de traitement. Cette technique est complémentaire de l'XPS. La profondeur d'analyse très faible du ToF SIMS (1 nm) permet d'accéder à des informations sur les premières monocouches de la surface du matériau. Des modifications non détectées en XPS peuvent ainsi être mises en évidence. L'intérêt dans le cas du procédé laser est de l'appliquer à des conditions pour lesquelles aucune variation de la composition chimique par rapport au matériau non traité n'a été constatée par XPS. Par ailleurs le ToF SIMS donne également des informations non décelables par XPS, sur des aspects structuraux comme la réticulation [DePuydt, Aréfi-Khonsari, Lang97]. Il faut néanmoins souligner la complexité des spectres SIMS qui rend parfois délicate l'interprétation des résultats.

1- Principe et appareillage

Le ToF SIMS* en mode statique est un moyen d'analyse qualitative de l'extrême surface des matériaux. Le principe en est le suivant : la surface est bombardée par des ions primaires qui arrachent les particules formées au cours des collisions : électrons, photons, ions, neutres... Le système de détection est un spectromètre de masse. Les ions secondaires arrachés à la surface sont accélérés à la même énergie pour être triés en fonction de leur temps de vol (Time of Flight), c'est-à-dire de leur masse. Les résultats se présentent sous la forme de deux spectres, positif et négatif, représentant le nombre d'ions arrachés en fonction de leur masse molaire. Les intensités spectrales permettent d'accéder à des informations semi-quantitatives. Il faut pour cela les normaliser. Dans notre cas, nous avons utilisé l'intensité totale diminuée des pics hydrogène H^+ et H^- dont les mesures sont très peu reproductibles pour les spectres positifs et négatifs respectivement :

$$\text{Intensité normalisée} = \text{Intensité du pic} / (\text{Intensité totale} - \text{Intensité } H^{+/-})$$

Dans le mode d'analyse statique, le courant de la source est faible ce qui entraîne d'une part une fragmentation moins importante de la surface, et d'autre part une profondeur d'analyse qui ne dépasse pas les premières couches atomiques^[Médard01] (<1 nm). L'identification des ions secondaires donne des renseignements sur la composition chimique du matériau. Dans le cas des matériaux polymères, les fragments correspondant aux unités monomères ou oligomères

nous informant aussi sur les propriétés physiques telles que la réticulation ou la dégradation de la surface.

Les analyses ToF SIMS ont été réalisées en collaboration avec l'Unité de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux de l'Université de Louvain la Neuve (Belgique). Ces travaux ont été conduits par Rémy Fauvet ^[Fauvet01] et Anna Vidineeva ^[Vidineeva02], stagiaires à l'ENSCP et au CLFA, sous la direction de Patrick Bertrand.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil TRIFT TM Charles Evans & Associés. Les ions primaires sont des ions gallium Ga⁺ accélérés à 15 keV. La compensation de charge, nécessaire lors de l'analyse de matériaux polymères, était assurée par un faisceau impulsionnel d'électrons. Chaque échantillon est analysé à trois reprises afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon et la reproductibilité des mesures. Les conditions de traitement analysées sont réunies dans un tableau (Tableau III-7) :

	Constantes	Variables
Laser excimère	248 nm, air, 5-10-20 mJ/cm ² 200 impulsions, 193 et 248 nm, 10 mJ/cm ²	Nombre d'impulsions : 0-1000 Atmosphère: Air-He
Plasma 70 kHz 100 Pa 100 cm ³ /min 0,2 W/cm ³	5%O ₂ -95%He 1 s	Temps de traitement (s): 0 ;0,1 ;1 ;5 % O ₂ : 0-5-95-100

Tableau III-7 : Conditions de traitement analysées par ToF SIMS

2- Exploitation des résultats

Le spectre ToF SIMS du PET non traité est en accord avec les données de la littérature ^[SSIMS Library]. On y retrouve les pics caractéristiques qui forment l'empreinte du polymère (spectre positif :Figure III-16, Tableau III-8). Les différentes préparations de surface, par plasma et laser conduisent à des modifications quantitatives des spectres positifs (Figure III-16) et négatifs, cependant le PET reste dans tous les cas identifiable. Parmi ces évolutions on distingue, par exemple, celles des pics 104 (ϕ -CO⁺), 105(ϕ -CO⁺), 149 (HOOC- ϕ -CO⁺ et ϕ -COO-CH₂-CH₂⁺) et 193 (monomère) comme l'illustre la Figure III-16. Afin d'interpréter au mieux et le plus complètement possible l'ensemble des résultats, c'est-à-dire les variations de multiples pics, il est souhaitable d'utiliser un outil statistique de traitement de données

multivariables. Cet outil permet de dégager des tendances de comportement en fonction des paramètres du procédé, ces tendances étant déduites de l'évolution d'un nombre élevé de pics sur les deux spectres, positif et négatif. Après avoir identifié par cette méthode statistique les pics caractéristiques de ces tendances générales, nous suivrons plus finement leur évolution en fonction des paramètres procédés.

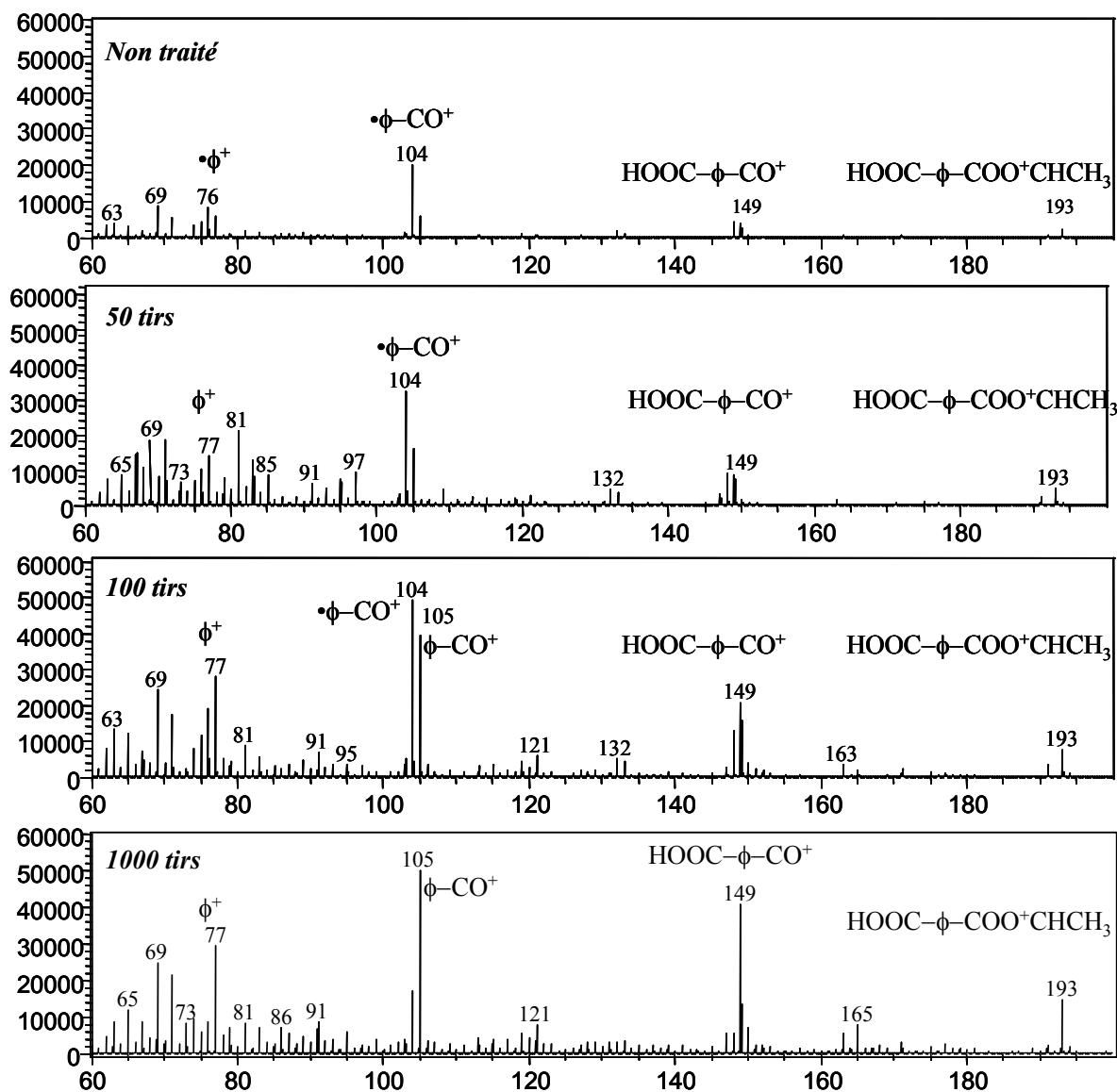


Figure III-16 : Extrait de spectres ToF SIMS positifs du PET : évolution avec le nombre d'impulsions laser à 5 mJ/cm² 48 nm sous air

Spectre positif		Spectre négatif	
m/z	fragments	m/z	fragments
29	CHO ⁺	13	CH ⁻
43	C ₂ H ₃ O ⁺	17	OH ⁻
76	•φ ⁺	45	COOH ⁻
77	φ ⁺	59	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻
104	•φ-CO ⁺	120	•φ-COO ⁻
105	φ-CO ⁺	121	φ-COO ⁻
148	φ-COO ⁺ =CH-CH ₃	165	HOOC-φ-COO ⁻
149	HOOC-φ-CO ⁺ et φ-COO-CH ₂ -CH ₂ ⁺	357	HOOC-φ-COO-CH ₂ CH ₂ -OOC-COO ⁻
193	[M + H] ⁺		
385	[2M + H] ⁺		
577	[3M + H] ⁺		

Tableau III-8 : Structures de quelques ions du spectre du PET en analyse ToF SIMS

M : monomère

a) Analyse par composantes principales

L'utilisation de techniques de traitement de données multivariées, et plus particulièrement l'analyse par composantes principales [Miller00] facilite l'interprétation des spectres ToF SIMS. Ces méthodes classiques permettent de dégager des tendances émanant d'un ensemble de données. Ces tendances sont représentées par les composantes principales, combinaisons linéaires des variables. Dans notre cas, les variables sont les intensités des pics des différents spectres positifs et négatifs. Pour chaque composante principale se distinguent certains pics dont l'influence est déterminante pour son évolution.

Cette méthode a été utilisée pour caractériser les effets induits sur la surface de PET par les procédés laser et plasma. Trois séries ont été constituées : traitements par laser (248 nm sous air, 0-1000 impulsions) à 5 mJ/cm² d'une part et 20 mJ/cm² d'autre part, et par plasma (70 kHz 100 Pa 100 cm³/min 0,2 W/cm³, 0-5 s). Nous avons également dégagé des tendances générales en appliquant cette méthode à l'ensemble des conditions de traitement qui ont permis de distinguer les effets du laser et du plasma.

Pour chacune de ces séries de données traitées par l'analyse statistique s'est dégagée une composante principale représentative de l'évolution de certains spectres. A cette composante

principale ont été associés les pics représentatifs, qui seront eux-mêmes associés à un type de modification surfacique (oxydation, dégradation...).

i) Traitements par plasma hors-équilibre

Le traitement statistique des données sur les spectres négatif et positif du PET traité plasma (5%O₂-He) permet de regrouper les spectres en deux catégories : les spectres correspondant au PET traité d'une part, et le spectre correspondant au matériau non traité d'autre part. Le regroupement en deux catégories est réalisé par l'intermédiaire d'une seule composante principale (PC1). La représentation de cette composante principale en fonction du temps de traitement plasma (Figure III-17 pour les spectres négatifs) fait apparaître que le temps de traitement a peu d'influence : on constate une saturation de l'effet observé dès 0,1 s (spectres positifs) ou 1 s (spectres négatifs). Les principaux pics responsables de cet effet sont : 45⁻ (COOH⁻), 59⁻ (C₂H₃O₂⁻), 165⁻ (HOOC-φ-COO⁻) pour les spectres négatifs et 29⁺ (CHO⁺), 76⁺ (φ⁺), 104⁺, (φ-CO⁺), 105⁺ (φ-CO⁺), 149⁺ (HOOC-φ-CO⁺ et φ-COO-CH₂-CH₂⁺) pour les spectres positifs. Globalement, cette tendance peut être associée à une oxydation du polymère.

Oxydation (45-, 59-, 165-)

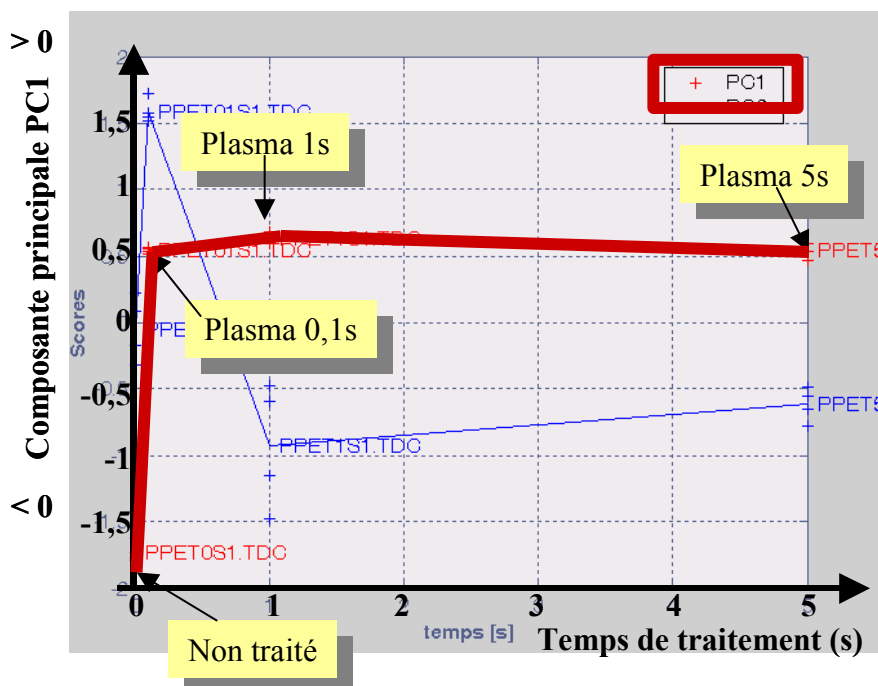


Figure III-17 : Représentation de l'évolution de la composante principale en fonction du temps de traitement plasma (70 kHz 100 Pa 100 cm³/min 0,2 W/cm³, 5%O₂-He). Spectres négatifs

ii) Traitements par laser excimère

L'analyse statistique a été réalisée pour les spectres ToF SIMS positifs et négatifs des films de PET irradiés par laser excimère sous air à 248 nm 5 mJ/cm² et 20 mJ/cm². L'analyse de l'ensemble des spectres met en évidence l'existence de trois types de surface : le PET traité à 5 mJ/cm² 100 impulsions, le PET traité 20 mJ/cm² 1000 impulsions, et toutes les autres conditions de traitement (non traité y compris). Toutefois il est nécessaire de décomposer cette analyse en fonction de la fluence afin d'affiner les effets du traitement. Une tendance générale apparaît sur une composante principale pour chacune des séries à une fluence donnée. Pour la série à 5 mJ/cm², les spectres du PET non traité et traités avec moins de 100 impulsions ne présentent aucune différence significative. Une tendance se dégage dès 100 impulsions laser, et devient particulièrement nette pour l'échantillon traité avec 1000 impulsions. Nous avons reporté sur la Figure III-18 l'évolution de la composante principale qui se dégage sur l'ensemble des spectres négatifs. Elle est associée à l'oxydation, à une fragmentation, et à la disparition des trimères.

Oxydation (45-, 59-, 165-)

Fragmentation (121-)

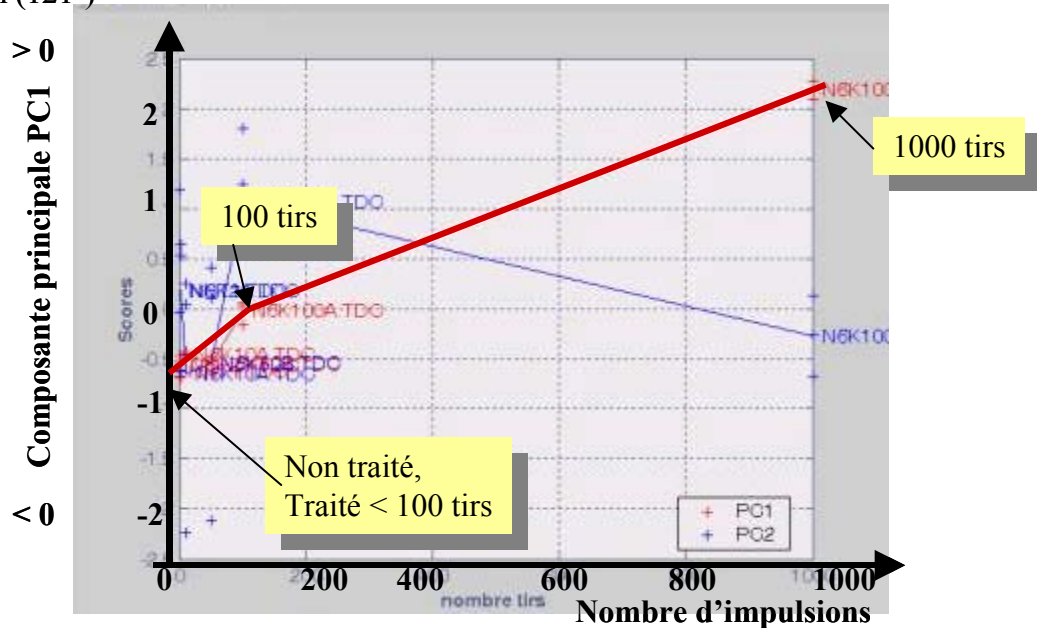


Figure III-18 : Représentation de l'évolution de la composante principale en fonction du nombre d'impulsions laser (5 mJ/cm², 248 nm, sous air). Spectres négatifs

Les pics caractéristiques de l'effet du traitement à faible fluence, tirés des spectres négatifs et positifs, sont regroupés dans le Tableau III-9. Ils traduisent globalement une oxydation de la surface, ainsi qu'une fragmentation probablement limitée puisque les pics 149⁺ et 193⁺, caractéristiques de la surface traitée, sont caractéristiques du PET.

Irradiation à 5 mJ/cm ²		
	Spectre positif	Spectre négatif
Echantillon non traité et traité < 100 impulsions	104 ⁺ ([•] φ-CO ⁺), 148 ⁺ (φ-COO ⁺ =CH-CH ₃), 577 ⁺ (3M+H)	
Echantillons traités ≥ 100 impulsions	105 ⁺ (φ-CO ⁺), 149 ⁺ (HOOC-φ-CO ⁺ et φ-COO-CH ₂ -CH ₂ ⁺), 193 ⁺ (M+H)	45 ⁻ (COOH ⁻), 59 ⁻ (C ₂ H ₃ O ₂ ⁻), 121 ⁻ (φ-COO ⁻), 165 ⁻ (HOOC-φ-COO ⁻), 357 ⁻ (HOOC-φ-COO-CH ₂ CH ₂ -OOC-COO ⁻)
Irradiation à 20 mJ/cm ²		
	Spectre positif	Spectre négatif
Echantillon non traité et traité < 10 impulsions	76 ⁺ (φ ⁺), 104 ⁺ ([•] φ-CO ⁺), 148 ⁺ (φ-COO ⁺ =CH-CH ₃), 577 ⁺ (3M+H)	120 ⁻ ([•] φ-COO ⁻)
Echantillons traités ≥ 10 impulsions	29 ⁺ (C ₂ H ₅)	45 ⁻ (COOH ⁻)

Tableau III-9 : Pics caractéristiques du traitement par laser excimère à 5 et 20 mJ/cm²

Pour la série à 20 mJ/cm² l'effet du traitement laser est également très marqué pour l'échantillon traité avec 1000 impulsions, toutefois il se fait sentir dès 10 impulsions. Nous avons reporté sur la Figure III-19 l'évolution de la composante principale qui se dégage de l'ensemble des spectres positifs. Elle reflète une tendance à la dégradation de la structure du polymère (les pics 149⁺, 76⁺ et 104⁺ sont caractéristiques de la surface non traitée) ainsi qu'une fragmentation. Les pics caractéristiques de l'effet du traitement à forte fluence, tirés des spectres positifs et négatifs, sont regroupés dans le Tableau III-9. Ils sont sensiblement différents de ceux du traitement à 5 mJ/cm².

Fragmentation (105+)
 Désoxydation (148+)

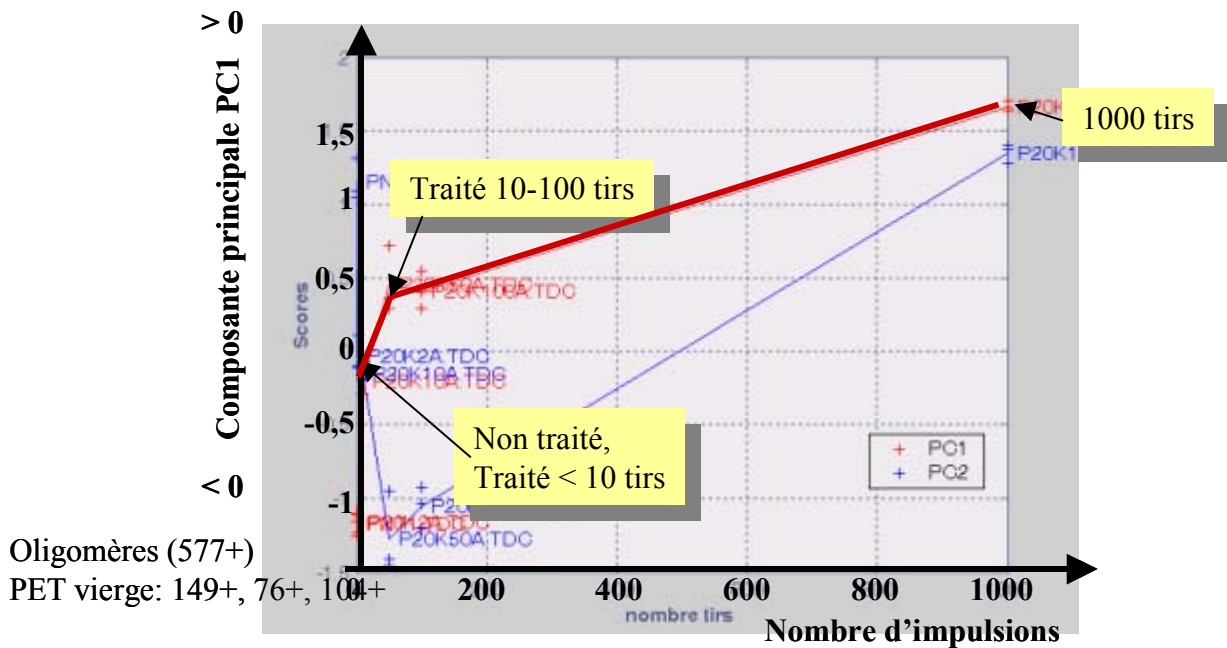


Figure III-19 : Représentation de l'évolution de la composante principale en fonction du nombre d'impulsions laser (5 mJ/cm², 248 nm, sous air). Spectres positifs

Nous avons constaté dans le cas de l'irradiation à chacune des deux fluences étudiées une tendance particulière : les surfaces modifiées sont caractérisées par certaines formes hydrogénées d'un ion radical caractéristique du PET non traité : 121⁻ ($\phi\text{-COO}^-$) et 105⁺ ($\phi\text{-CO}^+$) remplacent après traitement les formes radicalaires correspondantes. L'augmentation relative des ions hydrogénés pourrait provenir d'une réaction entre la forme radicalaire issue du bombardement ionique analyse et des atomes d'hydrogènes plus disponibles sur la surface du PET traité. Ces réactions d'hydrogénation pendant l'analyse seraient favorisées par un désordre plus grand dans la structure des chaînes polymère : baisse de cristallinité, fragmentation.

Cet effet pourrait également être attribué à la fragmentation des chaînes polymères donnant naissance à des formes hydrogénées plus nombreuses. En effet, en partant de la chaîne polymère initiale les deux formes sont obtenues sous le bombardement ionique de l'analyse SIMS, radicalaire et hydrogénée (Figure III-20). Mais après irradiation laser les radicaux créés peuvent capter des radicaux hydrogène (fragmentation sans oxydation). Dans ce cas le bombardement ionique de l'analyse SIMS produit des formes hydrogénées (Figure III-20).

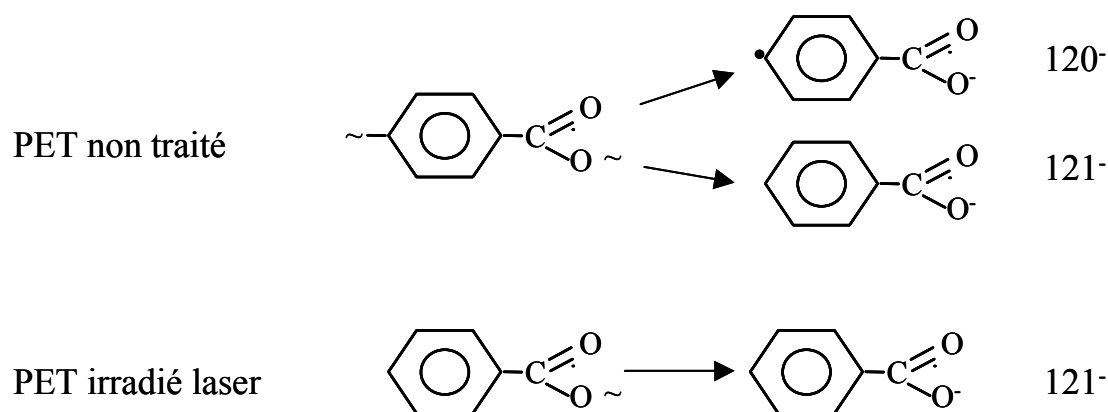


Figure III-20 : Exemple de formation des ions de la forme radicalaire ou hydrogénée

Notre attention s'est également portée sur l'évolution de l'ion trimère (577^+), qui semble caractéristique de la surface non traitée laser. Des travaux antérieurs présentent ce fragment comme caractéristique de la présence d'oligomères dans la matrice du PET [Simon96, Bertrand03], majoritairement sous la forme de trimères cycliques. C'est pourquoi nous pourrions attribuer la diminution de l'ion trimère sur le spectre positif comme une manifestation de la disparition de ces oligomères.

iii) Comparaison des deux procédés

L'analyse par composantes principales de l'ensemble des spectres relatifs aux traitements laser et plasma fait apparaître deux composantes principales. Nous avons représenté sur un graphe leurs évolutions : PC1 en abscisse et PC2 en ordonnée (Figure III-19). Selon PC1, deux groupes sont identifiés : plasma (PC1 élevé) et laser (PC1 faible). Selon PC2, on retrouve l'évolution attribuée au traitement laser. Cette évolution n'est pas caractéristique du traitement plasma. Cette représentation permet donc de mettre en évidence le fait que les surfaces traitées par plasma ou laser sont différentes. Toutefois cette comparaison ne nous a pas permis de déterminer des tendances caractéristiques de l'un ou l'autre de ces traitements sur les modifications chimiques ou structurales de la surface polymère.

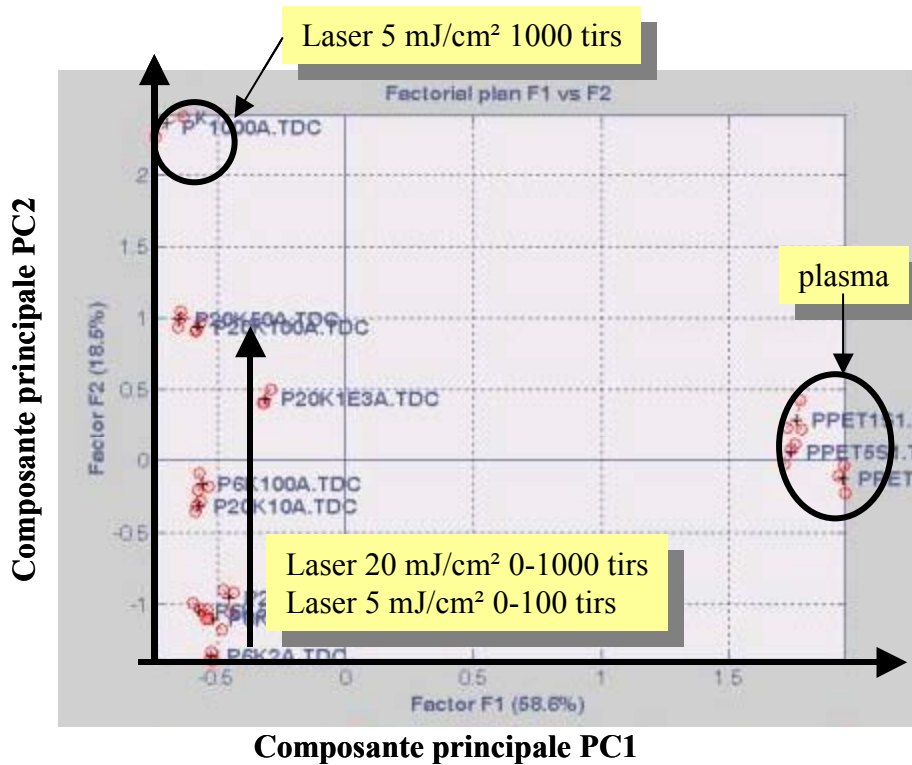


Figure III-21 : Représentation à partir de deux composantes principales des variations des spectres positifs du PET après traitements plasma et laser

b) Conclusion

A partir de cette étude statistique nous avons identifié trois types de modifications de la surface de PET induites par les procédés plasma et laser : le greffage de fonctions oxygénées, la dégradation de la structure du polymère, et l'élimination des oligomères de surface. A chacun de ces effets sont associés des pics caractéristiques dont nous étudierons les variations d'intensité avec les paramètres procédés.

L'oxydation de la surface du PET sera caractérisée par l'augmentation des ions 45^- (COOH), 59^- ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$), 165^- ($\text{HOOC}-\phi-\text{COO}^-$), 149^+ ($\text{HOOC}-\phi-\text{CO}^+$ et $\phi-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$). Nous présenterons également le rapport OH^-/CH^- .

La dégradation de la structure du PET sera caractérisée par la diminution des pics principaux du spectre, représentant sa signature^[Travaly95, Simon96, Lang97] : 76^+ (ϕ^+), 77^+ (ϕ^+), 104^+ ($\phi-\text{CO}^+$), 149^+ ($\text{HOOC}-\phi-\text{CO}^+$ et $\phi-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$) et 193^+ ($\text{M}+\text{H}$). Nous associerons également à une dégradation de la structure du PET la diminution des rapports de type radical/non radical de certains pics caractéristiques du PET : $76^+/77^+$ (ϕ^+/ϕ^+), $104^+/105^+$ ($\phi-\text{CO}^+/\phi-\text{CO}^+$), $120^-/121^-$ ($\phi-\text{COO}^-/\phi-\text{COO}^-$), $296^+/297^+$ ($\phi-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\phi-\text{CO}^+/\phi-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\phi-\text{CO}^+$).

Seules les évolutions du rapport $120^-/121^-$ seront présentées. Elles sont caractéristiques de celles des autres rapports du même type.

L'élimination des oligomères en surface du PET sera caractérisée par la disparition de l'ion trimère 577^- , représentant la présence des oligomères en surface [Lang97].

Les mesures semi-quantitatives des intensités normalisées (I) et des rapports d'intensité (R) seront toutes présentées sous la forme d'une **intensité réduite** I_R qui traduit leur écart à la valeur obtenue pour la surface non traitée :

$$I_R = \frac{I(R)_{\text{traité}}}{I(R)_{\text{non.traité}}}$$

3- Traitement par plasma hors-équilibre

Nous avons étudié les effets du temps de traitement plasma sur la composition chimique de la surface du PET. L'évolution des pics 45^- (COOH^-), 59^- ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$), 165^- ($\text{HOOC}-\phi-\text{COO}^-$) et du rapport OH^-/CH^- avec le temps de traitement sont présentés sur la Figure III-22. Nous pouvons constater, comme le prédisait l'analyse statistique, que le traitement plasma induit une augmentation relative de l'intensité de ces pics avec un phénomène de saturation qui intervient dès le plus faible temps de traitement, à 0,1 s. Cette évolution traduit une oxydation très rapide du polymère.

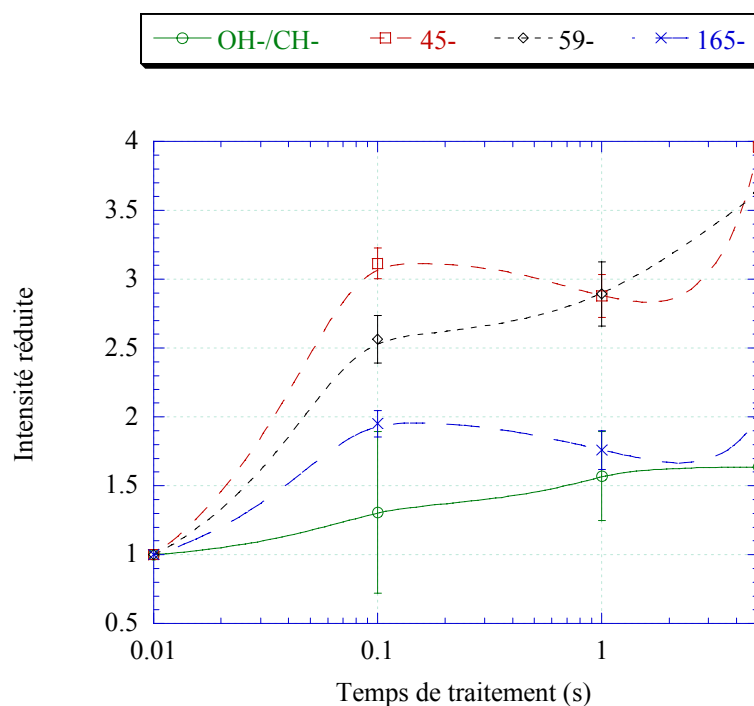


Figure III-22 : Evolution de certains pics caractéristiques du spectre ToF SIMS négatif du PET avec le temps de traitement plasma (70 kHz 100 Pa 100 cm³/min 0,2 W/cm³, 5%O₂-He)

Nous avons reporté sur un graphe (Figure III-23) les variations d'intensités des pics caractéristiques du PET du spectre positif : 76^+ (ϕ^+), 104^+ , ($\phi\text{-CO}^+$), 149^+ ($\text{HOOC-}\phi\text{-CO}^+$ et $\phi\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2^+$) et 193^+ (M+H). Hormis l'ion 149^+ , aucun de ces fragments ne varie de manière significative. L'intensité de l'ion 149^+ subit une forte augmentation après un traitement de 0,1 s. Ces évolutions indiquent que la surface de PET n'est pas, ou peu, dégradée.

Sur ce même graphe (Figure III-23) nous avons également reporté l'évolution de l'intensité de l'ion correspondant au trimère du PET (577^+). Elle diminue après 0,1s de traitement pour se stabiliser à une valeur proche de la moitié de l'intensité du non traité.

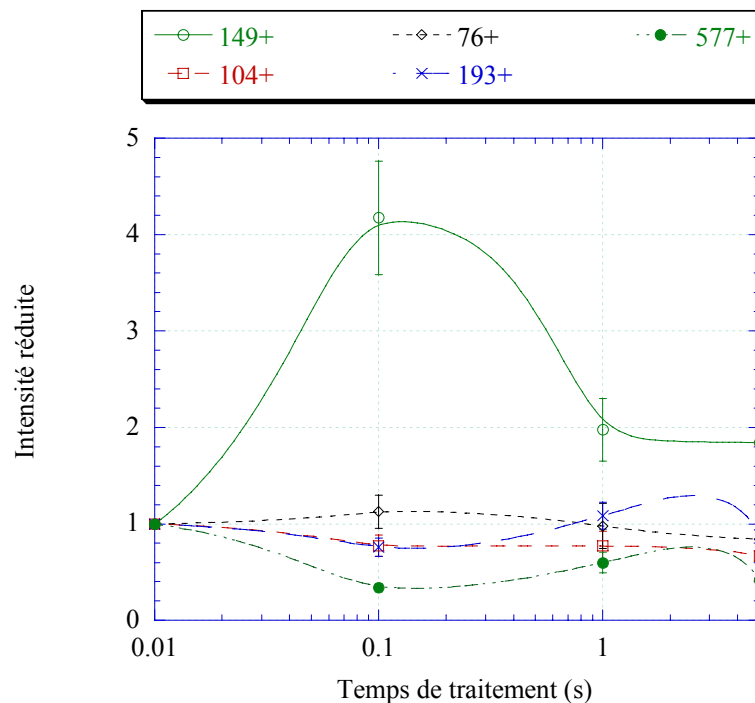


Figure III-23 : Evolution de certains pics caractéristiques du spectre ToF SIMS positif du PET avec le temps de traitement plasma (70 kHz 100 Pa 100 cm³/min 0,2 W/cm³, 5%O₂-He)

En conclusion, l'effet principal du traitement plasma observé en ToF SIMS est l'oxydation rapide de la surface polymère, sans manifestation de dégradation et/ou de fragmentation notable des chaînes polymères.

4- Traitement par laser excimère

a) Irradiation sous gaz neutre

Nous avons étudié l'influence de l'irradiation du PET par laser excimère sous gaz neutre (hélium) sur l'état d'oxydation de la surface. Dans ce but nous avons analysé les surfaces des films de PET après 200 impulsions à 10 mJ/cm² à 193 nm et 248 nm. Nous présentons sur la Figure III-24 quelques fragments oxydés du spectre négatif, ainsi que le rapport OH-/CH-. Deux évolutions apparaissent : le fragment 45⁻ (COOH⁻) augmente aux deux longueurs d'onde. Au contraire le rapport OH-/CH- d'une part et les fragments 59⁻ (C₂H₅O₂⁻) et 165⁻ (HOOC-φ-COO⁻) d'autre part sont peu affectés par une irradiation à 248 nm et diminuent après une irradiation à 193 nm.

La Figure III-24 présente également la forte diminution du rapport 120⁻/121⁻ (•φ-COO⁻/φ-COO⁻). Dans le cas du traitement à 248 nm, cette diminution est causée par une augmentation de l'intensité de l'ion hydrogéné. Dans le cas du traitement à 193 nm les deux fragments disparaissent, mais la diminution de l'intensité du fragment hydrogéné est moins importante. Cette différence de comportement entre les deux longueurs d'onde trouve un écho dans l'évolution des pics caractéristiques du PET (Figure III-25) : leur intensité diminue sous l'effet du traitement laser, toutefois cette diminution est moins marquée dans le cas de l'irradiation à 248 nm. En outre, le fragment 149⁺ (HOOC-φ-CO⁺ et φ-COO-CH₂-CH₂⁺) ne subit pas de variation sensible après l'irradiation à 248 nm.

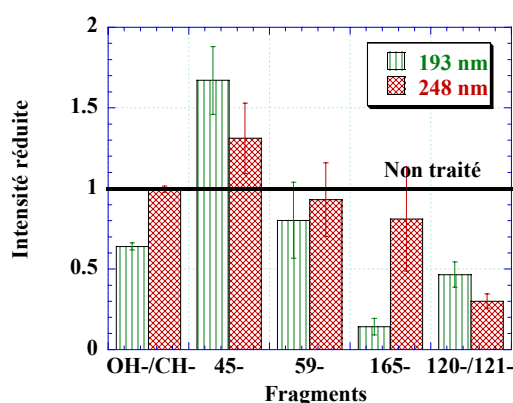


Figure III-24 : Intensité réduite de certains fragments et rapport des spectres négatifs du PET après irradiation laser sous hélium (10 mJ/cm² 200 impulsions)

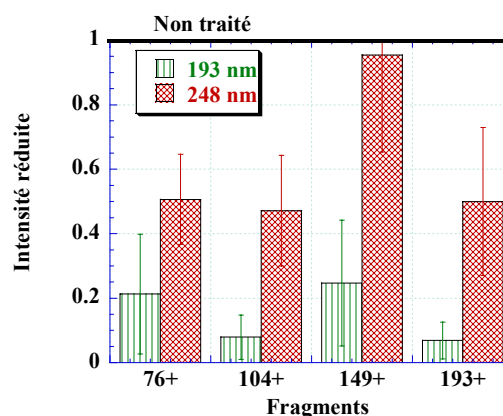


Figure III-25 : Intensité réduite des ions positifs caractéristiques du PET après irradiation laser sous hélium (10 mJ/cm² 200 impulsions)

b) Comparaison entre les traitements sous air et sous hélium

Nous avons comparé l'évolution des fragments observés dans le paragraphe précédent sous hélium avec un traitement identique sous air : 200 impulsions à 10 mJ/cm², 193 nm et 248 nm. Nous pouvons constater sur la Figure III-26 que la présence d'air pendant l'irradiation ne modifie pas le rapport OH-/CH-, ni par rapport au PET non traité, ni par rapport au traitement sous hélium. Cependant elle a un effet positif sur l'intensité des fragments oxygénés 45⁻ (COOH⁻) et 165⁻ (HOOC-φ-COO⁻). Dans le cas du premier la présence d'air induit une augmentation plus marquée de l'intensité. Dans le cas du second la différence de comportement est plus marquée : son intensité augmente sous air et diminue sous hélium. Dans les deux cas la différence entre les traitements sous air et sous hélium est plus forte à 193 qu'à 248 nm.

L'évolution des pics caractéristiques du PET (Figure III-27) ainsi que du rapport radical/non radical 120⁻/121⁻ (•φ-COO⁻/φ-COO⁻) est identique sous air et sous hélium, hormis pour l'ion 149⁺ (HOOC-φ-CO⁺ et φ-COO-CH₂-CH₂⁺) qui augmente sous air tandis que sous hélium il diminue à 193 nm et reste constant à 248 nm.

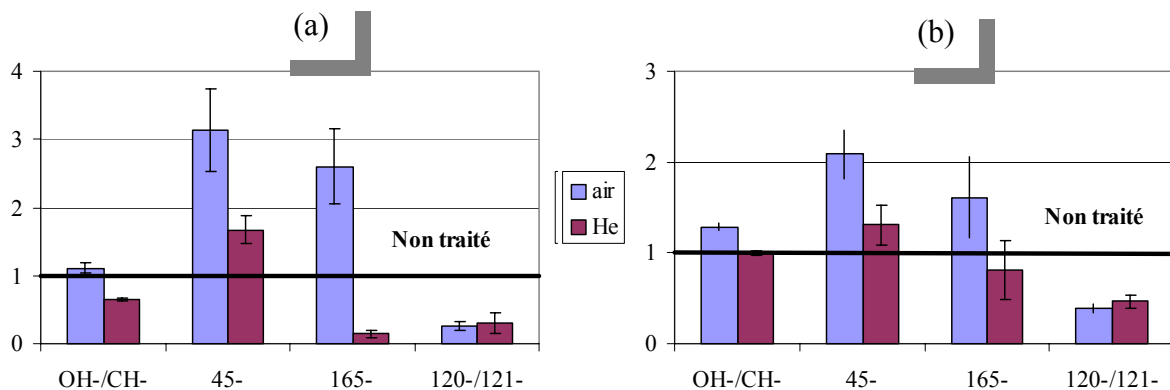


Figure III-26 : Intensité réduite de certains fragments des spectres négatifs du PET après irradiation laser. Comparaison des traitements sous air et sous hélium (10 mJ/cm² 200 impulsions) à 193 nm (a) et 248 nm (b)

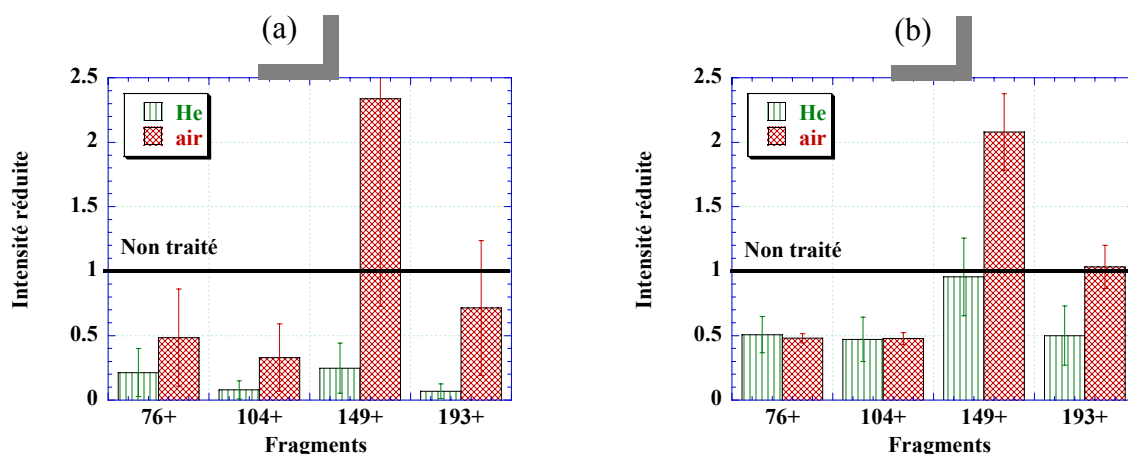


Figure III-27 : Intensité réduite des ions positifs caractéristiques du PET après irradiation laser. Comparaison des traitements sous air et sous hélium (10 mJ/cm^2 200 impulsions) à 193 nm (a) et 248 nm (b)

c) Traitement sous air

Nous avons étudié l'effet de l'irradiation par laser excimère sur les spectres ToF SIMS du PET en fonction du nombre d'impulsions à 5, 10 et 20 mJ/cm^2 248 nm. Les ions que nous avons analysés plus particulièrement ont été déterminés par l'analyse statistique. L'oxydation a été abordée par le biais des fragments oxygénés du spectre négatif (Figure III-28). Nous pouvons observer que les trois intensités réduites évoluent de manière identique : elles augmentent à faible fluence (5 mJ/cm^2) et restent constantes pour les fluences 10 et 20 mJ/cm^2 . Le comportement de l'ion 165^- est sensiblement différent : son intensité passe par un maximum pour 50 impulsions. Concernant le rapport OH^-/CH^- , la fluence 10 mJ/cm^2 se comporte comme la fluence 5 mJ/cm^2 . L'augmentation des intensités réduites à 5 mJ/cm^2 apparaît à partir de 100 impulsions.

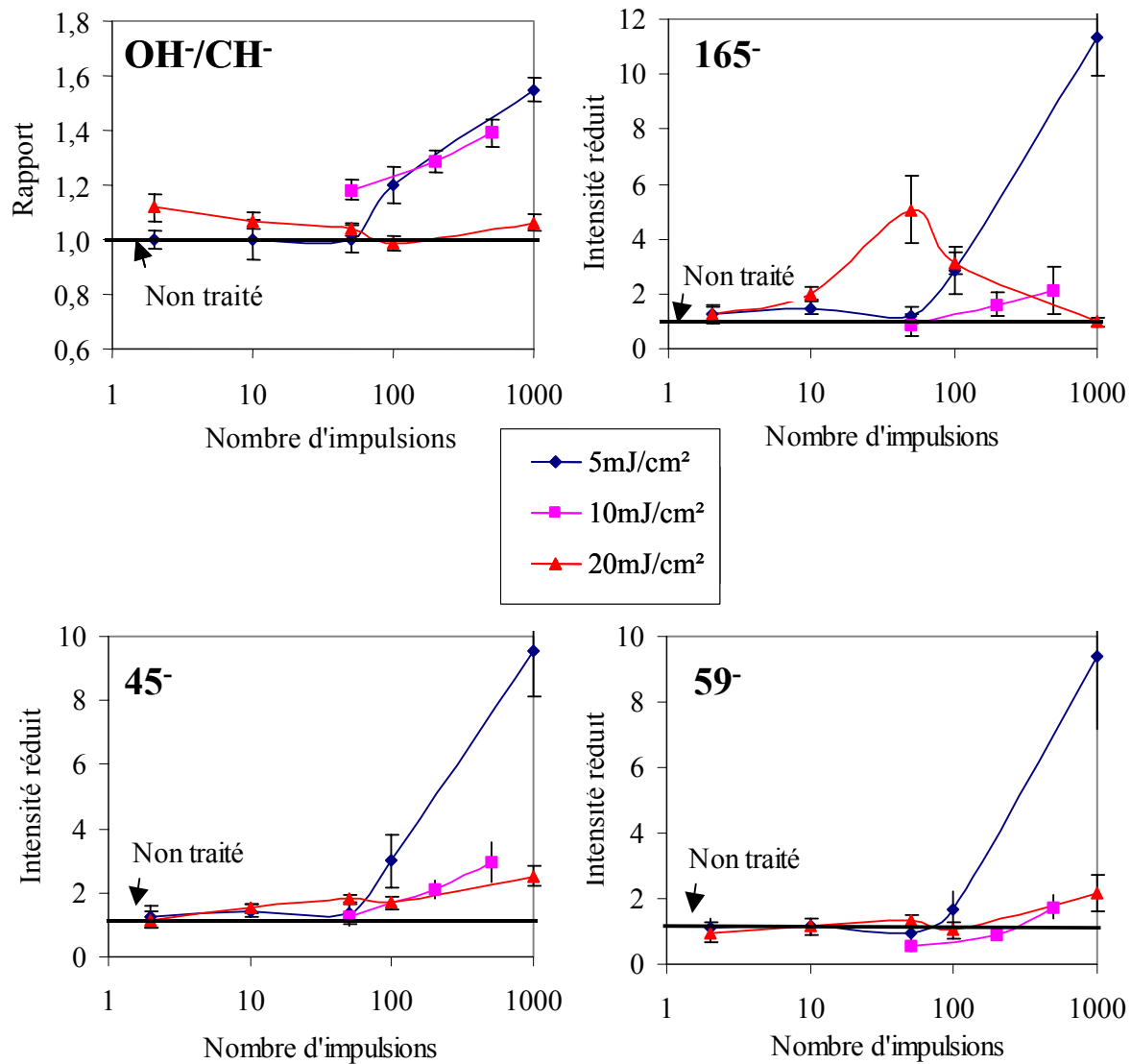


Figure III-28 : Intensité réduite de certains fragments et rapport des spectres négatifs du PET après irradiation laser sous air (248 nm) en fonction du nombre d'impulsions

L'évolution des rapports de type radical/non radical est dépendante de la fluence de traitement. Nous avons illustré cette dépendance à travers l'exemple 120⁻/121⁻ (ϕ -COO⁻/ ϕ -COO⁻): l'augmentation de l'intensité de la forme hydrogénée par rapport à la forme radicalaire apparaît directement observable sur les spectres, comme le montre le zoom effectué sur le spectre positif du PET dans la zone des ions 120⁻ (Figure III-30). Ce phénomène d'inversion intervient à partir de 10 impulsions à 20 mJ/cm², au plus 50 impulsions à 10 mJ/cm² et 100 impulsions à 5 mJ/cm². Nous avons reporté sur un graphe (Figure III-29) l'évolution du rapport 120⁻/121⁻ avec le nombre d'impulsions laser pour différentes fluences. Sa valeur chute d'autant plus rapidement que la fluence de l'irradiation est élevée.

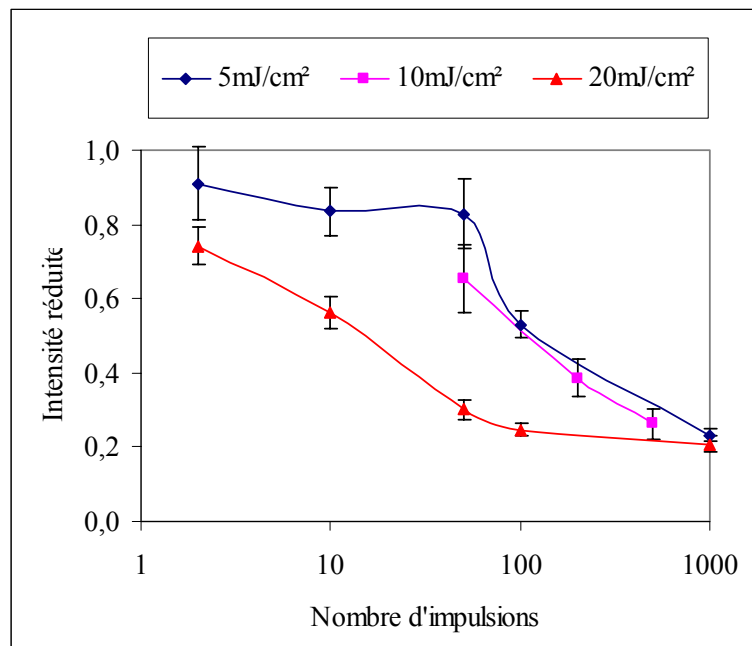


Figure III-29 : Evolution du rapport 120/121 ($\bullet\phi\text{-COO}^-/\phi\text{-COO}^-$) avec le nombre d'impulsions laser en fonction de la fluence

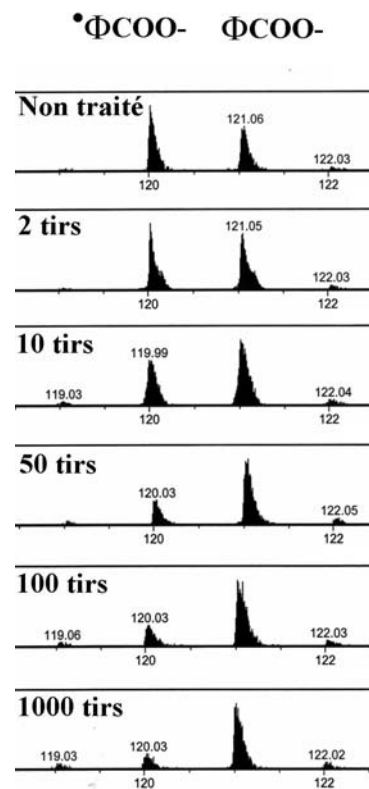


Figure III-30 : Spectres positifs du PET : détails de la zone des ions 120⁻ et 121⁻. Evolution avec le nombre d'impulsions laser à 20 mJ/cm² 248 nm sous air

L'évolution de l'intensité des pics caractéristiques du PET (76⁺ : $\bullet\phi^+$, 104⁺ : $\bullet\phi\text{-CO}^+$, 149⁺ : (HOOC- $\phi\text{-CO}^+$ et $\phi\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2^+$ et 193⁺ : M+H) avec le nombre d'impulsions laser est très différente selon que l'irradiation est réalisée à faible (5 mJ/cm²) ou forte (20 mJ/cm²) fluence. Sur la Figure III-31-a nous pouvons constater que l'irradiation ne modifie les intensités réduites de ces ions qu'à partir de 100 impulsions. Les ions 76⁺ et 104⁺ tendent à disparaître du spectre, tandis que les intensités des ions 149⁺ et 193⁺ augmentent de manière significative. A 20 mJ/cm² (Figure III-31-b) la disparition des ions 76⁺ et 104⁺ est plus marquée qu'à 5 mJ/cm² et commence à partir de 10 impulsions. Les ions 149⁺ et 193⁺ passent par un maximum pour 50 impulsions puis diminuent.

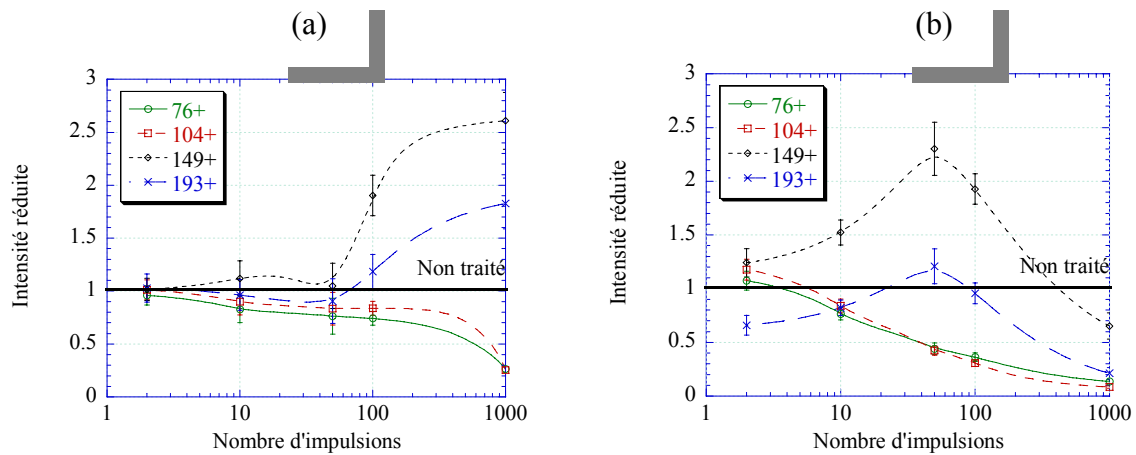


Figure III-31 : Variation d'intensité des pics caractéristiques du spectre positif du PET en fonction du nombre d'impulsions laser à 5 mJ/cm² (a) et 20 mJ/cm² (b)

Nous avons reporté sur la Figure III-32 l'évolution de l'intensité réduite de l'ion 577⁺ correspondant au trimère. Les irradiations à 10 et 20 mJ/cm² sous air conduisent à une disparition rapide de ce fragment : dès 50 impulsions son intensité a diminué de moitié par rapport au PET non traité pour lequel l'intensité est déjà faible. L'irradiation à 5 mJ/cm² conduit également à la disparition de cet ion, mais il faut accumuler un nombre d'impulsions plus grand. Dans tous les cas, après 1000 impulsions le spectre ToF SIMS ne présente plus de fragment correspondant au trimère.

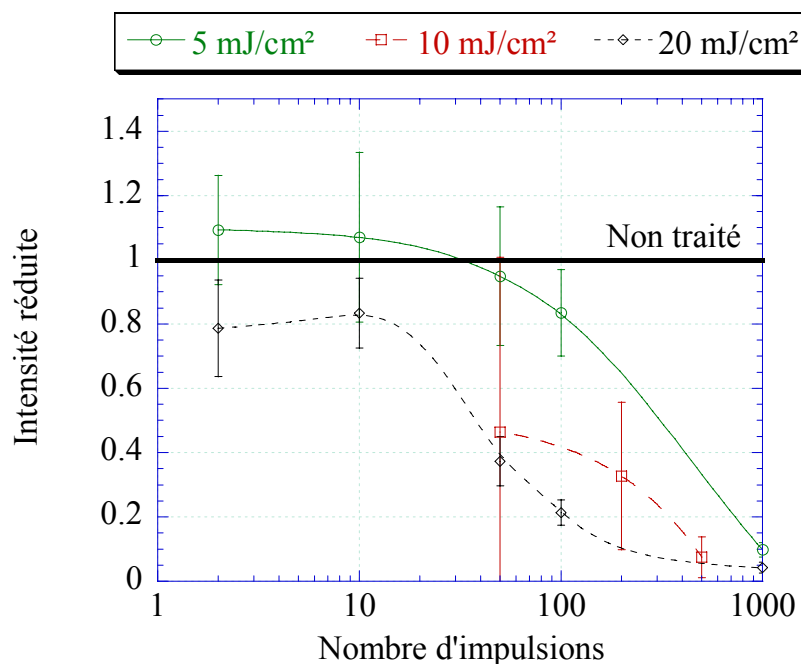


Figure III-32 : Evolution de l'intensité du trimère (577⁺) sur le spectre positif du PET avec le nombre d'impulsions laser en fonction de la fluence

5- Discussions

a) Traitement par plasma hors-équilibre

L'analyse globale par la méthode statistique des modifications des spectres ToF SIMS induites par le traitement plasma sur le PET fait apparaître deux catégories d'état de surface : le PET non traité d'une part et le PET traité d'autre part, quel que soit le temps de traitement. Les modifications apportées sur la surface du PET sont essentiellement liées à l'oxydation du polymère. En effet nous avons constaté l'augmentation du rapport OH/CH, ainsi que des fragments oxygénés du spectre négatif : 45⁻ (COOH⁻), 59⁻ (C₂H₅O₂⁻), 165⁻ (HOOC-φ-COO⁻) et positif : 149⁺ (HOOC-φ-CO⁺ et φ-COO-CH₂-CH₂⁺). Cette augmentation intervient essentiellement après 0,1 s de traitement. L'augmentation des fragments 45⁻ et 59⁻ peut s'interpréter comme la création de groupements alcool : -φ-COO-CH₂CH₂-OH et acide carboxylique : -φ-COOH. Ces produits finaux correspondent à une augmentation du taux d'oxydation de la molécule et conduisent à une scission de la chaîne moléculaire. Toutefois le traitement plasma ne conduit pas à une dégradation notable des chaînes polymères : les fragments caractéristiques du PET (76⁺ (φ⁺), 104⁺, (•φ-CO⁺), et 193⁺ (M+H)) ne varient pas de manière significative, quel que soit le temps de traitement. Quand à l'augmentation du pic caractéristique 149⁺ (HOOC-φ-CO⁺ et φ-COO-CH₂-CH₂⁺), elle confirme l'augmentation de l'état d'oxydation de la surface.

Pour les temps de traitement supérieurs les intensités tendent à se stabiliser. Le comportement de l'ion 149⁺ est sensiblement différent puisqu'il passe par un maximum d'intensité pour 0,1 s. Toutefois cet effet est en contradiction avec l'évolution de l'ensemble des pics des spectres négatifs et positifs, et avec les conclusions de l'analyse XPS sur la stabilité de la composition chimique dès 0,1 s de traitement. C'est pourquoi nous ne tiendrons pas compte de cette variation et considérerons que l'état d'oxydation de la surface reste constant après 0,1 s de traitement.

Notre attention s'est également portée sur l'évolution de l'ion trimère (577⁺). Son intensité diminue sensiblement, mais ne devient jamais négligeable, ce qui indique une disparition partielle des oligomères.

Concernant une éventuelle réticulation de la surface induite par la présence d'hélium dans la décharge, cette analyse SIMS ne permet pas de conclure. Les travaux de F. Lang ^[Lang97] avaient établi quelques fragments pouvant résulter d'un processus de réticulation sur la

surface de PET, toutefois ces fragments sont restés trop peu intenses sur nos spectres pour être exploitables.

b) Traitement par laser excimère

Nous avons comparé les effets d'une irradiation laser sous air et sous hélium à la même fluence (10 mJ/cm²) mais à deux longueurs d'onde (193 et 248 nm). L'atmosphère de traitement ne semble pas avoir d'influence après 200 impulsions. Elle influe néanmoins sur l'intensité des fragments oxygénés des spectres ToF SIMS : la présence d'hélium minimise l'intensité de ces fragments. L'état d'oxydation de la surface de PET traitée sous hélium et analysée par ToF SIMS dépend de la densité de photons absorbée : l'irradiation à 193 nm conduit à une perte d'oxygène modérée : le rapport OH/CH⁺ et les ions 149⁺ (HOOC-φ-CO⁺ et φ-COO-CH₂-CH₂⁺) et 165⁻ (HOOC-φ-COO⁻) voient leur intensité diminuer, mais l'ion 45⁻ (COOH) subit une augmentation. A 248 nm les variations d'intensités de ces fragments oxydés n'est pas significative. Si la fluence est identique pour ces deux conditions la densité de photon est plus élevée dans le cas de l'irradiation à 193 nm compte tenu de l'absorptivité plus importante du polymère. Le mécanisme de décarboxylation mis en évidence grâce aux analyses XPS est donc plus prononcé. L'absence de décarboxylation mise en évidence sous He par ToF SIMS montre qu'il existe un processus d'oxydation de la surface de PET après l'irradiation laser. En effet les radicaux créés par l'irradiation UV ont une durée de vie suffisante pour réagir après le traitement lorsque le matériau est en contact à nouveau avec l'air. En outre les analyses ToF SIMS ont été réalisées plusieurs jours après le traitement, c'est pourquoi il faut prendre en compte la possibilité d'une migration d'oligomères du coeur du polymère vers la surface contribuant à l'homogénéisation de la teneur en oxygène globale du polymère.

Dans le cas des irradiations sous air nous pouvons distinguer deux types de comportement en fonction de la fluence de traitement (ou plus précisément de la densité de photons absorbés) :

i) Faible fluence

A faible fluence (5 mJ/cm²) les analyses font apparaître des modifications significatives de la surface polymère dès 100 impulsions. Ces modifications s'accroissent encore pour un traitement de 1000 impulsions, et conduisent à un état de surface radicalement différent de celui du matériau non traité. L'état d'**oxydation** de la surface est augmenté (fragments oxydés, rapport OH/CH⁺), en accord avec les résultats XPS. En outre nous constatons une **dégradation** des chaînes polymères. Deux types d'observation conduisent à cette conclusion : d'une part les pics caractéristiques du PET les moins oxydés (dont le noyau benzénique)

perdent de leur intensité. Toutefois cet effet n'est significatif que pour l'irradiation à 1000 impulsions. Cette dégradation est confirmée par la diminution des rapports de type radical/non radical. Cette diminution résulte d'une forte augmentation de la forme hydrogénée, négligeable avant traitement, tandis que la forme radicalaire garde une intensité constante.

La dégradation des macromolécules reste cependant limitée. En effet tous les pics caractéristiques ne disparaissent pas sous l'effet de l'irradiation à faible fluence : au contraire les fragments oxydés proches du monomère 120^- ($\bullet\phi\text{-COO}^-$, non reporté) 149^+ ($\text{HOOC-}\phi\text{-CO}^+$ et $\phi\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2^+$) et 165^- ($\text{HOOC-}\phi\text{-COO}^-$) et 193^+ (M+H) voient leur intensité augmenter à partir de 100 impulsions. Parallèlement le nombre de trimères (577^+) diminue, ce qui signifie que l'irradiation laser élimine les oligomères naturels du PET par ce même processus de fragmentation. Or les analyses AFM et MEB ont montré dans ces conditions de traitement l'apparition de nodules sur la surface du PET. C'est pourquoi nous pouvons supposer que ces nodules sont composés de fragments de chaînes polymères oxydées. Contrairement au PET non traité la majorité de ces fragments ne seraient pas des trimères mais plutôt des monomères, avec des terminaisons acide carboxylique ou alcool.

ii) Forte fluence

A forte fluence (10 ou 20 mJ/cm², 248 nm) l'irradiation de la surface du PET conduit à des modifications de l'état de surface du PET, significatives dès 10 impulsions et qui augmentent avec le nombre d'impulsions. Nous n'observons pas d'augmentation du taux d'oxygène en surface du PET. Mais contrairement aux conclusions de l'analyse XPS nous n'observons aucune diminution de ce taux. La surface polymère a donc subi une oxydation localisée à l'extrême surface. Comme dans le cas de l'irradiation sous hélium, cette oxydation peut résulter d'une migration d'oligomères vers la surface du PET pendant les heures ou les jours qui suivent le traitement, ou de réactions post traitement entre la surface activée et l'oxygène de l'air. Il est intéressant de souligner que les fragments 45^- (COOH^-) et 59^- ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$) subissent même une légère augmentation après 1000 impulsions. Cet effet peut s'interpréter par une **dégradation** des chaînes polymères, confirmée par la diminution des fragments caractéristiques du PET (76^+ (ϕ^+), 104^+ , ($\bullet\phi\text{-CO}^+$), et 193^+ (M+H)) et du nombre de trimères (577^+). Cette dégradation est la conséquence du mécanisme de décarboxylation. Le comportement des fragments 149^+ ($\text{HOOC-}\phi\text{-CO}^+$ et $\phi\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2^+$) et 165^- ($\text{HOOC-}\phi\text{-COO}^-$) est sensiblement différent : ils passent par un maximum d'intensité pour

50 impulsions. Cet effet indique une oxydation des produits de la décarboxylation en oligomères oxydés. En augmentant le nombre d'impulsions à 20 mJ/cm² (> 50 impulsions) le mécanisme de décarboxylation conduit à la disparition de ces oligomères oxydés, c'est-à-dire à la destruction totale des chaînes du PET en fragments hydrocarbonés. Dans le spectre ToF SIMS du polymère irradié avec 1000 impulsions ne subsiste plus l'empreinte du PET.

Cette forte fragmentation des chaînes polymères est confirmée par la rapide diminution des rapports de type radical sur non radical, illustrée par l'exemple 120⁻/121⁻ (ϕ -COO⁻). Cette diminution est due dans un premier temps (\leq 50 impulsions) à l'augmentation des formes hydrogénées, comme pour l'irradiation à faible fluence. Dans un deuxième temps (> 50 impulsions) les deux formes diminuent sous l'effet de la décarboxylation.

IV Discussion sur les modifications surfaciques

A Effet d'un traitement plasma hors-équilibre

L'analyse des effets topographique et chimique du traitement plasma sur la surface du PET fait apparaître l'équilibre qui s'établit entre trois processus dans la décharge plasma (5%O₂-He) :

- L'oxydation, par réaction des chaînes polymères avec les espèces excitées de l'oxygène (O^{*}, O⁺, O₂⁺) dans la décharge
- La réticulation induite par les espèces de l'hélium (He⁺, He^{*}) (pas observée directement dans ce travail)
- La gravure, qui peut être chimique ou physique. La gravure chimique est le produit d'une décarboxylation : des produits volatiles stables (CO et CO₂) sont formés suite à l'oxydation et l'effet des UV, et évacués par la circulation des gaz. La gravure physique est la conséquence du bombardement de la surface par les espèces ioniques de la décharge. Ces processus de gravure ont été observés pour un temps de traitement très long (20 s). Les zones amorphes du polymère sont attaquées préférentiellement, ce qui produit à la surface du polymères une structuration en forme de réseau.

Les effets que nous observons sont donc du point de vue de la composition chimique une augmentation de la teneur en oxygène, et du point de vue topographique aucune modification de rugosité. La Figure IV-1 représente schématiquement l'évolution de ces modifications avec le temps de traitement.

L'originalité de notre condition de traitement est la rapidité de l'établissement de cet équilibre, après 0,1 s de traitement. Le déplacement de cet équilibre vers des taux d'oxydation plus élevés de la surface du PET nécessite soit une augmentation de la puissance du réacteur, soit une augmentation du pourcentage d'oxygène dans la décharge. Toutefois dans ce dernier cas la teneur en oxygène en surface du polymère évolue rapidement dans le temps après traitement (phénomène de vieillissement).

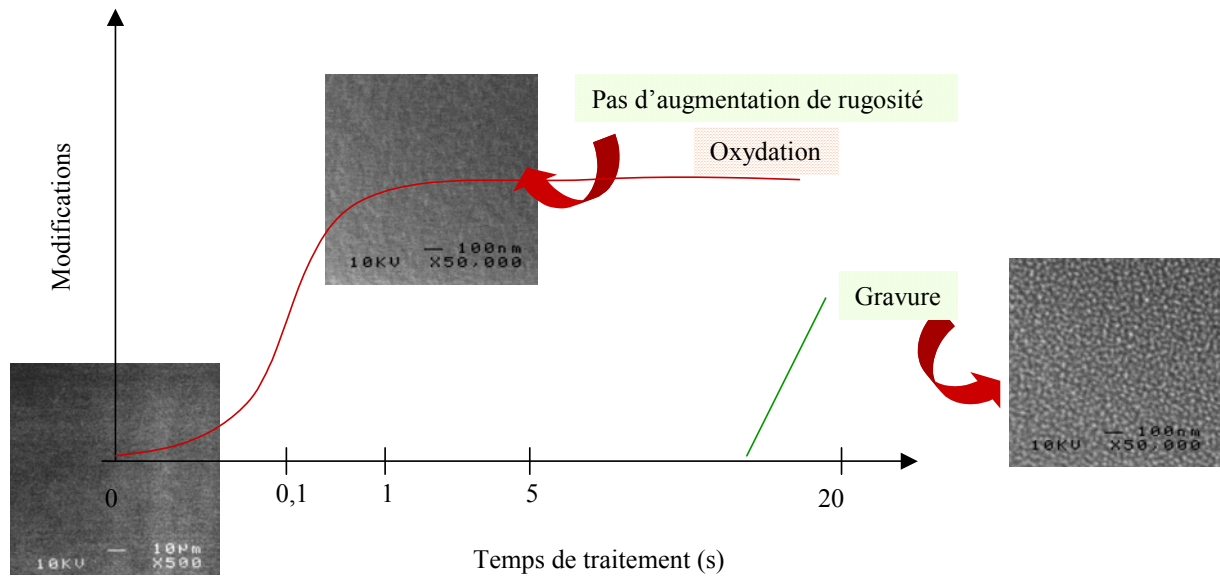


Figure IV-1 : Représentation schématique des modifications induites en surface du PET par un traitement plasma 70 kHz 100 Pa 100 cm³/min 0,2 W/cm³ 5%O₂-He

B Effet d'un traitement laser excimère sous le seuil d'ablation

L'irradiation du PET par laser excimère à des fluences inférieures au seuil d'ablation conduit à d'importantes modifications d'ordre topographique, structural et chimique. Ces effets sont étroitement liés à la fluence de traitement, ou plus précisément à la densité de photons absorbés. La différence de comportement aux deux longueurs d'onde résulte uniquement de la variation d'absorptivité du matériau. Nous présenterons dans ce paragraphe l'évolution de ces modifications avec le nombre d'impulsions en fonction de la fluence. Deux types de comportement ont été analysés : faible et forte fluence. La frontière entre ces deux régimes de traitement est sans doute continue, d'autant plus que les modifications apportées par l'irradiation conduisent à une modification du coefficient d'absorption, et par conséquent à la densité de photons absorbés au tir suivant. Toutefois cette frontière, pour les faibles nombres d'impulsions au moins, est à rapprocher du seuil d'amorphisation proposé par Lazare : 7 mJ/cm² à 193 nm et 13 mJ/cm² à 248 nm [Lazare88]

1- Irradiation à faible fluence

Les faibles fluences sont représentées par les résultats obtenus à 5 mJ/cm² aux deux longueurs d'onde. La structure cristalline du PET reste inchangée dans ce régime de traitement. Toutefois les réactions d'oxydation sont à l'origine de modifications de la composition chimique et de la rugosité de la surface de PET. La dépendance de ces effets avec le nombre d'impulsions est représentée schématiquement sur la Figure IV-2.

Pour un nombre d'impulsions inférieur à 100, l'irradiation ne modifie pas la topographie de la surface. Le traitement sous hélium entraîne une diminution modérée de la teneur en oxygène, qui témoigne de modifications de la composition chimique. Sous air les modifications de la composition chimique ne sont pas significatives. Toutefois, la compensation du processus de décarboxylation mis en évidence sous hélium requiert des interactions avec l'oxygène de l'air, bien que ces effets ne soient pas sensibles aux analyses chimiques.

Au-delà de 100 impulsions la surface subit une oxydation. Les analyses XPS et ToF SIMS témoignent d'une importante augmentation de la teneur en oxygène, ainsi qu'une diversification des groupements oxygénés. L'irradiation sous hélium génère une décarboxylation globale de la surface, mais l'extrême surface du polymère conserve la teneur en oxygène du PET non traité. Les modifications chimiques sous air s'accompagnent d'une fragmentation modérée de la surface, une dégradation oxydative, qui conduit à la formation d'oligomères oxydés. La diminution du poids moléculaire moyen rend la couche dégradée soluble dans l'acétone. En outre ces oligomères oxydés se regroupent en surface sous la forme de nodules. Ce type de fragments de faible poids moléculaire oxydés (LMWOM) est également observé pour des traitements plasma ou des irradiation sous lampe UV [Le96, Nowicki00, Teare00]. En outre l'état de dégradation de la surface à partir de 100 impulsions sous air est confirmé par sa solubilisation dans l'acétone.

2- Forte fluence

Les modifications de la surface de PET induite à un régime de forte fluence seront représentées par les résultats obtenus à 10 mJ/cm² à 193 nm et 20 mJ/cm² à 248 nm. La Figure IV-3 présente schématiquement ces effets.

La spectroscopie infrarouge nous a permis de mettre en évidence l'amorphisation de la surface du matériau après plusieurs centaines d'impulsions pour une fluence suffisante (10 mJ/cm² à 193 nm et à 248 nm). D'autre part ce phénomène d'amorphisation du PET a été mis en évidence par d'autres auteurs après la première impulsion laser pour des fluences voisines de 10 mJ/cm² [Dunn90, Lazrare93, Richards93]. C'est pourquoi nous pouvons émettre

l'hypothèse que nos traitements conduisent à l'amorphisation de la surface du PET après une impulsion laser pour une fluence supérieure à un seuil voisin de 10 mJ/cm². Cet effet résulterait d'une trempe sous l'effet de l'élévation de température en surface, suivie du refroidissement très rapide. Jusqu'à 10 impulsions aucun autre effet de l'irradiation laser n'est significatif. Toutefois l'amorphisation de la surface rend le polymère plus sensible à l'attaque des photons UV, ce qui accélère les mécanismes de rupture de chaînes polymères.

Pour un nombre d'impulsions compris entre 10 et 100 l'irradiation sous hélium conduit à une décarboxylation sensible de la surface du PET sur une profondeur au moins égale à 5 nm (XPS). Sous air l'état d'oxydation de la surface, mesuré par XPS et SIMS reste inchangé. Les réactions d'oxydation par l'oxygène de l'air sont donc suffisamment importantes pour compenser la perte générée par la décarboxylation. En outre la densité élevée de photons entraîne une fragmentation de la chaîne polymère. Cette dégradation reste limitée, les produits de la dégradation étant principalement des oligomères de formule voisine à celle du PET. Il en résulte une couche soluble dans l'acétone en surface du PET.

Pour un nombre d'impulsions supérieur à 100, les ruptures de chaînes deviennent trop nombreuses pour être compensées par une incorporation d'oxygène. En conséquence on observe par XPS une diminution de la teneur en oxygène pour les traitements sous air. Toutefois, la diminution est réduite lorsqu'on se rapproche de l'interface air-PET comme en témoigne les analyses ToF SIMS. Cette différence entre les résultats de ToF SIMS et XPS témoigne d'une oxydation superficielle qui peut s'expliquer soit par des migrations d'oligomères provenant du cœur du polymère, facilitée par la fragmentation et l'amorphisation de la surface, soit par des réactions d'oxydation post traitement. Cette fragmentation augmente avec le nombre d'impulsions jusqu'à recouvrir la surface d'une couche dégradée soluble dans l'acétone, dont le manque de cohésion entraîne une mauvaise lecture des images AFM en mode contact. La dégradation est alors telle que la signature chimique du PET n'est plus identifiable ni par XPS ni par ToF SIMS. Toutefois ces modifications restent limitées en profondeur : les spectres en infrarouge réalisés par ATR (profondeur 1-2 μm) sont très peu affectés par un traitement de 1000 impulsions. Les principales modifications montrent une diminution du taux de cristallinité.

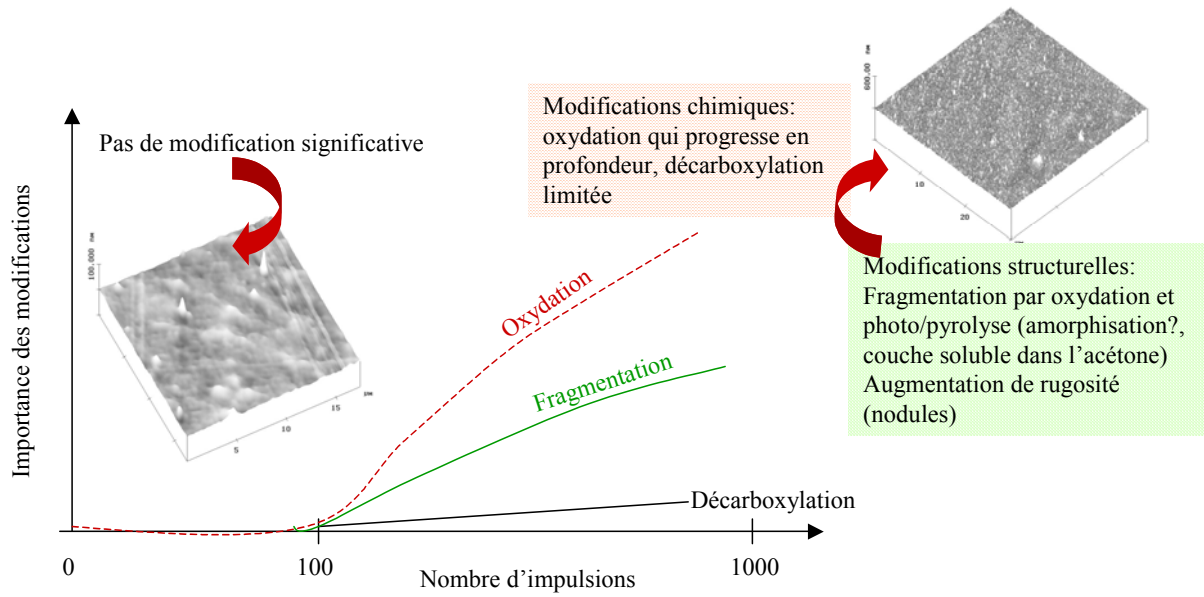


Figure IV-2 : Représentation schématique des modifications induites en surface du PET par une irradiation laser excimère sous air à faible fluence

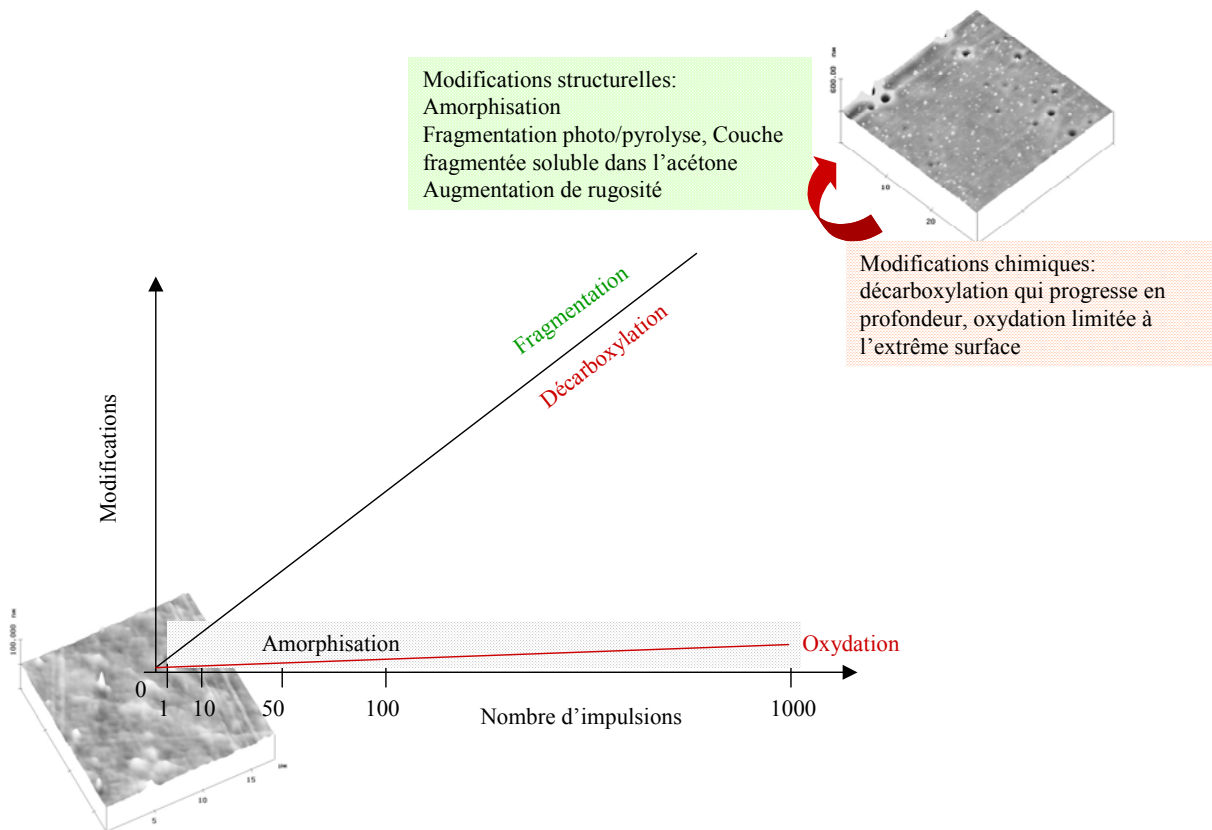


Figure IV-3 : Représentation schématique des modifications induites en surface du PET par une irradiation laser excimère sous air à forte fluence

V Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet de deux procédés de traitement de surface sur un film de PET : l'irradiation par laser excimère sous le seuil d'ablation et le plasma froid basse

fréquence d'un mélange d'hélium et d'oxygène. Les analyses de surfaces ont porté sur l'évolution de la topographie (MEB, AFM) et de la composition chimique (IR, XPS, ToF SIMS) en fonction des paramètres procédé.

Les trois techniques spectrométriques utilisées donnent des résultats complémentaires : l'XPS et l'infrarouge, spectrométries d'émission et d'absorption, permettent d'identifier directement les éléments et les liaisons chimiques du matériau, sans destruction de l'échantillon. Dans l'analyse ToF SIMS au contraire l'analyse nécessite la dégradation de l'échantillon et l'information est donnée de manière indirecte. Ces techniques sont par conséquent complémentaires, d'une part sur les informations d'ordre chimique, d'autre part quant à la profondeur analysée. En outre les analyses ToF SIMS et IR offrent des informations supplémentaires sur la structure du polymère.

Concernant le **procédé laser**, il apparaît que le paramètre dominant est la fluence de traitement, ou plus précisément la densité de photons absorbés. En effet l'état de surface et la composition chimique évoluent différemment selon que la fluence est proche du seuil d'ablation (33 mJ/cm^2 à 248 nm , 23 mJ/cm^2 à 193 nm) ou plus faible (5 mJ/cm^2). Les modifications résultent d'une compétition entre un processus de décarboxylation et l'incorporation d'oxygène. L'existence de ces deux régimes de traitement semble liée au seuil d'amorphisation du PET (7 mJ/cm^2 à 193 nm et 13 mJ/cm^2 à 248 nm [Lazare88]).

La **décarboxylation** est le produit de réactions de photolyse et de pyrolyse dans l'ensemble du volume irradié. Elle est donc favorisée par une fluence élevée, c'est-à-dire une densité photonique élevée, et par l'amorphisation de la surface. L'**oxydation** est indépendante des paramètres laser. Elle est progressive avec le nombre d'impulsions.

A faible fluence (5 mJ/cm^2), l'irradiation entraîne une oxydation progressive de la surface avec le nombre d'impulsions. Cette modification de la composition chimique devient significative après 100 impulsions et s'accompagne de la formation en surface d'une couche soluble dans l'acétone composée d'oligomères oxydés. Cette oxydation a produit une diversification des fonctions oxygénées en surface du PET. Ces fragments de faible poids moléculaire oxydés se regroupent à la surface du polymère pour former des nodules.

A forte fluence (typiquement : 20 mJ/cm^2 à 248 nm et 10 mJ/cm^2 à 193 nm) des modifications apparaissent dès 10 impulsions elles concernent principalement une dégradation significative des chaînes polymères en oligomères. A partir de 100 impulsions une diversification significative des fonctions oxygénées est observée par XPS, similaires aux traitements à faible fluence. Parallèlement la teneur en oxygène diminue, hormis en extrême surface, sous l'influence des mécanismes de décarboxylation. L'accumulation des ruptures de chaînes

provoque une diminution du taux d'oxygène sur plusieurs nanomètres de profondeur. En outre elles induisent une dégradation mécanique par diminution des longueurs de chaînes macromoléculaires.

Concernant le **procédé plasma**, le mécanisme dominant est le greffage de fonctions oxygénées. Ce processus est rapide puisque la composition surfacique examinée par XPS reste invariante après 0,1 s de traitement. La profondeur modifiée chimiquement atteint au moins 5 nm. Par ailleurs, la structure du polymère n'est pas modifiée par le traitement. La présence d'hélium dans la surface, notamment dans le cas du mélange 5%O₂-He étudié plus spécialement, permet d'entraîner simultanément une réticulation des chaînes polymères. Par ailleurs le traitement plasma semble entraîner une élimination des chaînes de faible poids moléculaires formées. En conséquence la topographie de la surface reste inchangée, malgré un taux d'oxydation élevé.

CHAPITRE 3

Modifications de l'énergie superficielle

Nous avons étudié dans le chapitre précédent les modifications de la composition chimique et de la morphologie du PET induites par deux procédés de traitement de surface : le laser excimère et le plasma hors-équilibre basse fréquence. Nous avons pu constater l'efficacité de ces deux procédés en fonction de leurs paramètres, et en particulier de leur capacité à greffer sur la surface du polymère de nouveaux groupements oxygénés. C'est pourquoi nous allons dans ce chapitre analyser les modifications de l'énergie superficielle du PET avec ces traitements, en relation avec ses changements de la composition chimique.

L'évolution de l'énergie de surface sera abordée par le biais de la mouillabilité à l'eau du PET. Nous étudierons l'influence des paramètres des procédés plasma et laser sur les composantes dispersive et acide-base de l'interaction eau-polymère, ainsi que les propriétés acide-base au sens de Bronsted.

Nous serons alors en mesure d'établir une synthèse des modifications de surface (chimie, topographie, énergie de surface) induites sur le PET par les deux méthodes de traitement de surface. Ces conclusions pourront être utilisées pour expliquer les mécanismes d'adhésion aluminium-PET dans le cas de ces deux procédés de préparation de surface.

I Principe

A Energie superficielle et angle de contact

Les propriétés de mouillabilité d'une surface jouent un rôle primordial dans les phénomènes d'adhésion. En effet d'un point de vue thermodynamique l'assemblage de deux surfaces fait intervenir un travail d'adhésion réversible appelé aussi **énergie d'adhésion de Dupré** (cf glossaire). Il représente l'intensité des forces d'interaction mises en jeu lors de la formation de l'interface :

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

où W_{AB} est l'énergie d'adhésion de Dupré entre deux surfaces A et B

γ_A et γ_B sont les **énergies de surface** de A et B respectivement

γ_{AB} est l'énergie libre de l'interface formée

Pour mesurer l'énergie superficielle d'un film polymère, dans l'objectif par exemple de caractériser ses propriétés d'adhésion, on utilise des mesures de mouillabilité, c'est-à-dire l'énergie d'adhésion de Dupré entre le substrat et un liquide. La mesure de mouillabilité revient à celle de l'angle de contact entre le liquide et le solide (Figure I-1). Cet angle peut être pris soit à l'équilibre (mouillage statique), soit pendant une augmentation ou une diminution de volume de la goutte sur la surface, ou bien pendant un déplacement de cette goutte (mouillages dynamiques).

Dans le cas du mouillage statique décrit dans la Figure I-1, l'angle de contact θ est entièrement défini par les paramètres thermodynamiques selon l'équation de Young :

$$\gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \Pi_e) - \gamma_{LV} \cdot \cos\theta = 0$$

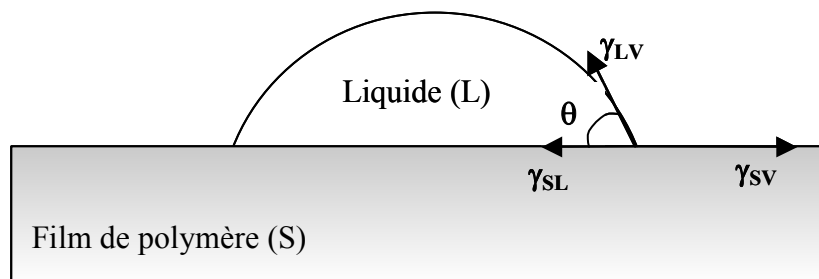


Figure I-1 : Schéma de principe des mesures d'angle de contact

Où les vecteurs γ représentent les énergies libres interfaciales entre le solide (S), le liquide (L) et la vapeur saturante du liquide (V). On peut simplifier cette expression dans notre cas de figure, où le solide est un film de polymère et où les liquides utilisés ont des énergies superficielles de quelques dizaines de mJ/m² et où les mesures sont prises à l'air à la pression atmosphérique. La pression d'étalement du liquide (Π_e) est négligée dans le cas des surfaces polymères compte tenu de leur faible énergie de surface :

$$\gamma_{\text{polymère}} - \gamma_{\text{liquide}} - \gamma_{\text{liquide}} \cdot \cos\theta = 0$$

Soit en y introduisant la relation de Dupré :

$$W_{\text{polymère-liquide}} = \gamma_{\text{liquide}} \cdot (1 + \cos\theta)$$

On a donc une relation directe entre l'angle de contact et l'énergie d'adhésion

Le travail d'adhésion W peut être décomposé en deux termes :

$$W = W^{LW} + W^{AB}$$

Où

W^{LW} est dû aux interactions de longue distance de Van der Waals. Il s'agit essentiellement de forces de dispersion (de London) engendrées par l'existence de moments dipolaires fluctuants. Il concerne également les interactions dipôle-dipôle permanents ou induits mais ces dernières sont en général négligeables pour des substrats polymères. La théorie de Lifshitz permet de les comptabiliser au niveau macroscopique sous un seul terme noté Lifshitz-Van der Waals (LW). Pour simplifier, nous parlerons d'interactions dispersives.

W^{AB} est dû aux interactions intermoléculaires de courte distance de type acide-base. Il inclut les liaisons hydrogène.

On décompose de la même manière l'énergie superficielle globale en deux contributions additives γ^{LW} et γ^{AB} . La contribution dispersive est directement calculable à partir du travail d'adhésion d'origine dispersive par la relation suivante :

$$W^{LW} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}}$$

Pour aller plus loin dans la connaissance des propriétés acide-base du PET traité, nous utiliserons la technique validée par Hüttinger ^[Hüttinger92] qui permet de caractériser le caractère acide ou basique de la surface. Le modèle développé est basé sur le principe de la formation de complexes spécifiques à l'interface solide-liquide, qui modifie la tension superficielle du solide. Nous utilisons des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) fabriquées à partir d'eau distillée. Les travaux de Hüttinger ont en effet

montré que la tension superficielle de ces solutions aqueuses n'était pas modifiée par la présence des ions Cl^- et Na^+ . L'angle de contact eau-PET sera donc dépendant du pH de la solution : la présence de groupes acides fait diminuer l'angle de contact pour les pH basiques. Plus les pKa des groupes en surface sont élevés, plus le pH d'apparition de cette diminution sera proche de 7. En ce qui concerne les groupes basiques, le phénomène est symétrique par rapport à la valeur pH7. Il est possible de distinguer la présence de plusieurs groupes de pK différents par des marches à différents pH [Hüttinger92, Shahidzadeh96a-c, Aréfi97].

B Protocole de mesure

Les mesures d'angles de contact sont réalisées en mode statique à l'aide d'un appareil Digidrop dont le schéma de principe est présenté sur la Figure I-2. Il se compose d'une source lumineuse en lumière blanche et d'une caméra reliée à un logiciel de traitement d'image sur laquelle on visualise l'ombre de la goutte déposée. Cette dernière dont le volume est de $2 \mu\text{l}$ est déposée sur la surface à l'aide d'une microseringue.

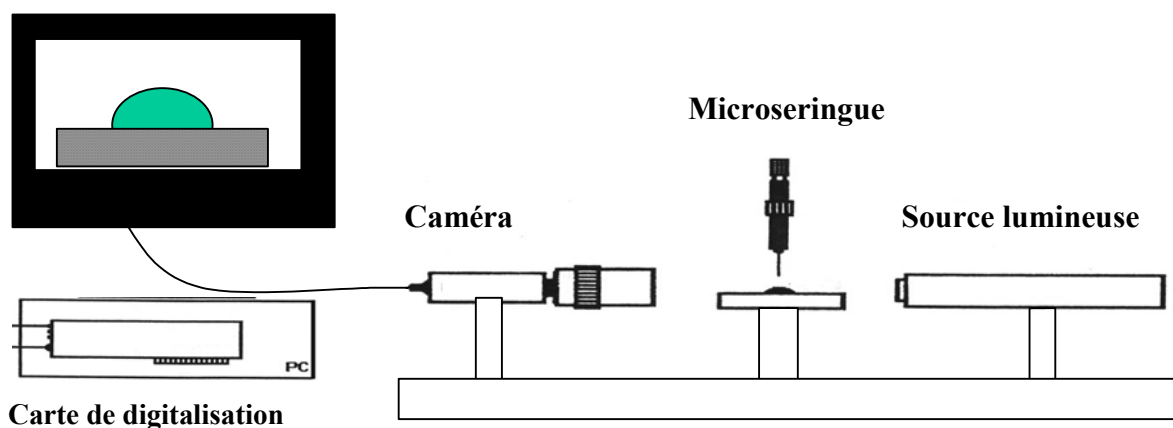


Figure I-2: Schéma de principe de la mesure d'angle de contact

Nous utilisons deux liquides afin de séparer les contributions des interactions acide-base et dispersives : l'eau (polaire : $\gamma^p = 51,0$ et $\gamma^{LW} = 21,8$) et le diiodométhane (apolaire : $\gamma^p = 2,3$ et $\gamma^{LW} = 48,5$) [Smith02]. Pour les mesures d'angle de contact en fonction du pH nous avons utilisé des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium ($7 < \text{pH} < 14$) et d'acide chlorhydrique ($1 < \text{pH} < 7$). Les valeurs d'angle de contact sont données à $\pm 3^\circ$ compte tenu des incertitudes de lecture et de la répétitivité des données. Par ailleurs la valeur d'angle minimale mesurable est 10° .

La validité des mesures d'angle de contact entre une surface solide et un liquide est assurée à deux conditions :

La rugosité de l'échantillon solide ne doit pas excéder une valeur de l'ordre de 100 nm [Wu84, Shahidzaneh96]. Dans le cas du PET irradié par laser excimère sous le seuil d'ablation l'observation de la surface par microscopies électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM) ont montré de faibles variations de rugosité pour les traitements de moins de 1000 impulsions : $R_a < 10$ nm, calculée sur une surface de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$, et la hauteur maximale des aspérités en surface peut atteindre 100 nm.

La surface de l'échantillon ne doit pas être soluble et ne doit pas réagir dans le liquide utilisé. (une dissolution de la surface pendant le mesure entraînerait une diminution de la valeur de l'angle de contact, indépendamment de la valeur intrinsèque de la tension superficielle de l'échantillon). Nous avons vérifié que la mouillabilité d'un échantillon traité n'est pas modifiée après un simple rinçage à l'eau de la surface puis séchage.

L'angle de contact entre le polymère et le **diiodométhane** permet de calculer la composante dispersive de l'énergie superficielle du polymère, les interactions de type acide-base sont alors négligeables :

$$\gamma_{polymère}^{LW} = \frac{W_{CH_2I_2-polymère}^2}{4 \cdot \gamma_{CH_2I_2}^{LW}} = \frac{\gamma_{CH_2I_2}^2 \cdot (1 + \cos \theta_{CH_2I_2-polymère})^2}{4 \cdot \gamma_{CH_2I_2}^{LW}}$$

L'angle de contact entre le polymère et l'**eau** nous donne tout d'abord une indication sur l'hydrophilie du substrat. De plus, en utilisant le calcul précédent on peut remonter à la contribution des interactions acide-base du travail d'adhésion :

$$W_{eau-polymère}^{AB} = \gamma_{eau} \cdot (1 + \cos \theta_{eau-polymère}) - 2 \cdot \sqrt{\gamma_{eau}^{LW} \cdot \gamma_{polymère}^{LW}}$$

II Les interactions dispersives du PET après traitements

A Résultats

Le traitement par plasma hors-équilibre du PET n'entraîne pas de variation significative de l'angle de contact diiodométhane-PET. Il en résulte que la variation de γ_{PET}^{LW} n'excède pas 5%, quel que soit le pourcentage d'oxygène [Placinta96] et le temps de traitement jusqu'à 5 s (Tableau II-1).

Conditions de traitement			Angle de contact diiodométhane-PET (°)	γ_{PET}^d (mJ/m ²)
plasma	Mélange	Temps de traitement (s)	20-31	43,8-47,8
	5% O ₂ + 95%He	0-20 s		

Tableau II-1 : Variations de l'angle de contact diiodométhane-PET et de la composante dispersive de l'énergie libre superficielle avec le traitement plasma

Les résultats obtenus après irradiation laser montre une dispersion importante des valeurs d'angle mesurés ($\pm 7^\circ$) (Figure II-1). Globalement les traitements à faible fluence tendent à diminuer l'angle de contact, tandis que les traitements à forte fluence tendent à l'augmenter. Toutefois aucune tendance claire n'a pu être mise en évidence. Les valeurs de la composante dispersive de l'énergie libre superficielle γ_{PET}^{LW} varient au maximum de 10% par rapport au PET non traité, après une irradiation sous air ou sous hélium. Seuls les traitements sous hélium menés à une fluence proche du seuil d'ablation (20 mJ/cm² à 248 nm) à fort nombre d'impulsions font apparaître une diminution de l'angle de contact qui peut résulter de modifications topographiques ou chimiques importantes (forte dégradation et graphitisation de la surface). Toutefois, hormis ces conditions extrêmes, les deux procédés de traitement de surface étudiés dans ce travail ne conduisent à aucune modification significative de la composante dispersive de l'énergie libre superficielle.

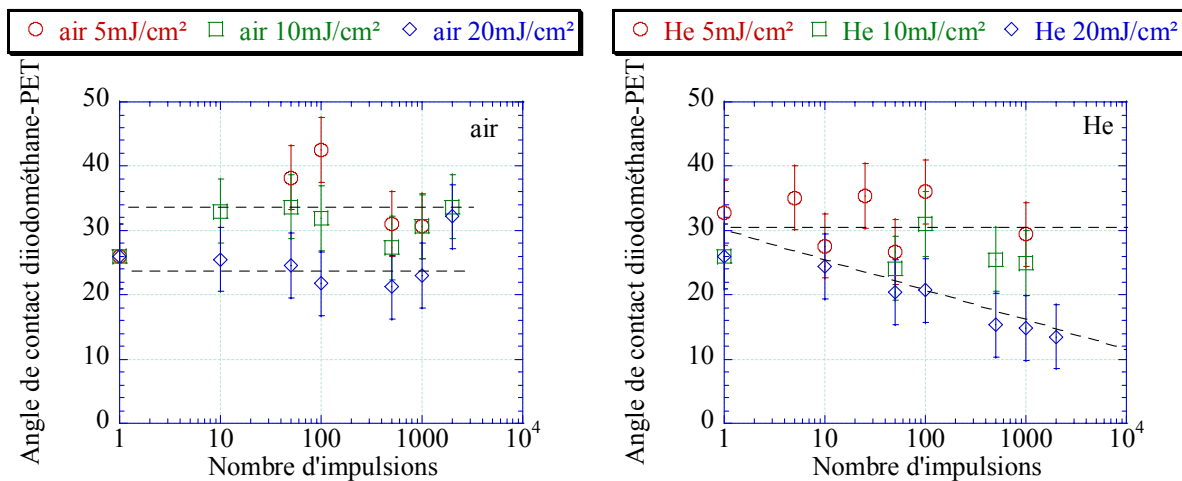


Figure II-1 : Variation de l'angle de contact diiodométhane-PET après irradiation par laser excimère sous air (a) et sous hélium(b)

B Conclusion

Pour les deux types de traitement la composante dispersive de la tension superficielle n'est pas modifiée de façon significative. Cette conclusion est en accord avec de nombreuses études portant sur les modifications de mouillabilité induites sur différents polymères par des traitements plasma ou laser excimère [Sadras98, Manenq99, Sage99, Jamal00]. La valeur de cette composante, avant et après traitement ($40 \text{ mJ/m}^2 < \gamma_{PET}^{LW} < 50 \text{ mJ/m}^2$) reste celle d'une surface hydrocarbonée, comparable à celle de nombreux polymères de formulations aussi différentes que le polyéther éther cétone (PEEK), le polypropylène (PP), après traitement plasma d'ammoniac, les polyamides (PA) [Sage99].

III Interactions acide-base du PET après traitement par plasma hors-équilibre

En l'absence de variation significative de la composante dispersive de l'énergie de surface du PET traité, les variations de l'angle de contact eau-PET après traitements seront toujours interprétés en terme de modifications des interactions acide-base. Nous utiliserons pour la présentation des résultats les valeurs d'angle de contact, sachant que les variations de la composante acide-base du travail d'adhésion sont similaires. Nous allons étudier la variation de l'angle de contact eau-PET après traitement plasma en fonction du temps de traitement (5% O₂+95% He, 100 Pa, 2,2 W) et de la composition gazeuse(1 s, 100 Pa, 2,2 W), puis son évolution dans le temps (vieillessement).

A Les surfaces après traitement

1- Effet du temps de traitement

La diminution de l'angle de contact eau-PET en fonction du temps de traitement par un plasma 5% O₂ 95% He est rapide et se stabilise après 1 s de traitement (Figure III-1). La valeur de stabilisation, $35^\circ \pm 3^\circ$ correspond à un travail d'adhésion réversible de 130 mJ/cm^2 , et plus précisément à une contribution d'origine acide-base de 69 mJ/cm^2 . Cette contribution a donc été augmentée de 165% par rapport au PET non traité ($W = 89 \text{ mJ/cm}^2$, $W^{AB} = 26 \text{ mJ/cm}^2$). Le traitement confère à la surface des propriétés acides qui ont été mises en évidence par ailleurs [Placinta97].

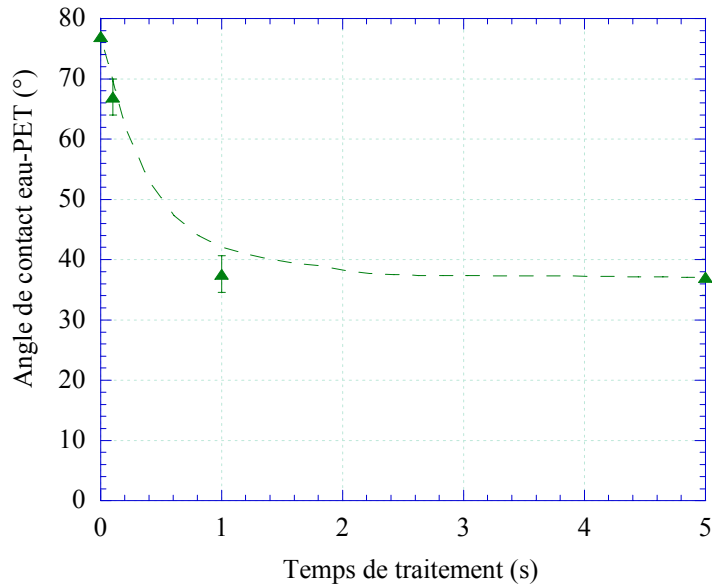


Figure III-1 : variation de l'angle de contact eau-PET en fonction du temps de traitement : plasma (5% O₂+95% He, 100 Pa, 2,2 W)

2- Effet du gaz de traitement

L'évolution de l'angle de contact eau-PET avec le pourcentage d'oxygène dans la décharge He-O₂ est reportée sur la Figure III-2. Après un traitement dans une décharge d'hélium pur l'angle de contact eau-PET diminue d'environ 35%. En augmentant le pourcentage d'oxygène on obtient une diminution très rapide de l'angle de contact jusqu'à 5% d'oxygène. Puis une stabilisation (20-25°). Simultanément on observe une perte de masse d'autant plus importante que le pourcentage d'oxygène augmente (Tableau III-1).

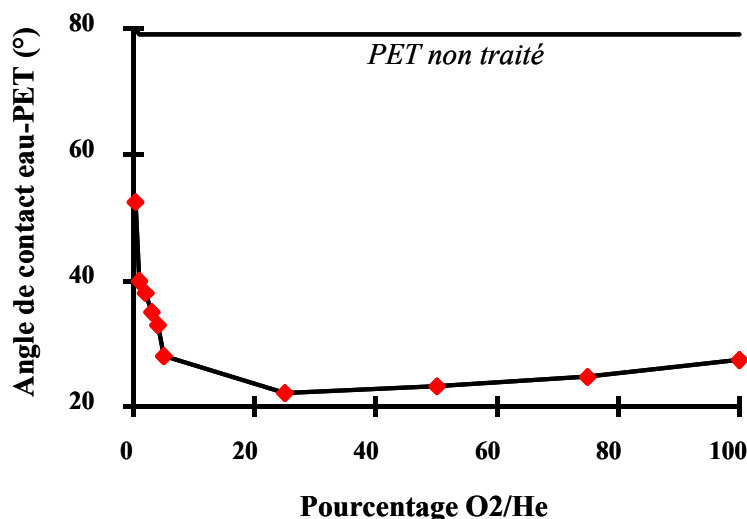


Figure III-2 : Variation de l'angle de contact eau-PET en fonction du pourcentage d'oxygène du traitement plasma (1 s, 100 Pa, 3,3 W) ^[Placinta97]

% O ₂ dans He	0	5	25	50	100
Perte de masse (g/cm ²)	0	0,10	0,35	0,60	0,5

Tableau III-1 : Evolution de la perte de masse d'un film de PET traité par plasma He-O₂ en fonction de la composition du mélange gazeux (70 kHz 100 Pa 100 cm³/min 0,3 W/cm² 1 s) ^[Placinta97]

Dans le cas d'un traitement en hélium pur, la diminution de l'angle de contact avec l'eau est moins importante, mais elle est également attribuée à une oxydation de la surface ^[Placinta97]. Les réactions d'oxydation peuvent avoir lieu dans la décharge avec l'oxygène résiduel (0,3% ^[Placinta97]) et/ou après le traitement avec l'air ambiant.

3- Discussion

La diminution de l'angle de contact eau-PET avec le temps de traitement ou avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène dans la décharge est directement corrélée avec la teneur en oxygène de la surface. En particulier telle qu'elle est mesurée en extrême surface par ToF SIMS (Figure III-3). L'augmentation de la tension de surface du PET est donc attribuée à la fonctionnalisation de la surface par l'oxygène : l'augmentation des groupements oxygénés en nombre et en diversité entraîne une augmentation de la contribution acide-base de la tension de surface du PET.

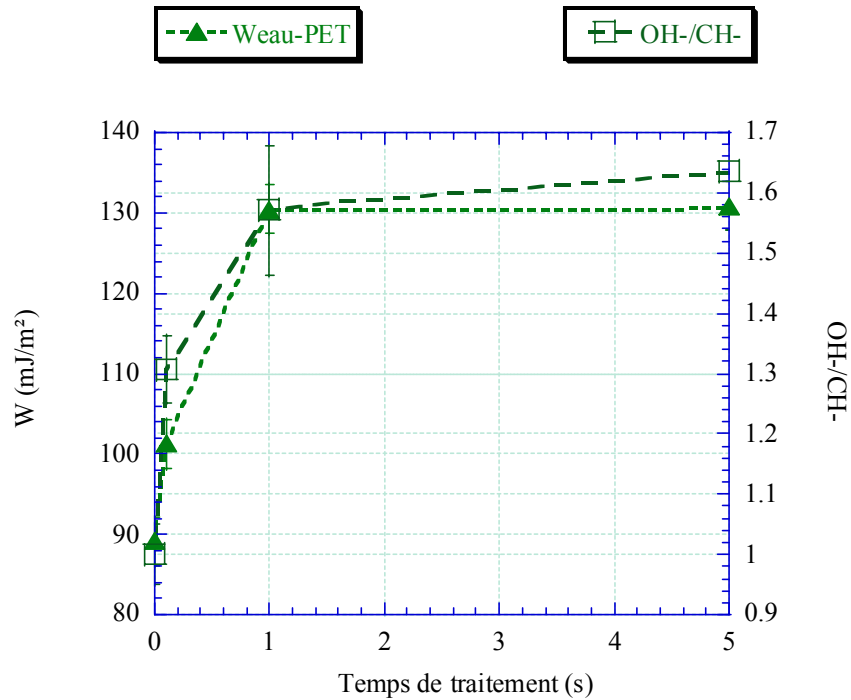


Figure III-3 : Evolutions comparées de l'angle de contact eau-PET et du fragment OH (ToF SIMS) après traitement plasma (5% O₂+95% He, 100 Pa, 2,2 W)

B Vieillissement des surfaces

L'étude du vieillissement des surfaces de PET traitées par plasma a été réalisée préalablement à ces travaux [Placinta97]. Les principaux résultats ont déjà été décrits dans le chapitre 1. Nous les rappellerons ici brièvement afin d'avoir une vue complète des propriétés de mouillabilité des surfaces traitées par plasma.

Les résultats sont synthétisés sur la Figure III-4. Ils montrent que la stabilité de l'angle de contact augmente avec le pourcentage d'hélium. La mouillabilité du PET 90 jours après le traitement est minimale pour les mélanges contenant 3 à 5% d'oxygène.

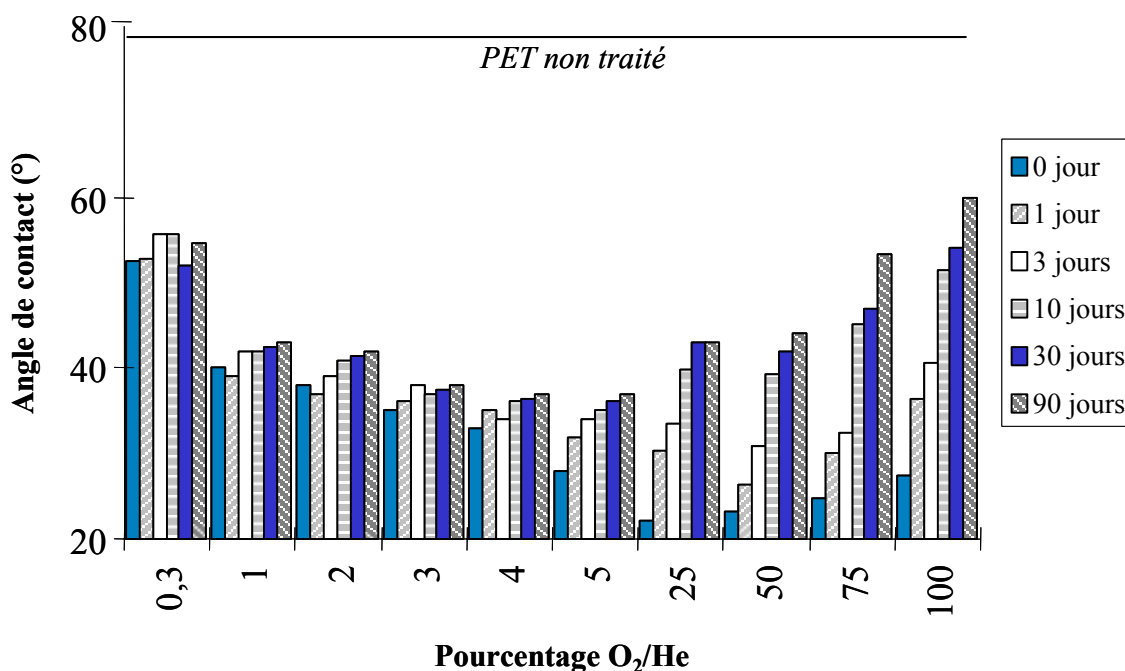


Figure III-4 : Variation de l'angle de contact avec la durée de stockage après traitement par plasma hors-équilibre, en fonction du pourcentage d'oxygène du mélange plasmagène ($P=100$ Pa, $Q=100$ cm³/min, $P=3,3$ W, $t=1$ s) [Placinta97]

Cette stabilisation de l'angle de contact dans le temps a été essentiellement attribuée à une réticulation de la surface, qui peut être provoquée soit par les rayonnements VUV [Barton00], soit les ions He⁺ [Papakonstantinou], soit les métastables de l'hélium [Aréfi-Khonsari97, Placinta97]. L'effet du pourcentage d'hélium sur le vieillissement du PET dans la décharge basse fréquence est similaire à celui constaté par Kim [Kim00] dans une décharge RF sur le polyéthylène avec des mélanges He/O₂ et Ar/O₂.

IV Interactions acide-base du PET après traitement par laser excimère.

Aucune caractérisation complète n'ayant jamais été réalisée sur les conséquences d'un traitement laser mené en dessous du seuil d'ablation du matériau, l'essentiel des mesures de caractérisation des énergies de surface de cette thèse s'est attaché à étudier l'effet des paramètres du procédé sur les propriétés acide-base du PET traité laser et la stabilité de la surface traitée. Nous présenterons tout d'abord les résultats dans le cas d'un traitement en atmosphère neutre puis sous air. Nous aborderons ensuite l'étude du vieillissement des surfaces traitées par laser.

A Irradiation sous atmosphère neutre

1- Angle de contact eau-PET

L'irradiation du PET sous atmosphère neutre (He, Ar ou N₂) conduit à une diminution modérée de l'angle de contact avec l'eau, valeur qui se stabilise après une centaine d'impulsions vers 70° (Figure IV-1). Pendant les 100 premières impulsions, nous observons un comportement légèrement différent selon la fluence utilisée : la diminution de l'angle avec le nombre d'impulsions est d'autant plus rapide que la fluence est proche du seuil d'ablation (Figure IV-1 a). A plus fort nombre d'impulsions, l'angle de contact est indépendant conditions de traitement (Figure IV-1 b).

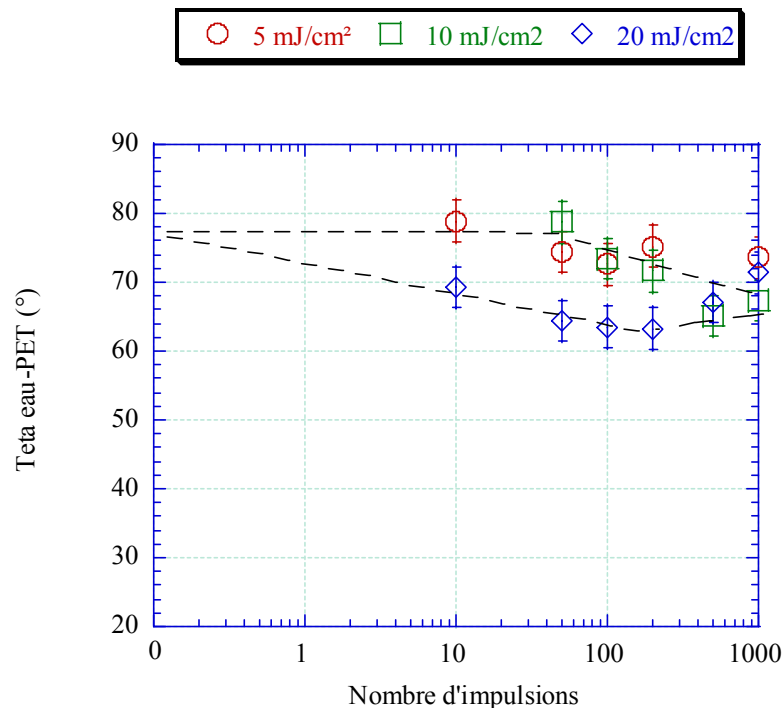


Figure IV-1 : Evolution de l'angle de contact eau-PET après traitement laser sous hélium à 248 nm

2- Caractère acide-base

L'analyse des propriétés de mouillabilité du PET non traité en fonction du pH des solutions aqueuses montre que celle-ci est globalement neutre au sens de Brønsted (Figure IV-2).

L'évolution de l'angle de contact, avec les solutions aqueuses de différents pH, du PET traité en fonction du nombre d'impulsions (Figure IV-2) montre que la surface reste globalement neutre. Notons cependant la condition particulière 10 mJ/cm² à 193 nm 200 impulsions pour

laquelle la surface semble présenter un caractère acide (diminution de l'angle de contact pour des pH basiques).

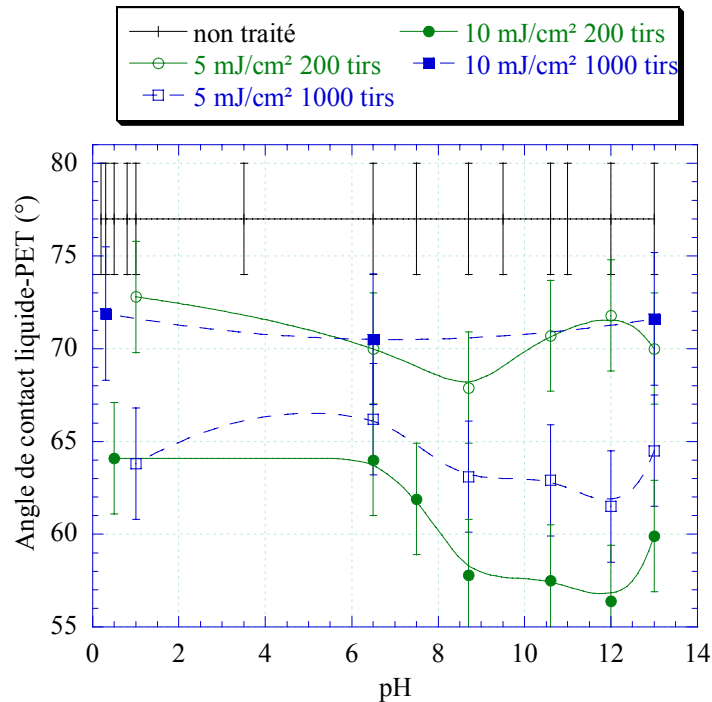


Figure IV-2 : Variations de l'angle de contact entre le PET irradié par laser excimère (193 nm, sous hélium) et des solutions aqueuses de différents pH en fonction du nombre d'impulsions et de la fluence

B Irradiation sous atmosphère oxydante

Nous comparerons tout d'abord les propriétés du PET traité sous air à celles obtenues sous hélium puis étudierons l'effet de la fluence dans le cas d'un traitement oxydant. Enfin, nous caractériserons les propriétés acide-base d'une surface traitée avant et après nettoyage de celle-ci à l'acétone.

1- Rôle de l'atmosphère de traitement : pourcentage d'oxygène en phase gazeuse

Nous avons étudié l'effet du pourcentage d'oxygène dans l'atmosphère de traitement sur l'angle de contact eau-PET pour les mélanges gazeux suivants : 100% He, 95% He-5%O₂, air, 100% O₂ (Figure IV-3) .

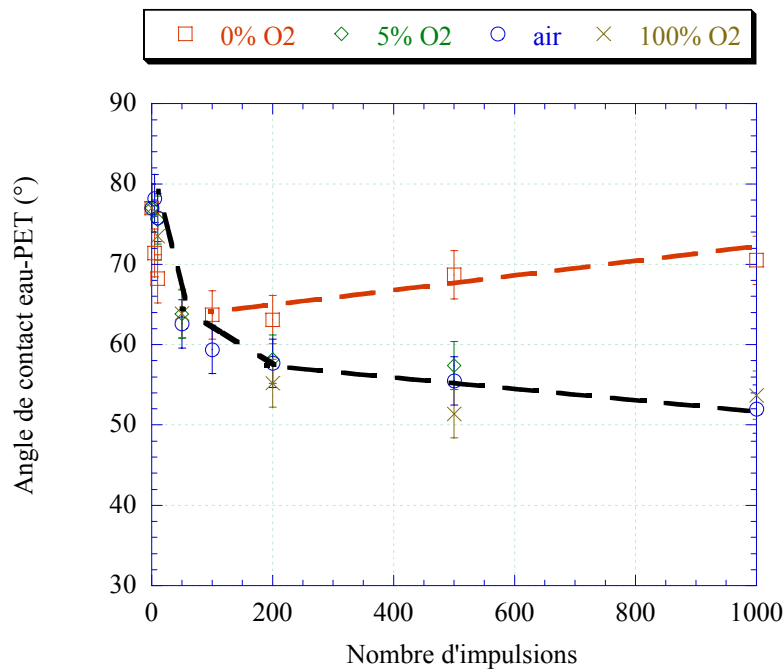


Figure IV-3 : Evolution de l'angle de contact eau-PET après traitement laser (248 nm 20 mJ/cm²) : effet du pourcentage d'oxygène de la couverture gazeuse

Les résultats montrent les conséquences de l'oxydation de la surface en présence d'oxygène dans la phase de traitement dans le cas d'un traitement à 20 mJ/cm². Ils font apparaître qu'en début de traitement, la mouillabilité de la surface traitée est peu sensible à la nature de l'atmosphère de traitement (les évolutions sont identiques sous air et sous hélium) alors qu'après une centaine d'impulsions, les propriétés acide-base des surfaces traitées sous air augmentent avec le temps de traitement en raison de l'oxydation de surface. Ce comportement est également observé dans le cas de traitements menés à faible fluence : à 5 mJ/cm², les conséquences d'un traitement sous air (par rapport à un traitement sous hélium) sur la mouillabilité de la surface ne se traduisent par une augmentation de l'hydrophilie de surface que pour des traitements supérieurs à 100 impulsions (Figure IV-4).

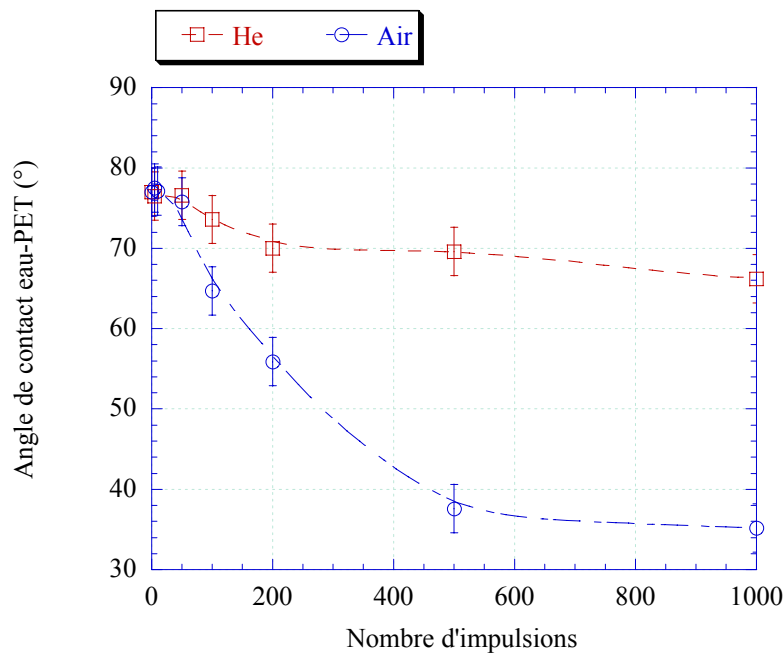


Figure IV-4 : Evolution de l'angle de contact eau-PET après traitement laser (193 nm 5 mJ/cm²) : effet du pourcentage d'oxygène de la couverture gazeuse

En conclusion, il apparaît que pour toutes les conditions de traitement laser, les effets d'un traitement sous atmosphère oxygénée sur la mouillabilité de surface n'apparaissent qu'à partir d'une centaine d'impulsions laser. Enfin, il est également intéressant de noter que cette propriété est très peu sensible à la teneur en oxygène de la phase gazeuse : l'évolution des angles de contact avec le nombre d'impulsions est similaire pour des atmosphères contenant : 5% , 21% (air) et 100% d'oxygène (Figure IV-3).

2- Rôle de la fluence

a) Angle de contact eau-PET

Les évolutions de l'angle de contact du PET traité avec l'eau en fonction du nombre d'impulsions sont présentées sur les figures Figure IV-5 et Figure IV-6 pour différentes fluences à 193 nm et 248 nm. Le rôle de la fluence sur l'hydrophilie de la surface traitée se manifeste différemment selon le nombre d'impulsions :

Pour un nombre d'impulsions inférieur à 200, l'angle de contact décroît d'autant plus rapidement quand la fluence augmente. C'est ainsi qu'à 5 mJ/cm², la mouillabilité de la surface ne diminue qu'après approximativement 200 impulsions, alors qu'à 20 mJ/cm², la mouillabilité de la surface augmente après quelques dizaines d'impulsions seulement. Ce

comportement n'est pas spécifique à un traitement oxydant puisque qu'une situation similaire est observée sous hélium.

Pour un nombre d'impulsions supérieur à 200, l'angle de contact diminue avec le nombre d'impulsions jusqu'à atteindre une valeur palier qui dépend de la fluence de travail. Cette valeur minimale d'angle obtenue à fort nombre d'impulsions est d'autant plus faible que la fluence est faible. Les valeurs minimales d'angle obtenues sont comprises entre 35° et 38°.

Enfin, l'effet de la longueur d'onde d'irradiation se traduit essentiellement par le fait que l'efficacité du traitement est toujours supérieure à 193 nm pour une fluence identique. Ceci est la conséquence du coefficient d'absorption plus élevé à faible longueur d'onde, aspect déjà discuté et mis en évidence au cours de l'analyse des modifications chimiques de surface (Chapitre 2).

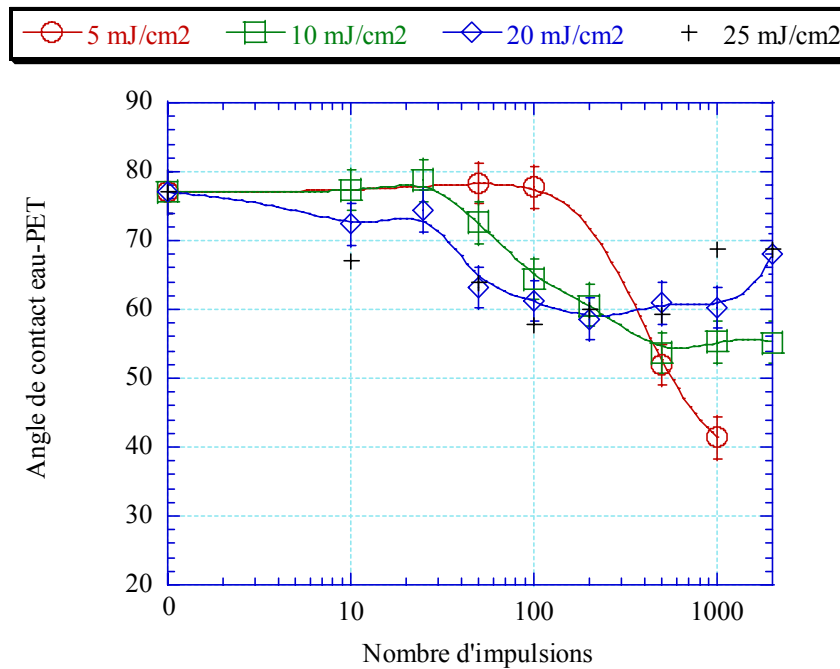


Figure IV-5 : Evolution de l'angle de contact eau-PET après traitement laser à 248 nm sous air

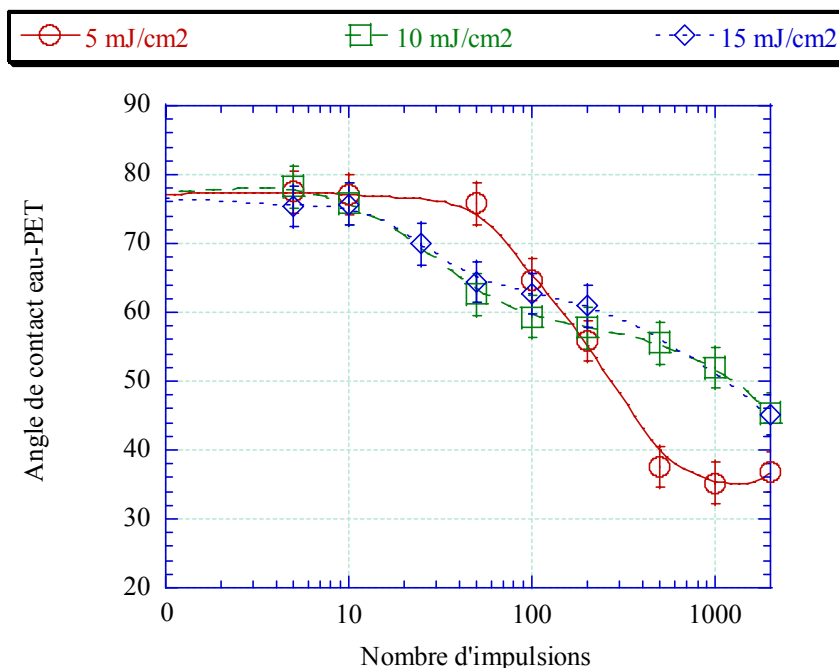


Figure IV-6 : Evolution de l'angle de contact eau-PET après traitement laser à 193 nm sous air

b) Caractère acide-base

L'irradiation par laser confère à la surface, dans tous les cas étudiés ici, des propriétés acides et le nombre de groupements acides en surface augmente avec le nombre d'impulsions (Figure IV-7). L'effet de la fluence sur le caractère acide de la surface de PET après irradiation est, comme observé pour le caractère hydrophile, dépendant du nombre d'impulsions :

A faible nombre d'impulsions (<100) le caractère acide de la surface est d'autant plus accentué que la fluence est élevée: après 50 impulsions, l'angle de contact aux pH basiques est d'autant plus faible que la fluence augmente (Figure IV-8 a) .

A fort nombre d'impulsions (> 100), toutes les surfaces traitées acquièrent un caractère acide prononcé avec peut être des fonctions d'acidité plus ou moins forte, néanmoins l'acidité globale de la surface apparaît plus prononcée pour les plus faibles fluences (Figure IV-8 b).

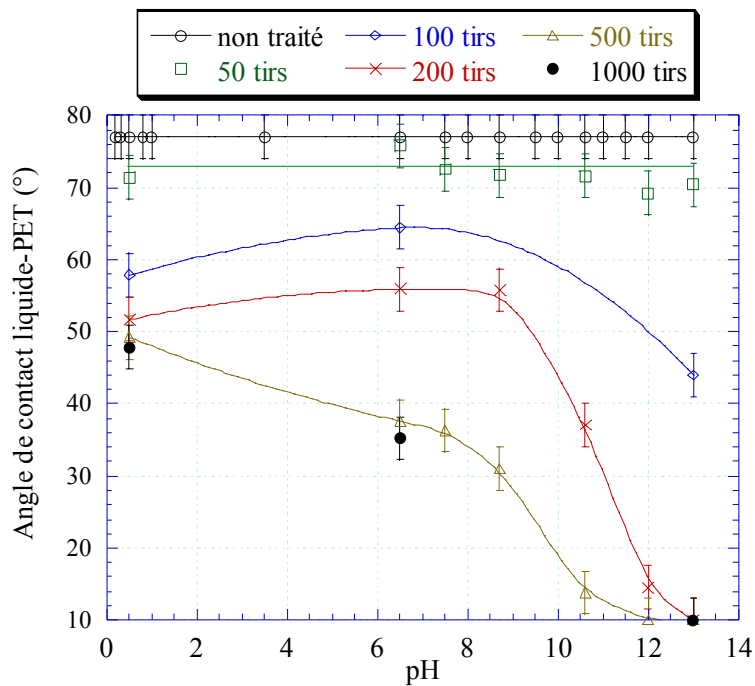


Figure IV-7 : Variations de l'angle de contact entre le PET irradié par laser excimère (193 nm, 5 mJ/cm² sous air) et des solutions aqueuses de différents pH en fonction du nombre d'impulsions

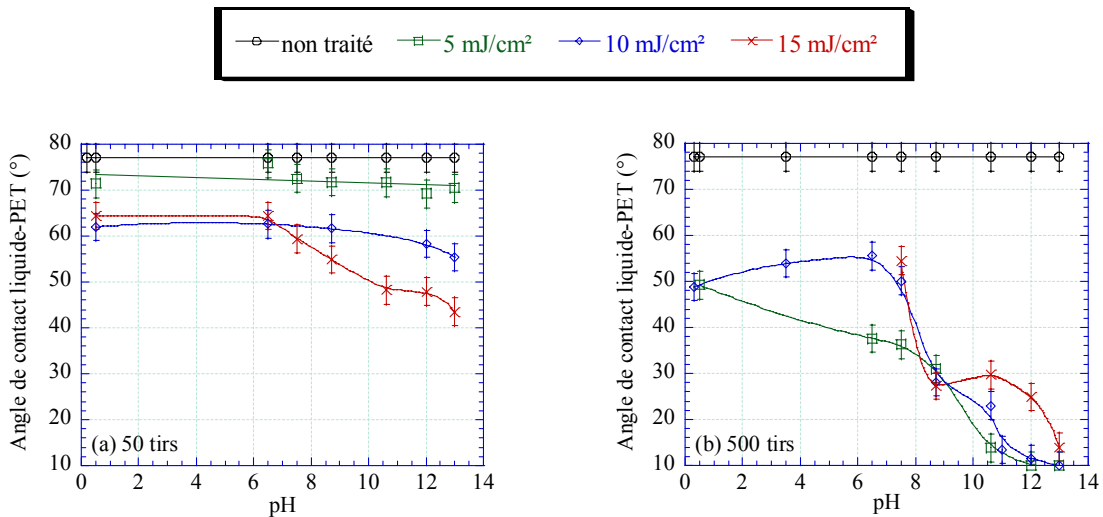


Figure IV-8 : Variations de l'angle de contact entre le PET irradié par laser excimère (193 nm, 50 impulsions (a) et 500 impulsions (b), sous air) et des solutions aqueuses de différents pH en fonction de la fluence

La comparaison de l'acidité des surfaces traitées à 193 nm et 248 nm montrent qu'une irradiation à 193 nm est plus efficace qu'à 248 nm pour induire des fonctions acides, et ce quelle que soit la fluence utilisée (Figure IV-9). Cette différence est particulièrement sensible à faible fluence et un nombre d'impulsions suffisant.

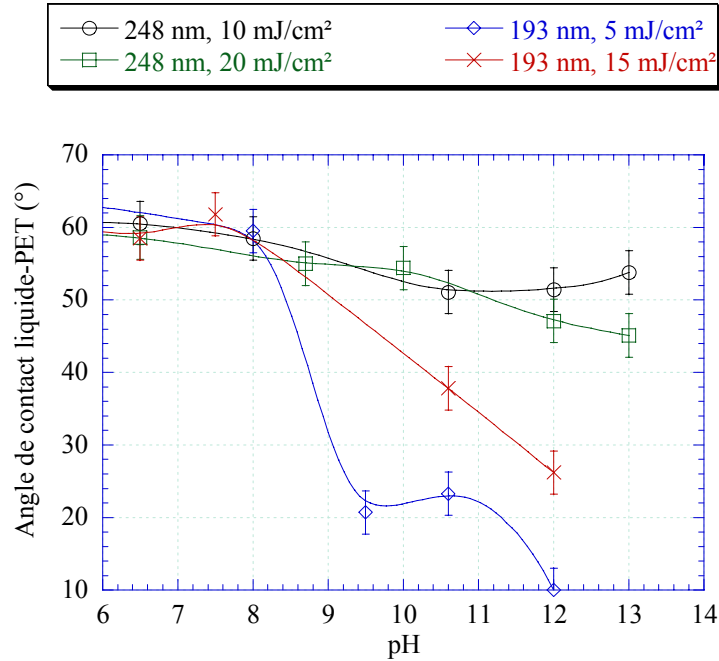


Figure IV-9 : Variations de l'angle de contact entre le PET irradié par laser excimère (200 impulsions, sous air) et des solutions aqueuses de différents pH en fonction de la longueur d'onde et de la fluence

3- Effet d'un lavage à l'acétone

Les observations microscopiques (cf chapitre 2) ayant mis en évidence la formation d'une couche superficielle soluble dans l'acétone après irradiation sous air à forte fluence et/ou pendant plusieurs centaines d'impulsions, nous avons étudié l'influence du nettoyage sur la mouillabilité du PET traité.

Les échantillons traités ont été nettoyés par ultrasons dans un bain d'acétone pendant 15 min puis séchés en étuve à 40° pendant 2 h. Le nettoyage dans l'acétone du PET après irradiation entraîne une augmentation de l'angle de contact eau-PET (Figure IV-10). La mouillabilité de la surface nettoyée, proche de 70°, reste néanmoins inférieure à celle du PET non traité. Notons que cette valeur correspond à celle obtenue après irradiation sous hélium. Ces résultats confirment la présence d'une couche, dégradée après traitement, soluble dans l'acétone. Ils montrent également que le nettoyage ne permet pas d'éliminer l'ensemble de la couche de surface modifiée par le traitement.

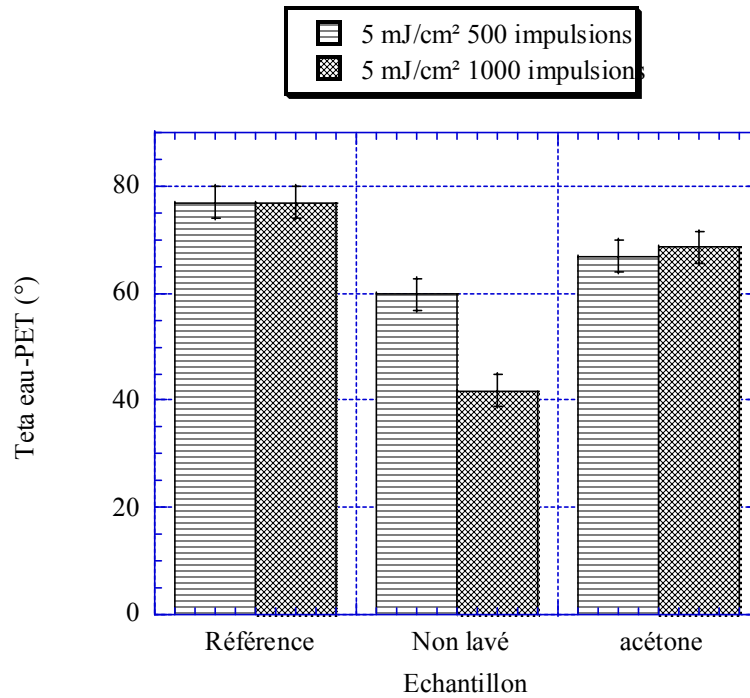


Figure IV-10 : Variation de l'angle de contact eau-PET irradié (air, 248 nm) après lavage dans un bain d'ultrasons (acétone)

C Vieillessement des surfaces traitées

Le vieillissement du PET traité a été étudié par l'évolution dans le temps de l'angle de contact eau-PET après traitement. Les échantillons sont stockés à l'air libre dans une salle climatisée (degré d'hygrométrie moyen : 30%). Les mesures ont été réalisées jusqu'à 60 jours.

Les films de PET ont été irradiés par laser excimère sous air et sous hélium à 193 nm. Nous avons comparé le vieillissement de surfaces traitées à différentes fluences (5 et 10 mJ/cm²) et avec différents nombres d'impulsions (50, 100 et 500 impulsions). Les résultats sont regroupés sur les Figure IV-12 et Figure IV-11.

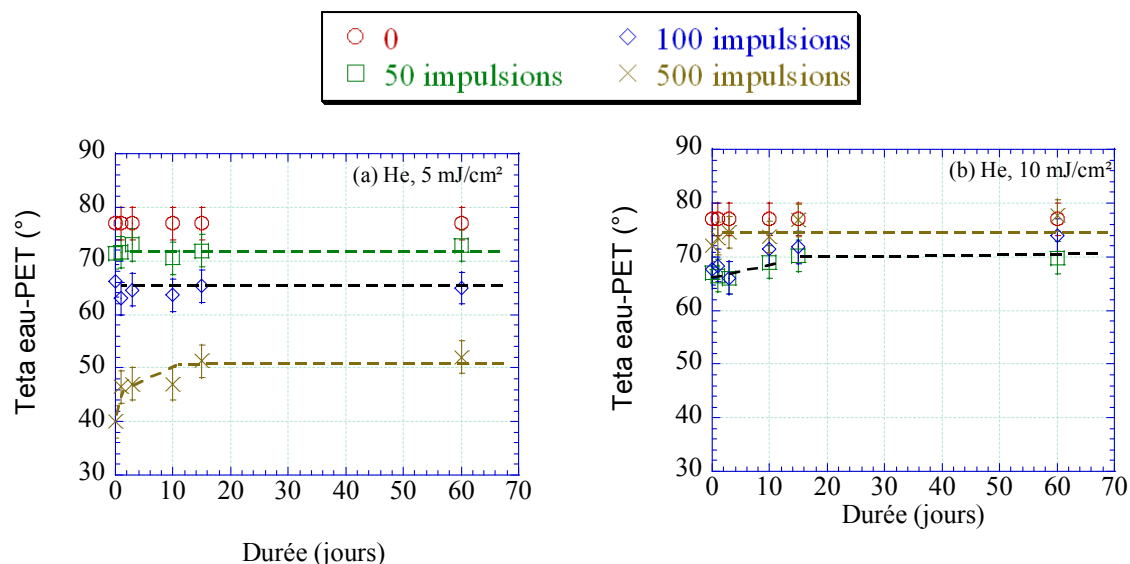


Figure IV-11 : Variation de l'angle de contact avec la durée de stockage, après irradiation par laser excimère sous hélium à 193 nm 5 mJ/cm² (a) et 10 mJ/cm² (b).

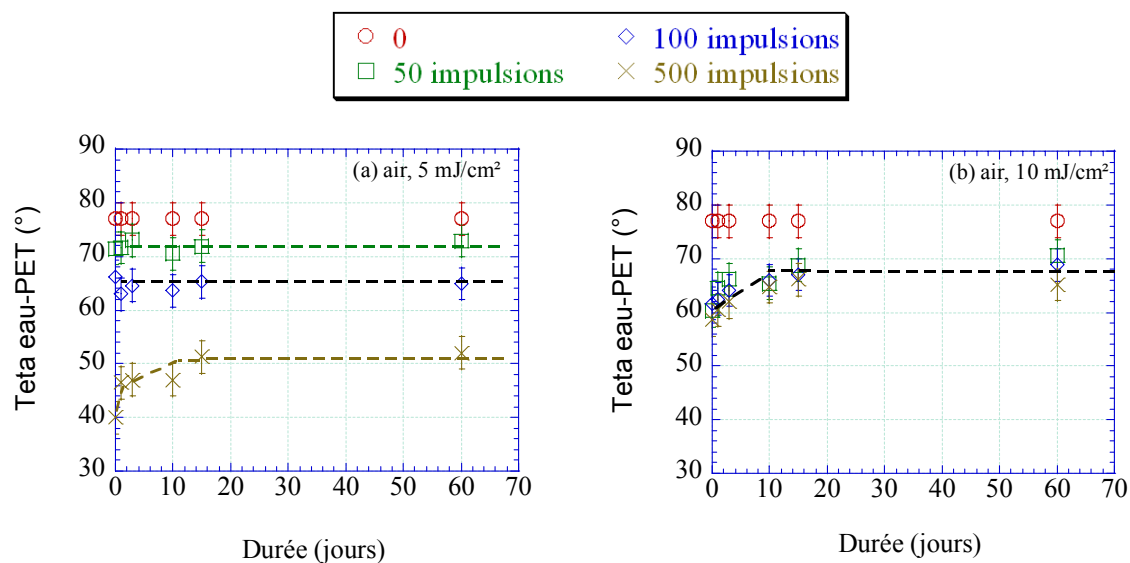


Figure IV-12 : Variation de l'angle de contact avec la durée de stockage, après irradiation par laser excimère sous air à 193 nm 5 mJ/cm² (a) et 10 mJ/cm² (b)

Dans le cas d'une irradiation sous hélium (Figure IV-11), pour les conditions conduisant à une diminution de l'angle de contact (toujours relativement limité sous gaz neutre), le vieillissement de la surface se traduit par une augmentation de l'angle après quelques jours, angle qui se stabilise à des valeurs proches de celles de la surface non traitée. Dans certains cas notamment à 10 mJ/cm², la surface après vieillissement conserve un angle de contact

faible, traduisant ainsi la présence de modifications irréversibles de la surface lors du traitement.

Dans le cas de traitements réalisés sous air, un certain vieillissement de la surface est observé, se traduisant par une augmentation de l'angle de contact de la surface traitée. Cette diminution de l'hydrophilie de la surface reste néanmoins très modérée et entraîne une augmentation de l'angle de contact d'au plus une dizaine de degrés, soit 25% (Figure IV-12). Cette variation de l'angle de contact eau-PET se produit au cours des 15 jours suivant le traitement quelles que soient les conditions d'irradiation ; les surfaces après 60 jours présentent toutes des angles inférieurs au matériau de base. Le vieillissement de la surface est d'autant plus important que la surface présente après traitement une forte hydrophilie (5 mJ/cm², 500 impulsions).

V Corrélation entre les propriétés et les modifications de surface après traitements laser et plasma

L'étude de l'évolution des propriétés de mouillabilité des surfaces après traitement laser et plasma a été menée afin de déterminer d'une part l'influence des paramètres de chacun des procédés sur ces propriétés de surface, et d'autre part de comparer les performances obtenues par les deux traitements. Dans ce travail, l'essentiel des caractérisations a été mené sur les surfaces traitées par laser pour lesquelles peu d'informations étaient disponibles. Pour le PET traité par plasma, seules quelques mesures ont été réalisées dans la mesure où des travaux antérieurs ont été menés sur le sujet (ces résultats de la littérature seront utilisés dans la discussion).

A Modifications et propriétés des surfaces de PET traitées par laser

Les propriétés de mouillabilité des surfaces traitées par laser ont fait apparaître essentiellement la modification des propriétés acide-base de la surface et l'apparition d'un caractère acide sur la surface. Ce comportement des surfaces traitées va dans la mesure du possible être corrélé aux informations acquises dans le chapitre 2, informations qui ont fait apparaître les différentes modifications topographiques, morphologiques et chimiques induites selon les conditions de traitement par le laser. Après avoir dégagé de façon globale les évolutions de l'énergie de surface en fonction des conditions de traitement, nous discuterons de l'origine des effets observés.

L'analyse des résultats obtenus sur les mesures d'angle de contact entre l'eau et le PET après irradiation a mis en évidence que l'évolution de l'énergie de surface en fonction du nombre d'impulsions dépendait de la fluence de travail. C'est ainsi que l'on distingue essentiellement deux comportements que nous allons décrire, l'un caractéristique des traitements menés à faibles fluences (très inférieures au seuil d'ablation : 5 mJ/cm^2) et l'autre caractéristique des traitements fortes fluences proches du seuil d'ablation.

1- Traitement à faible fluence (5 mJ/cm^2)

Le comportement de l'énergie de la surface traitée à faible fluence en fonction du nombre d'impulsions fait apparaître trois phases (Figure V-1) :

Pour les faibles nombres d'impulsions (10 – 100), **une phase d'activation** : aucune variation significative de l'énergie de surface n'est induite par le traitement. Les composantes dispersive et acide-base de l'énergie restent identiques au non traité, quelle que soit l'atmosphère du traitement. Les traitements sous air comme sous hélium n'affectent pas les propriétés acide-base du matériau. Cette phase n'est pas présente dans le cas des traitements à fortes fluences.

Pour un nombre d'impulsions intermédiaire (100 – 500), **une phase d'oxydation** : l'énergie de surface sous air augmente brutalement. La composante dispersive n'est pas modifiée mais la composante acide-base augmente. La comparaison des effets induits sous atmosphère neutre et sous air montre que l'augmentation de la mouillabilité à l'eau est essentiellement due aux réactions en phase hétérogène de la surface avec l'oxygène de l'air. Une faible variation de l'angle (6° , soit inférieure à 10%) est néanmoins observable lors d'un traitement sous gaz neutre.

Pour un nombre d'impulsions très élevé (> 500), **une phase de stabilisation** : l'énergie de surface n'est plus modifiée par l'augmentation du nombre d'impulsions. On atteint une stabilisation des propriétés de surface.

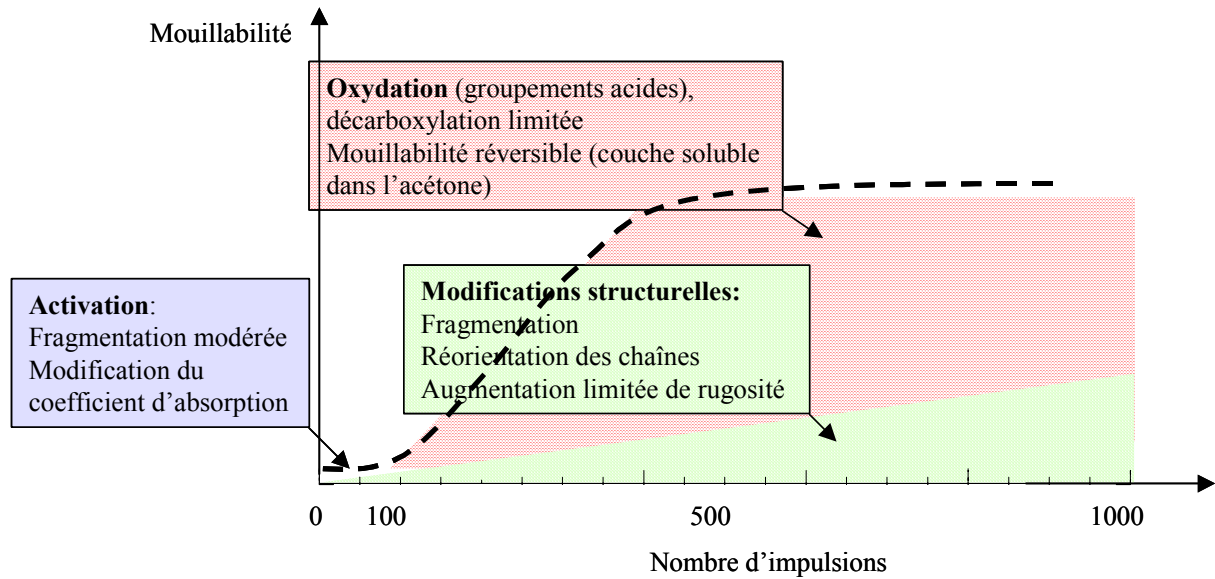


Figure V-1 : Schéma récapitulatif des effets du traitement par laser excimère sous le seuil d'ablation pour une fluence faible

a) Phase d'activation

Les traitements à faible fluence se caractérisent donc par la présence d'une phase au cours de laquelle aucune variation significative des propriétés de surface du PET n'est observée. Rappelons que, dans ces conditions, aucune variation de la topographie de surface n'est mise en évidence. Les analyses chimiques des surfaces traitées montrent par ailleurs que celles-ci subissent peu de transformations à l'exception d'une faible diminution du rapport O/C (XPS) qui ne s'accompagne d'aucune variation notable des liaisons chimiques présentes. La durée de cette phase d'activation dépend des conditions de traitement et de la nature du polymère. Cette phase est d'autant plus longue que la densité d'énergie volumique ($F \times \alpha$ en mJ/cm^3) absorbée par le polymère est faible : pour le PET, cette phase est plus longue à 248 nm qu'à 193 nm pour une densité d'énergie similaire et diminue à 248 nm lorsque la fluence augmente (Tableau V-1).

PET	193 nm 5 mJ/cm ²	248 nm 5 mJ/cm ²	248 nm 10 mJ/cm ²
Densité d'énergie volumique $\alpha \times F$ (mJ/cm ³)	1,5 kJ/cm ³	0,8 kJ/cm ³	1,6 kJ/cm ³
Durée de la phase d'activation (nombre d'impulsions)	50	100	35
Densité d'énergie accumulée dans la phase d'activation	75 kJ/cm ³	80 kJ/cm ³	56 kJ/cm ³

Tableau V-1 : Durée de la phase d'activation du PET selon les conditions d'irradiation.

Au cours de cette phase, on ne détecte sur la surface de PET qu'une fragmentation très modérée observée par Tof SIMS. Nous supposons que cette phase d'activation est donc essentiellement une phase de rupture de chaînes macromoléculaires et de fragmentations d'extrême surface sous l'effet des photons UV (photolyse et/ou pyrolyse). Elle intervient probablement à partir d'une fluence seuil, Au-delà de laquelle l'irradiation est suffisante pour assurer la fragmentation de la surface.

b) Phase d'oxydation

Après la phase de préparation de la surface en début d'irradiation, l'énergie de surface diminue ensuite rapidement avec le nombre d'impulsions, et ce plus particulièrement à faible fluence. Cette phase correspond à l'oxydation du matériau sous air. Rappelons que dans ces conditions d'irradiation, l'augmentation du rapport O/C mesuré par XPS sur 5 nm de profondeur est en accord avec l'augmentation de l'oxydation constatée par ToF SIMS sur les premières monocouches. Dans le cas des irradiations du PET à 5 mJ/cm² sous air il est possible de corréler la composante acide-base du travail réversible d'adhésion entre l'eau et le PET (Wab eau-PET), et le taux d'oxydation de la surface (Figure V-2). Le travail d'adhésion réversible eau-PET augmente avec le taux d'oxydation mesuré par XPS puis atteint une valeur maximale alors que le rapport O/C augmente. Ceci traduit la saturation rapide de la surface en oxygène qui se poursuit par une oxydation « en profondeur » du PET.

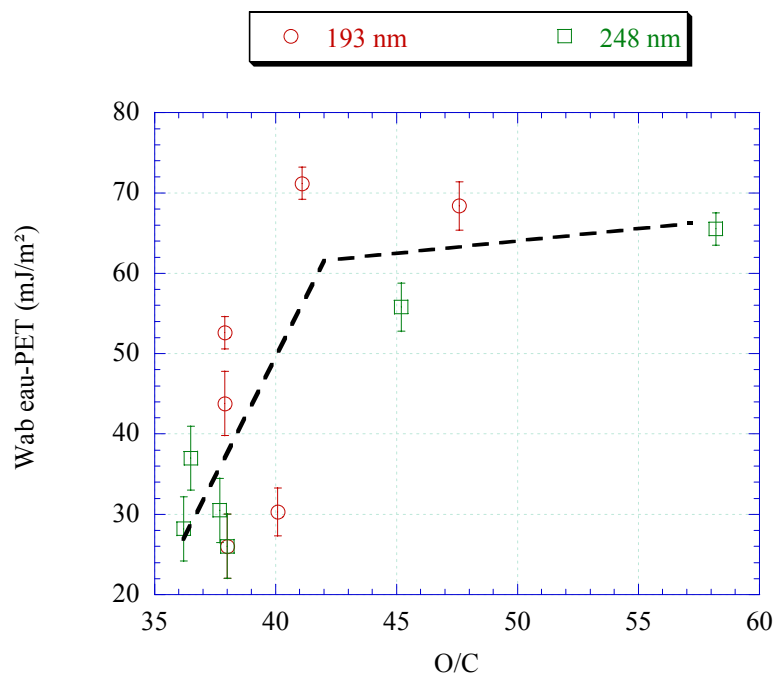


Figure V-2 : Corrélation entre la composante acide-base du travail d'adhésion eau-PET et le rapport atomique O/C mesuré par XPS

Par ailleurs, la mise en évidence du caractère essentiellement acide de la surface de PET après irradiation laser est en accord avec les résultats obtenus par ToF SIMS sur la composition chimique de la de la surface traitée. Nous avons mis en évidence une augmentation de l'intensité des ions COOH^- , pouvant provenir de la formation de terminaisons acide carboxylique des chaînes polymères responsables de l'acidification de la surface.

Cette phase d'oxydation qui assure l'augmentation de l'énergie de la surface dure quelques centaines d'impulsions, typiquement 500, ce qui correspond à une durée d'irradiation cumulée de l'ordre de 10^{-5} s. Parallèlement à cette oxydation du matériau, la décarboxylation et la fragmentation de la surface par des réactions photolytiques et photochimiques se poursuivent et conduisent au cours de cette phase à la formation d'une couche de faible cohésion mise en évidence dans le chapitre 2.

c) Phase de stabilisation

Pour des nombres d'impulsions très élevés (> 500), l'énergie de surface maximale est atteinte. Les propriétés acide-base dépendent de la compétition entre la décarboxylation du matériau et l'oxydation de la surface sous air.

2- Traitement à fluences proches du seuil d'ablation

L'évolution en fonction du nombre d'impulsions de l'énergie de surface pour le PET traité à des fluences voisines du seuil d'ablation, soit : 15 – 20 mJ/cm² à 193 nm et 20 mJ/cm² à 248 nm montre un comportement particulier et notoirement différent de celui observé à faible fluence se traduisant par une disparition de la phase d'activation.

On ne distingue ainsi que deux phases (Figure V-3) :

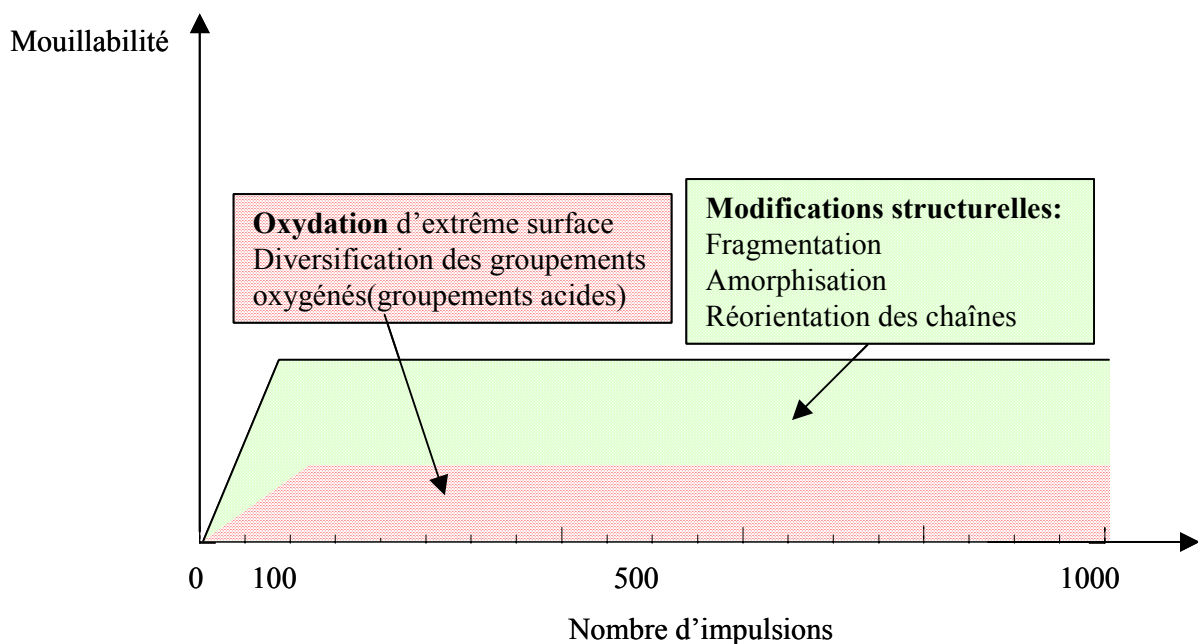


Figure V-3 : Schéma récapitulatif des effets du traitement par laser excimère sous le seuil d'ablation pour une fluence proche du seuil d'ablation

Pour les faibles nombres d'impulsions (< 100), l'énergie de surface augmente dès les premières impulsions. Cette augmentation se manifeste essentiellement par une diminution de l'angle de contact en présence d'eau dès une dizaine d'impulsions traduisant l'augmentation de la composante acide-base de l'énergie de surface. Cette augmentation est similaire pour des traitements menés sous hélium et sous air.

L'évolution de l'énergie de surface résulte des modifications de la surface qui, à ces fluences, interviennent dès les premières impulsions laser. L'augmentation des propriétés acide-base n'est pas causée par une oxydation globale de surface du matériau puisqu'en dessous d'une

centaine d'impulsions, ni l'XPS, ni le ToF SIMS ne la font apparaître. Le rapport O/C (XPS) diminue et les signaux ToF SIMS caractéristiques de l'oxydation restent proches du non traité.

Cependant nous avons dans ces conditions une décarboxylation manifeste qui conduit à une fragmentation des macromolécules de la surface (mise en évidence par ToF SIMS, et AFM). Décarboxylation et fragmentation, présentes quelle que soit l'atmosphère de traitement, conduisent à la formation d'espèces radicalaires carbonées variées (C^\bullet , CO^\bullet , COO^\bullet) susceptibles de s'oxyder à l'air en cours de traitement et ou dans une phase de post traitement. La fragmentation du matériau et/ou son amorphisation sont également susceptibles de favoriser des réorientations moléculaires et des changements structuraux qui permettent aux groupements polaires du PET (groupements ester essentiellement) d'affleurer à la surface après traitement. Watanabe ^[Watanabe93] explique ce type de réorientation sous l'effet d'une irradiation laser à 248 nm par des effets thermiques.

Enfin, des effets de nettoyage et/ou décapage de surface sous l'irradiation pourraient également participer à ces modifications d'énergie de surface en induisant des modifications chimiques et/ou topographiques d'extrême surface. Rappelons néanmoins que les analyses chimiques de surface n'ont pas décelé la présence de contaminants de surface. Les variations de topographie de surface sont également faibles.

Pour les forts nombres d'impulsions (> 100), le rôle de l'atmosphère de traitement prend de l'importance : sous air, les propriétés acide-base augmentent puis se stabilisent, dans une proportion moindre qu'à faible fluence. La valeur de stabilisation dépend de la compétition entre la décarboxylation du matériau sous l'irradiation des photons et son oxydation sous air. Malgré la perte d'oxygène prononcée du matériau dans ces conditions, la surface conserve des propriétés acide-base liées à la diversification des fonctions oxygénées produites.

Sous hélium, on observe une diminution de l'énergie de surface (composantes dispersive et acide-base), énergie qui reste néanmoins supérieure à celle du matériau non traité. Cette diminution est attribuée à la graphitisation du matériau dans ces conditions de traitement.

Les analyses des propriétés acide-base du PET a révélé l'existence de deux régimes : l'un à basse fluence et l'autre à haute fluence. Toutefois les mécanismes et les conséquences de l'interaction laser-polymère dans ces deux régimes sont loin d'être élucidés notamment en raison de l'extrême difficulté à caractériser les effets physico-chimiques induits en surface sur des profondeurs faibles. En ce qui concerne l'existence même de ces deux régimes, nous supposons que le passage de l'un à l'autre en augmentant la fluence pourrait être associé à

l'amorphisation du matériau sous irradiation. En effet, on peut considérer comme plausible la présence d'une phase d'activation sur une surface semicristalline qui a pour effet de dégrader la stabilité du polymère initial et par la suite autoriser une oxydation rapide de celle-ci. Dans le cas de traitements à fluence plus élevée, l'amorphisation du matériau est le phénomène physique qui permet de dégrader la stabilité de la surface initiale. L'amorphisation se produisant au cours de la première impulsion laser, la réactivité de la surface à l'irradiation est alors immédiate. C'est ainsi qu'en augmentant la fluence, la phase d'activation tend à se réduire pour ensuite disparaître au voisinage du seuil d'ablation. Parallèlement, la décarboxylation sous l'effet des UV conduit à limiter les propriétés acide-base maximales atteintes. L'ensemble des phénomènes induits sur la surface après traitement laser et leurs conséquences sur les propriétés acide-base des surfaces sont résumés et illustrés sur la Figure V-3.

3- Vieillessement des surfaces traitées par laser

Le vieillissement des propriétés de mouillabilité du PET après irradiation laser s'effectue essentiellement pendant une vingtaine de jours au cours desquels l'angle de contact se rapproche de la valeur du non traité. Le phénomène de vieillissement peut avoir plusieurs origines :

- ✓ Réorientation des chaînes macromoléculaires de façon à éloigner les groupements polaires de la surface sous l'effet du contact avec l'air, milieu apolaire. Ce phénomène est négligeable dans le cas du PET non traité, cristallin, car la réorientation des macromolécules requiert un degré de liberté suffisant. Il devient plus probable lorsque la surface est fragmentée et rendue amorphe après une impulsion laser à forte fluence. C'est le cas pour l'irradiation à 10 mJ/cm^2 , sous air sous hélium. La mobilité des chaînes macromoléculaires est également facilitée par leur fragmentation, qui intervient après un nombre d'impulsions suffisant, par exemple 500 à 5 mJ/cm^2 .
- ✓ Migration des fragments de faibles poids moléculaires, mobiles, vers le cœur du polymère. Cette hypothèse peut expliquer l'augmentation de l'angle de contact après les irradiations à 500 impulsions sous air et sous hélium. En effet dans ces conditions la surface du polymère est fragmentée, comme nous l'avons observé par analyse ToF SIMS d'une part, et en mettant en évidence la création d'une couche soluble dans l'acétone par des images AFM et par des mesures de mouillabilité. Selon cette hypothèse cette couche

dégradée ne serait plus présente en surface du matériau quelques jours après le traitement, c'est-à-dire après migration.

- ✓ Au-delà d'une vingtaine de jours l'énergie de surface du PET ne varie plus. Après une irradiation sous hélium sa valeur est quasiment identique à celle du polymère non traité. En conséquence les mécanismes responsables de l'augmentation de mouillabilité étaient réversibles. C'est pourquoi nous pouvons conclure que lors d'une irradiation du PET par laser excimère sous gaz neutre l'augmentation de mouillabilité est essentiellement due aux réorientations de chaînes macromoléculaires ainsi qu'à la création de fragments de faibles poids moléculaires pouvant être oxydés.

Dans le cas d'une irradiation sous air nous pouvons constater que la diminution de l'angle de contact est due en partie à ce mécanisme réversible, mais aussi à un mécanisme irréversible. En effet l'angle de contact après stabilisation reste plus faible pour les traitements oxydants, c'est-à-dire pour un nombre d'impulsions suffisant et à une fluence faible. Cette oxydation est réalisée non seulement sur des fragments de faibles poids moléculaires, mais aussi sur des chaînes plus longues incapables de migrer vers l'intérieur du polymère.

B Comparaison de l'énergie des surfaces après traitements laser et plasma

Les deux traitements sont susceptibles d'augmenter l'énergie de surface du PET juste après traitement dans des proportions à peu près similaires. Néanmoins, les énergies de surface les plus élevées sont obtenues après traitement plasma. C'est ainsi que les angles de contact les plus faibles obtenus en plasma et en laser sont respectivement de 22° (plasma : 25%O₂-75% He, 1s, 0,3 W/cm³) et de 36° (laser : 193 nm, 5 mJ/cm², 500 impulsions). Dans les deux cas, les fonctions induites sur la surface confèrent des propriétés acides aux surfaces traitées. En ce qui concerne le rôle des paramètres de chacun des procédés, on observe :

Pour les deux traitements, une amélioration des propriétés de mouillabilité avec le temps de traitement, amélioration généralement rapide en début de traitement suivie d'une phase de stabilisation (Figure V-4). Il est à noter que les échelles de temps sont néanmoins différentes pour les deux traitements : l'énergie de surface minimale est atteinte après 10 μs en traitement laser et 1 s en traitement plasma (l'échelle de temps de traitement pour le laser est obtenue à partir du produit du nombre d'impulsions laser par la durée de l'impulsion (20, 30 ns)). Cette faible résistance de la surface à l'oxydation du PET traité laser par rapport au

PET traité plasma résulte selon nous de l'effet de la dégradation de la surface du PET par photolyse, déjà initiée au cours de la phase d'activation.

Les variations de mouillabilité avec la puissance injectée montrent dans le cas du plasma une amélioration de la mouillabilité avec la puissance. L'angle de contact diminue ainsi de 38° à 28° lorsque la puissance injectée au plasma passe de $0,2 \text{ W/cm}^3$ à $0,3 \text{ W/cm}^3$. Dans le cas du laser, une augmentation de l'énergie de l'impulsion (ou de la puissance crête de l'impulsion) conduit à une diminution de l'énergie de surface. C'est ainsi qu'une augmentation de 5 mJ/cm^2 à 20 mJ/cm^2 conduit à une augmentation de l'angle de contact de 36° à 55° (laser : 193 nm , 500 impulsions). Cet effet contraire d'une augmentation de la puissance injectée au système selon le traitement résulte des mécanismes très différents d'interaction entre le milieu réactif et le matériau. Dans le cas du traitement plasma, l'énergie injectée dans le réacteur est utilisée pour la formation des espèces excitées réactives du milieu gazeux, responsables de l'oxydation du matériau. Dans le cas du traitement laser, l'augmentation de la puissance favorise essentiellement les processus de dégradation de surface, la formation de couche de faible poids moléculaire et l'ablation de la surface. L'interaction photons UV-polymère étant en partie assurée par l'absorption du rayonnement par les groupements chromophores oxydés, une augmentation de la dose de photons conduit essentiellement à l'élimination de ceux-ci de la surface. Enfin, il faut souligner que les puissances mises en jeu sont extrêmement différentes pour les deux procédés.

Le rôle de la composition du gaz de traitement et notamment le pourcentage d'oxygène est un paramètre plus critique dans le cas d'un traitement plasma que du laser. Pour le premier, la variation du pourcentage d'oxygène du plasmagène entre 5% et 100% conduit à une diminution des angles de contact entre 5 et 25% (respectivement égaux à 28° et 22°) puis à une augmentation de l'angle pour les fortes teneurs en O_2 (28° pour 100% de O_2). Pour le second, aucune variation significative des angles de contact n'a été observée en faisant varier le pourcentage d'oxygène dans les mêmes proportions.

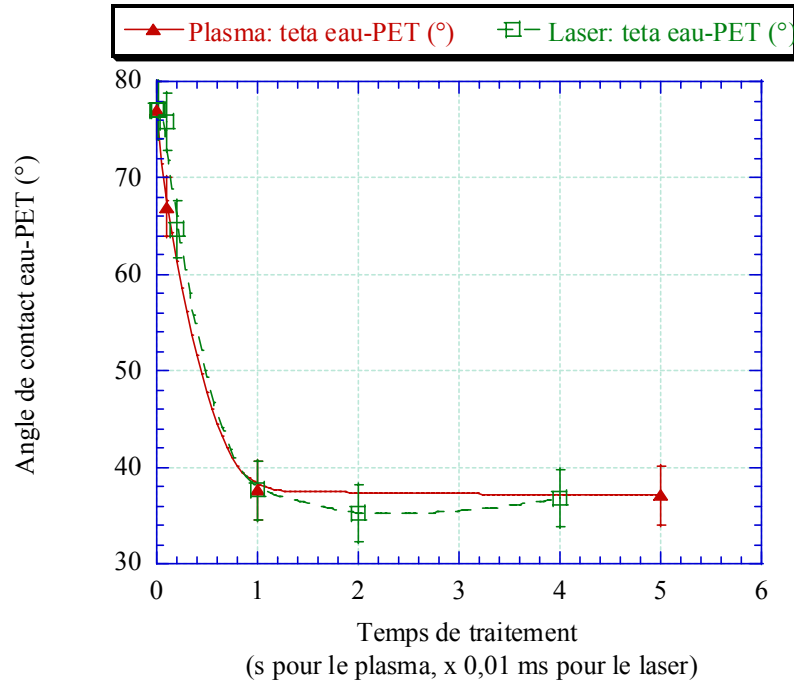


Figure V-4 : variation de l'angle de contact eau-PET en fonction du temps de traitement : plasma (5% O₂+95% He, 100 Pa, 2,2 W) et laser excimère (193 nm, 5 mJ/cm², sous air)

Enfin, les propriétés de vieillissement des surfaces traitées après plasma et laser doivent être comparées et discutées. Elles sont représentées dans le Tableau V-2 en fonction de l'énergie de surface juste après traitement :

$\theta_{t=0}$ (°)	22	28	38	53-58
Plasma $\theta_{t=30j}$ (°)	44 (+100%)	38 (+30%)	43 (+13%)	55 (+ 5%)
Laser $\theta_{t=30j}$ (°)	-	-	50 (+ 30%)	68 (+ 20%)

Tableau V-2: Comparaison des propriétés de vieillissement (après 30 jours) du PET traité par plasma ou laser selon l'hydrophilie de la surface juste après traitement : valeurs d'angles et pourcentage de variation de l'angle après 30 jours

Pour des surfaces présentant après traitements laser et plasma une mouillabilité de surface identique, le vieillissement des surfaces traitées par plasma est plus faible : les angles après 30 jours sont pour les traitements laser de 20 à 30% supérieurs à ceux de la surface juste après traitement ; les variations n'atteignent que 5% à 15% pour les surfaces traitées plasma. Il est à noter que pour l'ensemble des traitements, la mouillabilité des surfaces traitées reste inférieure à celle du matériau initial.

La stabilité des surfaces traitées par plasma a déjà été discutée et est attribuée d'une part à une réticulation de la surface dans le type de décharge utilisée et d'autre part à une élimination des fragments de faibles poids moléculaires dans le flux gazeux du réacteur (qui peuvent conduire à une perte de masse).

La stabilité moindre des couches traitées par laser est directement corrélée à la présence d'une couche dégradée et fragmentée induite par la photooxydation sous irradiation laser et mise en évidence dans ce travail par AFM, Tof SIMS et mesure de mouillabilité après lavage. La présence de cette couche autorise la migration des fragments oxydés vers le cœur du matériau pour évoluer vers une surface thermodynamiquement plus stable et minimiser l'énergie de la surface traitée. Enfin, le vieillissement des surfaces traitées par laser pourrait également être amplifié par la diminution de la cristallinité de surface du matériau observé sous irradiation laser. En effet, les réorientations et/ou migrations des chaînes macromoléculaires oxydées doivent être facilitées dans le cas de couche de surface amorphe ou moins cristalline en raison de l'augmentation du volume libre. La confirmation de cette hypothèse nécessiterait une analyse comparative du vieillissement des surfaces présentant après traitement une énergie de surface similaire et traitées pour l'une au dessus du seuil d'amorphisation et pour l'autre en dessous de ce seuil (ou par lampe émettant dans l'UV).

VI Conclusion

Les traitements du PET par laser excimère et plasma hors-équilibre sont susceptibles de conduire à une mouillabilité et à un état d'oxydation de la surface comparables. Dans les deux cas, le traitement confère des propriétés acides à la surface dues à un greffage de nouvelles fonctions oxygénées.

Dans le cas du **plasma hors-équilibre** tout semble se passer dans les premières millisecondes du traitement. Par la suite la mouillabilité et l'oxydation atteignent un palier. Cette saturation peut provenir d'un mécanisme d'érosion surfacique simultané. Aucune dégradation de la surface n'a pu être observée, mais une perte de masse limitée a été mise en évidence.

Dans le cas du **laser excimère** nous avons mis en évidence l'existence de deux régimes de traitement permettant d'augmenter le caractère polaire de la surface, et par conséquent sa mouillabilité, par des mécanismes différents :

Pour une forte fluence (proche du seuil d'ablation) la mouillabilité de la surface est augmentée dès les premières impulsions. Les réactions chimiques initiées par les photons directement ou par l'échauffement induit entraînent une diversification des groupements

chimiques et une fragmentation modérée des chaînes macromoléculaires. Il en résulte une augmentation de la polarité de la surface. Pendant les cent premières impulsions la couverture gazeuse n'est pas un paramètre clef. Toutefois, en accumulant les impulsions, la diffusion de l'oxygène provenant de l'air permet de compenser l'effet de décarboxylation en extrême surface, et de conserver ainsi un caractère polaire non négligeable par rapport au PET non traité. En outre la surface acquiert un caractère acide grâce à la création de groupement acide carboxylique.

Pour une fluence très inférieure au seuil d'ablation l'augmentation de la mouillabilité est plus marquée. Elle est fortement liée à l'oxydation de la surface, et nécessite donc un nombre d'impulsions suffisant et la présence d'oxygène dans la couverture gazeuse. L'augmentation de la polarité de la surface du PET s'accompagne, comme à forte fluence, d'un caractère acide. Toutefois l'oxydation du polymère entraîne également de nombreuses scissions des chaînes polymères. Il en résulte une couche superficielle composée de fragments de faible poids moléculaire mobiles. Elle induit la création de nodules en surface du polymère observable en microscopie électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM).

Par ailleurs nous avons comparé le comportement du PET sous irradiation par laser excimère sous le seuil d'ablation avec celui d'autres polymères (PC, PBT). Nous avons pu déterminer un seuil d'activation de la surface et observer des mécanismes d'augmentation de polarité de la surface similaires à ceux du PET.

CHAPITRE 4

Adhésion aluminium-PET

L'adhésion entre le PET et l'aluminium déposé par évaporation sous vide est délicate à mesurer pour plusieurs raisons. Tout d'abord les mesures obtenues par des sollicitations mécaniques d'assemblages reflètent l'adhérence, non pas l'adhésion. D'autre part l'évaporation sous vide conduit à des films ultra minces, ce qui rend leur caractérisation difficile. Ce problème est accentué par les propriétés du substrat, lui même film polymère de faible épaisseur.

Les sciences de l'adhésion et l'adhérence forment un ensemble pluridisciplinaire. Notre propos n'est pas d'en faire dans ces pages une étude exhaustive mais une brève revue nous permettant d'aborder le cas particulier du film polymère métallisé. C'est pourquoi, après avoir défini les notions d'adhérence et d'adhésion et décrit leurs différentes approches classiques, nous passerons en revue dans ce chapitre la métallisation des polymères et les différents moyens de tester l'adhérence de ces systèmes. Dans une deuxième partie nous aborderons le problème particulier de notre étude en décrivant la mise au point de trois méthodes de mesure adaptées.

I Revue bibliographique

Dans le premier paragraphe nous commencerons par quelques définitions concernant les notions d'adhésion et d'adhérence. Nous poursuivrons par la présentation d'un système polymère-métal en décrivant les différentes techniques de métallisation et les mécanismes de croissances. Enfin, nous répertorierons les différentes techniques pour caractériser la tenue de l'interface métal-polymère.

A Généralités sur l'adhésion et l'adhérence

1- Préliminaires

Afin d'éviter des confusions sémantiques fréquentes nous commencerons par définir les notions d'adhésion et d'adhérence :

L'**adhésion** est l'ensemble des forces électromagnétiques mises en jeu à l'interface d'un assemblage. Le niveau d'analyse est microscopique.

L'**adhérence** est une mesure des forces nécessaires à la décohésion d'un assemblage. C'est une vision à l'échelle macroscopique. Le travail d'adhérence reflète donc, outre le travail d'adhésion, différentes pertes principalement sous forme de déformation des matériaux. De plus l'adhérence dépend du mode de sollicitation de l'interface (cisaillement, traction...) et des paramètres environnementaux (vitesse de rupture, hygrométrie, température, contaminants...)

Interface, interphase : lorsque deux corps sont en contact, leur surface de séparation est appelée interface. Dans certains cas, cette séparation ne se fait pas par une surface mais par une région, donc un volume, qui possède un mélange des propriétés de chacun des deux corps. Cette région est l'interphase.

Rupture adhésive : elle intervient à l'interface ou dans l'interphase des deux corps en contact.

Rupture cohésive : elle survient dans la masse d'un des deux corps en contact.

2- Les mécanismes de l'adhésion

Nous allons dans ce paragraphe décrire brièvement les différentes approches du phénomène d'**adhésion** entre deux matériaux assemblés. Chacune correspond à des mécanismes

d'adhérence observables macroscopiquement par des mesures mécaniques ou physico-chimiques.

L'ancrage mécanique. Il se rencontre lorsque le substrat est rugueux ou poreux. Toutefois il s'agit plus d'un facteur de multiplication que d'une cause d'adhésion : l'effet de la rugosité et de la porosité est l'augmentation de la surface de contact entre les deux corps et/ou du nombre de sites de fixation.

Le modèle électrostatique. Cette approche est fondée sur le transfert de charges et le réajustement des niveaux de Fermi des matériaux assemblés.

La diffusion. Elle peut être unilatérale (pénétration du revêtement dans le substrat) ou bilatérale (interdiffusion).

Le mouillage (thermodynamique). Il décrit l'aptitude du revêtement à recouvrir le substrat.

Les liaisons chimiques à l'interface ou dans l'interphase entre les deux matériaux assemblés.

Ces approches ne sont pas exclusives. La part qu'elles prennent dans l'adhérence mesurée dépend des caractéristiques intrinsèques de ces deux corps (porosité, réactivité, dureté...) et du procédé d'assemblage (température, vitesse...).

3- Les tests mécaniques d'adhérence

a) Généralités

Les mesures d'adhérence sont issues de tests mécaniques entraînant la rupture de l'assemblage considéré. Il n'existe pas de test universel permettant de déterminer une adhésion indépendamment des matériaux et de la géométrie du système. Il est possible dans certains cas de calculer à partir de certains tests des valeurs d'énergie d'adhésion, cependant la plupart des tests industriels sont utilisés de manière semi-quantitative pour un type d'assemblage donné et pour une application, donc un type de sollicitation donné (traction ou cisaillement, température, hygrométrie, durée...).

b) Types de tests

On peut classer les tests d'adhérence en deux catégories :

Les tests non destructifs dont le principe est de solliciter l'interface jusqu'à une valeur prédéfinie. L'information recueillie en général ne mesure pas l'adhérence : elle vérifie la conformité d'un assemblage à une sollicitation définie. L'intérêt de ce type de caractérisation

pour l'industrie est de pouvoir s'intégrer facilement à une chaîne de production continue. Citons par exemple le test d'adhésion par choc laser [Hubert98].

Les tests destructifs. Le principe de ce type de test est de solliciter un assemblage selon une configuration donnée en générant des contraintes à l'interface, jusqu'à la rupture. Ces tests peuvent être classés en différents groupes en fonction du type de contraintes (Tableau I-1) :

Cisaillement : les forces sont dans le plan de l'interface

Traction : les forces sont normales au plan de l'interface

Clivage : les forces résultent d'une traction imposée à une extrémité de l'assemblage

Pelage : les forces résultent d'une traction imposée à une extrémité d'un assemblage contenant au moins un matériau flexible.

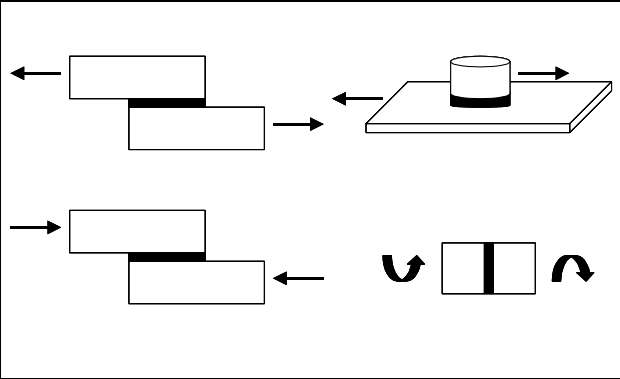
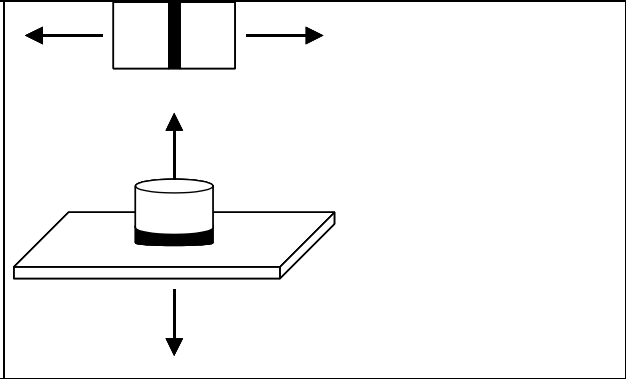
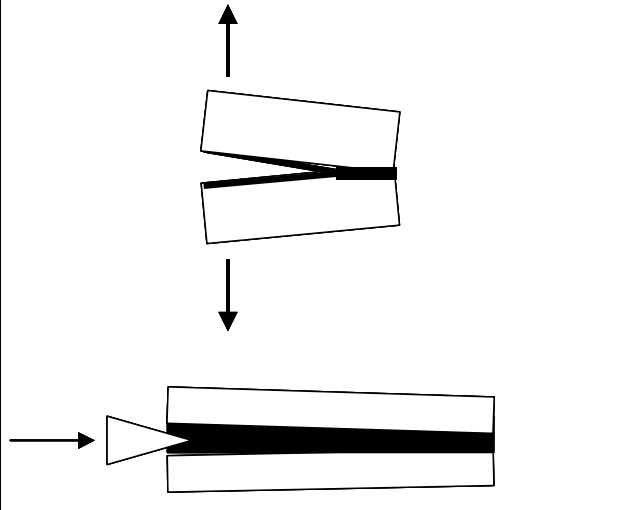
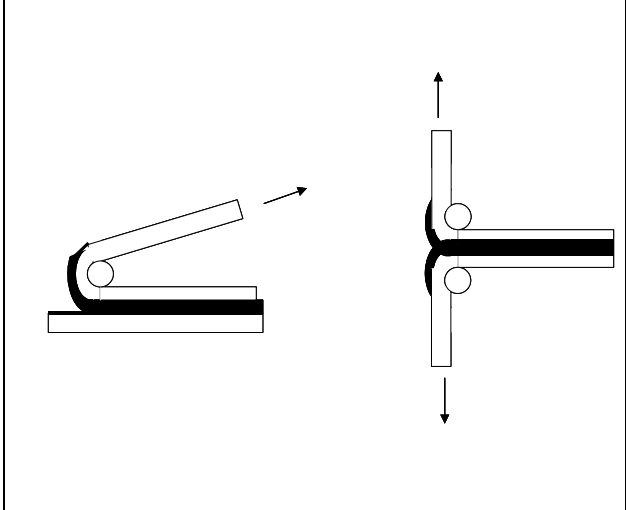
CISAILLEMENT	TRACTION
	
CLIVAGE	PELAGE
	

Tableau I-1: Exemples de formes d'éprouvettes pour différents types de sollicitations [Roch94, Tatoulian95]

Le déroulement des tests destructifs comporte deux étapes : l'initiation de la rupture et sa propagation. Son analyse tient compte des valeurs associées à ces deux phases et du type de rupture engendrée : cohésive ou adhésive.

B L'adhésion polymère-métal

1- La métallisation des polymères

Le dépôt sur polymère d'une couche métallique est une technique en constante innovation. Les domaines d'application des systèmes polymère-métal sont très nombreux, de l'aéronautique à l'électronique en passant par l'alimentaire. En conséquence les types de dépôts et les qualités exigées des procédés de fabrication varient énormément. Citons par exemple des dépôts micrométriques de cuivre sur polymère fluoré pour l'électronique ^[Rye95] ou la finition chromée de pièces d'électroménager ^[Da Costa02].

Les procédés de métallisation de matières plastiques (Tableau I-2) peuvent être classés en deux types : dépôts chimiques et physiques. Dans le premier cas, le métal est adsorbé sur la surface par le biais de réactions chimiques en phase vapeur ou liquide. L'énergie nécessaire à ces réactions peut être fournie par le chauffage du substrat ou par une source externe telle qu'un laser ou plasma. Les dépôts physiques se font en phase vapeur. Le métal est soit évaporé sous vide soit projeté avec un gaz vecteur. Le choix de la méthode de dépôt dépend du substrat, du métal et surtout de l'application prévue pour l'assemblage final.

		Procédés		Applications
Dépôts chimiques	Phase vapeur	Classique	chauffage du métal par effet Joule	Optiques, couches de protection, électronique...
	Phase liquide	MBE : molecular Beam Epitaxy ALE : Atomic Layer Epitaxy AMBE : Accelerated MBE, IVD : Ionized Vapour Deposition LAPVD : Laser Assisted Physical Vapor Deposition	Ultravide. Métal dans cellule de Knudsen. Dépôts très purs Jets moléculaires discontinus. Dépôt par couche atomique Jets ionisés par bombardement électronique Métal évaporé par irradiation laser	
Dépôts physiques		Pulvérisation cathodique ou sputtering : Projection de métal avec gaz vecteur ionique	Croissance colonnaire Source Kaufman. Qualité cristallographique	Industrie automobile, vitrages, multicouches...
		IBAD Ion Beam Assisted Deposition	Hybride IBS-évaporation thermique. Procédé rapide	
		MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition)	Organométalliques. Variantes dans procédé de chauffage : LA (Laser Assisted), PE (Plasma Enhanced), PA (Plasma Assisted) -CVD	Industrie automobile, blindages électromagnétiques, connectique, décoration...
		Bain autocatalytique	Avec catalyseur externe (Pd) ou non [Lucien95]	
		Procédé électrolytique		

Tableau I-2 : Procédés de métallisation de polymères [Da Costa95, Cornet.]

2- Mécanismes de la métallisation

Les mécanismes de formation d'une interface ou d'une interphase métal-polymère dépendent des procédés de métallisation. Ils découlent d'une compétition entre plusieurs possibilités de comportement de l'atome vis-à-vis de la surface (Figure I-1). La formation de l'interface peut se décomposer en trois étapes : adsorption (Figure I-1-a), nucléation et croissance (Figure I-1-b, c) et diffusion (Figure I-1-e, f).

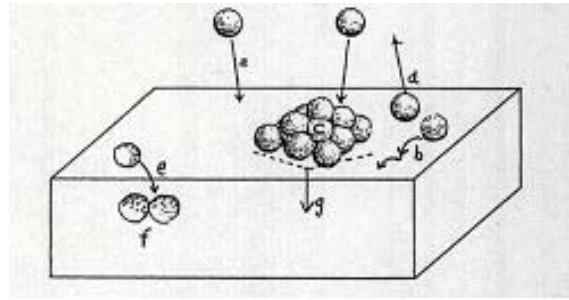


Figure I-1 : Processus en compétition lors de la métallisation d'un substrat ^[Faupel01]

Nucléation et croissance de la couche métallique. Plusieurs processus sont en compétition : déplacement aléatoire du métal sur la surface (b), diffusion dans le polymère (e), formation d'agrégats à la surface (c) ou dans le polymère (f), réémission dans le vide. La nucléation correspond à un ancrage d'atomes métalliques à la surface du polymère soit par liaisons chimiques, soit par adsorption. Elle intervient soit de façon aléatoire soit sur des sites privilégiés (interactions chimiques, ancrage mécanique). Les critères de sélection des processus de croissance et nucléation sont à la fois les paramètres procédés (température, vitesse des atomes métalliques, ionisation...) et les caractéristiques des matériaux (réactivités de la surface ou du métal, énergie de surface...). Burger ^[Burger92] a proposé un schéma qui décrit les croissances et la nucléation d'une couche métallique sur polymère en fonction de l'épaisseur déposée (Figure I-2). Ces courbes montrent que lorsque les liaisons interfaciales entre le polymère et le métal sont inexistantes ou peu importantes, les atomes métalliques se regroupent en amas dès le début du dépôt. La taille de ces amas croît avec l'épaisseur de la couche métallique, jusqu'à former une couche uniforme, qualifiée de « métallique ». En revanche, si les possibilités de liaisons interfaciales sont suffisamment nombreuses, comme dans le cas du PET ou du PS traité par plasma d'oxygène, le métal se dépose sous une forme « atomique » : les interactions polymère-métal sont plus fortes que les interactions métal-métal. En augmentant l'épaisseur du dépôt, on forme des amas de métal dont la taille croît jusqu'à former une couche uniforme (« métallique »). La croissance des amas se fait soit par addition atome par atome, soit par coalescence d'amas. Dans ce dernier cas les amas se regroupent par diffusion de petits amas, et/ou par pontage entre deux amas adjacents. Le système PPS-Ag est un cas extrême de coalescence de clusters : les atomes d'argent se lient exclusivement aux atomes de soufre répartis uniformément sur la surface polymère, ce qui conduit à une croissance de type atomique jusqu'à un taux de recouvrement élevé de $3 \cdot 10^{14}$

atomes/cm², soit ¼ d'une monocouche. Au-delà on assiste à la formation d'amas puis de pontage entre ces amas jusqu'à l'obtention d'une couche métallique d'un atome d'épaisseur.

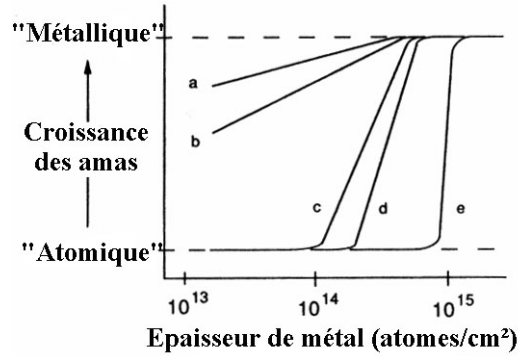


Figure I-2 : Courbes normalisées décrivant la nucléation et la croissance des amas métalliques de l'argent sur différentes surfaces polymères en fonction de l'épaisseur déposée : (a) PS, (b) PET, (c) PS ou PET traité plasma d'oxygène 15 s, (d) PS traité plasma d'azote 15 s, (e) PPS [Burger92]

Diffusion. La diffusion du métal dans une surface polymère est limitée quand des interactions entre le métal et le polymère existent. C'est pourquoi si l'on compare le comportement du cuivre et de l'aluminium vis-à-vis du PET semi cristallin on constate que le cuivre diffuse largement sous la surface et y forme des amas (Figure I-3-c) [Gollier96]. L'aluminium au contraire reste en surface et il en résulte une interface nette (Figure I-3-a). Pour un couple polymère-métal donné, la structure du polymère est également un paramètre important. Dans le cas Al-PET, plus la cristallinité du polymère est grande, plus la diffusion de l'aluminium est faible (Figure I-3-a,b) [Silvain91]. Comme dans le cas Cu-PET, des précipités d'aluminium peuvent se former sous la surface d'un PET de faible taux de cristallinité [Silvain93, Gollier96]. Pour les cas décrits ci-dessus la diffusion traduit une faible interaction chimique entre le polymère et le métal et s'accompagne d'une force d'adhérence faible [Silvain92, 93]. Outre les caractéristiques du couple métal-polymère, la diffusion est également contrôlée par les paramètres procédés : une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) ou une vitesse d'évaporation élevée favorisent la diffusion [Faupel98].

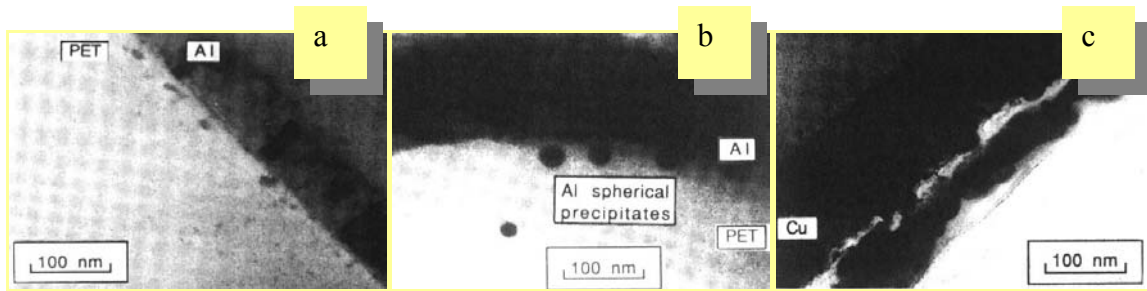


Figure I-3 : Morphologie de l'interface Al-PET dont le taux de cristallinité est élevé (a) ou faible (b) et Cu-PET à fort taux de cristallinité (c). Observation par MET ^[Silvain91]

3- Test de pelage

L'adhérence des dépôts de métal sur film polymère est généralement testée par pelage. Ce type de test est en effet adapté aux couches minces (épaisseur inférieure au μm) sur support flexible tel qu'un film polymère. Cependant cette méthode ne peut pas donner de résultats quantitatifs à cause de la multiplicité des paramètres à prendre en compte, en particulier les caractéristiques mécaniques (élasticité, résistance à la traction...) du polymère et du revêtement. Cependant elle permet de mesurer de manière semi-quantitative l'évolution de la tenue d'un assemblage métal-polymère donné. C'est pourquoi le pelage est largement utilisé dans l'industrie.

Il est possible de calculer le travail de la force de pelage d'un assemblage donné (Figure I-4) : un substrat (1) d'épaisseur h_1 et de module d'Young E_1 et un revêtement (2) d'épaisseur h_2 et de module d'Young E_2 . La largeur de ces deux composants est « b ». Le décollement de la bande pelée sur une longueur « a » engendre un déplacement du point d'application de la charge F d'une longueur $\delta l = a(1 - \cos\theta)$. Le travail de cette force, en ne considérant pas l'allongement de la bande (pas d'élasticité), vaut :

$$W = F \cdot \delta l = F \cdot a \cdot (1 - \cos(\theta))$$

Et l'énergie potentielle de pelage :

$$E_p = W/ab = F(1 - \cos(\theta))/b$$

Dans le cas particulier $\alpha = 180^\circ$:

$$E_p = 2 \cdot F/b$$

Dans le cas d'un système totalement inélastique, on peut assimiler E_p à l'énergie d'arrachement de l'assemblage, c'est-à-dire à une mesure de l'adhésion. Toutefois il existe des pertes énergétiques essentiellement élastiques de la forme :

$$E_{\text{élastique}} = F^2/2bEh$$

Nous avons fait le choix de ne pas tenir compte des dissipations d'énergie bien qu'elles ne soient pas négligeables car nous allons nous intéresser uniquement à des mesures semi-quantitatives. En effet il s'agit de comparer les effets de prétraitements sur un système donné. Nous allons utiliser le même film polymère et le même dépôt d'aluminium. Les essais de traction seront réalisés sur une machine dans les mêmes conditions environnementales (vitesse, température). En conséquence les dissipations d'énergie seront inchangées en première approximation et les variations de la force de traction normalisée F/b seront assimilées à la variation du travail d'adhésion.

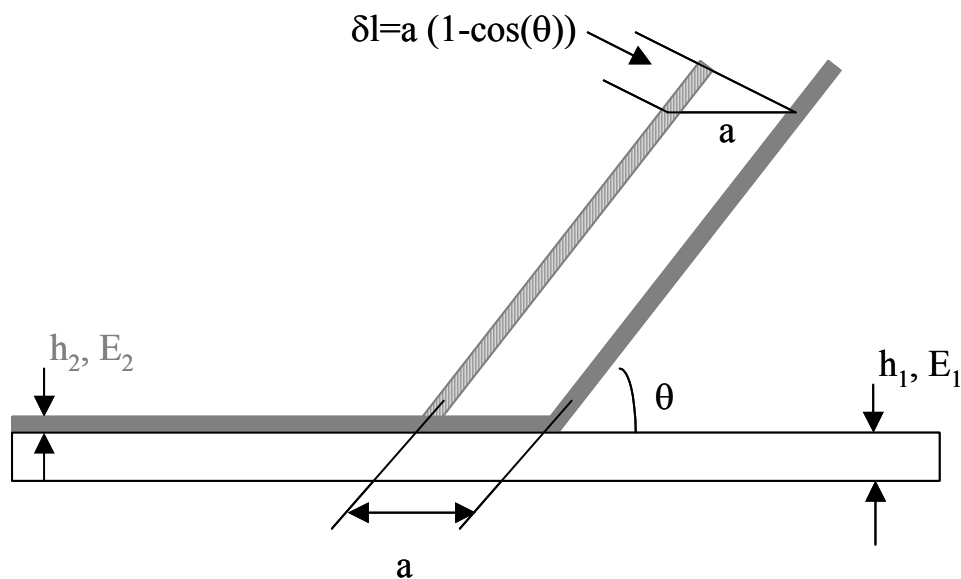


Figure I-4 : Schéma de principe du test de pelage

4- Autres tests

a) Griffure ou quadrillage

Il s'agit d'un test de pelage manuel adapté à l'adhérence de couches de vernis ou de peintures sur supports rigides (NF ISO 2409 :1994). La première étape est la réalisation d'une grille régulière à la surface du dépôt par griffure. Ensuite on procède au pelage. L'adhérence est quantifiée par le nombre de carreaux de la grille pour lesquels le dépôt a été arraché. Ce type de test est couramment utilisé dans l'industrie.

b) Test à la rayure ou scratch test

Le test à la rayure se pratique à l'aide d'un indenteur couplé à une table de déplacement. On applique à la surface du dépôt une pointe ou une bille d'indenteur avec une force croissante en fonction du déplacement. En conséquence on produit à la surface des déformations plastiques

et élastiques qui peuvent conduire à la décohésion de l'interface. Les conditions de réalisation de ce procédé imposent généralement un substrat rigide et une épaisseur de revêtement suffisante afin que seul le revêtement soit modifié par la bille de l'indenteur. Toutefois, des essais ont été réalisés au cours de ce travail pour estimer les possibilités de l'appliquer à des substrats souples.

L'analyse de l'adhérence est centrée sur l'endroit de cette décohésion. En général on associe la force à cet endroit à la contrainte de traction critique, c'est-à-dire à l'adhérence. Il existe plusieurs méthodes de détection de l'endommagement du revêtement, dont les principaux sont la microscopie optique, l'émission acoustique et la force tangentielle. Cependant l'endommagement ne correspond pas systématiquement à une décohésion : le mode de fissuration du revêtement devient alors un aspect quantitatif supplémentaire à prendre en compte.

c) Plot collé

Il s'agit d'un test sollicitant l'assemblage en traction, c'est-à-dire selon une force normale au plan de l'interface. En prenant l'exemple d'un revêtement métallique sur un substrat polymère dont on veut mesurer l'adhérence, le principe du plot collé est le suivant : le substrat est maintenu immobile. Un plot métallique fixé sur une table de déplacement vertical (z) est collé au revêtement. L'appareil impose une traction à vitesse constante pendant laquelle deux capteurs enregistrent la position en z et la force de traction. La décohésion de l'assemblage se traduit par une chute brutale de la force de traction. La mesure de l'adhérence correspond au maximum atteint par cette force immédiatement avant la rupture, ramenée à l'unité surfacique :

$$\text{Adhérence (Mpa)} = F \text{ (N)} / S \text{ (mm}^2\text{)}$$

Il existe plusieurs normes déterminant les caractéristiques géométriques des éprouvettes et les conditions d'utilisation [Hubert98] : DIN 50160-A (Allemagne), AFNOR NF A91-202-79 (France), JIS H8666-80 (Japon), ASTM C633-79 (Etats Unis).

d) Tests consacrés aux revêtements ultra minces

D'autres procédés de mesures d'adhérence peuvent être utilisés pour des revêtements métalliques de très faible épaisseur ($\ll 1 \mu\text{m}$) sur des films polymères :

- ✓ Flexion trois points associée à la conductivité surfacique ^[Wesner97] : le film polymère est sollicité en flexion jusqu'à une rupture du film métallique repérée par une perte de la conductivité.
- ✓ Vibrations ultrasoniques ^[Haidara90, 93] : l'adhérence est directement proportionnelle à la durée des vibrations ultrasoniques nécessaire à la décohésion de l'assemblage métal-polymère.
- ✓ Fragmentation ^(Guo90, Ben Amor98) : le polymère métallisé est sollicité en élongation jusqu'à atteindre la force de cisaillement critique à l'interface métal-polymère.

II La métallisation du PET par évaporation sous vide d'aluminium

A Appareillage

1- Conditions de métallisation

Les films de PET sont métallisés dans le réacteur de traitement plasma (Figure II-1) du laboratoire LGPPTS*. L'aluminium à déposer est fourni sous la forme d'un fil de 1,5 mm de diamètre enroulé sur un filament de tungstène. Ce filament est chauffé par passage d'un courant électrique. L'évaporation se fait dans un vide de 10^{-3} Pa. La chaleur dégagée par le filament de tungstène chauffé à environ 1400°C [Kurdi01] provoque la projection d'atomes d'aluminium sous forme gazeuse. Un masque permet de diriger ce jet vers le film de polymère placé sur un cylindre en rotation.

La vitesse de dépôt de l'aluminium est en moyenne de 10 nm/s.

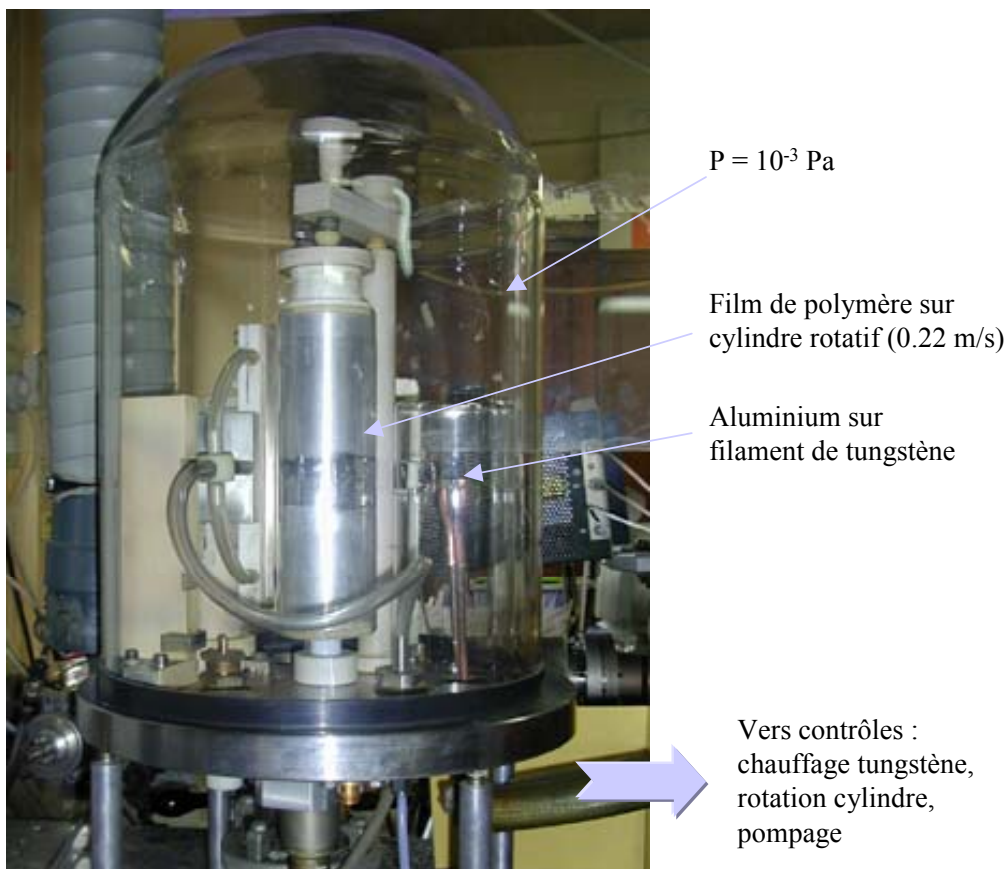


Figure II-1 : Installation pour la métallisation de films polymères par évaporation sous vide au LGPPTS (ENSCP, Paris)

2- Epaisseur

a) Tests d'adhérence

L'épaisseur d'aluminium déposé sur le PET pour les tests d'adhérence est mesurée par profilométrie mécanique sur une plaque de verre métallisée simultanément au polymère. Cette mesure induit une erreur expérimentale car les coefficients de collage du verre et du PET vis-à-vis de l'aluminium sont différents. Les dépôts ont une épaisseur de 180 ± 30 nm. Cette variation est importante et peut être une source d'erreur pour les tests d'adhérence. C'est pourquoi une même métallisation est utilisée pour trois conditions de traitement, et une même condition de traitement est testée à plusieurs reprises.

b) Analyse de l'interface

Les analyses XPS de l'interface Al-PET sont réalisées sur des échantillons métallisés pendant 1 et 3 s. Les épaisseurs de métal correspondantes n'ont pas pu être mesurées expérimentalement mais ont été calculées à partir des intensités spectrales du carbone et de l'aluminium. Ce calcul est basé sur l'atténuation de ces signaux en fonction de l'épaisseur de la couche d'aluminium [Hinnen94, Kurdi02]. Nous avons utilisé comme modèle une couche composée d'oxyde d'aluminium. L'épaisseur de cette couche en fonction des intensités spectrales du carbone et de l'aluminium vaut alors :

$$d = \lambda \sin \theta \ln \left(1 + \frac{R}{R_{\infty}} \right)$$

avec

$\lambda = \lambda_{Al}^{Al}$: libre parcours moyen des électrons de cœur Al_{2p} dans l'aluminium : 1,8 nm

[Marcus93, Hinnen94, Kurdi02]

θ : angle d'émergence (90°)

$$R = \frac{I_{\text{échantillon}}^{Al}}{I_{\text{échantillon}}^C} \text{ et } R_{\infty} = \frac{I_{\infty}^{Al}}{I_{\infty}^C}$$

$I_{\text{échantillon}}^{Al/C}$: intensité spectrale Al_{2p}/C_{1s} de l'échantillon analysé

$I_{\infty}^{Al/C}$: intensité spectrale Al_{2p} d'un film de PET métallisé avec une épaisseur de 200 nm/ C_{1s} d'un film de PET non métallisé

D'après ce calcul les épaisseurs déposées pour des durées de métallisation de 1 et 3 s sont respectivement de 1-1,5 nm et 2,5 nm. Nous pouvons remarquer que ces épaisseurs sont

inférieures d'un ordre de grandeur à celles attendues compte tenu de la vitesse moyenne de dépôt (10 nm/s). Cet écart peut avoir plusieurs causes : d'une part la vitesse d'évaporation de l'aluminium n'est pas constante. D'autre part ce calcul ne conduit qu'à une valeur théorique de l'épaisseur en considérant une couche d'aluminium métallique uniforme déposée sur un film parfaitement lisse. Or la rugosité du film de PET, de l'ordre du nanomètre pour le film non traité, est du même ordre de grandeur que l'épaisseur déposée. Nous voyons donc que la valeur calculée est sous-estimée par rapport à la valeur réelle.

B Etude bibliographique de l'interface Al-PET

La formation de l'interface entre l'aluminium déposé par évaporation sous vide et le PET non traité a été discutée dans une abondante littérature dans le courant de la dernière décennie. Afin de pouvoir situer nos conclusions dans ce contexte, nous commencerons par une revue bibliographique. Puis nous étudierons par XPS l'interface Al-PET correspondant à nos conditions de métallisation.

1- Liaisons interfaciales

La formation de liaisons chimiques à l'interface métal-polymère est généralement liée à la possibilité d'interactions de type acide-base au sens de Lewis ^[Bou91, Droulas92]. L'aluminium est un métal peu électronégatif (électronégativité de Pauling de quelques métaux : Mg :1,2 ; Al :1,5 ; Cu :1,9 ; Ag :1,9 ; Au : 2,4) susceptible de réagir avec des liaisons polaires plus facilement que d'autres métaux tels que l'or par exemple ^[Droulas92]. Les interactions métal-polymère passent généralement par des liaisons de type C=O. C'est pourquoi différents auteurs ont observé l'absence de liaisons interfaciales avec le polyéthylène (PE) dans le cas de métallisations par l'argent ^[Gerenser90], le cuivre, l'or ou l'aluminium ^[Droulas92, Ringenbach95]. Dans le cas du polyéthylène téréphtalate, au contraire des liaisons ont été mises en évidence entre ces différents métaux et le groupement ester. Nous focaliserons notre étude sur le système Al-PET.

Les sites d'ancrage chimique de l'aluminium sur le PET sont donc les liaisons ester. L'interaction conduit à la formation d'un complexe désigné généralement par Al-O-C, ou $C=O^{\delta-} Al^{\delta+}$. Plusieurs types de complexes peuvent se former, avec des liaisons ioniques (Figure II-2-b, d) ou covalentes (Figure II-2-a, c). Novis a mis en évidence une possibilité de rupture de la chaîne polymère par la formation d'un ion carboxylate, observé en HREELS ^[Novis93].

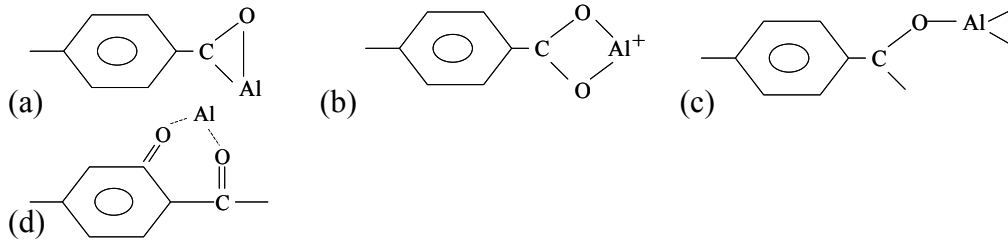


Figure II-2 : quelques complexes interfaciaux du système Al-PET [Bou91, Droulas92, Novis93, Sandrin98, Travaly98, 01]

Plus récemment des études sur la modélisation ont permis de proposer des structures complexes [Calderone95, Travaly98, 01] (Figure II-3). Ces études introduisent les possibilités de liaisons de plusieurs atomes d'aluminium sur une unité monomérique, via deux atomes d'oxygène ou un atome d'oxygène et un atome de carbone. L'un des complexes proposé (Figure II-3) rend compte de la perte d'aromaticité rencontrée dans certains cas, par la formation d'une structure de type quinoïde. Cette perte d'aromaticité peut également provenir d'une interaction entre l'aluminium et le noyau benzénique [Bou91, Calderon95] qui peut intervenir après saturation des sites ester. Sandrin [Sandrin98] propose un modèle de complexe combinant plusieurs types de liaisons Al-C et Al-O (Figure II-4).

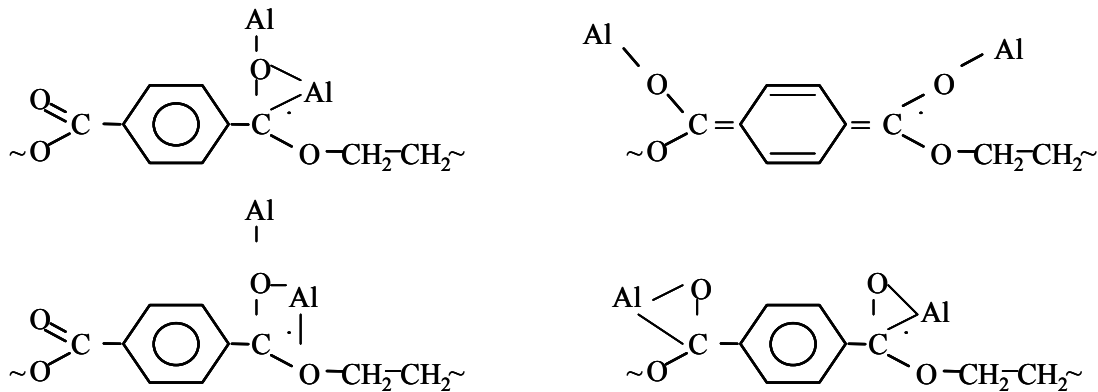


Figure II-3 : Exemples de complexes interfaciaux Al-PET [Calderone95, Travaly98, 00]

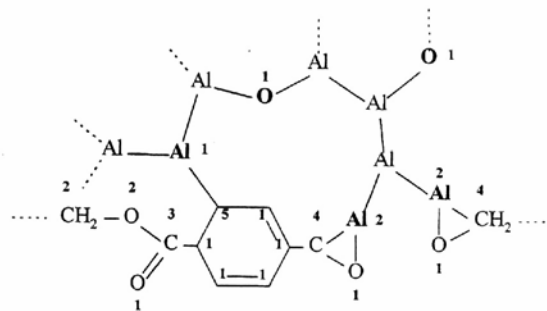


Figure II-4 : Exemple de composition interfaciale du système Al-PET [Sandrin98]

2- Rôle de la structure du PET

Le taux de cristallinité du PET est un facteur important de l'adhésion. Plusieurs études ont eu pour objet de relier le taux de cristallinité à la structure de la couche d'aluminium déposée par évaporation sous vide et à l'adhérence [De Puydt87, Silvain89, 91] : l'augmentation de cristallinité entraîne une diminution de la taille des grains d'aluminium et une augmentation de l'adhérence. Cette augmentation d'adhérence est liée à la formation d'une interface de faible épaisseur, conséquence d'une diffusion limitée. Au contraire la métallisation du PET amorphe conduit à une diffusion de l'aluminium sous la surface sous la forme d'inclusions sphériques [Silvain91].

L'orientation des chaînes polymères joue également un rôle non négligeable dans l'adhésion entre l'aluminium et le PET : les réarrangements des chaînes polymères induits par un recuit [Silvain92] entraînent une augmentation de l'adhérence. Le renforcement de l'interface Al-PET est alors expliqué par l'orientation préférentielle des groupements benzéniques parallèlement à la surface faisant affleurer les groupements carbonyles C=O coplanaires. Ainsi les interactions Al-O-C sont favorisées.

3- Rôle des paramètres de la métallisation : importance de l'oxygène

Nous avons souligné l'importance de la présence d'atomes d'oxygène à l'interface Al-PET. Certains auteurs ont mis en évidence que cet oxygène ne provient que du polymère [Bou91, Le96] en constatant la stabilité du rapport atomique global O/C mesuré par XPS avant et après dépôt d'aluminium in situ. Pourtant, dans certaines conditions on peut observer l'incorporation d'oxygène extérieur en augmentant la pression résiduelle pendant l'évaporation [Sandrin98] ou en diminuant la vitesse de dépôt (Figure II-5). Cet ajout d'oxygène à l'interface peut être d'un grand intérêt pour augmenter l'adhésion Al-PET (Figure II-6) : il permet la formation d'une couche de transition amorphe avec une taille de grain relativement faible [Phuku91, Silvain91] et une structure complexe qui empêche la propagation de la rupture entre le polymère et le métal [Haidara93]. En augmentant encore le pourcentage d'oxygène à l'interface, au moyen d'une vitesse de métallisation plus lente ou d'une pression plus importante, la taille des grains d'aluminium diminue encore et induit des contraintes entre cette interphase et le reste du revêtement métallique [Phuku91]. Ces contraintes sont à l'origine d'une diminution de l'adhérence.

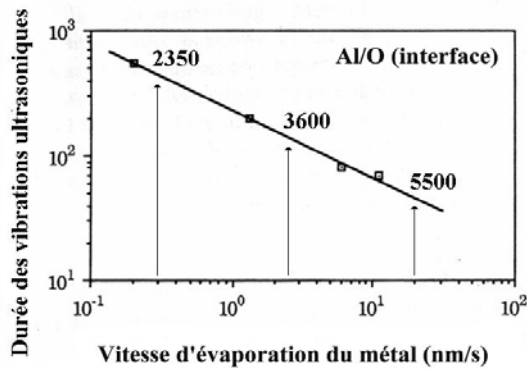


Figure II-5 : Relation entre l'adhérence, (durée des vibrations), la vitesse d'évaporation et le rapport Al/O à l'interface d'un assemblage Al-PET [Haidara93]

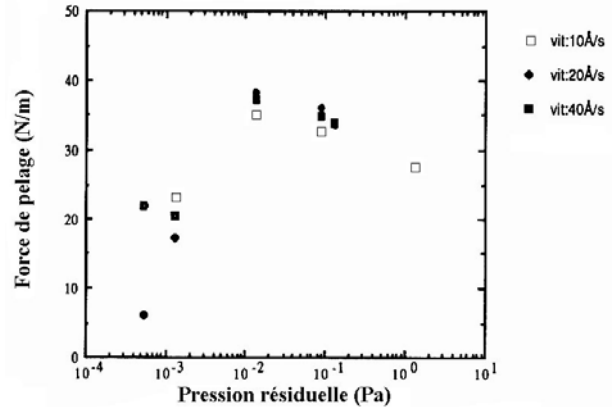


Figure II-6 : Force de pelage d'un assemblage Al-PET en fonction de la pression résiduelle dans le réacteur de métallisation [Phuku91]

C Analyse XPS de l'interface Al-PET

L'interface de l'assemblage Al-PET a été analysée par XPS en collaboration avec Hélène ARDELEAN, ingénieur de recherche dans le Laboratoire de Physico Chimie des Surfaces de l'ENSCP. Après l'exposé des conditions d'étude, nous analyserons pour le PET non traité les modifications apportées aux spectres C_{1s} , O_{1s} et Al_{2p} par rapport aux matériaux vierges.

1- Conditions d'analyse et de métallisation

Les échantillons ont été analysés ex situ 15 min après métallisation, sur un appareil VG ESCALAB Mark II à partir d'une source $Mg K_{\alpha}$ (1253.6 eV). L'angle d'émergence de 90° permet d'analyser une profondeur d'environ 7 nm. Le spectre d'aluminium de référence est réalisé à partir d'un dépôt épais (180 nm) sur PET.

2- Analyse qualitative

Sur le spectre général d'un film de PET après métallisation apparaissent, les deux niveaux de cœur de l'aluminium : Al_{2p} et Al_{2s} . Nous n'analyserons pas ce dernier, moins bien résolu que le premier, qui ne nous apporte aucun renseignement supplémentaire.

	Interface (dépôt 1 nm)	Surface (dépôt 200 nm)
Al-Al	3%	27%
Al-O	97%	73%

Tableau II-1 : Composition du spectre Al_{2p} à l'interface et en surface d'une couche d'aluminium déposé par évaporation

Le spectre Al_{2p} (Figure II-7) montre principalement la présence d'aluminium sous forme d'oxyde (75.8 ± 0.15 eV) avec une composante minoritaire d'aluminium métal ($73,0 \pm 0.15$ eV). Ces valeurs d'énergie de liaison sont en accord avec la littérature [Bou91, Hinnen94, Calderone95, Marcus93, Cueff97, Sandrin98, Kurdi2002]. Le spectre Al_{2p} à l'interface est donc similaire qualitativement à celui de l'aluminium de référence, mais les proportions des deux pics sont différentes : le pic du métal est très minoritaire. Généralement les liaisons interfaciales de type Al-O-C sont incluses dans le premier pic [Ringenbach95, Le96, 98, Sandrin98]. En revanche pour certains auteurs, ces liaisons interfaciales oxygénées ont une énergie de liaison caractéristique sur le spectre de l'aluminium Al_{2p} , décalée de $-0,3$ eV [Bou91, Droulas92] ou de $+0,8$ eV [Cueff97] par rapport au pic d'oxyde.

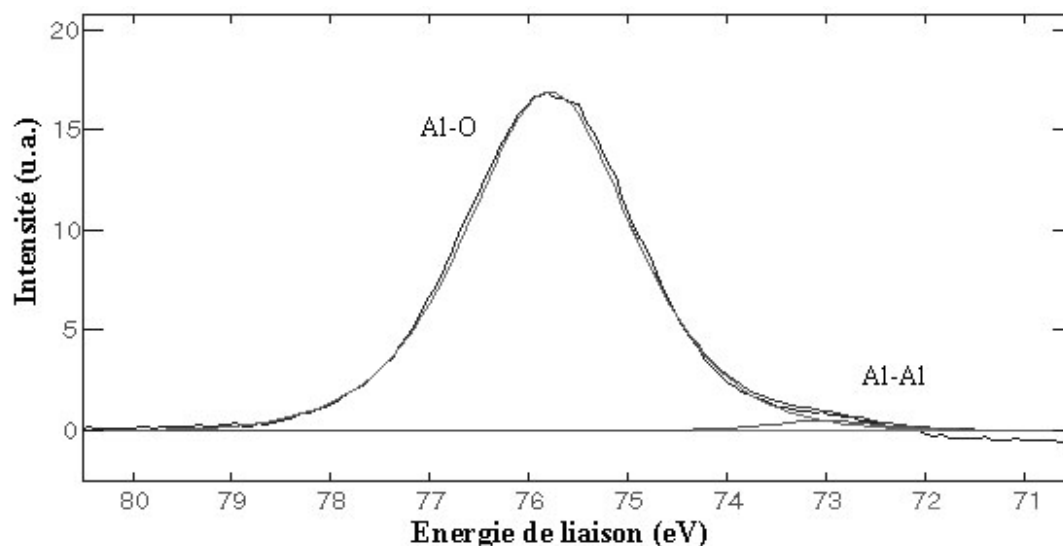


Figure II-7 : Spectre Al_{2p} du PET après métallisation avec sa décomposition

Les modifications entraînées par la création d'une interface sont plus évidentes sur le spectre C_{1s} (Figure II-8) : diminution des pics C2 (éther) et C3 (ester) par rapport au pic principal C1 (noyau aromatique) et apparition d'un nouveau pic (C5) à $283,5 \pm 0,2$ eV. Ce décalage de

0,9 eV par rapport au pic C1 est en accord avec la plupart des données de la littérature sur l'interaction Al-O-C entre l'aluminium et le PET (Tableau II-2). D'après Le, ^[Le96, 98] ce pic d'interaction pourrait également correspondre à une liaison de type carbure Al-C.

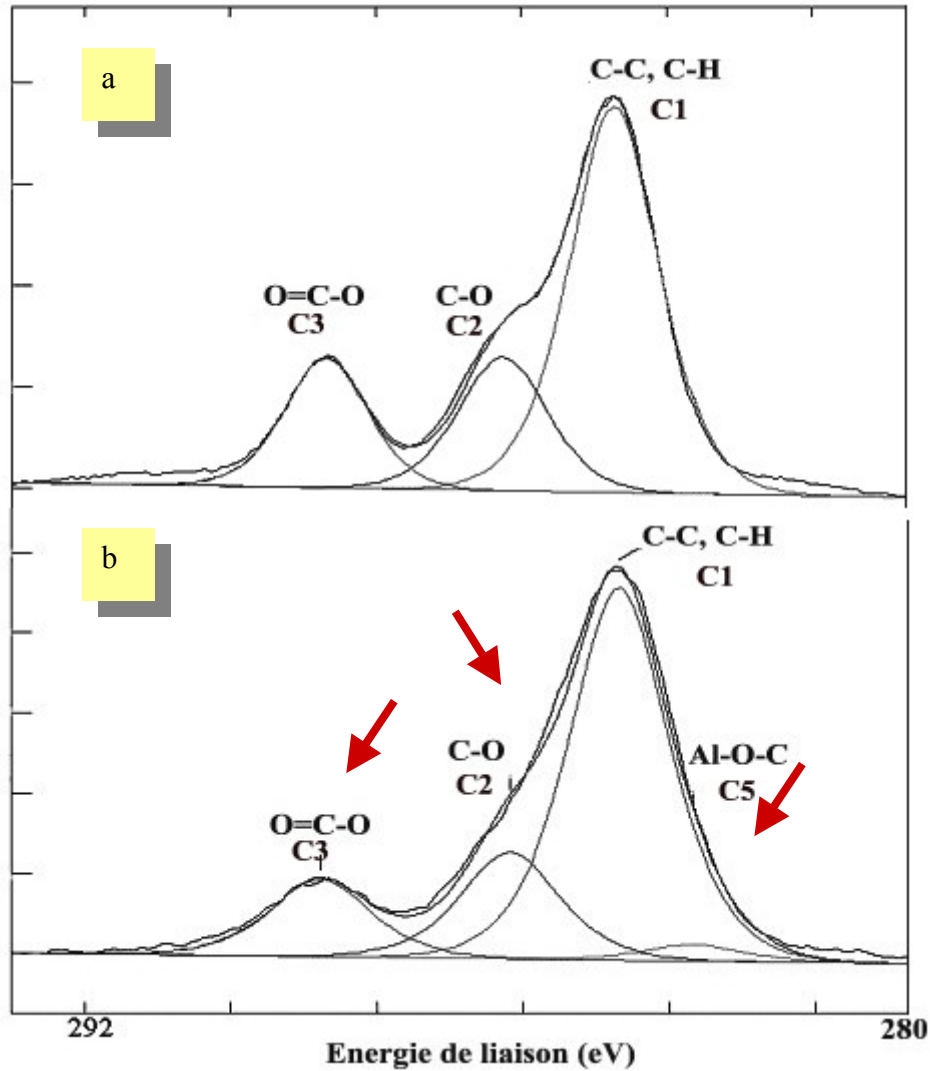


Figure II-8 : Spectres C1s du PET avant (a) et après (b) métallisation (1 nm). Décomposition donnée dans le Tableau II-3

Spectre C1s Al-C	Al-O-C (C5)		C-C (C1)	Epaisseur d'aluminium déposé	Source de RX	Appareil	Ref
	Décalage C1/C5 (eV)	Energie de liaison (eV)					
		1,5					
281.8-281.9 qd Al>5nm	1,5/1,1/1	283,3 / 283,7 /283,8	FWHM 1.7 284.8	Al, 0.3 � 1.17 nm	MgK� non monochromatique	VG ESCA CLAM 100	[Bou91]
	1,260	283,8	285	Alumine 0.3- 1.9 nm	MgK�	Riber	[Cueff95]
282.3	1,2	283,5	FWHM 1.35 ou 1.45 284.7	Al 0.7-2.1 nm	MgK� non monochromatique	VG ESCALAB MKII	[Sandrin98]
283,3	0,4	285	284,6	Al : 0,1- 1,8 nm	AlK� monochromatique	Scienta ESCA 300	[Le 96]
Pas vu mais soupçonné	1,4	283,6	285				[Ringenbach95]
	1,2	283,5	284,7	Al: 5-10 nm	MgK� non monochromatique II	VG ESCALAB Mark II	Etude présente

Tableau II-2 : Caractéristiques des liaisons interfaciales (XPS, spectre C1s) entre l'aluminium et le PET du spectre C1s dans la littérature

3- Analyse quantitative

Les pourcentages atomiques des différents composants (atomes et liaisons chimiques) obtenus après décompositions des spectres sont résumés dans le Tableau II-3. Nous pouvons constater tout d'abord que le pic C3 diminue tandis que le pic C2 n'est pas modifié de façon significative. L'interaction de l'aluminium se fait donc préférentiellement sur le carbone de la liaison ester (C3) sans modifier de manière sensible la liaison éther (C2). Ce résultat est à rapprocher des travaux de Bou^[Bou91] qui constate l'attaque des sites éther pour une épaisseur d'aluminium plus importante, les atomes d'aluminium se liant d'abord aux sites ester. Par ailleurs la diminution du pic C3 est compensée non seulement par le nouveau pic C5 (Al-O-C ou Al-C), mais aussi par une augmentation du pic C1. Cette augmentation de C1 peut être attribuée à une interaction Al-O-C. En effet Le^[Le96, 98] a identifié un pic d'interaction Al-O-C décalé de $-0,4$ eV par rapport au pic C1 (C-C, C-H). La sensibilité de l'appareil utilisé pour notre étude ne permet pas de distinguer deux pics séparés de moins de $0,5$ eV. Toutefois l'augmentation de la largeur à mi-hauteur après métallisation du pic C1 (C-C, C-H) corrobore cette hypothèse (Tableau II-4).

	O/C	O/Al	Al/C	C1s			
				C1/C	C2/C	C3/C	C5/C
PET non traité	0.37	0.0	0.0	60.5	20.6	18.9	0.0
Al déposé 1s sur PET non traité	1,36	1,90	0.71	65.0	18.6	13.8	2.7

Tableau II-3 : Composition atomique et du spectre C1s du PET avant et après métallisation

		C-C, C-H	C-O	O=C-O	Al-O-C
		C1	C2	C3	C5
Energie de liaison (eV)		284,7	286,2±0,2	288,7±0,3	283,5±0,2
Largeur à mi-hauteur (eV)	Non métallisé	1,5	1,4	1,4	
	métallisé	1,65	1,65	1,65	1,65

Tableau II-4 : Décomposition du spectre C1s du PET non traité avant et après métallisation

C'est pourquoi nous considérerons que les liaisons interfaciales entre l'aluminium et le PET donnent naissance sur le spectre C1s à deux types d'interactions de type Al-C et/ou Al-O-C.,

comme dans le cas étudié par Le ^[Le96, 98]. Toutefois l'analyse XPS seule ne nous permet pas de conclure sur la nature exacte de ces liaisons. Le rapport atomique O/C (Tableau II-3) augmente nettement, conséquence de l'oxydation de l'aluminium pendant le passage à l'air après la métallisation.

4- Conclusion

La revue bibliographique nous a permis de constater que les interactions entre l'aluminium et le PET sont fortes, cependant la nature de ces interactions et leur conséquence sur la structure de l'interface et par voie de conséquence sur l'adhérence Al-PET sont dépendantes des conditions de métallisation, et en particulier la vitesse dépôt, la pression résiduelle, ainsi que la structure du polymère (cristallinité). Pour les conditions de dépôt choisies, l'analyse XPS fait ressortir l'existence d'interactions chimiques entre le PET et l'aluminium observables sur le spectre C_{1s}. Il s'agit selon toute vraisemblance de liaisons entre l'aluminium et le groupement ester, mais avec la formation d'au moins deux structures différentes, correspondant à des énergies de liaison du carbone différentes.

III Mise au point de tests d'adhérence Al-PET

La caractérisation de la tenue de l'interface Al-PET avant et après traitements a été l'objet de nombreux essais et tests différents au cours de ce travail. La difficulté a été liée à l'importance de l'adhérence obtenue après traitement qui n'a pas permis de caractériser le comportement de l'interface par une technique de pelage à 180° classique. C'est ainsi que les différents tests et configurations qui ont été abordés dans ce travail sont maintenant présentés.

A Test de pelage manuel

1- Protocole et mise au point expérimentale

Nous avons essayé d'appliquer le test de pelage employé pour les études de polymères métallisés réalisés au LGPPTS : PP-Al ^[Tatoulian95, Kurdi00], PE-Al, PTFE-Cu, PVDF-Cu. Il s'agit d'un pelage en U standard selon la norme ASTM D 903. L'éprouvette (Figure III-1) se compose d'un support en aluminium sur lequel on fixe la face métallisée du polymère à l'aide d'un scotch double face (4945P de 3M). Le système est sollicité par une machine de traction à vitesse constante selon un angle de pelage de 180°. Une amorce est placée entre l'aluminium et le scotch double face afin d'obtenir une attaque nette de l'initiation de la rupture.

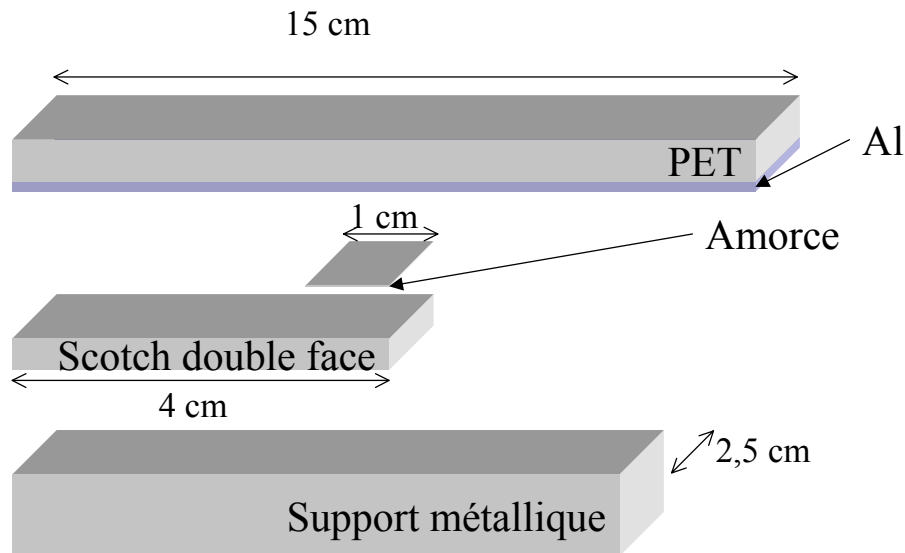


Figure III-1 : Schéma éclaté de l'éprouvette de pelage manuel

Immédiatement après sa réalisation l'éprouvette est placée sous pression d'1 tonne. pendant 1 min, puis stockée à l'air libre pendant 24 h afin d'utiliser le scotch double face à son maximum d'efficacité (source 3M).

Dans le cas du PET recouvert d'aluminium, ce test réalisé à 180° sur une machine de traction entraîne une rupture adhésive entre l'aluminium et le scotch double face. A fortiori nous ne pourrions pas mesurer les améliorations d'adhérence apportées par les prétraitements plasma et laser. C'est pourquoi nous avons choisi deux options : utiliser un test de pelage à 180° avec un adhésif dont l'adhérence avec l'aluminium sera plus élevée, et utiliser ces éprouvettes en réalisant le pelage manuellement. C'est ce test-ci que nous décrirons dans un premier temps.

La rupture est provoquée en tirant manuellement sur le PET à « vitesse constante ». Le même opérateur pratique tous les tests. La reproductibilité de ce test est évaluée par la réalisation de nombreux échantillons : au moins cinq éprouvettes par condition de traitement, et pour chaque condition un témoin non traité est testé simultanément.

2- Analyses de résultats

L'information fournie par ce test est basée sur l'analyse du pourcentage d'aluminium arraché sur les faciès de l'éprouvette après pelage. Elle est réalisée à l'aide du logiciel de traitement d'image Itool. Notons que la mesure du pourcentage arraché après pelage est utilisée industriellement dans les tests industriels de griffure (NF ISO 2409 :1994). Ce test est également utilisé en complément dans les tests de pelage automatique en U sur des systèmes polymère-métal réalisés au LGPPTS [Tatoulian95, Kurdi00]. Après le pelage manuel, nous analysons

le pourcentage arraché sur les deux surfaces désassemblées : le film PET et le scotch (Figure III-2). Afin de simplifier la lecture des résultats, nous présenterons les mesures extraites de la face polymère. On obtient une évolution de l'adhérence Al-PET en fonction du prétraitement laser ou plasma avec des barres d'erreur importantes (Figure III-2). Ces mesures donnent un renseignement qualitatif sur l'effet du prétraitement en fonction de ces paramètres (fluence/puissance, nombre d'impulsions/temps de traitement, atmosphère, longueur d'onde).

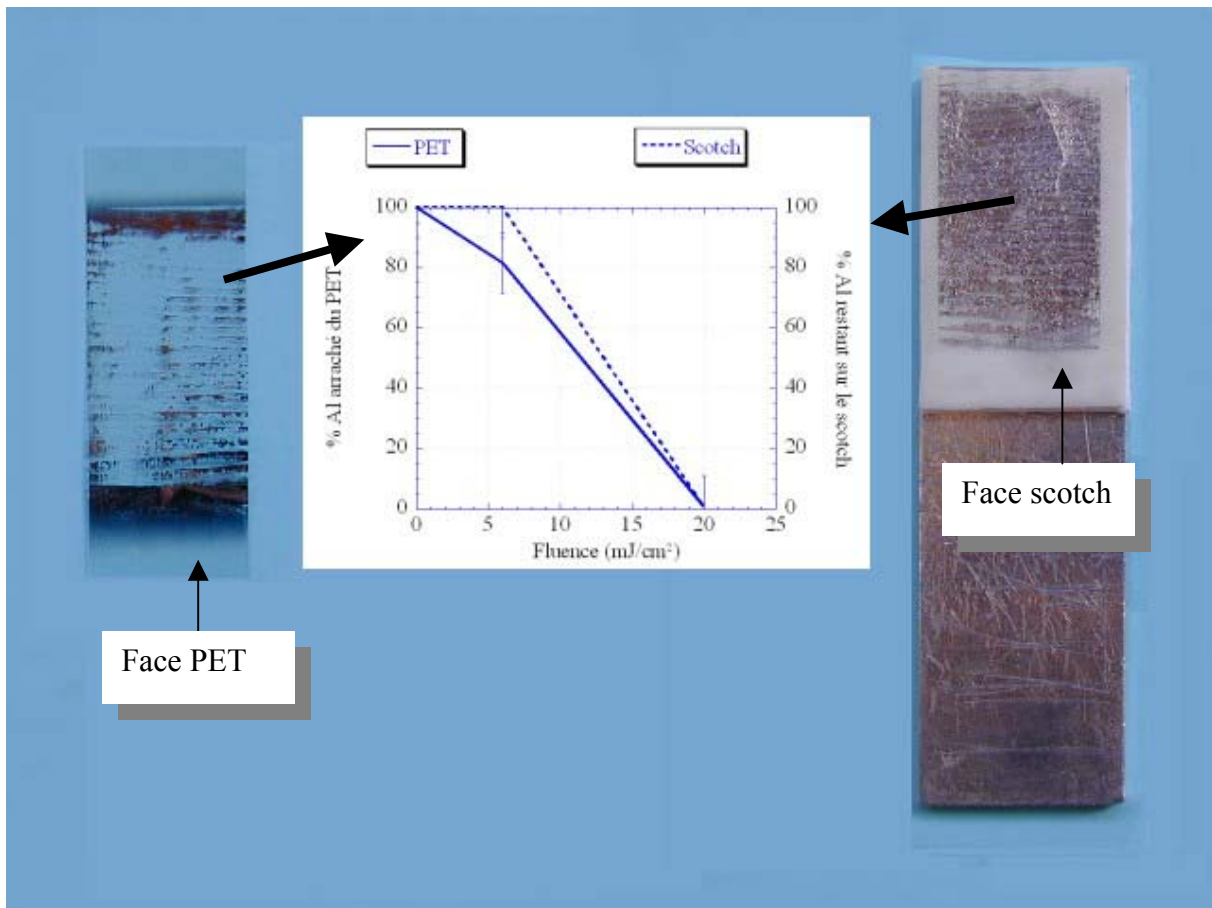


Figure III-2 : Eprouvette de pelage manuel après le test (PET non traité) et courbe décrivant l'évolution du pourcentage d'aluminium arraché à partir des deux faces en fonction de la fluence après une impulsion laser sous air à 248 nm

3- Faciès de rupture

L'étude de la répartition de l'aluminium sur les deux faces, polymère et scotch, après pelage donne également une indication sur le type de rupture. Sur l'ensemble des conditions étudiées au cours de cette étude, nous avons répertorié quatre types de rupture :

Rupture type I : Tout l'aluminium reste sur le scotch après pelage (Figure III-3(I)) et la rupture semble intervenir au niveau de l'interface Al-PET (rupture adhésive). Cependant par MEB nous observons qu'une partie du polymère est arrachée avec l'aluminium (Figure III-3

(I)). Sans analyse chimique des deux surfaces désassemblées nous ne pouvons confirmer la présence du PET sur la face scotch.

Rupture type II : L'aluminium reste en totalité sur le PET après pelage : l'adhérence est maximale (Figure III-3 (II)). La rupture, adhésive à l'interface scotch- Al, ne caractérise pas l'assemblage Al-PET.

Rupture type III : L'aluminium est en partie arraché (Figure III-3 (III)). Dans les zones pelées, la rupture est de type adhésive à l'interface Al-PET.

Rupture type IV : L'aluminium recouvre la face scotch **et** la face PET (Figure III-3 (IV)). Dans cette configuration de rupture, les pourcentages d'aluminium pelé déterminés à partir de la face PET et scotch donnent des informations contradictoires (Figure III-4-b). L'analyse MEB montre que la surface du PET est fortement dégradée : l'aluminium a diffusé dans les couches de polymère dégradées, formant une interphase composée d'oligomères , de fragments de faible poids moléculaire et d'aluminium. La rupture intervient dans cette interphase.

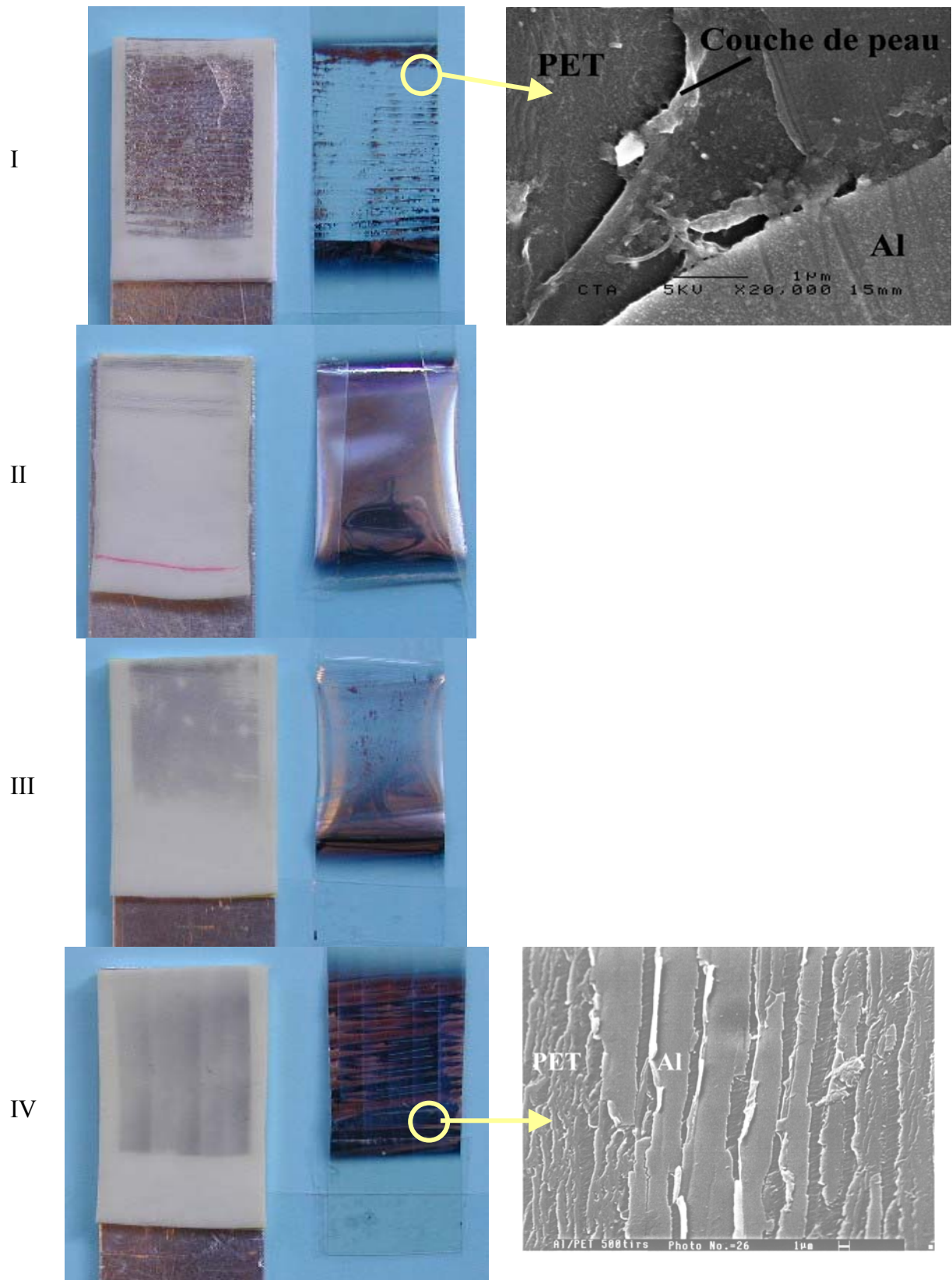


Figure III-3 : Eprovettes après pelage de l'assemblage Al-PET en fonction des 4 types de rupture (I, II, III, IV). Images MEB de l'interface pour les type I et IV

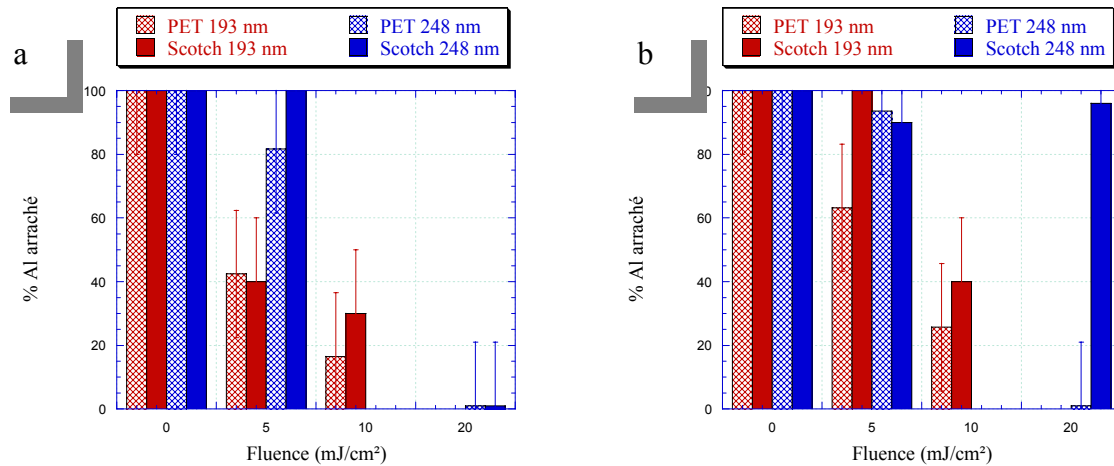


Figure III-4 : Pourcentages d'aluminium arraché et restant sur le scotch après pelage manuel d'un film de PET irradié par laser excimère sous air : 1 (a) et 500 (b) impulsions

B Test de pelage par machine de traction

Afin de quantifier l'adhérence Al-PET par une force de pelage nous avons réalisé des tests en utilisant un copolymère d'éthylène et d'acide acrylique EAA. Ce dernier possède en effet une excellente affinité vis-à-vis de l'aluminium ce qui permet de l'employer avec succès comme adhésif. Nous nous sommes pour cela inspiré d'un protocole décrit par différents auteurs [Phuku91, Silvain92, Heitz92, Le96, Bichler97].

1- Appareillage

L'éprouvette de pelage, décrite ci-dessous, est un assemblage support métallique/scotch double face/PET/Al/EAA (Figure III-5). L'ensemble est porté sous pression à chaud. Le pelage est assuré par une machine de traction à une vitesse constante de 50 mm/min. La force de pelage est normalisée par rapport à la largeur de l'éprouvette, ce qui nous permet de l'assimiler à une énergie d'adhésion, aux énergies dissipées près.

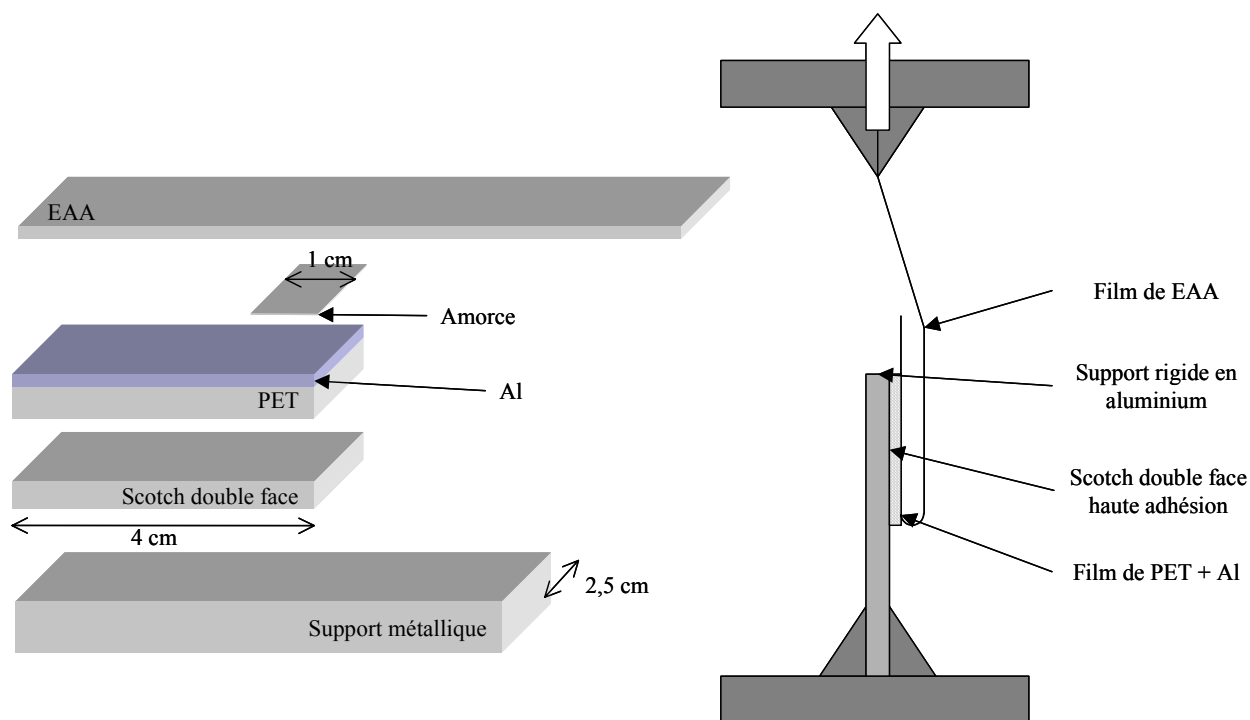


Figure III-5 :Epreuve et schéma de montage du test de pelage à 180°

2- Mise au point

Le test de pelage manuel nous a permis d'évaluer qualitativement les effets des paramètres laser sur l'adhérence Al-PET. Nous avons pu constater qu'elle atteignait un maximum dès les premières impulsions pour une fluence suffisante. Nous nous sommes donc servi de ce résultat pour mettre au point notre test d'adhérence quantitatif : en effet l'enjeu de cette mise au point est de déterminer les conditions de travail pour lesquelles la force de pelage est maximale après un traitement efficace, et minimale pour le PET non traité.

Nous avons utilisé pour ce test de pelage un film de PET d'épaisseur 13 μm , afin de limiter la perte d'énergie par dissipation dans le polymère. La littérature nous a fourni des indications sur les conditions de préparation des éprouvettes : chauffage de l'assemblage à une température légèrement supérieure à 100°C pendant une dizaine de secondes à une pression de l'ordre de 10^3 à 10^5 Pa. La vitesse de pelage est toujours fixée à 50 mm/min. L'épaisseur et les caractéristiques de l'adhésif EAA (teneur en acide acrylique) ne sont jamais communiquées. Nous avons réalisé des essais préliminaires afin d'optimiser l'épaisseur d'adhésif, la température et la durée du chauffage. Une fois obtenues les conditions donnant un pelage total de l'aluminium avec une force de pelage faible nous avons vérifié que différents prétraitements efficaces entraînaient au maximum une augmentation de la force.

Il est apparu que l'épaisseur de l'adhésif EAA (15-60 μm) n'avait aucune influence significative. L'élévation de la température et de la durée de chauffage entraînait une fragilisation de l'adhésif, tandis qu'une température ou une durée de chauffage insuffisante entraînaient une décohésion de l'éprouvette à l'interface Al-EAA. Les conditions d'utilisation optimale de ce test de pelage sont finalement un chauffage à 105°C pendant 20 s. L'éprouvette est soumise pendant ce chauffage à une pression de 400 Pa.

La courbe représentant la force de pelage en fonction de la durée du test est présentée sur la Figure III-6). Elle se compose d'une phase d'amorçage suivie d'une phase de propagation. Pour chaque condition de traitement entraînant le pelage total de l'aluminium, la force de pelage est déterminée dans la phase de propagation.

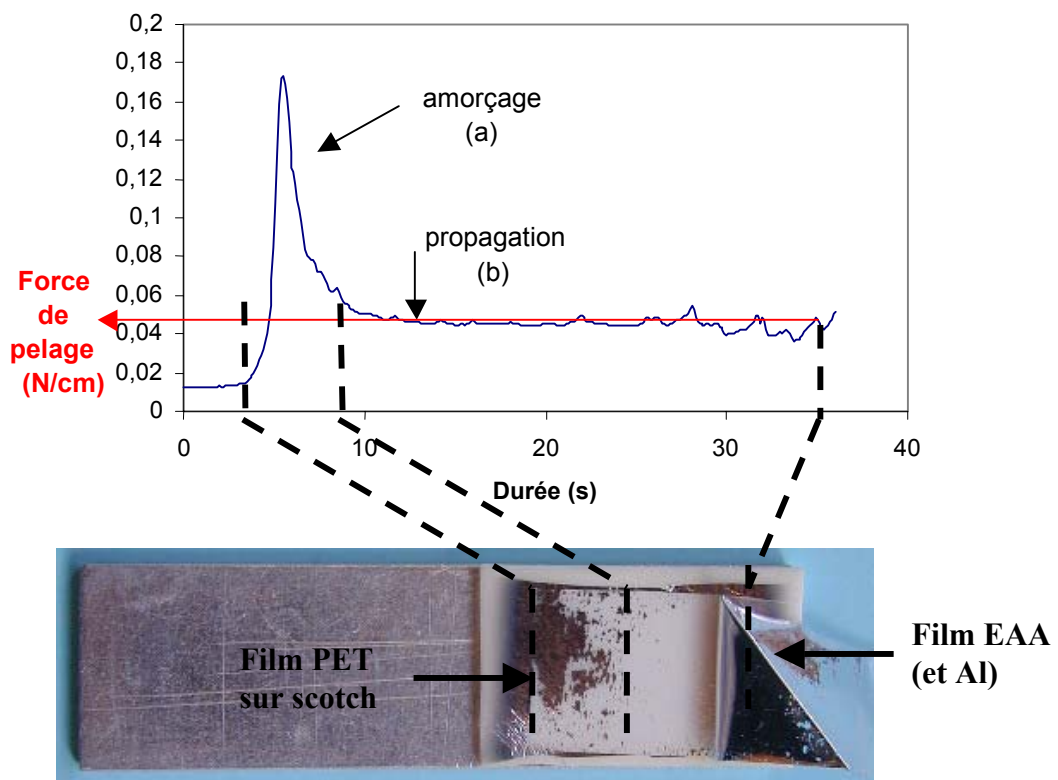


Figure III-6 : Exemple de courbe de pelage à 180° et éprouvette correspondante

La force de pelage du PET non traité vaut $0,23 \pm 0,08$ N/cm. Cette valeur est en accord avec celles de la littérature : de l'ordre de 0,1 à 0,4 N/cm [Novis89, Le96, Bichler97, Phuku91]. Il est important de noter que d'autres études ont relevé des valeurs de force de pelage beaucoup plus élevées pour le PET non traité, jusqu'à 1,6 N/cm [Silvain92, 93]. En effet les tests de pelage en général, et celui-ci ne fait pas exception à la règle, ne peuvent donner des mesures quantitatives strictes d'adhérence : les valeurs de force sont dépendantes des conditions de mesure (température, hygrométrie) et des caractéristiques du dépôt (pression, température, épaisseur). Or ces paramètres ne sont pas toujours indiqués. De plus l'adhésif EAA est un paramètre crucial : ses propriétés varient en fonction du pourcentage d'acide acrylique entrant dans sa composition, donnée non communiquée dans les publications. En particulier la force de pelage entraînant la rupture de l'adhésif est différente d'une étude à l'autre : 4 N/cm [Heitz92], 5 N/cm [Silvain92], 2,7 N/cm [Bichler97]. Dans notre cas elle intervient à $3,20 \pm 0,14$ N/cm.

Par conséquent ce test de pelage permettra des mesures quantitatives de l'augmentation d'adhérence du système Al-PET en fonction des paramètres des procédés de préparation de surface par plasma ou laser. Les forces de pelage pourront varier de 0 à 3,2 N/cm. Elles correspondent à un pelage total de l'aluminium du film de PET.

C Nanorayure

Le test à la rayure ou scratch test est généralement utilisé pour mesurer l'adhérence de revêtements type peinture sur des substrats de grande dureté (en général des métaux). Dans l'optique de recueillir des résultats complémentaires sur l'interface Al-PET, nous avons étudié la faisabilité d'un test à la rayure sur ce système. S. Vallon [Vallon96] a utilisé avec succès ce test pour caractériser l'adhérence d'un revêtement de silice sur du polypropylène et du polycarbonate. Toutefois les polymères étaient sous forme de plaque de 3 mm et le revêtement de silice avait une épaisseur de 1 μ m. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un indenteur à force nanométrique, car les épaisseurs de notre système sont nettement moins élevées : revêtement de 200 nm sur substrat de 100 μ m. Nous bénéficions ainsi d'une bonne résolution pour le chargement et le déplacement, condition sine qua non à la caractérisation de revêtements submicroniques.

L'objectif de la deuxième étape a été d'étudier le comportement de notre assemblage à cette sollicitation, ainsi que l'effet du prétraitement sur le critère d'adhérence choisi : la charge critique [Alexis01].

1- Appareillage et mode opératoire

Ces essais se sont déroulés à l'ENI de Tarbes, sous le contrôle de Joël Alexis, équipe IMF. L'appareil utilisé est un nanoindenteur XP (MTS). Les rayures ont été réalisées avec une pointe diamant Berkovich d'angle au sommet $63,5^\circ$. La pointe était dirigée vers l'avant. Les films métallisés sont collés (colle liquide) sur la table de déplacement afin de s'affranchir des effets de rugosité et d'élasticité d'un scotch double face. Chaque rayure (500 μm) requiert 3 étapes :

1. Un profil original à une charge normale très faible (20 μN) afin de mesurer la topographie de l'échantillon
2. La rayure proprement dite, pour laquelle la charge croît linéairement de 20 μN à 5000 μN .
3. Un profil résiduel sous très faible charge (20 μN) en fond de rayure. La différence de ce profil avec le deuxième passage renseigne donc sur la déformation élastique de l'échantillon, tandis que la différence avec le premier passage donne la déformation plastique (Figure III-7).

Un exemple de graphes obtenu, montrant l'évolution de la profondeur atteinte en fonction de la position, est illustré sur la Figure III-7. La charge critique d'adhérence est déterminée par observation au microscope optique de la rayure. Elle correspond à la position pour laquelle on observe un écaillage.

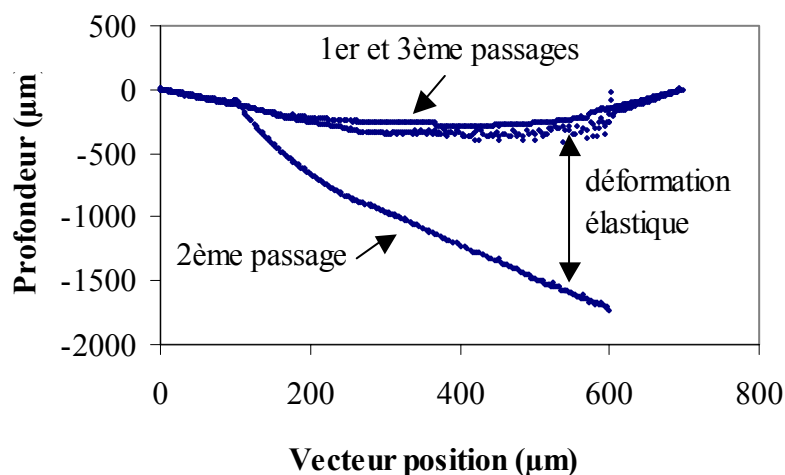


Figure III-7 : Exemple de graphe profondeur vs position obtenu par rayure sur un dépôt d'Al sur PET non traité

2- Mise au point

La première condition de faisabilité d'un tel test est la reproductibilité. C'est pourquoi 10 rayures au moins ont été réalisées sur chaque échantillon. L'écart-type des mesures est important puisqu'il atteint 60% pour la majorité des résultats. Les variations de la charge critique mesurée pour un échantillon donné sont trop importantes pour être imputées à la seule technique de mesure. Il semble plus probable qu'elles proviennent de variations dans l'épaisseur de la couche métallique. Toutefois sur l'ensemble des conditions de traitement analysées on peut conclure à la reproductibilité de ce test avec une barre d'erreur élevée.

La charge critique, correspondant à la décohésion du film, est déterminée visuellement à partir de l'observation ultérieure de l'éprouvette. Curieusement, on ne détecte aucune indication de l'apparition de cette décohésion sur les courbes de pénétration de l'indenteur. Par ailleurs nous n'avons observé aucune déformation plastique des échantillons pendant la rayure, pour toutes les conditions de préparation de surface testées. C'est pourquoi nous supposons que la sollicitation de l'indenteur est globalement dissipée dans le polymère pour sa déformation élastique. L'épaisseur de la couche d'aluminium, de l'ordre de 200 nm, serait trop faible pour jouer un rôle dans la réponse du système Al-PET à la rayure. La décohésion de l'interface serait alors provoquée par les contraintes induites par la déformation de la surface.

Nous avons utilisé le test de nanorayure comme mesure d'adhérence sur une série d'échantillons de PET traités par laser excimère à 193 nm 5 mJ/cm² sous air pour différents nombres d'impulsions (Figure III-8). Les résultats montrent clairement une augmentation de la charge critique pour des nombres d'impulsions modérés suivie d'une diminution de cette charge.

Ce test permet donc de déterminer des évolutions de comportement selon les conditions de traitement de PET. Ces évolutions vont être comparées à celles obtenues avec les tests de pelage.

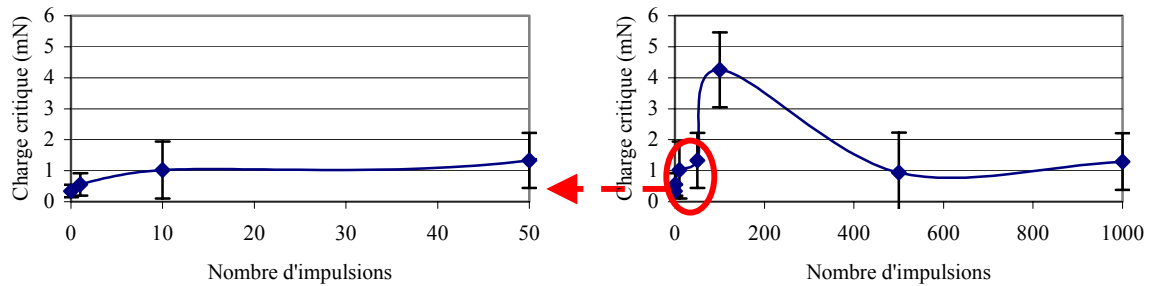


Figure III-8 : Evolution de la charge critique d'écaillage du revêtement aluminium sur PET en fonction du nombre d'impulsions après traitement laser à 193 nm 5 mJ/cm² sous air

D Comparaison des tests d'adhésion

Nous pouvons comparer les trois tests d'adhérence mis au point sur une série de traitements laser : 193 nm 5 mJ/cm² sous air, 0-1000 impulsions (Figure III-9).

L'observation des trois courbes représentant l'adhérence de l'aluminium sur le PET montre bien que qualitativement les trois tests mesurent bien la même évolution : il existe un nombre d'impulsions optimal au-delà duquel l'adhérence n'est plus améliorée par l'irradiation laser. Toutefois ces trois procédés présentent des différences notables :

La précision des mesures : seul le test de pelage à 180° donne des résultats interprétables quantitativement. Pour les deux autres techniques les erreurs de reproductibilité sont très importantes et peuvent atteindre 60%.

L'optimum : dans les tests de pelage il suffit d'au plus dix impulsions pour atteindre le maximum d'adhérence. Avec le test de rayure il en faut 100. Donc les modifications surfaciques qui entraînent l'augmentation d'adhérence dans le cas du pelage ne sont pas les mêmes que dans le cas de la rayure. Il est évident que nous ne mesurons pas les mêmes énergies d'adhérence car les contraintes imposées dans ces deux gammes de procédés sont différentes. En effet la seule observation des déformations du polymère, dont l'énergie mise en jeu compte dans la mesure d'adhérence le montre : elles sont uniquement élastiques pour la rayure mais élastoplastiques pour le pelage. Une analyse mécanique complète de ces trois procédés serait nécessaire pour déterminer exactement la nature des sollicitations à l'interface. Dans le cadre de notre étude nous pouvons conclure que la nature de l'interface a été modifiée entre 10 et 100 impulsions, et que le choix des conditions de traitement devra se faire en fonction du mode de sollicitation de l'assemblage prévu par l'application.

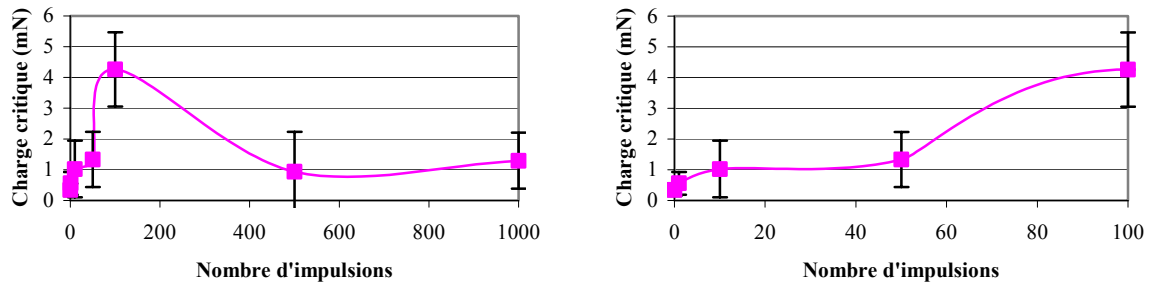
Chacun de ces tests présente des points forts et points faibles qu'il est important de connaître :

Pelage manuel : ce test est très imprécis et nécessite beaucoup d'essais pour ne donner qu'une tendance générale. En revanche il présente deux intérêts majeurs : sa rapidité et le peu de moyens qu'il requiert.

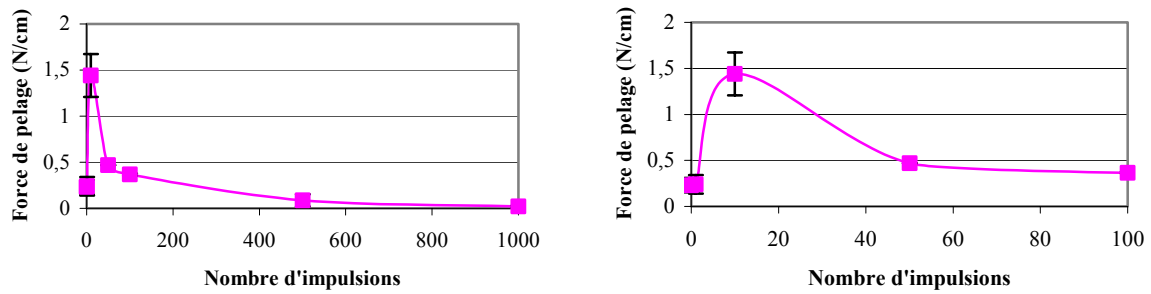
Pelage à 180 : la principale difficulté de ce test est l'obtention de l'adhésif EAA. C'est cette tâche qui nous a privés du temps nécessaire à l'analyse de l'ensemble des conditions de traitement. En outre ce test nécessite, pour notre configuration d'éprouvette, une machine de traction possédant une cellule très sensible car les forces mises en jeu sont faibles (0-10 N). Toutefois c'est le seul moyen d'accéder à une quantification de l'adhérence Al-PET selon un protocole reconnu.

Nanorayure : ce test fonctionne avec une technologie d'étude de nanosurface (forces mN, diamant, manipulations) qui n'est pas encore très répandue. Par ailleurs, il serait nécessaire d'analyser mécaniquement l'effet du diamant sur le revêtement, sur le polymère et sur l'interface afin de distinguer dans les résultats la part de chacun de ces acteurs sur la force mesurer. Ceci permettrait de comprendre plus précisément ce que l'on mesure par le rayage de notre assemblage Al-PET. Il faut néanmoins souligner que ce test donne des mesures cohérentes avec le pelage, ce qui en fait un outil complémentaire intéressant pour l'étude des modifications de l'interface.

Test à la rayure



Test de pelage à 180°



Test de pelage manuel

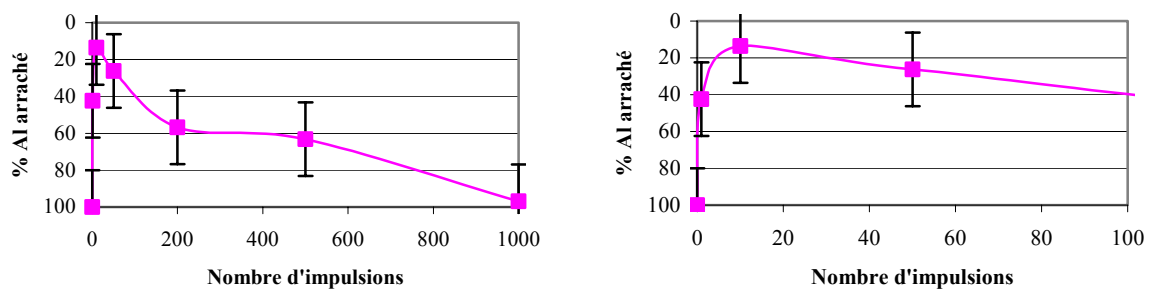


Figure III-9 : Mesures d'adhérence de l'aluminium sur PET après traitement par laser excimère (193 nm 5 mJ/cm² sous air) par trois procédés

IV Conclusion

La métallisation de films de PET par évaporation d'aluminium sous vide conduit à un assemblage de bonne tenue. En effet les fonctions oxygénées du polymère permettent de former une interface chimique forte. L'analyse XPS de cette interface a mis en évidence l'existence de complexes interfaciaux impliquant des atomes d'aluminium et les groupements ester. Dans le chapitre suivant nous caractériserons l'effet des traitements laser et plasma sur ces liaisons.

Nous avons testé trois tests d'adhérence, deux par pelage et un par rayure. Ces trois tests sollicitent différemment l'interface. Il n'existe donc aucune relation simple entre les valeurs d'adhérence obtenues par ces trois techniques : force (pelage à 180°), quantité d'aluminium arraché (pelage manuel), et charge critique (nanorayure). La tenue de l'interface Al-PET a donc pu être étudiée par diverses sollicitations. Le test à la rayure apporte des informations complémentaires par rapport au pelage et semble adapté à notre configuration d'assemblage. Il serait intéressant de poursuivre dans cette voie.

En ce qui concerne l'étude des effets induits par les procédés de préparation de surface plasma et laser sur l'adhérence Al-PET, nous utiliserons les deux tests de pelage, manuel pour obtenir une courbe de tendance, et automatisé à 180° pour affiner et quantifier les résultats.

CHAPITRE 5

Influence du prétraitement sur l'adhérence Al-PET

Nous avons vu dans les chapitres 2 et 3 que les deux procédés de traitement de surface utilisés, le laser excimère et le plasma hors-équilibre, sont susceptibles de modifier considérablement la surface du PET sur le plan chimique mais aussi sur le plan thermodynamique (mouillabilité). Or, si le mouillage des deux composants d'un assemblage est primordial pour obtenir une bonne adhésion, le système Al-PET est caractérisé également par son interface chimique (chapitre 4). C'est pourquoi nous allons dans ce chapitre étudier les effets des préparations de surface par plasma et par laser sur l'adhérence Al-PET. L'adhérence sera analysée qualitativement et quantitativement par les tests de pelage manuel et à 180° présentés dans le chapitre précédent. Ces mesures s'enrichiront de l'analyse chimique de l'interface par XPS. Cette étude nous conduira à discuter des liens de causalité entre les différents types de modifications surfaciques induites par les deux procédés de préparation de surface et l'adhérence Al-PET. Cette discussion se terminera par la comparaison des modes d'action des deux procédés.

I Caractérisation de l'adhérence : effet des procédés de préparation de surface polymère

A Adhérence entre l'aluminium et le PET

Nous présenterons dans cette première partie les résultats des tests d'adhérence par pelage et de l'analyse chimique de l'interface de l'assemblage Al-PET. Après un bref rappel sur le PET non traité, analysé dans le chapitre précédent, nous étudierons les effets induits par le traitement plasma hors-équilibre (5%O₂-He) en fonction du temps de traitement. Le troisième paragraphe sera consacré à l'influence des paramètres laser sur l'adhérence Al-PET.

1- PET non traité

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'aluminium présente vis-à-vis du PET une réactivité qui conduit à la création de liaisons chimiques à l'interface. Toutefois l'adhérence de l'assemblage Al-PET reste faible : les deux tests de pelage utilisés pour cette étude donnent des résultats complémentaires.

La force de pelage vaut $0,23 \pm 0,08$ N/cm. Le test de pelage permettra de mesurer des forces comprises entre 0 et 3,2 N/cm (rupture de l'adhésif EAA)

Lors du test de pelage manuel l'aluminium est enlevé dans sa totalité. En outre l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de la rupture montre qu'elle s'est propagée dans le polymère, provoquée par la présence d'une couche de peau de faible cohésion.

De Puydt ^[De Puydt90] avait montré en analysant par spectrométrie de diffusion ionique (ISS) que la rupture provoquée par un test de pelage (méthode à 180° avec EAA) intervenait dans une couche mixte composée de polymère et de métal. Cette couche présentait une faible cohésion par suite d'une dégradation du polymère provoquée par les liaisons chimiques entre l'aluminium et les liaisons de type carbonyle. Toutefois il faut également prendre en compte l'existence d'une couche de peau de faible cohésion. En effet la cristallisation de ce polymère est lente et la mise en forme des films biétirés entraîne en surface du polymère une couche amorphe, tandis que le cœur est cristallin ^[Trotignon96]. La différence du taux de cristallinité est une inhomogénéité structurelle qui fragilise le polymère. La migration d'additifs ou de fragments de faible poids moléculaire vers la surface des polymères peut également être responsable d'une couche de faible cohésion en surface ^[Packham98] ; Novis ^[Novis89] et Le ^[Le96]

ont mis en évidence le rôle de cette couche de faible cohésion sur la faible adhérence Al-PET non traité.

2- Traitement par plasma hors-équilibre

a) Mesures d'adhérence

Nous avons reporté sur un même graphe les courbes décrivant l'évolution de l'adhérence Al-PET avec le temps de traitement plasma hors-équilibre du mélange 5%O₂-He (Figure I-1) selon les deux tests de pelage utilisés : manuel et à 180°. Nous pouvons constater que le traitement plasma améliore considérablement l'adhérence du système, dès le plus court temps de traitement (0,1 s). Par pelage manuel l'adhérence reste globalement constante quel que soit le temps de traitement. Le pourcentage d'aluminium arraché passe de 100% (non traité) à 20%. Un traitement de 20 s ne semble pas détériorer l'adhérence de l'assemblage. Toutefois il faut nuancer cette observation par l'analyse de la deuxième face de l'assemblage pelé (face scotch). En effet dans ce cas (traitement plasma de 20 s) nous observons un désaccord entre les informations données par les deux faces complémentaires de l'assemblage : bien que l'aluminium semble rester presque en totalité sur le polymère, la face scotch semble suggérer un pelage médiocre (Tableau I-1). Nous sommes dans le cas d'une rupture de type IV selon notre classification, décrite dans le chapitre 4, c'est-à-dire d'une rupture intervenant dans une interphase constituée d'aluminium et de polymère dégradé.

Les mesures de force de pelage confirment l'effet général du temps de traitement, toutefois de façon plus sensible : la courbe montre que le traitement de 0,1s est sensiblement moins efficace que les traitements à 1 et 5 s (Figure I-1).

Temps de traitement (s)	0	0,1	1	5	
% Al arraché (face PET)	100±20	19,1±6	17,6±20	21,4±10	20,2±9
% Al restant sur le scotch	0±20	28±20	0±20	10,6±14	

Tableau I-1 : Comparaison des pourcentages d'aluminium pelé sur les deux faces de l'assemblage Al-PET

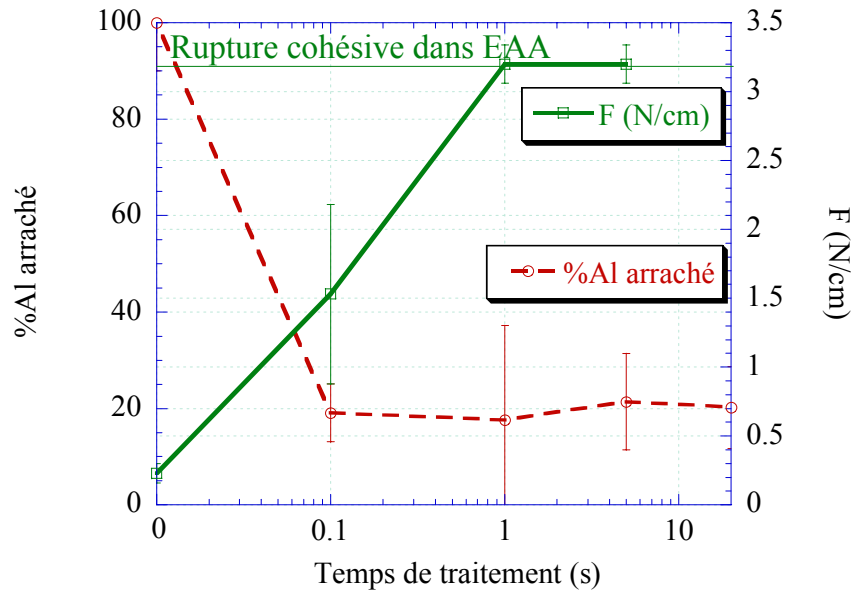


Figure I-1 : Effet du temps de traitement plasma (70 kHz ; 0,2 W/cm³ ; 100 Pa ; 100 cm³/min ; 5%O₂-95%He) sur l'adhérence Al-PET mesurée par pelages manuel et à 180°

Nous avons également étudié l'effet de la composition du mélange plasmagène sur l'adhérence pour un temps de traitement de 5 s sur l'adhérence Al-PET évaluée par pelage manuel. Il apparaît (Figure I-2) que ce paramètre n'a que peu d'influence. La comparaison des mesures de pourcentage d'aluminium pelé sur les deux faces de l'assemblage indique que le traitement plasma d'oxygène pur conduit à une rupture de type IV.

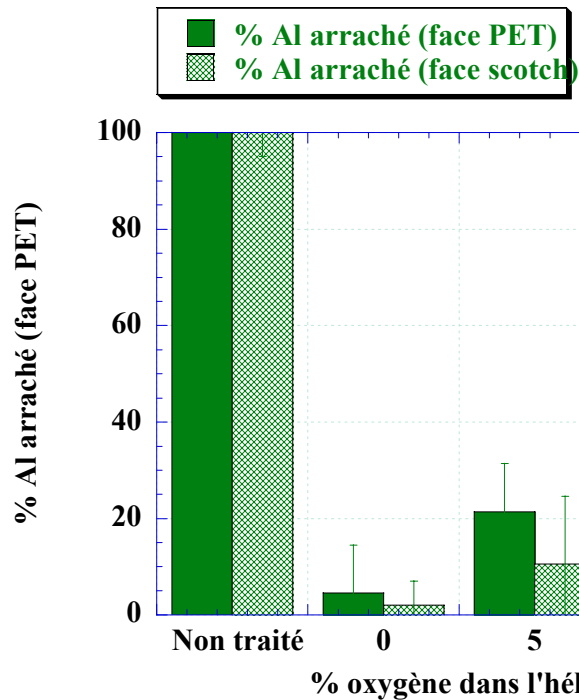


Figure I-2 : Effet du pourcentage d'oxygène dans le mélange plasmagène He-O₂ sur l'adhérence Al-PET évaluée par pelage manuel après un traitement plasma (70 kHz ; 0,2 W/cm³ ; 100 Pa ; 100 cm³/min , 5 s). Comparaison des deux faces de l'assemblage : PET et scotch

b) Analyse XPS de l'interface

Nous avons étudié par XPS l'effet d'une préparation de surface par plasma pendant 1 s sur la composition chimique de l'interface Al-PET. Nous avons également comparé les spectres obtenus pour deux épaisseurs de métal : 1,5 et 2,5 nm correspondant respectivement à 1 s et 3 s de métallisation (Tableau I-2). Comme pour le PET non traité, les spectres de l'oxygène (O_{1s}) et de l'aluminium (Al_{2p} et Al_{2s}) n'ont pas donné de renseignement particulier sur la composition de l'interface Al-PET. Ainsi, le spectre Al_{2p} est correctement décomposé par deux pics correspondant à l'aluminium oxydé (pic principal, 75.8 ± 0.15 eV) et l'aluminium métallique ($73,0 \pm 0.15$ eV) [Bou91, Marcus93, Hinnen94, Sandrin98, Kurdi2002].

	C	O	Al	Al/C	Al/O	O/C	Épaisseur (nm)
PET non traité	73,4	26,7				0,36	
Al (1s) sur PET non traité	32,2	44,9	23	0,71	0,51	1,40	7,0
PET traité plasma	68,3	31,7				0,46	
Al (1s) sur PET traité plasma	16,9	47,2	35,9	2,15	0,76	2,81	2,0
Al (3s) sur PET traité plasma	13,2	42,6	44,2	3,35	1,00	3,24	2,6

Tableau I-2 : Composition atomique de la surface de PET et épaisseur d'aluminium calculée avant et après métallisation. Effets du traitement plasma (70 kHz ; 0,2 W/cm³ ; 100 Pa ; 100 cm³/min ; 5%O₂-95%He, 1 s)

L'analyse élémentaire de l'interface Al-PET après traitement plasma montre que celle-ci est peu différente de celle obtenue sur le PET non traité. On remarque essentiellement que les rapports Al/C et O/C sont plus importants pour le PET traité plasma (Tableau I-2). Ceci résulte de la formation d'une couche plus épaisse d'aluminium, phénomène que l'on attribuera une variation dans les conditions de dépôt pour les deux expériences : temps et vitesse de dépôt, conditions de vide résiduel. Signalons néanmoins, qu'une réactivité plus importante entre l'Al déposé et la surface pourrait aussi être responsable d'une augmentation de la vitesse de croissance de la couche d'aluminium. La comparaison des résultats obtenus après 1s et 3s de métallisation ne font apparaître aucun élément supplémentaire ; les rapports Al/C, Al/O et O/C augmentent en raison de la croissance de la couche d'aluminium (de façon non linéaire) et de son oxydation ultérieure. L'augmentation du rapport Al/O suggère aussi que l'augmentation de l'épaisseur déposée conduit à favoriser la présence d'aluminium métallique, au détriment de sa forme oxydée.

Les échantillons métallisés subissant un passage à l'air avant analyse, la forte augmentation du rapport O/C après métallisation (Tableau I-2) n'est donc pas surprenante (le rapport Al/O pour les métallisations de 1 s est proche, quoique légèrement supérieur à celui de l'alumine (Al₂O₃ : Al/O=0,67)). Nous pouvons donc en conclure que la plus grande partie de l'oxygène analysé par XPS provient de l'oxydation de l'aluminium pendant le passage à l'air.

	C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)	C4 (%)	C5 (%)
Nature de la liaison	C-C, C-H	C-O	O=C-C	C=O	Al-O-C
Energie de liaison (eV)	284,7	286,2 ± 0,2	288,7 ± 0,2	287,1 ± 0,2	283,5 ± 0,3
Largeur à mi-hauteur (eV)	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1
PET non traité	60,5	20,6	18,9	0	
Al (1s) sur PET non traité	65	18,6	13,8	0	2,67
PET traité plasma	53,1	23,2	23,6	0	
Al (1s) sur PET traité plasma	55,5	22	13,3	3,5	5,75
Al (3s) sur PET traité plasma	55	19,7	13	4,4	7,9

Tableau I-3 : Composition du spectre C1s du PET avant et après métallisation. Effets du traitement plasma (70 kHz ; 0,2 W/cm³ ; 100 Pa ; 100 cm³/min ; 5%O₂-95%He, 1 s)

La décomposition des spectres C1s avant et après métallisation pour le PET non traité et traité est présentée sur le Tableau I-3. Comme pour le PET non traité, nous observons après métallisation du PET traité, l'apparition d'un pic C5 (283,5 eV) d'interaction Al-PET et la diminution du pic ester (C3) sur le spectre C1s. Ce pic C5 est nettement plus important après traitement plasma : ceci indique clairement que les interactions à l'interface sont plus nombreuses sur la surface modifiée par le plasma.

Le pourcentage du pic C2 est peu modifié, ce qui laisse à penser, comme d'autres auteurs, que l'oxygène du groupement éther n'est pas un site d'ancrage privilégié, contrairement aux groupements ester et carboxyle . Par ailleurs le noyau aromatique ne semble pas non plus sollicité par l'aluminium puisque le pourcentage du pic C1 varie peu. Le manque de lisibilité du shake up est à ce niveau une perte d'information précieuse.

Il apparaît sur l'échantillon traité par plasma que la métallisation conduit à la présence d'une nouvelle liaison dont l'énergie de liaison est proche de C4 (287,1 eV). Un transfert de charge du groupe ester/carboxyle vers l'aluminium, décalant l'énergie de liaison du pic C3 vers le pic C4 (-1,5 eV) pourrait être responsable de cette nouvelle fonction spécifique à la métallisation du PET traité plasma.

L'analyse quantitative sur le spectre C1s après 3 s de métallisation fait apparaître une diminution de C2 tandis que C3 reste stable. Dès lors nous pouvons envisager que les groupements éther réagissent avec l'aluminium et soient responsables de l'augmentation de C5 après 3 s de dépôt. Cette hiérarchisation dans la réactivité des groupements fonctionnels

du PET a déjà été relevée par plusieurs auteurs [Feyder90, Cueff5-97]. Elle est basée sur le caractère acide-base au sens de Lewis [Bou91, Droulas92].

3- Traitement par laser excimère

Le traitement par laser excimère du PET sous le seuil d'ablation induit des modifications de surface dont la nature et la teneur dépendent des conditions d'irradiation. Nous allons étudier l'influence de ces conditions de traitement sur la tenue à l'adhésion de l'interface Al-PET et sur la composition chimique de l'interface Al-PET (XPS).

De façon générale, l'évolution du pourcentage d'aluminium arraché du PET avec le nombre d'impulsions montre que les traitements lasers à faibles nombres d'impulsions induisent une amélioration importante de la tenue de l'interface alors qu'en prolongeant le traitement, on tend à dégrader les propriétés d'adhésion (Figure I-3). Les performances maximales d'adhésion obtenues après traitement laser sont similaires à celles obtenues après un traitement plasma. Les résultats font aussi apparaître que l'apparition de la phase de dégradation aux forts nombres d'impulsions dépend étroitement des conditions d'irradiation, et notamment de la fluence. Le faciès de rupture après pelage est alors de type IV, c'est-à-dire se produisant dans une l'interphase aluminium – PET.

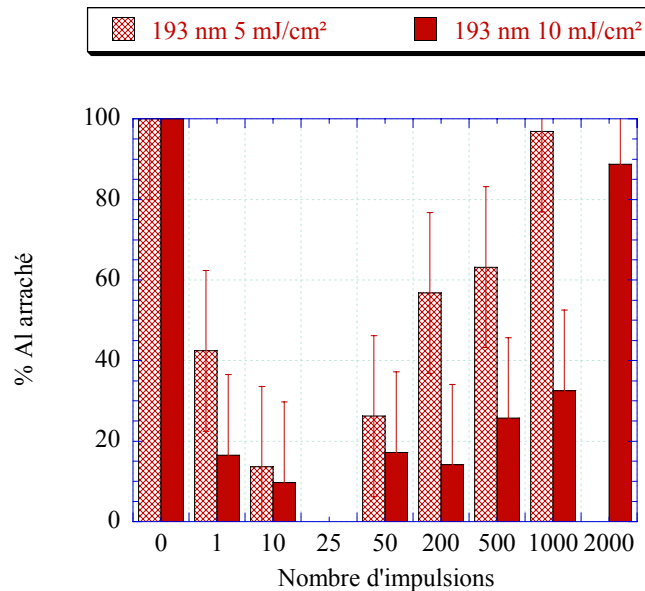


Figure I-3 : Evolution de l'adhérence Al-PET (pelage manuel) avec le nombre d'impulsions laser (193 nm sous air). Effet de la fluence

L'évolution des propriétés d'adhésion Al-PET selon les conditions d'irradiation a été étudiée afin de dégager les rôles respectifs de la nature de l'atmosphère gazeuse (neutre ou oxydante), de la longueur d'onde et de la fluence.

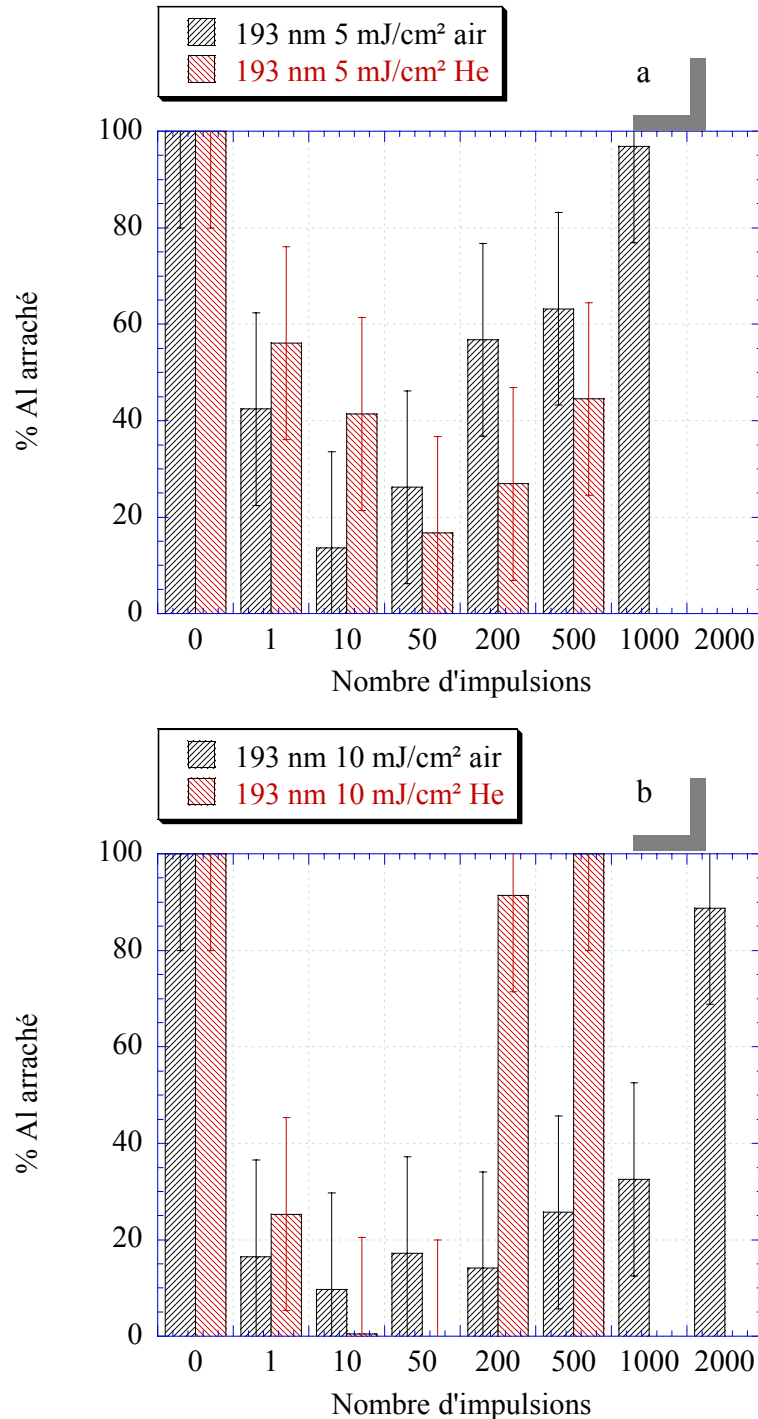


Figure I-4 : Pourcentage d'aluminium arraché par pelage manuel à partir du PET irradié par laser excimère à 193 nm : 5 mJ/cm² (a), 10 mJ/cm² (b)

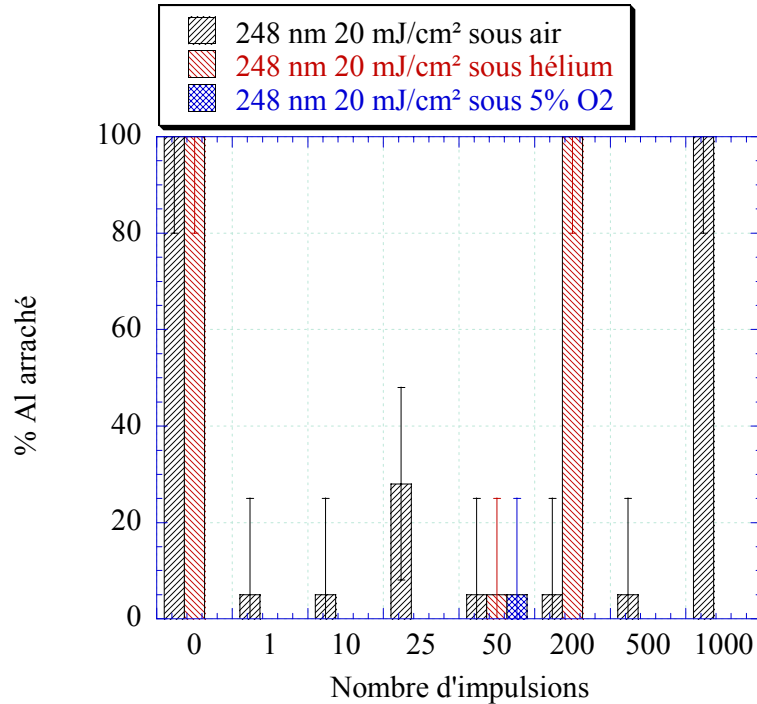


Figure I-5 : Pourcentage d'aluminium arraché par pelage manuel à partir du PET irradié par laser excimère à 248 nm 20 mJ/cm²

a) Rôle de l'atmosphère de traitement

La comparaison des résultats des tests de pelage après traitement sous He ou sous air est illustrée sur les Figure I-4 et Figure I-5.

Les résultats montrent que les traitements sous air et sous He conduisent tous à une diminution du pourcentage d'aluminium arraché à faible nombre d'impulsions suivie d'une dégradation à fort nombre d'impulsions. Par ailleurs, l'efficacité maximale du traitement (minimum d'aluminium arraché) est du même ordre de grandeur pour les traitement sous air et sous He. Néanmoins les conditions d'apparition de la phase de dégradation dépendent des paramètres de traitement :

A faible nombre d'impulsions, l'amélioration de la tenue de l'interface est assez similaire sous air et He, néanmoins, le test de pelage manuel suggère que l'efficacité est légèrement plus importante sous air.

A fort nombre d'impulsions, on observe un effet de la nature du gaz (neutre ou oxydant) sur l'ampleur de l'effet de dégradation. Cet effet est de plus étroitement lié à la fluence d'irradiation. C'est ainsi que la dégradation intervient plus rapidement lors d'un traitement sous air à faible fluence (5 mJ/cm²). A l'inverse, à fortes fluences (10 mJ/cm² et 20 mJ/cm²), la dégradation de l'adhérence apparaît plus rapidement sous gaz neutre. La nature du gaz

influe également sur le type de rupture : un traitement sous gaz neutre conduit à une rupture adhésive (type III), tandis que sous gaz oxydant elle est de type IV.

Par ailleurs, l'efficacité d'un traitement sous air est identique à celui obtenu dans le cas d'un mélange 5% O₂-95% He.

Le rôle de l'atmosphère de traitement a également été caractérisé, dans une moindre mesure par le test de pelage avec EAA pour déterminer l'évolution de la force de pelage selon les conditions d'irradiation. Les résultats, obtenus pour des traitements à forte fluence confirment que la dégradation est plus rapide et plus marquée sous He que sous air (Tableau I-4) à forte fluence.

	Non traité	200 impulsions	500 impulsions
Irradiation sous hélium	0,23 ± 0,1	0,28 ± 0,1	0,04 ± 0,1
Irradiation sous air		0,65 ± 0,1	0,2 ± 0,1

Tableau I-4 : Force de pelage Al-PET (N/cm) après irradiation à 248 nm 20 mJ/cm² sous air et sous hélium

Les interfaces Al-PET ont été analysées et comparées par XPS dans le cas d'un traitement réalisé sous He (193 nm, 10 mJ/cm², 500 tirs) et sous air (193 nm, 5 mJ/cm², 500 tirs), conditions de traitement pour lesquelles les tenues à l'adhésion sont respectivement faible (60% d'aluminium arraché) et nulle (100% d'aluminium arraché).

Les trois échantillons ont été métallisés en même temps. Les pourcentages atomiques (C, O, Al) sont similaires dans les trois conditions après la métallisation. Par conséquent, d'une part le prétraitement n'a pas d'incidence sur la quantité d'aluminium déposé. D'autre part le taux d'oxygène (O/C = 1,40) est imposé par l'oxydation de l'aluminium pendant le passage à l'air des échantillons.

L'analyse des spectres C1s (Tableau I-5) met en évidence des différences importantes de la composition de l'interface Al-PET selon la nature du gaz de traitement.

Dans le cas d'un traitement sous He, qui conduit à une forte diminution de la teneur en oxygène de la surface traitée (O/C = 0,15), les liaisons interfaciales (C5) sont peu nombreuses : ceci confirme le fait qu'en l'absence de liaisons oxygénées sur le PET, les liaisons Al-O-C sont absentes de l'interface. Dans ces conditions la métallisation induit une forte diminution de C1 et une augmentation de C2. La diminution de C1 pourrait résulter

d'une réaction entre les éléments carbonés du PET et l'aluminium, susceptible par ailleurs de réagir également avec l'oxygène résiduel présent dans le réacteur et d'entraîner par conséquent l'augmentation de C2.

Nature de la liaison	C1 (%) C-C, C-H	C2 (%) C-O	C3 (%) O=C-C	C4 (%) C=O	C5 (%) Al-O-C
Energie de liaison (eV)	284,7 ± 0,1	286,2 ± 0,1	288,7 ± 0,1	287,1 ± 0,2	283,5 ± 0,4
Largeur à mi-hauteur (eV)	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1
PET non traité	60,5	20,6	18,9	0	
Al (1s) sur PET non traité	65	18,6	13,8	0	2,67
PET traité air	53,8	18,3	23,3	4,64	
Al (1s) sur PET traité air	44,2	20,1	13,7	7,5	14,5
PET traité He	83,5	7,3	4,8	4,3	
Al (1s) sur PET traité He	70	16,5	5	6,3	2,2

Tableau I-5 : Composition du spectre C1s du PET avant et après métallisation. Effets de traitements laser excimère sous air (5 mJ/cm² 500 tirs) et sous hélium (10 mJ/cm² 500 tirs)

Dans le cas d'un traitement sous air, l'oxydation de la surface traitée conduit à une augmentation très importante de la teneur en liaisons Al-O-C. Comme observé auparavant après traitement plasma, les liaisons entre l'aluminium et le PET s'établissent essentiellement à partir des groupements esters/carboxyles (diminution de C3). Tout comme après traitement sous He, on observe une diminution de C1 après métallisation.

L'analyse XPS de l'interface après traitements laser montre très clairement les différences de la composition chimiques de l'interface Al-PET après un traitement désoxydant ou oxydant. Les résultats font apparaître le rôle essentiel des fonctions ester/carboxyles pour établir les liaisons interfaciales Al-O-C.

b) Rôle de la fluence

L'évolution du pourcentage d'aluminium arraché (test manuel) en fonction du nombre d'impulsions est présentée pour différentes fluences à 193 nm et 248 nm (Figure I-6).

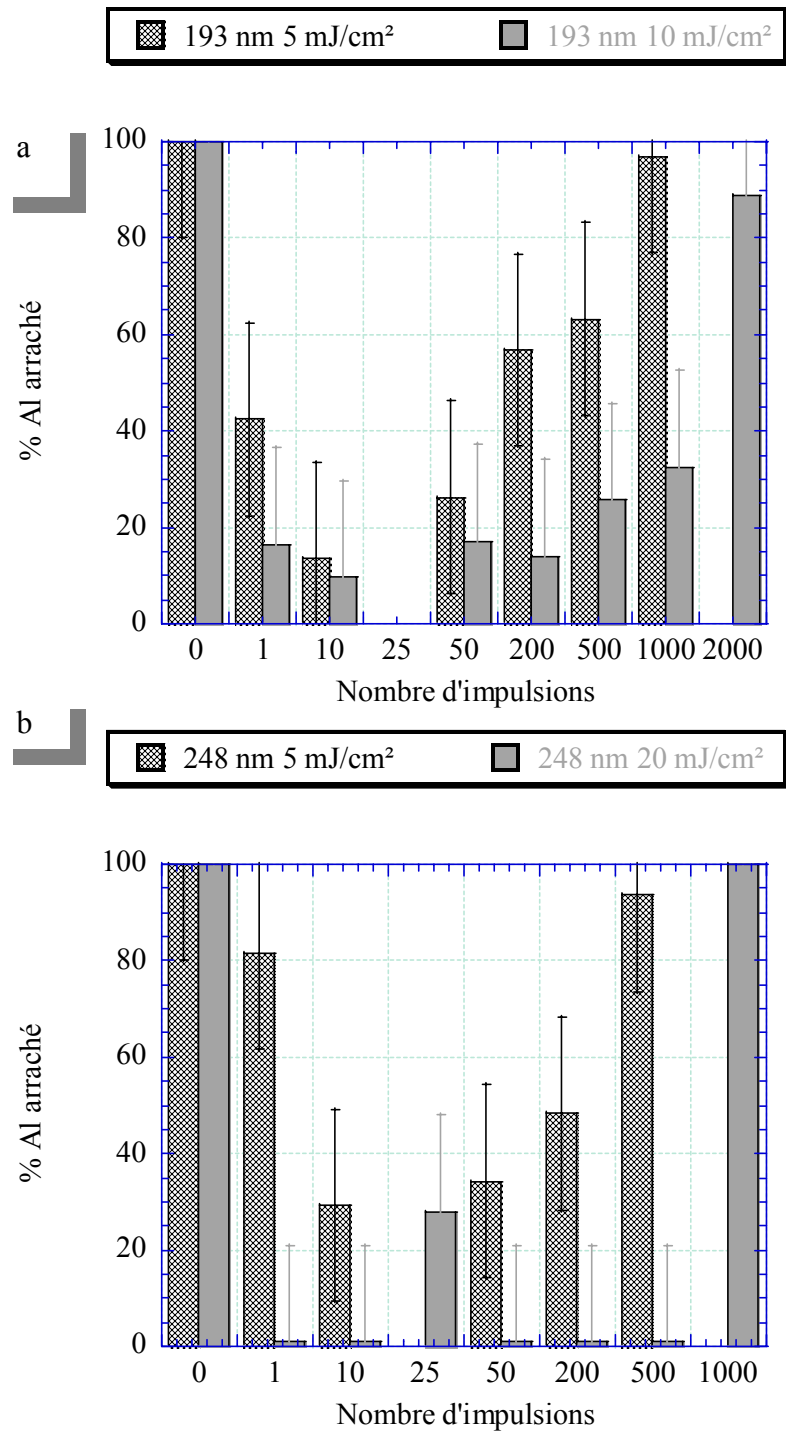


Figure I-6 : Pourcentage d'aluminium arraché par pelage manuel à partir du PET irradié par laser excimère sous air à 193 nm (a) et 248 nm (b)

Le rôle de la fluence sur la tenue de l'interface Al-PET est identique à 193 nm et 248 nm : l'efficacité du traitement laser est plus marquée à forte fluence. C'est ainsi qu'à une fluence proche du seuil d'ablation (20 mJ/cm² à 248 nm), le pourcentage d'aluminium arraché est nul (rupture de type II selon notre classification du chapitre 4).

Par ailleurs, on remarque également que plus la fluence est élevée, plus l'amélioration des propriétés d'adhésion est obtenue pour des nombres d'impulsions faibles. C'est ainsi qu'à 20 mJ/cm², 248 nm, une seule impulsion laser permet de réduire le taux d'aluminium arraché de 100% (non traité) à 0%. Un comportement similaire est observé à 10 mJ/cm² à 193 nm. Au contraire, à faible fluence, plusieurs impulsions sont nécessaires pour optimiser la tenue à l'adhésion.

La fluence influe également sur le **type de rupture** : à faible fluence, la rupture qui est de type I en début de traitement évolue ensuite à fort nombre d'impulsions vers une rupture de type III (adhésive à l'interface). A l'opposé, à forte fluence, la rupture adhésive de type II obtenue dès les premières impulsions laser évolue vers une rupture de type IV (dans l'interphase mixte Al-PET) au fur et à mesure que le nombre d'impulsions augmente.

Enfin, on constate que la **dégradation des propriétés d'adhésion**, détectée à fort nombre d'impulsions, intervient plus rapidement pour des traitements sous air réalisés à faible fluence. A l'opposé dans le cas de traitement sous He, la dégradation est plus rapide à forte fluence.

Le rôle de la fluence de traitement sur la tenue de l'interface Al-PET a aussi été étudié par test de pelage avec EAA et des forces de pelages ont pu être déterminées. Trois fluences de traitements ont été comparées à deux longueurs d'onde : 5 mJ/cm² à 193 nm et 248 nm et 20 mJ/cm² à 248 nm. Les comportements du système Al-PET correspondant sont rapportés sur deux graphes (Figure I-7).

L'irradiation à forte fluence (20 mJ/cm², 248 nm) entraîne dès la première impulsion une telle augmentation de l'adhérence que la limite maximale du test est atteinte : 3,2 N/cm. Dans ce cas de figure la rupture intervient dans l'adhésif EAA. Cet effet positif de l'irradiation est maintenu pendant au moins 10 impulsions. En augmentant le nombre d'impulsions cette forte adhérence se dégrade : après 500 impulsions la force d'adhésion est comparable à celle du non traité, et après 1000 impulsions elle est encore plus faible (Figure I-7).

L'irradiation à faible fluence (5 mJ/cm²) apporte une augmentation d'adhérence beaucoup plus faible. A 248 nm elle est quasiment insensible (Figure I-7). A 193 nm on observe une augmentation de la force d'adhérence après 10 impulsions uniquement. Au-delà le traitement n'est plus efficace. La force de pelage est également nettement diminuée après 500 impulsions par rapport au PET non traité.

La comparaison des forces de pelage obtenues pour l'assemblage Al-PET montre un rôle majeur de la fluence. Ce rôle déjà mis en évidence par le test de pelage manuel et confirmé par la mesure de la force de pelage. En particulier, une seule impulsion laser à forte fluence permet d'obtenir des performances optimales. Nous mettons aussi très clairement en évidence l'effet de dégradation de l'adhésion dès que l'on accumule les impulsions sur la surface.

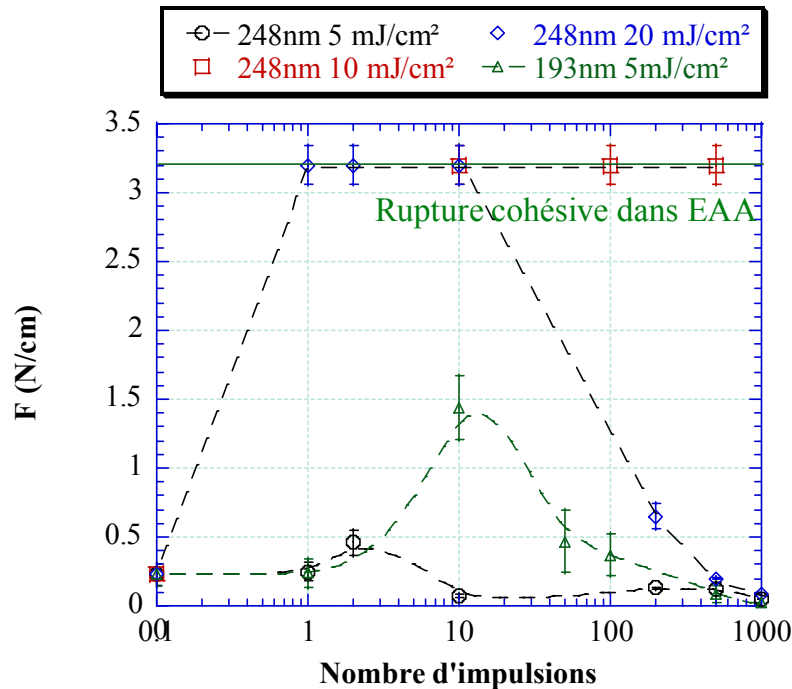


Figure I-7 : Force de pelage après irradiation du PET par laser excimère sous air

c) Rôle du nettoyage de la surface traitée avant métallisation

Nous avons observé dans le chapitre 2, l'effet d'un nettoyage à l'acétone de la surface traitée sur l'élimination d'une couche dégradée de surface. Nous allons dans ce paragraphe étudier les conséquences de ce nettoyage sur les propriétés d'adhésion du PET. Les propriétés d'adhésion du PET nettoyé, après irradiation laser, à l'acétone dans un bain d'ultrasons ont été comparées à celles obtenues sans nettoyage pour différentes conditions de traitement. La métallisation a été réalisée avec du cuivre.

La force de pelage du cuivre sur le PET non traité est environ 10 fois plus faible que celle de l'aluminium. Ceci résulte du fait que le cuivre, comme l'or ^[Droulas92] présente une réactivité beaucoup plus faible que l'aluminium vis-à-vis du PET ^[Ringenbach95, Wesner97, Gollier96a,b]. Néanmoins, après irradiation du PET, l'adhérence Cu-PET est fortement augmentée (Figure I-8) et peut, après 100 impulsions, être du même ordre de grandeur que l'adhérence Al-PET.

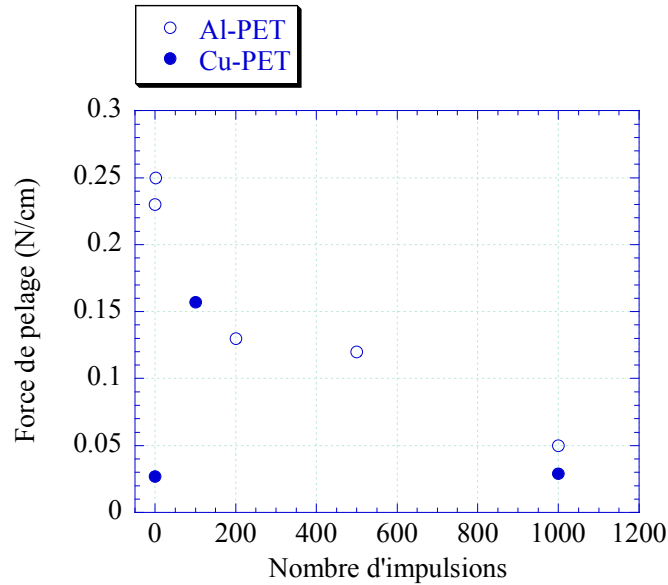


Figure I-8 : Adhérence Al-PET (force de pelage) après irradiation à 248 nm 5 mJ/cm² sous air. Comparaison cuivre et aluminium

La comparaison de la tenue de l'interface Cu-PET après traitement laser en présence ou non d'un nettoyage à l'acétone avant métallisation est présentée sur la Figure I-9. Les résultats mettent en évidence que le nettoyage de surface de PET irradiée avant sa métallisation augmente considérablement son adhérence. Après une étape de nettoyage, la force de pelage est environ trois fois plus élevée après 100 impulsions, et plus de dix fois après 1000 impulsions. Ces essais traduisent le rôle néfaste d'une irradiation prolongée du PET sous le faisceau laser et qui conduit à une dégradation des propriétés de surface, dégradation dont les conséquences sur l'adhésion métal-polymère sont désastreuses.

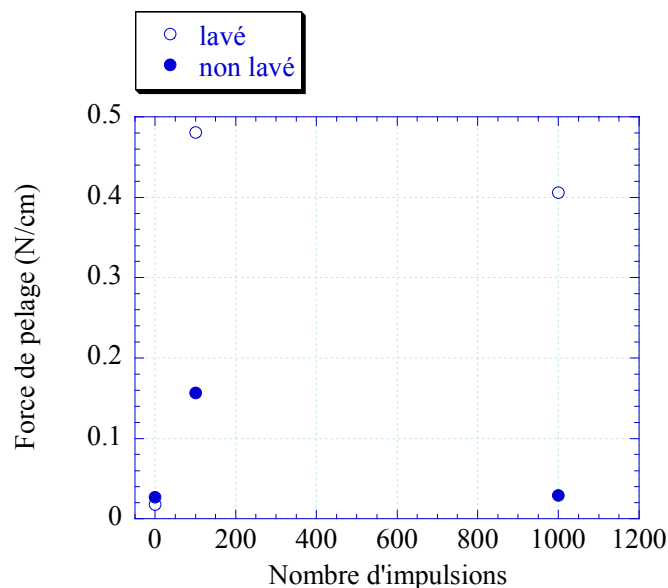


Figure I-9 : Adhérence Al-PET (force de pelage) avant et après nettoyage à l'acétone

4- Conclusions

L'étude de l'influence des paramètres de traitement laser et plasma sur la force de pelage Al-PET nous amène aux conclusions suivantes :

Les deux procédés peuvent conduire à l'amélioration de l'adhésion.

Dans le cas du laser excimère il existe un seuil en fluence, compris entre 5 et 10 mJ/cm² à 193 nm et 248 nm, au-delà duquel la première impulsion est suffisante pour améliorer l'adhésion au maximum. Par ailleurs nous avons également mis en évidence le rôle néfaste pour une irradiation de plusieurs impulsions de la formation d'une couche fragmentée de faible cohésion.

Dans le cas du plasma hors-équilibre il apparaît que l'augmentation d'adhérence est progressive jusqu'à 1s de traitement et reste maximale jusqu'à 5 s au moins, sans dégradation.

En comparant les résultats des deux tests de pelage nous pouvons mettre en avant leur complémentarité :

Le test à 180° décrit plus précisément la dégradation d'adhérence par irradiation laser sous air à forte fluence, observée dès 200 impulsions (pas avant 500 impulsions avec le test manuel).

La sollicitation de l'interface est différente pour les deux tests. Ainsi le pelage manuel fait apparaître une augmentation de l'adhérence à faible fluence pour les traitements laser sous air qui n'est pas observable par le test à 180°.

II Corrélation entre les propriétés de surface et l'adhérence

Nous avons mis en évidence dans le paragraphe précédent les effets induits par les deux procédés de préparation de surface sur l'adhérence Al-PET mesurée par des tests de pelage. Il apparaît que les propriétés d'adhésion du polymère, ainsi que le type de rupture de l'assemblage, dépendent fortement des paramètres de ces procédés plasma et laser. L'objet de ce paragraphe est d'interpréter l'origine de ces comportements à la lumière des modifications de la surface induites par les traitements laser et plasma, analysées dans les chapitres 2 et 3. Nous rappellerons dans un premier temps la nature de ces modifications en fonction des paramètres des procédés. Dans un deuxième temps nous tenterons d'établir les corrélations entre ces modifications et les propriétés d'adhésion du PET.

A Rappel : les modifications de la surface polymère

Les effets induits sur la surface polymère par les deux procédés de traitement de surface sont de nature chimique, structurelle et topographique. Ils entraînent une modification de la tension superficielle du polymère, ce qui se traduit par une augmentation de la mouillabilité.

1- Effet d'un traitement plasma

Le traitement du PET par un plasma 5% O₂-He conduit au greffage de fonctions oxygénées sur la surface. L'augmentation du nombre de groupements oxygénés induit l'accroissement de la polarité de la surface, ce qui se traduit par une mouillabilité plus importante. La surface de PET atteint un taux d'oxydation maximal après 1 s de traitement. Ce palier correspond à un équilibre dans l'interaction polymère-plasma entre les réactions d'oxydation, de gravure (chimique et physique) et de réticulation. Les modifications de la composition chimique ne s'accompagnent d'aucune dégradation sensible de la couche polymère. La surface du PET garde une rugosité faible, inchangée, et aucune apparition de nodules, généralement attribués à des fragments de faible poids moléculaire fortement oxydés, n'est constatée dans nos conditions de traitement. En conséquence les modifications induites sur la surface de PET sont stables dans le temps : le rapport O/C mesuré par XPS après un traitement de 0,1 ou 1 s reste constant jusqu'à un an après le traitement ^[Placinta97]. En outre les angles de contact correspondant augmentent légèrement pendant les jours qui suivent le traitement, mais restent faibles par rapport à la valeur du PET non traité (-50%). La Figure II-1 schématise l'état de la surface de PET après traitement plasma, d'un point de vue chimique et structurel : greffage de fonctions oxygénées, ruptures de chaînes limitées, et organisation des chaînes inchangée (cristallinité).

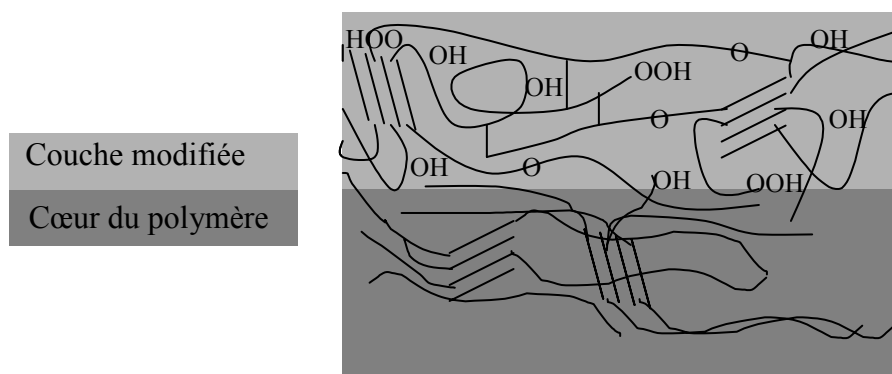


Figure II-1 : Représentation schématique des modifications induites par un traitement plasma sur la surface de PET

2- Effet d'un traitement laser

Nous avons caractérisé l'évolution des propriétés du PET sous l'effet d'une irradiation laser excimère sous le seuil d'ablation. Nous avons mis en évidence des modifications de composition chimique, de topographie, de structure et d'énergie superficielle.

La comparaison des effets induits en présence ou en l'absence d'oxygène dans la couverture gazeuse nous a permis de mettre en évidence une compétition entre le processus de décarboxylation par pyrolyse et photolyse, qui conduit à une diminution de la teneur en oxygène et à la fragmentation des macromolécules, et des réactions d'oxydation par réactions de la surface activée avec l'oxygène de l'air.

Il existe deux régimes de traitement : à faible fluence (très inférieure au seuil d'ablation) les modifications sont générées par l'oxydation, à forte fluence (proche du seuil d'ablation) la décarboxylation est le processus majeur.

a) Traitement à faible fluence

L'évolution de l'état de surface du PET avec le nombre d'impulsions laser à faible fluence fait apparaître trois phases. La Figure II-2 représente schématiquement les modifications induites en surface du PET en fonction des trois phases du traitement.

i) Activation : 0-100 impulsions

Aucune modification significative des propriétés de surface n'est détectée : composition chimique, topographie, énergie de surface. Il est probable néanmoins qu'au cours de cette étape la surface du matériau soit activée par photolyse, initiant la formation de radicaux et des ruptures de chaînes.

ii) Oxydation : 100-500 impulsions

Dans le cas d'une irradiation sous air, la teneur en oxygène de la surface de PET augmente rapidement, sensible d'abord sur l'extrême surface (ToF SIMS) puis sur une profondeur croissante (XPS). L'oxydation s'accompagne d'une dégradation modérée des macromolécules qui conduit à la formation d'une couche soluble dans l'acétone. La rugosité de la surface s'accroît suite à l'apparition de nodules attribués à des fragments de faible poids moléculaire oxydés (LMWOM). Au cours de cette phase l'énergie de surface augmente rapidement grâce au nombre croissant de fonctions polaires en surface : alcool, phénol, peroxyde, acide carboxylique, cétone, phénone, aldéhyde.

Dans le cas d'une irradiation sous hélium la surface polymère subit une décarboxylation qui reste modérée. Les radicaux créés en surface du PET sont susceptibles de réagir après le traitement avec l'oxygène de l'air ou pendant le traitement avec les traces d'oxygène résiduel dans la couverture gazeuse. La mouillabilité du PET augmente légèrement pendant cette phase de traitement. La dégradation des chaînes polymères reste modérée, ce qui confère à la surface de PET traitée une bonne stabilité des propriétés de mouillabilité. Cette dernière reste néanmoins inférieure à celles de la surface traitée par plasma pour une énergie de surface comparable immédiatement après le traitement.

iii) Stabilisation : ≥ 500 impulsions

Au-delà de 500 impulsions l'énergie de surface du PET se stabilise. La composition chimique analysée par XPS confirme cette stabilité apparente de la composition chimique. Un équilibre a été atteint entre l'oxydation et la décarboxylation du matériau.

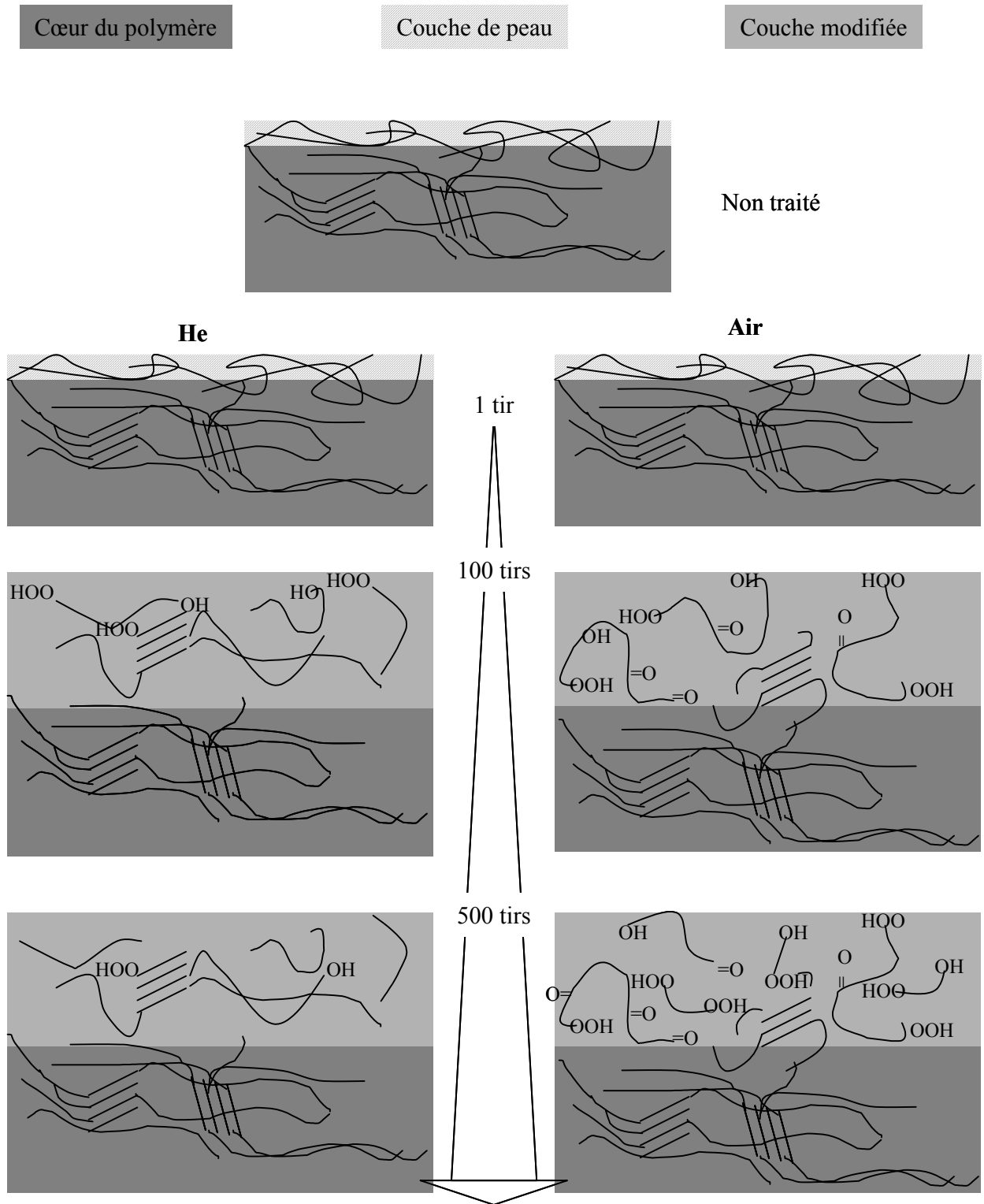


Figure II-2 : Représentation schématique des modifications induites par un traitement laser à faible fluence sur la surface de PET

b) Traitement à forte fluence

L'irradiation du PET à des fluences proches du seuil d'ablation conduit à une diminution progressive de la teneur en oxygène en surface. L'évolution des propriétés de surface se fait en deux phases, conditionnées par le rôle de l'atmosphère de traitement. La Figure II-3 représente schématiquement les modifications induites sur la surface du PET au cours des deux phases de traitement.

i) Faible nombre d'impulsions (0-100)

Durant cette phase les modifications de la surface sont indépendantes de l'atmosphère de traitement. Dès la première impulsion le PET, polymère semi-cristallin subit une amorphisation entraînant une diminution de la résistance de la surface à l'irradiation. La décroissance de la teneur en oxygène en surface devient significative en XPS dès une vingtaine d'impulsions. Toutefois ses propriétés de mouillabilité sont augmentées malgré cette décarboxylation. Les nombreuses ruptures de chaînes conduisent à une dégradation modérée de la surface polymère : il apparaît une couche soluble dans l'acétone à partir de quelques dizaines d'impulsions. La topographie de la surface n'est pas modifiée de manière significative.

ii) Fort nombre d'impulsions (> 100)

La décarboxylation et la dégradation de la surface s'accroissent avec le nombre d'impulsions. Dans le cas d'un traitement sous gaz neutre, l'énergie de surface diminue sous l'effet d'une décarboxylation plus efficace. Toutefois les surfaces traitées conservent une mouillabilité légèrement supérieure à celle du polymère non traité (solubilité dans l'eau de fragments de chaînes, possibilité de réorientation des groupements polaires).

Dans le cas d'un traitement sous air, la surface atteint un d'équilibre (décarboxylation et oxydation) et l'énergie de surface reste constante.

En conclusion, l'ensemble des résultats de cette étude montre que les deux procédés sont susceptibles d'augmenter l'état d'oxydation de la surface de PET dans des proportions similaires, ce qui lui confère de bonnes propriétés de mouillabilité. Dans les deux cas le traitement induit également à la surface de PET des propriétés acides. Toutefois ces deux procédés présentent des différences majeures.

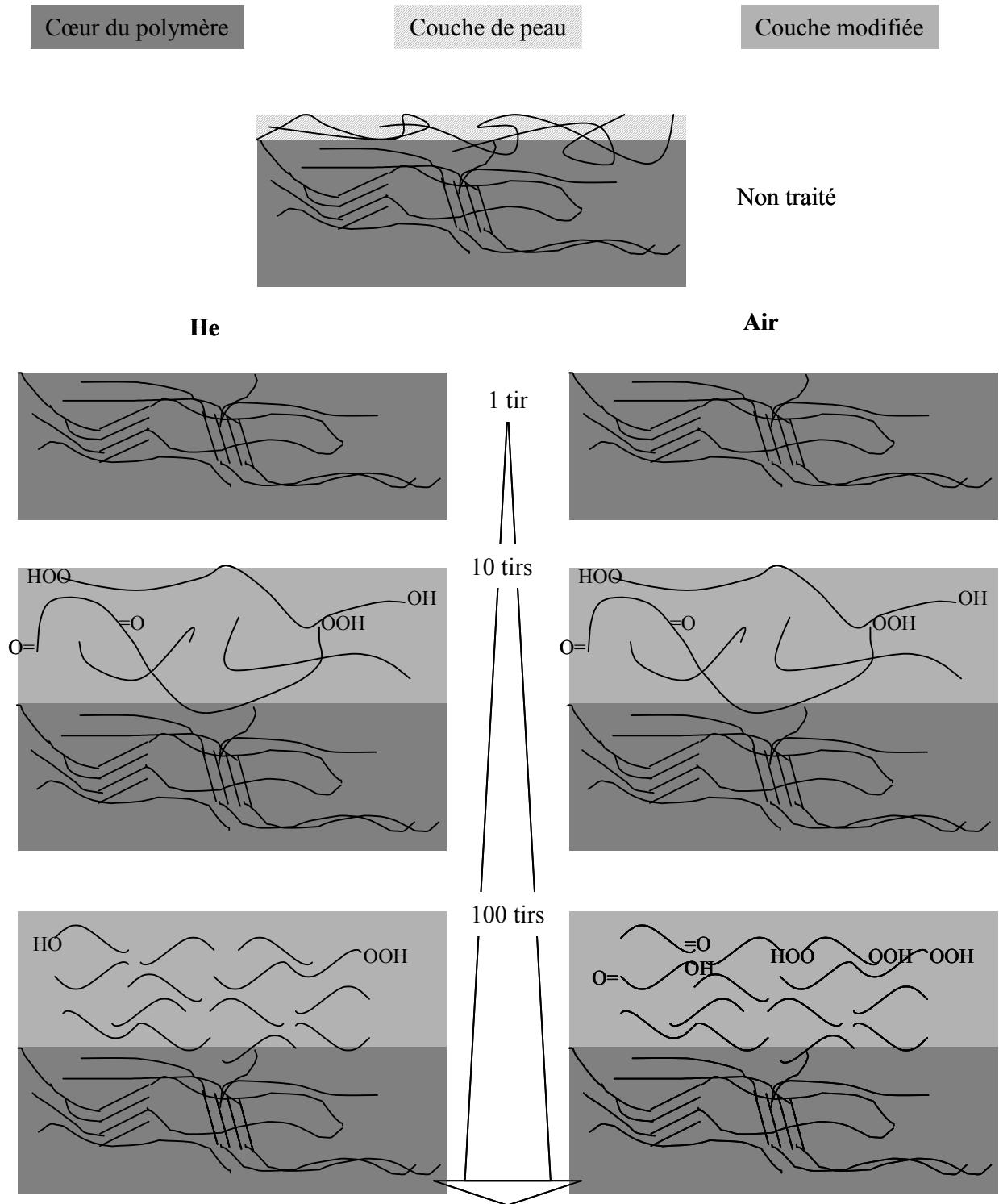


Figure II-3 : Représentation schématique des modifications induites par un traitement laser à faible fluence sur la surface de PET

B Corrélation entre les propriétés d'adhérence et les modifications de surfaces induites par le traitement plasma

Nous avons établi dans le début de ce chapitre l'effet bénéfique de la préparation de surface du PET par un plasma He-O₂ sur ses propriétés d'adhérence. Notre objectif est de mettre en relation les modifications induites par cette technique de préparation de surface avec l'adhésion métal-polymère.

Le renforcement de l'assemblage Al-PET est corrélé à l'augmentation de mouillabilité d'une part et l'incorporation d'oxygène en extrême surface d'autre part, représentée par le rapport OH/CH⁻ (ToF SIMS) sur la courbe (Figure II-4). Le rapport atomique O/C calculé à partir des analyses XPS a quant à lui atteint une valeur de stabilisation dès 0,1s de traitement, tandis que la mouillabilité et l'oxydation de l'extrême surface évoluent encore avec la force de pelage jusqu'à 1 s de traitement. Les propriétés d'adhérence du PET sont donc intimement liées aux propriétés d'extrême surface.

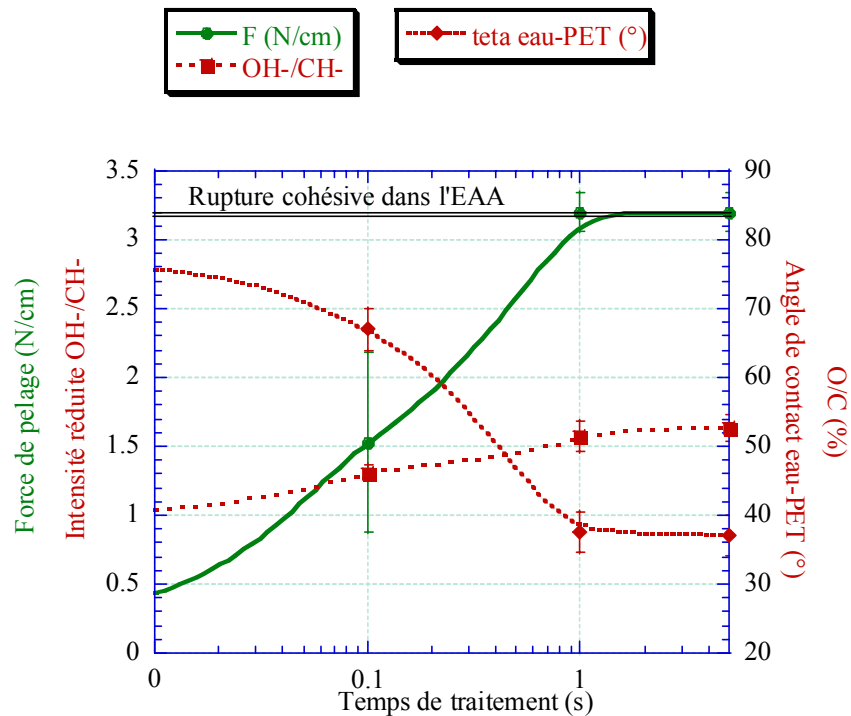


Figure II-4 : Corrélation entre l'adhérence Al-PET et les propriétés de surface du PET : oxydation (OH/CH⁻, ToF SIMS) et mouillabilité

Par ailleurs l'analyse XPS de l'interface Al-PET a mis en évidence le renforcement des liaisons entre l'aluminium et les groupements oxygénés du PET après un traitement plasma de 1 s. Les groupements les plus sollicités par ces interactions sont de type ester et acide carboxylique. Il apparaît donc que l'adhérence après traitement plasma est, en accord avec les

données de la littérature, renforcée par le greffage en surface du PET de liaisons oxygénées de type C-O et O=C-O [Cueff95, 96, Le96] qui constituent autant de sites d'ancrage supplémentaires pour l'aluminium.

En outre, la faiblesse de l'adhérence Al-PET était supposée liée à la présence d'une couche de peau de faible cohésion. Les modifications chimiques induites par le traitement plasma sont donc de nature à éliminer cette couche superficielle. Plusieurs types de processus peuvent expliquer cet effet : la gravure chimique ou physique, d'une part, due aux espèces activées de l'oxygène et aux ions. La réticulation, d'autre part, initiée par les espèces métastables ou les ions de l'hélium.

Le point caractéristique de notre mélange gazeux est l'absence de dégradation de l'adhérence pour un long temps de traitement (5 s), souvent observé avec des mélanges contenant de l'oxygène ou des gaz oxygénés (O_2 , CO_2 , [Le96, 98]). Afin d'aller plus loin dans l'étude des effets du traitement plasma He- O_2 sur l'adhérence Al-PET nous avons comparé le comportement de l'assemblage après des traitements de 5 s avec différentes concentrations d'oxygène dans le mélange plasmagène : 0%, 5% et 100%. L'adhérence, évaluée par pelage manuel montre que les trois conditions de traitement sont efficaces, toutefois la rupture de l'assemblage dans le cas du traitement en oxygène pur est différente : elle intervient dans le polymère, au niveau d'une interphase qui s'est créée par diffusion de l'aluminium dans le PET (rupture de type IV, selon la classification établie dans le chapitre 4). Le renforcement de l'adhérence dans le cas du traitement sous hélium peut s'expliquer par le renforcement mécanique de l'interface par réticulation. Bien sûr l'incorporation d'oxygène et l'augmentation de mouillabilité ne sont pas à négliger car on ne peut s'affranchir de la présence d'oxygène dans le réacteur, à l'état de traces, ni d'une oxydation post traitement avec l'oxygène de l'air.

Dans le cas du traitement sous oxygène pur, nous avons attribué la diminution de l'adhérence (par rapport aux surfaces traitées avec des pourcentages d'oxygène plus faibles) à un début de dégradation de la surface par oxydation, confirmée par la diminution de la stabilité des propriétés de mouillabilité dans le temps. Ainsi la dégradation des macromolécules pourrait faciliter la pénétration de l'aluminium dans la surface polymère, conduisant à une interphase de faible cohésion.

A la lumière de ces effets du pourcentage d'oxygène dans la décharge plasma sur un temps de traitement long (5 s), nous pouvons expliquer la bonne tenue de l'assemblage Al-PET dans le cas du mélange 5% O_2 -He par les effets suivants :

- L'élimination de la couche de peau de faible cohésion par réticulation et/ou gravure
- L'oxydation du matériau par greffage de fonctions oxygénées en surface.
- L'élimination des fragments de faible poids moléculaire au fur et à mesure de leur formation. En effet l'observation de la surface de PET après traitement ne montre aucun changement tangible, et en particulier nous n'observons pas l'apparition des amas généralement identifiés comme la manifestation d'une couche dégradée de polymère, composée de fragments de faible poids moléculaire.

Par conséquent le traitement du PET par plasma hors-équilibre augmente son adhérence vis-à-vis de l'aluminium déposé in situ par évaporation sous vide par le biais d'effets chimiques et structurels : renforcement de l'adhésion chimique par l'augmentation du nombre de site d'ancrage pour l'aluminium (liaisons oxygénées), et renforcement de la cohésion en surface du polymère : réticulation, élimination de la couche de peau. La Figure II-5 représente schématiquement ces effets.

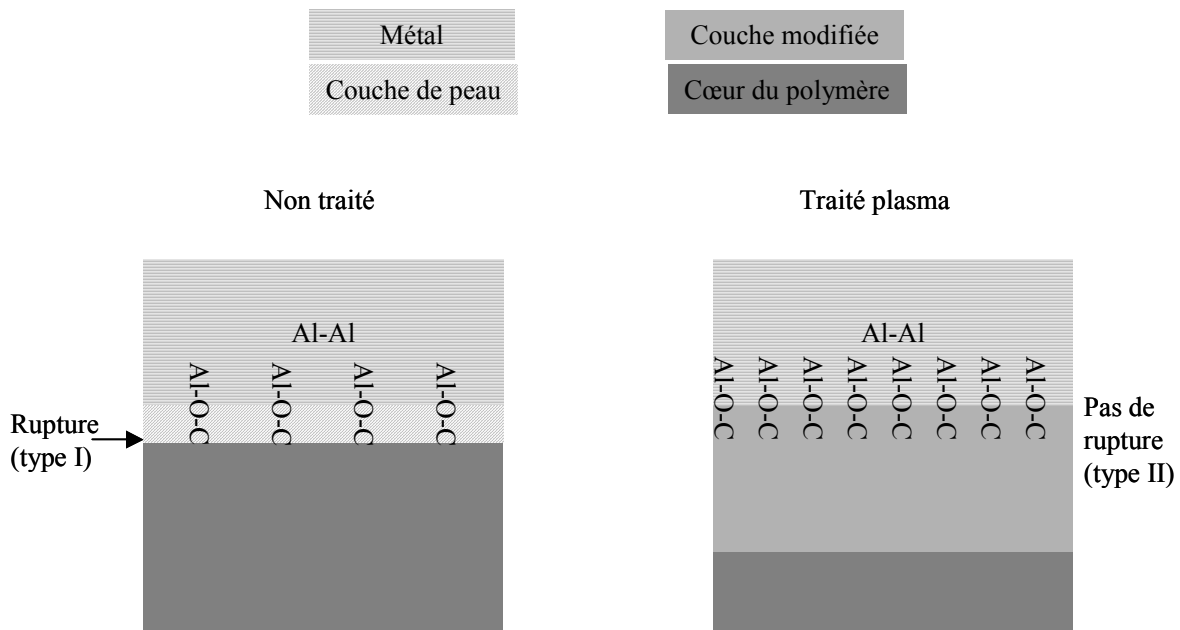


Figure II-5 : Représentation schématique de l'évolution de l'interface Al-PET après traitement plasma

C Corrélation entre les propriétés d'adhérence et les modifications de surface induites par le traitement laser

Nous avons établi dans le paragraphe précédent que l'irradiation du PET par laser excimère sous le seuil d'ablation était susceptible d'augmenter considérablement ses propriétés

d'adhérence. Toutefois l'efficacité du procédé laser comme préparation de surface avant métallisation est étroitement liée au régime de traitement, déterminé par la fluence. Nous analyserons ainsi l'évolution de l'adhérence du PET avec le nombre d'impulsions laser pour un traitement à faible fluence dans un premier temps, puis pour un traitement à fluence proche du seuil d'ablation.

1- Irradiation laser à faible fluence (5 mJ/cm^2)

a) Augmentation d'adhérence

L'irradiation à faible fluence du PET, sous air comme sous hélium, entraîne une augmentation progressive de la force de pelage Al-PET (Figure II-6). Le maximum est atteint après une dizaine d'impulsions. Il intervient donc pendant la phase d'activation au cours de laquelle aucune modification de la surface de PET significative n'est détectée en terme d'angle de contact ou de composition chimique. En outre, aucune dégradation sensible des chaînes polymères n'est observable (rapport $120/121$) au cours de cette phase (Figure II-7). Les analyses topographiques de la surface ne font état d'aucune modification de rugosité.

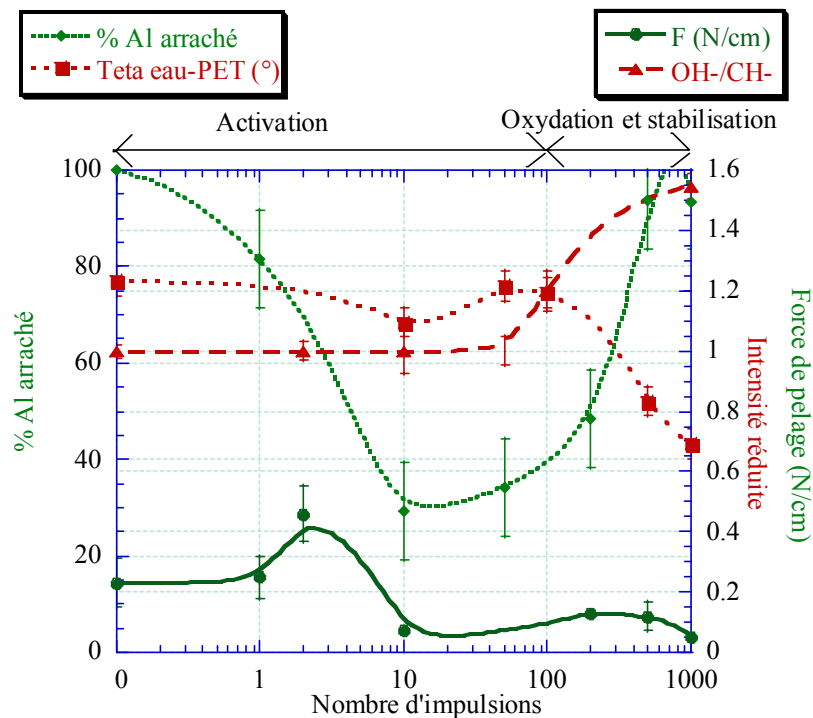


Figure II-6 : Corrélations entre l'adhérence (force de pelage et % d'aluminium arraché) et les modifications des propriétés de surface du PET dans le cas d'une irradiation par laser excimère à 5 mJ/cm^2 sous air, 248 nm : état d'oxydation (ToF SIMS) et mouillabilité

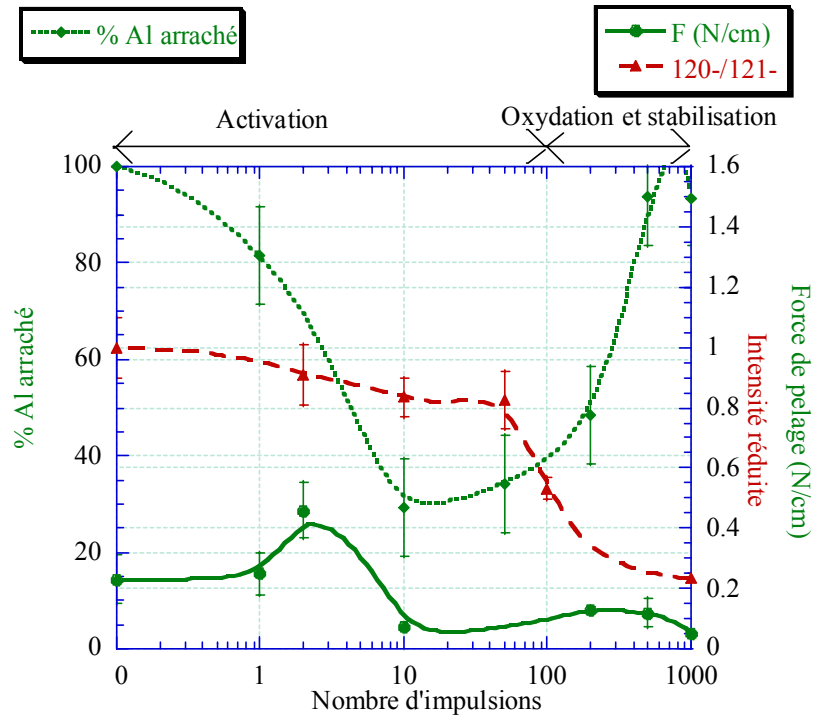


Figure II-7 : Corrélations entre l'adhérence (force de pelage et % d'aluminium arraché), et les modifications des propriétés de surface du PET dans le cas d'une irradiation par laser excimère à 5 mJ/cm^2 sous air, 248 nm : état de dégradation de la surface (ToF SIMS)

En l'absence de détection de modification de surface décelable, nous avons attribué l'augmentation modérée de l'adhérence Al-PET à une élimination progressive de la couche de peau initiale sous l'action des photons UV, bien que leur densité absorbée reste faible. La disparition de la couche de peau semble confirmée par examen MEB du faciès de rupture après pelage manuel.

b) Diminution d'adhérence

Dans le cas d'une irradiation sous air, l'adhérence Al-PET se dégrade rapidement à partir d'une centaine d'impulsions, c'est-à-dire lorsque l'oxydation et l'augmentation de la mouillabilité devient sensible (phase d'oxydation, puis phase de stabilisation, Figure II-6). Pourtant dans ces conditions oxydantes de traitement, l'analyse de l'interface par XPS fait état d'une forte augmentation des interactions entre l'aluminium et les liaisons ester du PET. L'adhésion du point de vue chimique est donc renforcée par l'augmentation du nombre de sites oxygénés en surface du PET. Cependant l'adhérence diminue : la force de pelage chute, et le pourcentage d'aluminium arraché par pelage manuel augmente rapidement. Lorsque le nombre d'impulsions est supérieur à 200 la surface polymère est fortement altérée par le pelage. Par conséquent la rupture semble se propager dans le PET et non à l'interface.

L'origine de la diminution d'adhérence est donc liée au manque de cohésion en surface du polymère. Dans ces conditions oxydantes de traitement, nous avons observé une certaine fragmentation des macromolécules (diminution du rapport $120^-/121^-$ et de l'ion 149^+ en ToF SIMS) (Figure II-7). Cette fragmentation est limitée et produit en surface des fragments de faible poids moléculaires oxydés (LMWOM). La surface est donc recouverte d'une couche de faible cohésion responsable de la mauvaise tenue de l'interface Al-PET (et Cu-PET). L'élimination de cette couche permet de restaurer une adhésion de bonne qualité entre le polymère et le métal. La couche sous jacente est également modifiée par le traitement laser puisque sa mouillabilité est inférieure à celle du matériau initial (oxydation probable).

Sous hélium, la perte d'adhérence intervient pour un nombre d'impulsions supérieur celui déterminé sous air. Cette perte relative d'adhérence ne semble pas due à une dégradation de la cohésion du polymère dans le cas du traitement sous hélium. En effet la propagation de la rupture reste dans l'interface Al-PET (type III dans notre classification du chapitre 4) et la surface polymère après pelage, observée par MEB, ne montre aucun signe de détérioration. Dans ces conditions de traitement, la teneur en oxygène de la surface de PET mesurée par le rapport O/C (XPS) a fortement diminué. Bien que les analyses SIMS aient mis en évidence la présence d'une oxydation superficielle même pour les traitements sous gaz neutre, nous pouvons supposer qu'après un nombre d'impulsions suffisant la concentration en liaisons oxygénées en extrême surface du PET a décliné de manière significative. C'est pourquoi nous attribuons la perte d'adhérence à l'affaiblissement des interactions chimiques entre l'aluminium et le PET désoxydé. Cependant le rôle de la décarboxylation, qui conduit à une dégradation des chaînes polymères, ne doit pas pour autant être totalement écarté : en l'absence d'analyses chimiques des deux faces de l'assemblage après pelage nous ne pouvons exclure une rupture cohésive dans la surface dégradée du PET.

c) Conclusion

A la lumière de cette discussion nous pouvons déterminer les effets majeurs de l'irradiation laser à faible fluence, responsables des modifications des propriétés d'adhérence du PET :

- ✓ Une photolyse (pyrolyse) modérée permet d'éliminer la couche de peau de faible cohésion et renforce mécaniquement l'assemblage Al-PET. Une photolyse trop importante conduit au contraire à une perte d'adhérence par dégradation mécanique de l'interface.
- ✓ En l'absence d'oxygène dans la couverture gazeuse, la décarboxylation par photolyse (pyrolyse) entraîne une diminution de l'adhésion chimique entre l'aluminium et le PET.

- ✓ L'oxydation accélère les processus de fragmentation des macromolécules. A forte dose, elle entraîne une dégradation plus rapide de la cohésion du matériau. A faible dose, nous pouvons supposer qu'elle accélère également l'élimination de la couche de peau.
- ✓ L'oxydation permet également le renforcement des interactions chimiques entre l'aluminium et le polymère.

La figure suivante (Figure II-8) représente schématiquement les modifications de l'interface Al-PET avec l'irradiation laser à faible fluence.

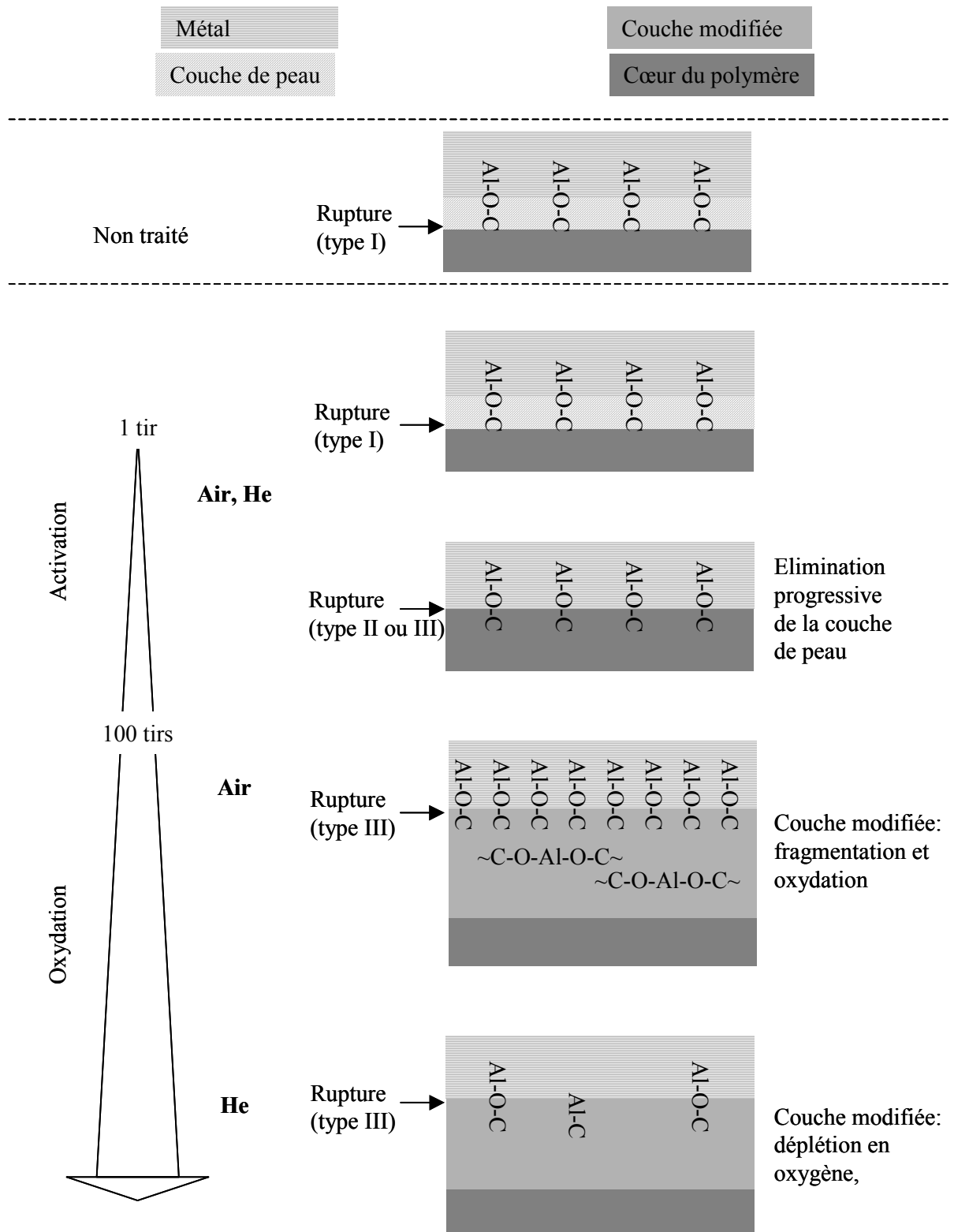


Figure II-8 : Représentation schématique de l'évolution de l'interface Al-PET avec le nombre d'impulsions laser à faible fluence

2- Irradiation à une fluence proche du seuil d'ablation.

Comme dans le cas de l'irradiation à faible fluence, les propriétés d'adhérence évoluent avec le nombre d'impulsions en passant par un maximum d'adhérence (Figure II-9, Figure II-10). Toutefois l'origine et la qualité des propriétés d'adhérence induites sont sensiblement différentes selon la fluence. On observe en particulier :

- un niveau maximal d'adhérence atteint beaucoup plus élevé à forte fluence
- l'obtention d'une adhésion maximale après une seule impulsion laser
- une dégradation plus rapide pour les forts nombres d'impulsions

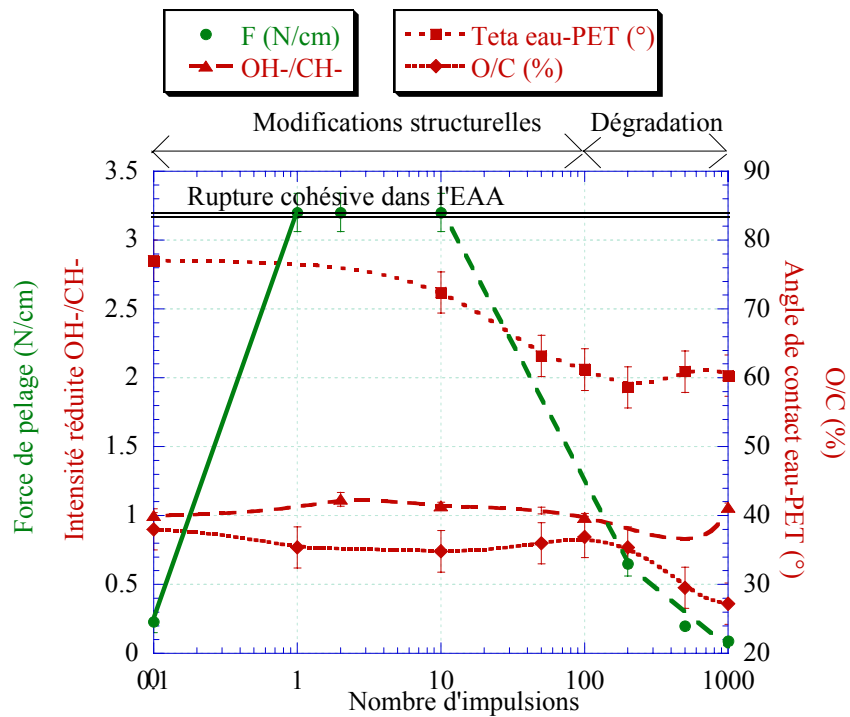


Figure II-9 : Corrélations entre l'adhérence (force de pelage et % d'aluminium arraché) et les modifications des propriétés de surface du PET dans le cas d'une irradiation par laser excimère à 20 mJ/cm² sous air, 248 nm : état d'oxydation (ToF SIMS) et mouillabilité

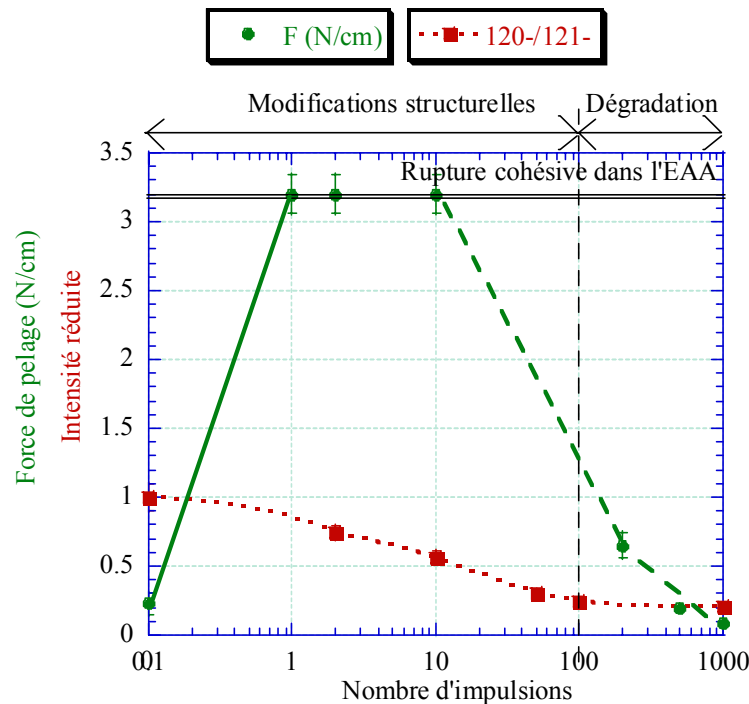


Figure II-10 : Corrélations entre l'adhérence (force de pelage et % d'aluminium arraché), et les modifications des propriétés de surface du PET dans le cas d'une irradiation par laser excimère à 20 mJ/cm^2 sous air, 248 nm : état d dégradation de la surface (ToF SIMS)

a) Augmentation d'adhérence

L'augmentation d'adhérence à forte fluence ne nécessite qu'une seule impulsion laser, et est indépendante de l'atmosphère de traitement. Elle intervient donc sans qu'aucune modification de la composition chimique ou de l'énergie superficielle ne soit perceptible par les techniques d'analyse mises en œuvre (Figure II-9). Nous supposons que l'origine de cette augmentation d'adhérence est principalement structurelle et qu'elle est encore liée à la disparition de la couche de faible cohésion. Dans ce régime, deux phénomènes physiques pourraient être responsables de cette élimination : amorphisation et décapage. L'amorphisation conduirait à une refusion du PET en surface sur une épaisseur supérieure à celle de la couche de peau. Il en résulterait une homogénéisation de la surface au cours du refroidissement rapide. L'augmentation d'adhérence est en effet manifeste à 10 mJ/cm^2 aux deux longueurs d'onde étudiées, ce qui correspond aux seuils d'amorphisation avancés par certains auteurs [Dunn90, Lazare93, Richards93]. A plus forte fluence (20 mJ/cm^2 , très proche du seuil d'ablation) un décapage par ablation de la couche de peau pourrait également être responsable de son élimination.

Au-delà de la première impulsion, l'adhérence Al-PET reste maximale pendant une dizaine d'impulsions, alors que les phénomènes de modification et de dégradation commencent à

apparaître. Il nous est impossible d'apprécier le rôle de ces modifications sur les propriétés d'adhésion, dans la mesure où les limites des tests utilisés ont été atteintes.

b) Diminution d'adhérence

En augmentant le nombre d'impulsions à forte fluence sous air comme sous hélium l'irradiation laser mène à une dégradation de l'adhérence.

La dégradation de la surface polymère résulte de l'effet des scissions photolytiques et pyrolytiques qui s'accumulent avec le nombre d'impulsions (décroissances rapides de l'ion 149^+ , et du rapport $120^-/121^-$, Figure II-10). Cette dégradation de l'adhérence s'accompagne d'une modification du faciès de rupture macroscopique et microscopique : d'une part l'aluminium est présent dans des proportions similaires sur les deux faces de l'éprouvette de pelage manuel après le test, d'autre part l'observation MEB montre une détérioration flagrante de l'état de surface du PET.

La détérioration de la surface sous air explique la diminution d'adhérence malgré l'augmentation des propriétés de mouillabilité (Figure II-9). Par conséquent la perte d'adhérence n'est pas liée à la disparition des interactions chimiques entre le polymère et le métal. Au contraire, sous hélium, outre la dégradation de surface, la diminution de la teneur en oxygène en surface du PET par XPS (Figure II-11) participe à l'affaiblissement de la tenue Al-PET : la courbe représentant le pourcentage d'aluminium arraché en fonction du rapport atomique O/C (XPS) fait apparaître l'existence d'une teneur limite en oxygène nécessaire à une bonne adhésion chimique. Ceci est en accord avec la diminution de la teneur en liaisons Al – PET mise en évidence par analyse de l'interface par XPS.

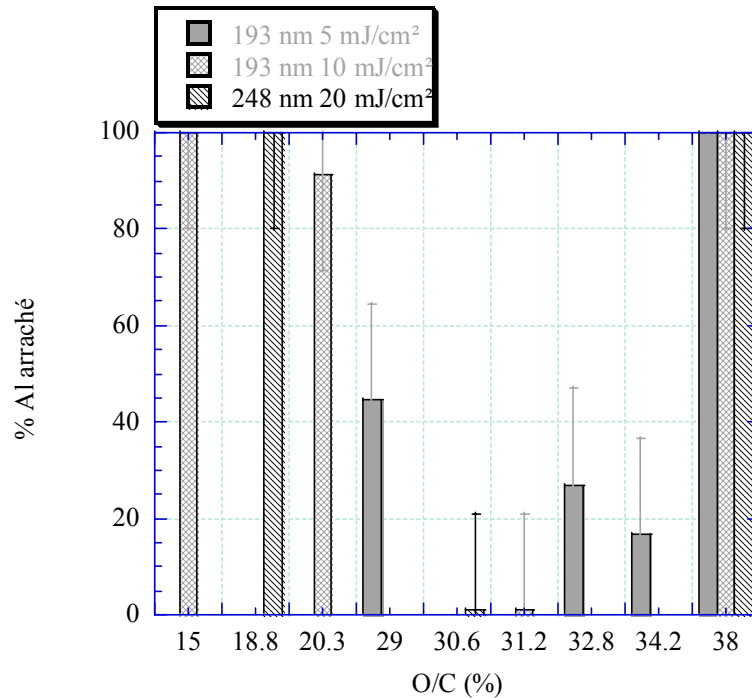


Figure II-11 : Corrélation entre l'adhérence (test manuel) et le pourcentage d'oxygène surfacique (XPS)(irradiation sous hélium à 193 et 248 nm avec 25-500 impulsions)

c) Conclusion

A la lumière de cette discussion nous pouvons déterminer les effets majeurs de l'irradiation laser à une fluence proche du seuil d'ablation, responsable des modifications des propriétés d'adhérence du PET :

- L'élimination de la couche de peau, responsable du manque d'adhésion du matériau non traité par amorphisation et/ou décapage de surface au cours de la première impulsion laser.
- La décarboxylation (photo- et pyrolyse) est rapide et entraîne la destruction des chaînes polymères. En conséquence la surface se recouvre d'une couche de faible cohésion très rapidement.
- L'extrême surface du matériau subit une oxydation modérée.
- Sous atmosphère privée d'oxygène la décarboxylation conduit à une diminution de la teneur en oxygène et par conséquent à l'affaiblissement de l'adhésion chimique entre l'aluminium et le PET.

La figure suivante (Figure II-12) représente schématiquement les modifications de l'interface Al-PET avec l'irradiation laser à faible fluence.

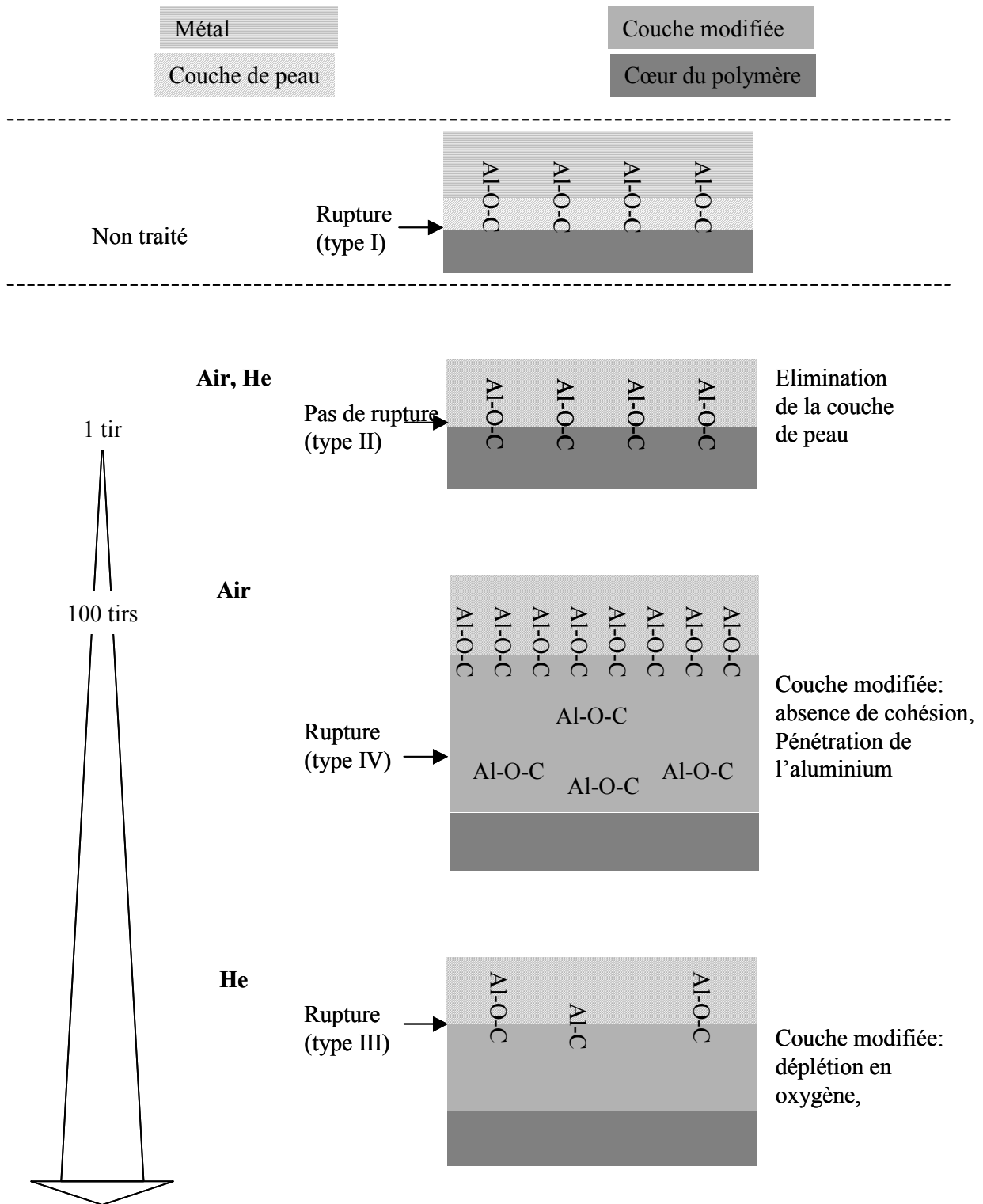


Figure II-12 : Représentation schématique de l'évolution de l'interface Al-PET avec le nombre d'impulsions laser à forte fluence

D Comparaison plasma-laser

Les résultats analysés et discutés tout au long de ce chapitre ont permis de caractériser les effets des procédés de préparation de surface avant métallisation : plasma hors-équilibre d'un mélange He-O₂, et laser excimère sous le seuil d'ablation. Nous allons maintenant comparer les relations entre les modifications de surface et l'adhérence découlant de ces deux procédés

1- Similitudes et différences

Le traitement plasma du PET conduit à une augmentation de l'adhérence Al-PET quelles que soient les conditions étudiées. Cette augmentation résulte de la conjugaison de trois effets de l'interaction plasma-matériau : gravure chimique et physique, oxydation et réticulation. Ces trois effets sont des facteurs favorables à l'adhésion. Chacun a un effet bénéfique sur l'adhérence, quelle que soit son intensité, dans la limite de nos conditions de traitement. L'oxydation de la surface de PET par greffage de fonctions oxygénées entraîne une augmentation de l'adhésion chimique (interactions de type Al-O-C). La réticulation permet à la surface polymère de conserver une bonne tenue mécanique, en outre elle est susceptible de renforcer la cohésion de la couche de peau. Quant à la gravure, son rôle est d'éliminer de la surface modifiée les fragments les plus volatils, susceptibles de former une couche de faible cohésion. En outre, elle est susceptible d'éliminer la couche de peau du matériau non traité.

Dans le cas du traitement laser, les effets induits ont des conséquences plus nuancées sur l'adhérence Al-PET. Selon leur intensité, les processus peuvent avoir un effet positif ou négatif sur l'adhérence. La décarboxylation, tout d'abord, est un facteur positif lorsqu'elle reste modérée. En effet elle peut permettre d'éliminer la couche de peau d'une part, et entraîner d'autre part des modifications de la structure polymère qui semblent favoriser l'adhérence (mobilité accrue des chaînes, volume libre augmenté...). L'oxydation modérée, ensuite, est à l'origine du renforcement de l'adhésion chimique. En revanche, ces deux facteurs ont des effets négatifs sur l'adhérence lorsqu'ils deviennent trop importants : la décarboxylation entraîne la destruction de la tenue mécanique de la surface, et l'oxydation joue un rôle de catalyseur de la photolyse et par conséquent de la fragmentation des macromolécules. Enfin, bien que nous n'ayons pas encore pu la mettre directement en évidence, l'amorphisation de la surface du PET semble avoir un effet bénéfique en supprimant le manque de cohésion de la couche de peau.

2- Discussion : les origines de l'augmentation d'adhérence Al-PET

La comparaison des effets induits par les deux procédés plasma et laser nous ont permis de mettre en évidence deux mécanismes responsables des modifications des propriétés d'adhérence de l'assemblage Al-PET : l'oxydation, la décarboxylation. Par ailleurs un troisième mécanisme semble s'imposer aux vues de notre interprétation de l'interaction laser-PET : l'élimination de la couche de peau par amorphisation et décapage (Figure II-13).

La **décarboxylation**, tout d'abord, est la conséquence de scissions initiées par les photons UV sur le PET. Elle entraîne la diminution du nombre de sites oxygénés, qui sont autant de sites d'ancrage chimique de l'aluminium. Toutefois son effet est bénéfique tant qu'elle reste de faible intensité.

L'**oxydation**, ensuite, joue un rôle majeur dans la force de l'adhésion chimique Al-PET. Cet effet semble plus sensible dans le cas du traitement plasma pour lequel on observe une corrélation nette entre l'augmentation de l'état d'oxydation et la force d'adhérence. Dans le cas du traitement laser, au contraire, cet effet n'est pas primordial car il est indissociable d'un détérioration de la cohésion du matériau.

L'**élimination** de la couche de peau, enfin, apparaît comme une condition sine qua non du renforcement de l'adhérence Al-PET, dans la mesure où, sans préparation de surface préalable, la rupture intervient dans cette couche de faible cohésion. Dans le cas du traitement plasma, cet effet peut résulter soit de la gravure, soit de la réticulation. Dans le cas du traitement laser nous supposons qu'elle disparaît suite à une fragmentation suffisante, au décapage, ou à l'amorphisation de la surface.

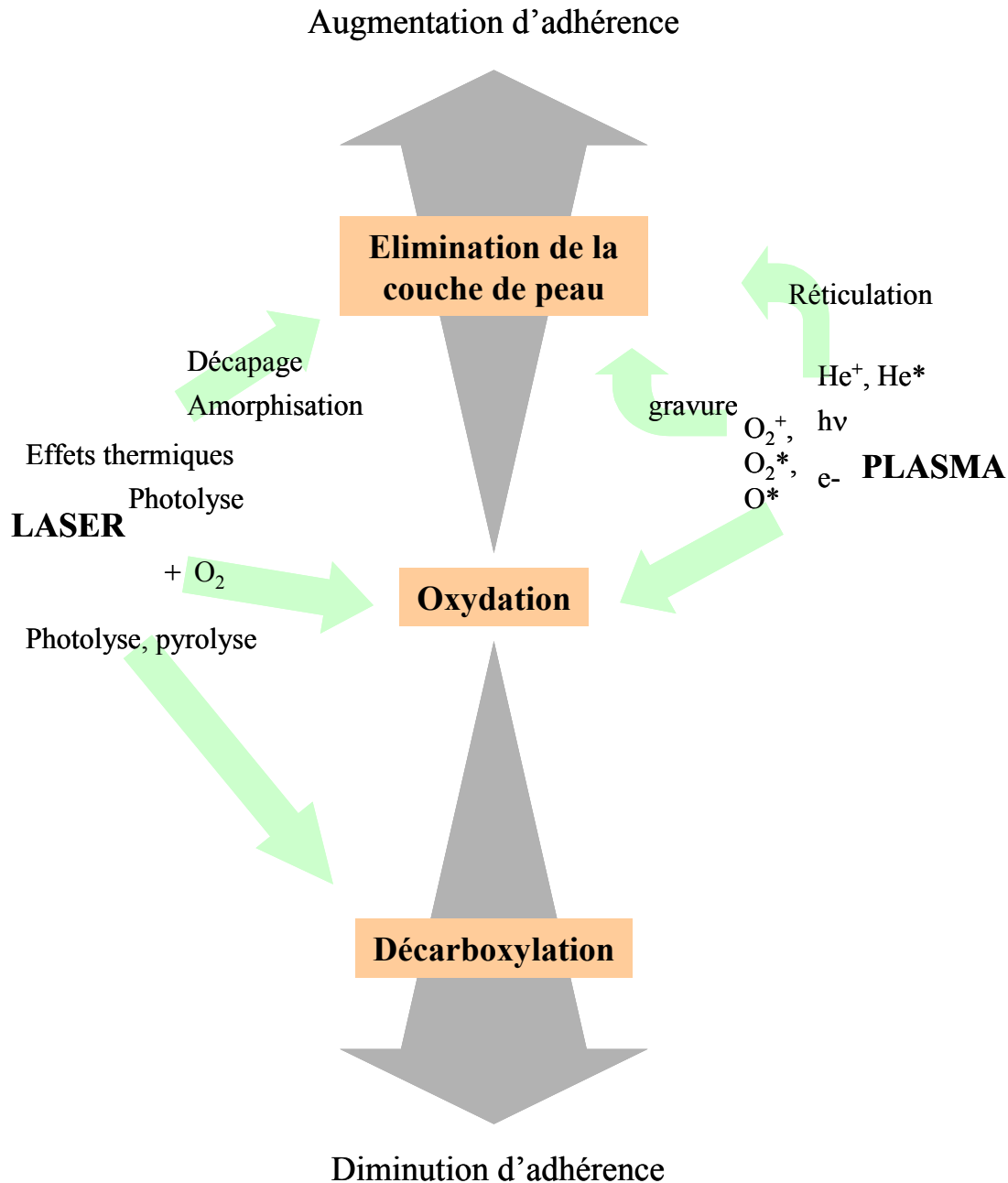


Figure II-13 : Schéma synthétique des effets responsables des modifications d'adhérence Al-PET après une préparation de surface par laser ou plasma

3- Conclusion

Finalelement l'interaction laser-PET apparaît comme destructrice de la structure polymère. L'oxydation est associée à la détérioration de la cohésion du matériau et conduit à une perte d'adhérence. L'interaction plasma-PET au contraire conduit à une oxydation constructive, qui conserve voire renforce la cohésion du polymère. La comparaison des mécanismes mis en jeu dans ces deux procédés nous amène à nous interroger sur le rôle du renforcement de l'adhésion chimique Al-PET. En effet nous avons observé une adhérence maximale atteinte pour des états d'oxydation très différents : l'élimination de la couche de faible cohésion

pourrait être en fait le facteur majeur du renforcement de l'adhérence, dans le cas du plasma comme dans celui du laser. Afin d'avoir des éléments de réponse à cette question il serait nécessaire de réaliser des études spécifiques de la structure du polymère et du métal à l'interface.

III Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'influence des paramètres des deux procédés de traitement de surface laser et plasma sur les propriétés d'adhésion du PET vis-à-vis de l'aluminium déposé par évaporation sous vide. La synthèse de ces résultats avec les modifications de la surface du PET induites par les traitements, analysées dans les deux chapitres précédents, nous a conduit à interpréter les facteurs de l'adhésion Al-PET.

Tout d'abord ces travaux ont permis de mettre en évidence l'efficacité de ces deux procédés de préparation de surface polymère pour promouvoir l'adhésion : l'adhérence Al-PET a été renforcée au point d'atteindre les limites supérieures des tests de pelage utilisés.

Dans le cas du traitement plasma, cet effet est lié au renforcement des interactions entre les atomes d'aluminium et les groupements oxygénés en surface du polymère. Les augmentations de l'état d'oxydation de la surface de PET (XPS et ToF SIMS), de ses propriétés de mouillabilité et de l'adhérence sont fortement corrélées. En outre aucune dégradation de l'adhérence n'est observée en augmentant le temps de traitement, suite à des processus de gravure (O_2) et de réticulation (He) intervenant simultanément aux réactions d'oxydation. Une question reste posée cependant, sur l'importance relative dans l'augmentation d'adhérence du renforcement des interactions chimiques par l'oxydation d'une part et de l'élimination de la couche de peau d'autre part.

Dans le cas du traitement laser, la promotion de l'adhérence résulte de modifications de la structure de la surface polymère. Une impulsion laser unique à une fluence suffisamment élevée, inférieure au seuil d'ablation néanmoins, entraîne une adhérence identique à celle mesurée après le traitement plasma. Les modifications apportées dans ces conditions de traitement n'ont pu être observées directement, toutefois elles sont d'ordre physique (décapage, amorphisation). Par conséquent le renforcement de l'adhérence Al-PET dans le cas du traitement laser n'est pas directement lié à la promotion des interactions chimiques à l'interface.

Dans le cas du PET, augmenter l'état d'oxydation de la surface par irradiation à faible fluence sous air conduit à une dégradation des chaînes polymères par photolyse. Par conséquent on

observe une perte d'adhérence malgré un renforcement notable des interactions Al-PET à l'interface, comparable à celui obtenu par traitement plasma. La rupture intervient dans le polymère, conséquence du manque de cohésion de la surface dégradée. La dégradation de la surface polymère est également une conséquence d'une irradiation prolongée à forte fluence, sous l'effet de l'accumulation des ruptures de chaînes par pyrolyse et photolyse.

Si l'augmentation des sites d'ancrage chimiques sur le PET par irradiation laser est néfaste à l'adhérence, nous avons également observé que leur élimination conduisait également à une perte d'adhérence. C'est le cas des irradiations sous gaz neutre avec un nombre d'impulsions suffisant.

Enfin, nous avons pu mettre en avant les différences de comportement des deux procédés étudiés lors de cette étude sur la promotion de l'adhérence Al-PET. Cette comparaison met en évidence les trois types d'interaction mis en jeu qui conduisent aux modifications de l'adhérence : l'élimination de la couche de peau, la décarboxylation, et l'oxydation.

CONCLUSION GENERALE

Les préparations de surface pour l'amélioration de la tenue des interfaces métal-polymère sont un sujet d'investigation très large pour lequel de nombreux travaux ont été menés, plus particulièrement en ce qui concerne l'utilisation des procédés plasma. Néanmoins, depuis plusieurs années, quelques équipes ont également montré l'intérêt des lasers excimère pour la préparation de surface de polymères avant métallisation ou collage.

Notre objectif est d'étudier et de comparer les modifications induites en surface d'un polymère, le PET, dans le cas de traitement par laser excimère et d'un traitement plasma 70 kHz hors-équilibre en milieu 5%O₂ – He et d'étudier les conséquences de ces traitements sur l'adhésion Al-PET dans le cas d'un dépôt métallique par évaporation.

En ce qui concerne, le traitement plasma, le choix des conditions opératoires et notamment de la composition du gaz plasmagène a été réalisé à partir d'une étude antérieure qui a mis en évidence l'intérêt de ce mélange gazeux pour combiner une oxydation de surface tout en conservant une forte stabilité à celle-ci par une réticulation de surface induite par la présence d'hélium dans la décharge. Dans le cas des traitements laser, notre travail a concerné l'étude d'un régime particulier de l'interaction laser UV-polymère, le régime de traitement de surface mené en dessous du seuil d'ablation du matériau. Des travaux antérieurs ont déjà montré l'efficacité de ce régime sur l'amélioration des propriétés d'adhésion de certains polymères.

Pour ces deux traitements, la première partie du travail réalisé a consisté en une caractérisation des modifications induites par les deux traitements sur la surface. Pour chacun, nous avons déterminé le rôle des différents paramètres du procédé sur les caractéristiques de la surface traitée. C'est ainsi que nous avons essentiellement étudié les évolutions de la surface du PET traité avec le temps de traitement en milieu plasma. Dans le cas d'un traitement laser, nous avons abordé le rôle du nombre d'impulsions réalisées (temps de traitement), de la composition de l'atmosphère gazeuse (neutre ou oxydante), de la fluence et de la longueur d'onde d'irradiation (193 nm ou 248 nm). Différentes techniques d'analyses des surfaces ont été mise en œuvre au cours de ce travail. L'étude de la topographie des surfaces traitées a été réalisée par MEB et AFM. Des informations sur la structure des surfaces après traitement ont été obtenues par AFM, MEB et IR-ATR. Enfin, la caractérisation des modifications chimiques de surface qui a constitué une part importante de notre travail a été menée par XPS et ToF SIMS.

Dans une seconde étape, nous nous sommes intéressés à l'évolution des énergies des surfaces selon les conditions de traitement plasma et laser, au travers d'un test de mouillabilité, par

mesure d'angle de contact statique. Nous avons ainsi accédé aux variations des composantes dispersives et acide-base des énergies de surface. Enfin, nous avons caractérisé l'adhésion métal-polymère. Pour cela, un dépôt d'aluminium par évaporation sous vide a été réalisé sur le PET. Nous avons ensuite caractérisé l'interface Al-PET d'un point de vue chimique en étudiant la composition et les liaisons chimiques présentes à l'interface par XPS et d'un point de vue macroscopique en utilisant des tests d'adhérence pour évaluer la tenue sous contrainte de cette interface selon les conditions de traitement préalable du PET. La mise au point d'un test fiable et adapté à nos besoins a également été l'objet d'un long travail. Plusieurs tests ont été réalisés : des tests de pelage manuel permettant de déterminer un pourcentage d'Al arraché sur le PET lors d'une sollicitation, des tests de pelage dans une machine de traction permettant de déterminer une force de pelage de l'assemblage et enfin à titre exploratoire un test de nanorayure permettant de déterminer une charge critique conduisant à une décohésion à l'interface Al-PET.

Dans le cas d'un traitement plasma, les modifications de la topographie des surface traitées sont extrêmement limitées. Le traitement conduit à une **gravure** de la surface, qui pour des temps de traitement long (20 s), fait apparaître une modification de l'état de la surface résultant probablement d'une gravure sélective des zones amorphes du PET. L'essentiel des modifications apportées au PET lors d'un tel traitement est de nature chimique, et celles-ci sont clairement identifiables après 0.1s de traitement par XPS et Tof SIMS. Leur évolution avec le temps de traitement pour des temps supérieurs à 1 s est faible. Dans le cas d'une décharge 5%O₂-He, l'**oxydation** de la surface est manifeste (augmentation de O/C en XPS et en Tof SIMS, de OH-/CH- ainsi que des fragments caractéristiques d'une oxydation). L'analyse XPS fait apparaître une diversification probable des fonctions oxygénées après traitement (élargissement des pics C-O et O=C-O) mais ne permet pas d'identifier de nouvelle liaison. Aucune dégradation de la surface par fragmentation des macromolécules n'est mise en évidence. Au contraire, le traitement semble conduire à une **réticulation** de surface, phénomène attribué à l'effet de l'hélium dans la décharge et se traduisant par une excellente stabilité dans le temps de la surface traitée. On ne détecte pas non plus la présence de produits dégradés résultant de l'oxydation de la surface (LOMW) qui sont probablement évacués dans le flux gazeux au cours du traitement. Les conséquences de ces modifications sur les propriétés de surface sont immédiates. Leur analyse fait apparaître une augmentation de l'énergie des surfaces traitées qui se manifeste par une augmentation de la composante acide-base du travail d'adhésion en présence d'un liquide polaire comme l'eau. L'analyse des

propriétés de mouillabilité de la surface avec des liquides de différents pH indique que la surface acquiert essentiellement un caractère acide que nous rapprocherons de la formation d'acide carboxylique en surface.

Dans le cas de traitements laser, l'ensemble des résultats obtenus nous amène à considérer **deux régimes de traitement** pour lesquels des différences sensibles sont détectées en terme d'effet induits sur les matériaux.

Le premier régime concerne les traitements réalisés à **basse fluence** laser (5 mJ/cm^2 pour le PET), le second les traitements réalisés à **haute fluence**, c'est-à-dire proche du seuil d'ablation du matériau. La limite en fluence entre ces deux régimes n'est pas déterminée avec certitude mais à partir de nos résultats, nous émettons l'hypothèse que l'un des effets physiques essentiels qui sépare ces deux régimes est lié à l'**amorphisation** du matériau, rendue possible au-delà d'un certain seuil de fluence incidente (la découverte et la détermination expérimentale d'un seuil d'amorphisation pour les polymères semi-cristallins sous irradiation laser excimère par des effets thermiques et/ou photolytiques a été faite il y a une quinzaine d'années sur le PET). Le seuil d'amorphisation est de l'ordre de la dizaine de mJ/cm^2 pour le PET ($< 10 \text{ mJ/cm}^2$ à 193 nm, $> 10 \text{ mJ/cm}^2$ à 248 nm).

Indépendamment du régime faible ou haute fluence, le traitement laser sous air (à 193 nm ou 248 nm) est responsable de deux phénomènes principaux qui coexistent :

Une **décarboxylation** de la surface de PET qui est la conséquence directe de l'irradiation de la surface par les photons UV. Celle-ci est mise en évidence par XPS. Cette décarboxylation est d'autant plus importante que la densité de photons absorbés, proportionnelle à la fluence, est élevée. Elle conduit à un appauvrissement de la surface en oxygène (diminution de O/C), à l'élimination des sites traditionnellement mis en jeu dans les liaisons aluminium-PET et à une fragmentation des chaînes de PET.

Une **oxydation** du PET sous l'effet de réactions en phase hétérogène entre la surface de PET irradiée et activée (formation d'espèces radicalaires en surface) et l'oxygène de l'air. Cette oxydation conduit à la formation de groupements oxydés en surface de type alcool et carboxyle mais également de liaisons de type C=O (à la différence de l'oxydation sous plasma).

Dans le régime basse fluence, la compétition entre la décarboxylation et l'oxydation de surface conduit à un accroissement global de la teneur en oxygène du matériau (augmentation

de O/C, OH-/CH-). Cette oxydation est rapide mais n'intervient qu'après une phase d'activation de la surface se produisant typiquement pendant la première centaine d'impulsions laser sur le matériau.

Dans le régime haute fluence, la décarboxylation du matériau devient prépondérante et le traitement induit un appauvrissement global de la surface en oxygène mis en évidence par XPS (l'analyse Tof SIMS fait néanmoins apparaître une probable oxydation de l'extrême surface en contact avec l'air).

Outre ces modifications de nature chimique, les traitements laser conduisent à des modifications physiques de la surface.

De façon générale, les modifications de la topographie de surface sont faibles à l'exception de traitements menés au voisinage du seuil d'ablation. Toutefois, nous avons en évidence une **dégradation** de la surface après des traitements laser, qui conduit à la formation d'une couche de faible cohésion constituée de chaînes de PET de faible poids moléculaire. La formation de cette couche résulte de plusieurs phénomènes : la décarboxylation (effet photolytique des UV) qui conduit à une fragmentation de la chaîne principale du matériau et la photooxydation. La dégradation par décarboxylation pourrait être prépondérante dans le régime forte fluence alors que la dégradation par photooxydation serait le mécanisme essentiellement responsable à faible fluence. Il résulte de l'ensemble de ces effets que la formation d'une couche dégradée est plus rapide pour les traitements à forte fluence.

La conséquence des traitements laser sur les propriétés de mouillabilité des surfaces traitées fait apparaître que l'oxydation de la surface dans le régime basse fluence est responsable de l'augmentation des propriétés acide-base et de l'apparition de sites acides en surface. C'est dans ce régime que l'on obtient les énergies de surface les plus élevées (en raison de l'oxydation) ; celles-ci sont alors voisines de celles obtenues après un traitement plasma du PET. Cependant, il faut souligner qu'en raison de la fragmentation associée à l'oxydation en traitement laser le vieillissement des surfaces est plus marqué que dans le cas d'un traitement plasma, pour lequel la stabilité de la surface oxydée est favorisée par la réticulation du matériau. Dans le régime haute fluence, la décarboxylation à laquelle sont peut-être associés d'autres phénomènes de gravure des groupements oxydés sous l'effet des photons UV et la faible teneur en oxygène des surfaces traitées ont pour conséquence une relative amélioration de l'énergie de surface, amélioration toujours plus réduite que pour le régime basse fluence.

En ce qui concerne maintenant l'aptitude à la métallisation de ces surfaces traitées, nous avons montré que le traitement plasma et le traitement laser permettaient d'améliorer de façon considérable la tenue de l'interface Al-PET qui, rappelons le, s'établit par l'intermédiaire de liaisons chimiques polymère-métal faisant appel aux fonctions ester du PET. Il est également généralement admis que la tenue de l'adhésion Al-PET est limitée en l'absence de prétraitement par la présence d'une couche de peau de faible cohésion en surface du PET liée à la mise en œuvre du film.

Nous avons montré, à partir des tests de pelage, que les propriétés mécaniques de l'interface Al-PET pouvaient être significativement améliorées sur toute la gamme de temps de traitement étudié pour le traitement plasma. Ce comportement est alors corrélé à l'augmentation des fonctions chimiques interfaciales Al-PET détectées par XPS. Dans le cas du traitement laser, le rôle des conditions de traitement sur l'efficacité de celui-ci est beaucoup plus marqué. En effet, les tests de pelage montrent que l'amélioration de l'adhésion n'est obtenue que pour des traitements à faible nombre de tirs. Dans tous les cas, une irradiation trop importante de la surface par les UV conduit à une détérioration de l'adhésion qui est attribuée à la formation de la couche dégradée de surface (photolyse et/ou photooxydation) et à la gravure des sites d'ancrage chimique de l'aluminium.

La fluence est également un paramètre critique pour l'optimisation des propriétés d'interface. Seul un traitement mené au voisinage du seuil d'ablation (avec un nombre d'impulsions très restreint pour éviter la dégradation) permet d'optimiser cette tenue. Les bonnes propriétés d'adhésion sont alors essentiellement attribuées en laser à l'élimination de la couche de faible cohésion initiale obtenue à forte fluence par décapage et/ou dégradation lors de l'amorphisation du matériau.

L'élimination de la couche de faible cohésion est une condition nécessaire à l'optimisation des propriétés de l'interface Al-PET. Elle est aisément obtenue en une seule impulsion par décapage et/ou effet thermique (amorphisation) lors de l'irradiation laser à forte fluence. L'absence de mise en évidence d'effet d'oxydation après une seule impulsion laser tendrait à confirmer qu'une oxydation du PET n'est pas nécessaire pour renforcer la tenue Al-PET. Dans le cas d'un traitement plasma, l'élimination de la couche est également obtenue par le bombardement de la surface par les espèces énergétiques du plasma conduisant de surcroît à une réticulation qui renforce la tenue mécanique de l'interface. Cet effet, auquel s'ajoute l'oxydation de surface, est responsable des bons résultats obtenus.

Enfin, les traitements laser à faible fluence permettent aussi d'accroître dans une certaine mesure l'adhésion Al-PET mais leur efficacité est modérée par la dégradation oxydative du matériau sous irradiation laser.

Ce travail a donc permis de dégager les effets, les conséquences et les mécanismes responsables de l'évolution de l'adhésion Al-PET après traitement plasma et laser. La poursuite de ces travaux et leur extension à d'autres matériaux permettraient d'améliorer encore la compréhension des phénomènes présents. La difficulté d'appréhender précisément les phénomènes mis en jeu et leurs conséquences sur l'adhésion se heurte souvent néanmoins à la difficulté de caractériser très précisément les modifications induites par les traitements, modifications d'extrême surface et de définir précisément la zone fragile de l'assemblage Al-PET.

ANNEXES

ANNEXE I

Analyse enthalpique différentielle

DSC : Differential Scanning Calorimetry

I Principe

L'objectif de ce type d'analyse est de mesurer la variation d'enthalpie d'un échantillon lors de ses changements de phase ou de structure. En pratique le matériau est chauffé ou refroidi selon une rampe linéaire de température. La grandeur mesurée est la chaleur Q fournie ou retirée à cet échantillon pour conserver la vitesse de variation de température. On utilise pour cela une cellule de chauffage jumelle à vide qui sert de référence et on mesure la différence de puissance de chauffe W entre les deux cellules :

$$W = \frac{dQ}{dt}$$

Chaque changement de phase de premier ordre (fusion ou cristallisation) forme un pic (cf figure), et les changements d'état de second ordre (transition vitreuse) sont représentés par un saut.

Dans le cas où la capacité calorifique C_p ne varie pas entre les deux états, c'est-à-dire si la ligne de base de la courbe est plate, l'aire des pics de changement d'état est proportionnelle à l'enthalpie de fusion. En effet l'équation de Gray ^[Hladik90] donne :

$$\frac{dH}{dt} = -R_s C_s \frac{d^2 Q}{dt^2} - \frac{dQ}{dt} + (C_s - C_r)w$$

où C_s et C_r sont les capacités calorifiques respectives de l'échantillon et de la référence

R_s est la résistance thermique de l'échantillon

W est la vitesse de balayage en température

$(C_s - C_r)w$ représente la ligne de base et $\frac{d^2 Q}{dt^2}$ est nul si la ligne de base est plate

Il reste donc $\Delta H_{pic} = -S$ où S est l'aire du pic $(\int_{pic} \frac{dQ}{dt} - \int_{pic} (C_s - C_r)w)$

II Mesure du degré de cristallinité d'un polymère

Dans le cas où l'échantillon est un polymère cette analyse peut servir à mesurer son degré de cristallinité. En effet sa chaleur de fusion augmente avec la cristallinité du polymère puisque l'ordre est plus important. On a :

$$X_c = \frac{\Delta H^M}{\Delta H^*}$$

où M et * correspondent respectivement au polymère étudié et au polymère 100% cristallin.

Dans le cas du PET utilisé pour cette étude, nous avons obtenu les courbes suivantes (Figure II-1 et Figure II-2) :

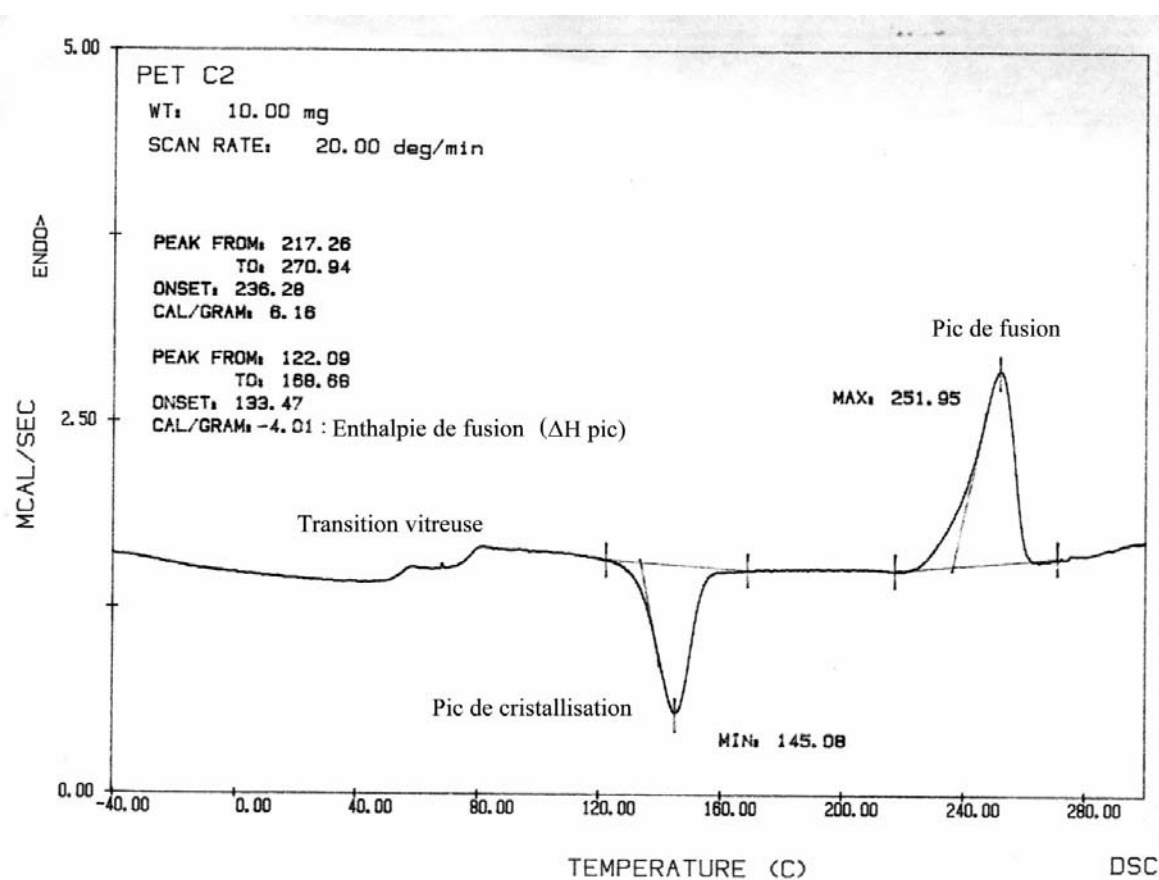


Figure II-1 : Courbe DSC du PET-1^{er} passage

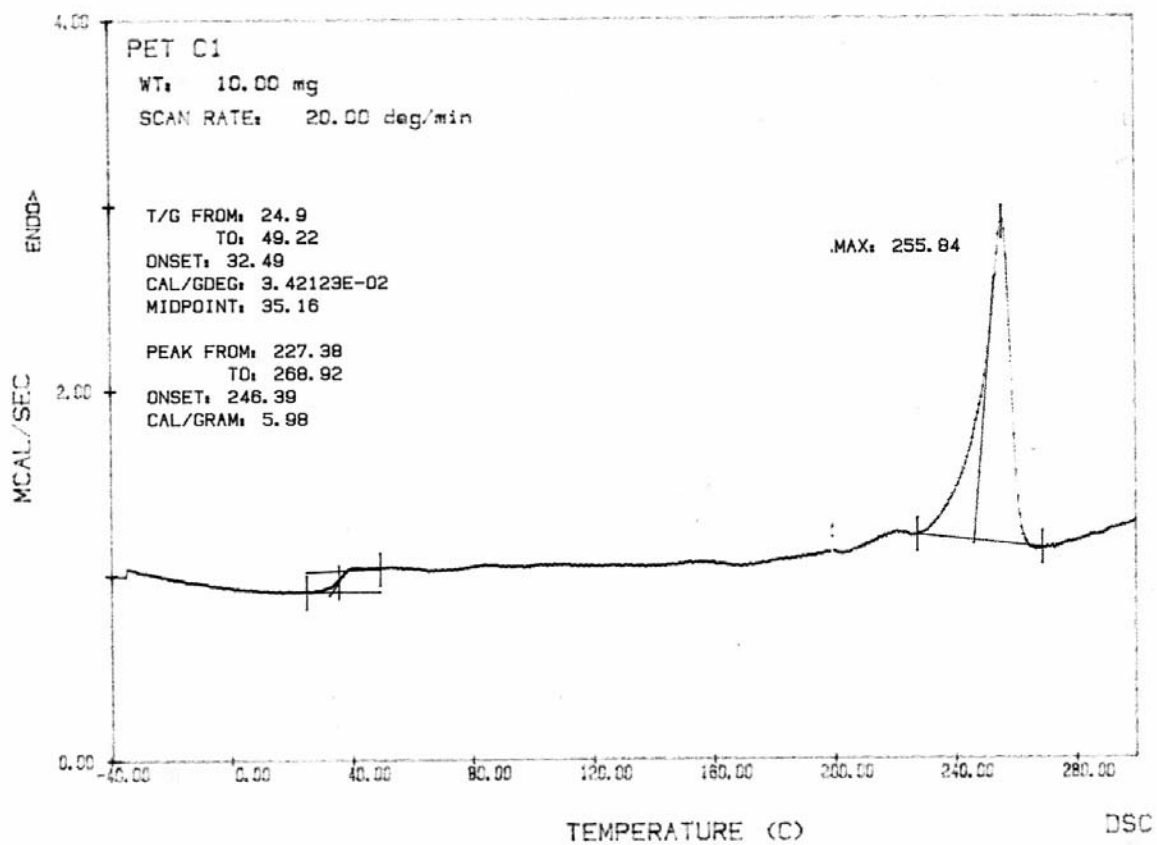


Figure II-2 : Courbe DSC du PET-2^{ème} passage

ANNEXE II

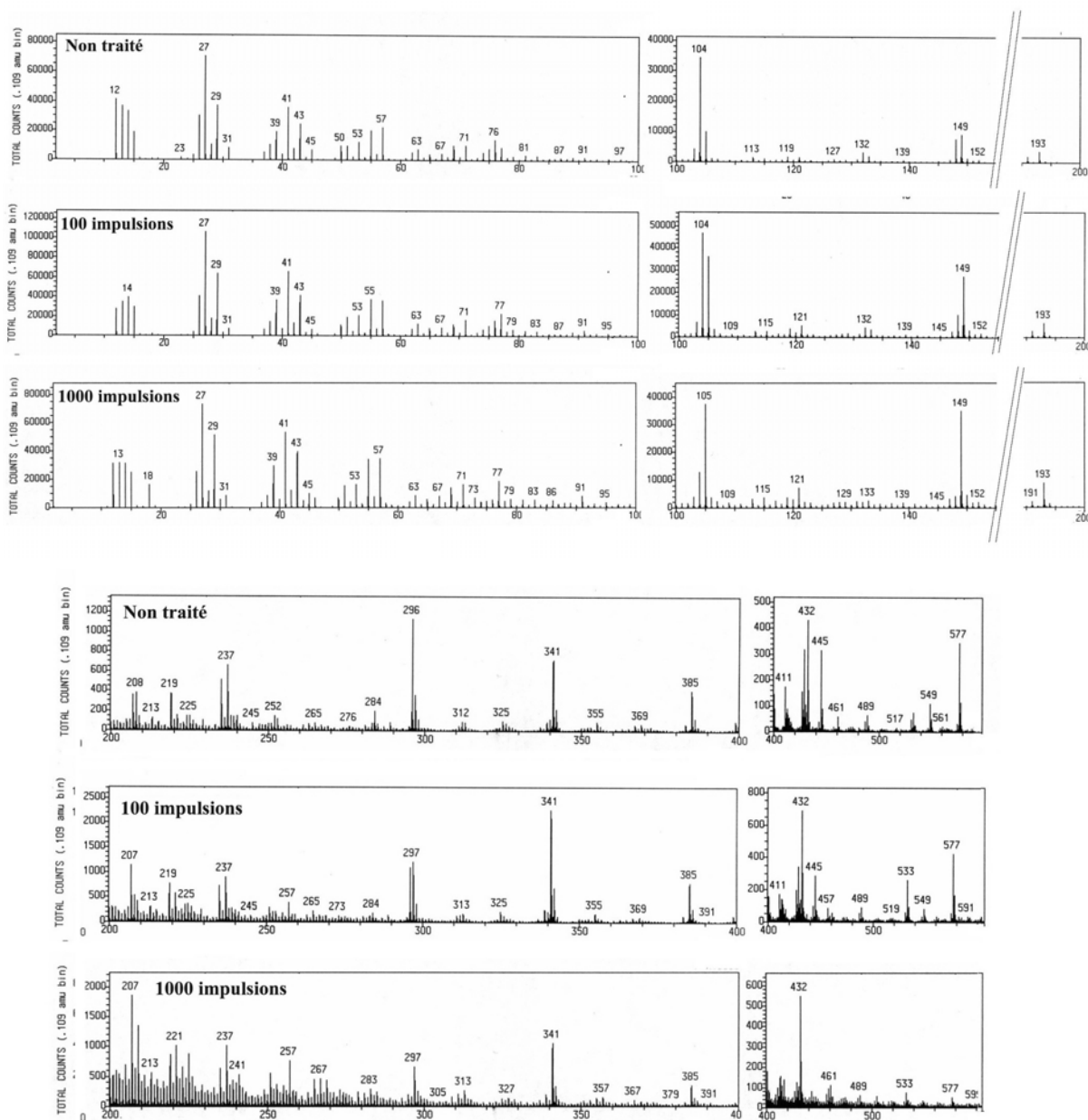
Propriétés des polymères étudiés

Sont présentées dans cette annexe quelques propriétés des trois polymères étudiés dans ce travail, à titre de comparaison (données fournisseur).

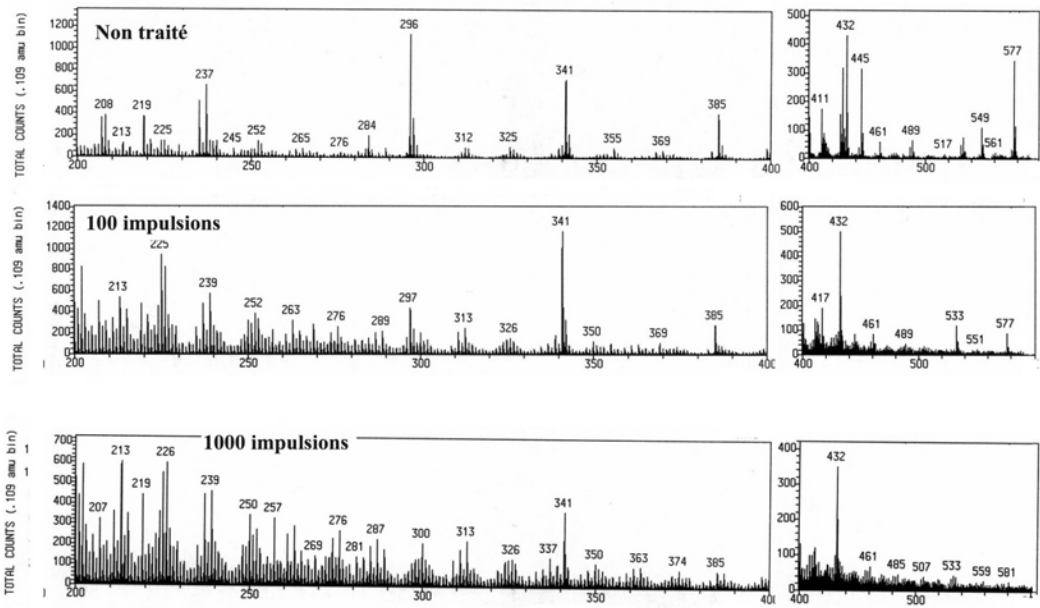
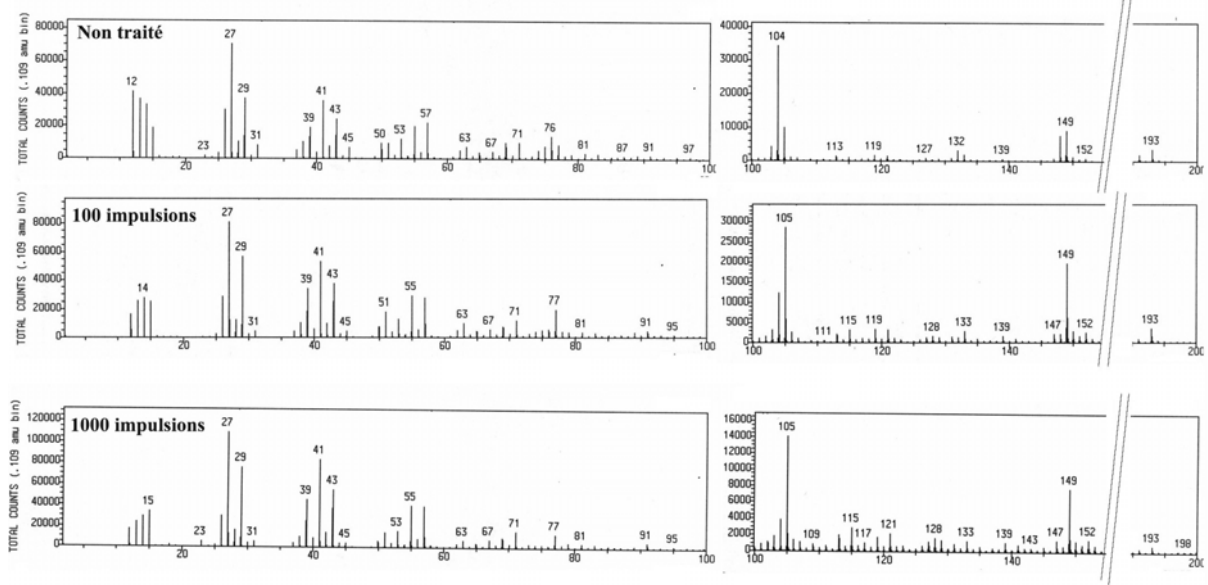
	PET	PBT	PC
Densité (g/cm ³)	1,36	1,31	1,2
Dureté Rockwell	M 94-101	M 70	M 70
Elongation à la rupture (%)	60-165	250	100-150
Résistance à la traction (MPa)	80	50	55-75
Résistance aux chocs (J.m ⁻¹)	13-35	60	600-850
Température maximale d'exploitation (°C)	115-170	120	115-130
Absorption d'eau -équilibre (%)	< 0,7		0,35
Indice limite d'oxygène (%)	21	25	25-27

ANNEXE III

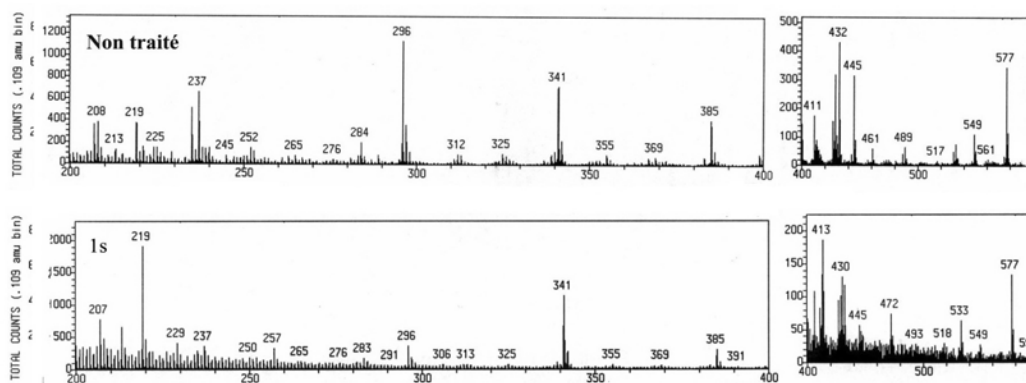
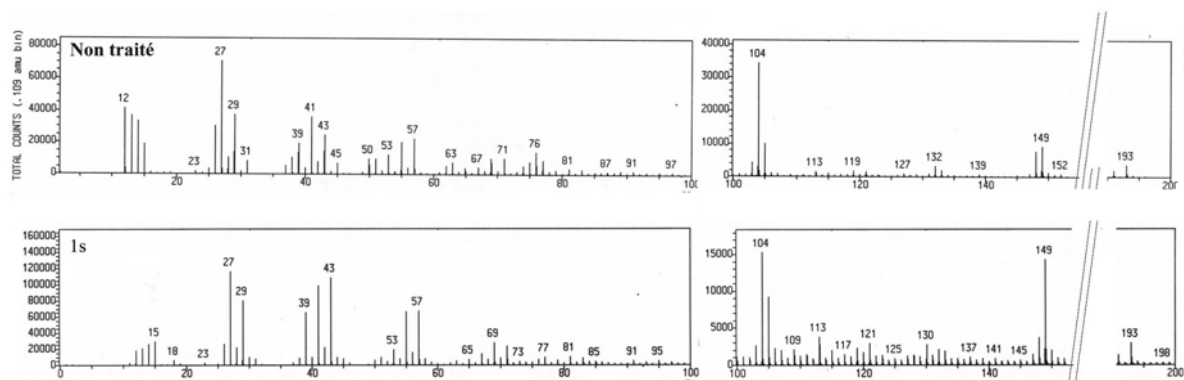
Spectres ToF SIMS du PET

5 mJ/cm² 248 nm sous air

20 mJ/cm² 248 nm sous air



Plasma 5%O₂-He



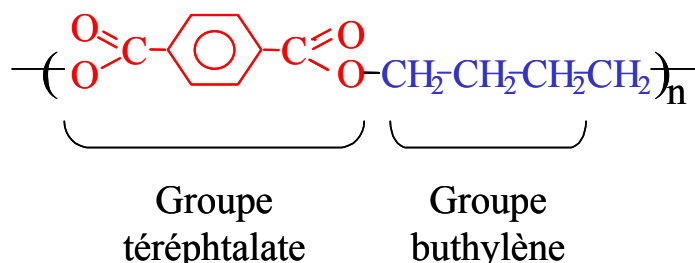
ANNEXE IV

Comparaison avec la préparation de surface par laser excimère du PBT et du PC avant métallisation

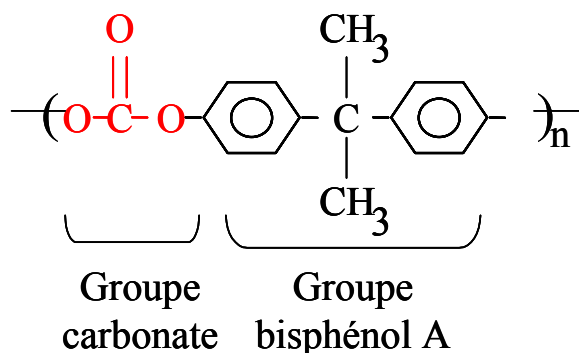
I Les polymères

Nous avons comparé l'effet d'un traitement laser sur les propriétés de mouillabilité et d'adhésion de polymères proches du PET : le PBT et le PC. Pour ces matériaux les traitements ont été menés sur une plage de fluence variant de 5 mJ/cm² à 20 ou 30 mJ/cm² (selon le seuil d'ablation du matériau à la longueur d'onde considérée).

Le polybutylène téréphtalate (PBT), qui ne se distingue du PET dans la composition que par son groupement butyle, mais dont la cristallinité, l'épaisseur et les propriétés mécaniques sont différentes^[Trotignon96]. Nous avons utilisé un film de PBT semi cristallin d'épaisseur 300 µm fourni par Goodfellow. Le PBT a été métallisé avec du cuivre et de l'aluminium.



Le polycarbonate qui possède comme le PET un noyau aromatique et un groupement polaire, ici un carbonate (-O-(C=O)-O-), sous la forme d'un film amorphe. Le PC a été métallisé avec de l'aluminium. Nous avons utilisé un film de PC amorphe d'épaisseur 100 µm fourni par Goodfellow.



II La mouillabilité

Comme observé pour le PET, la composante dispersive de l'énergie libre superficielle du PBT et du PC ne varie pas après traitement par laser ; les variations de l'angle de contact avec l'eau sont donc à nouveau caractéristiques des modifications de l'interaction acide-base. De façon générale, l'efficacité du traitement laser pour améliorer l'hydrophilie de la surface est dépendante de la longueur d'onde et du polymère considéré (Tableau II-1).

Polymère		Traitement		
		PC	PBT	PET
Non traité		$86 \pm 3^\circ$	$81 \pm 3^\circ$	$77 \pm 3^\circ$
193 nm	Air	50%	60%	50%
	Gaz neutre		15%	20%
248 nm	Air	27%	25%	45%
	Gaz neutre	20%		20%

Tableau II-1 : Variation relative maximale de l'angle de contact eau-polymère après irradiation par laser excimère en fonction de la longueur d'onde et de la couverture gazeuse

Les comportements obtenus pour le PET à 193 nm et 248 nm et le PBT à 193 nm selon la fluence de travail sont similaires. C'est ainsi que l'effet de l'oxydation de la surface sur les propriétés de mouillabilité (angle de contact plus faible dans le cas d'un traitement oxydant par rapport à l'hélium) ne se manifeste qu'après quelques dizaines d'impulsions laser. Cet effet apparaît plus rapidement quand la fluence est élevée. Par ailleurs, l'amélioration des propriétés de mouillabilité est d'autant plus marquée que la fluence de travail est faible. Elle sature après quelques centaines d'impulsions.

Le comportement du PBT à 248 nm est globalement différent. En effet, la mouillabilité des surfaces traitées varie plus faiblement avec la fluence et cette évolution est contraire à celle observée précédemment : à faible fluence (5 mJ/cm^2), la mouillabilité est inférieure à celle obtenue après un traitement à 20 mJ/cm^2 .

Le comportement du PC est singulier à faible fluence ($\leq 10 \text{ mJ/cm}^2$) : l'augmentation de mouillabilité est très faible ($\Delta\theta/\theta < 10\%$). Pour les fluences supérieures comprises entre 10 et 30 mJ/cm^2 , l'angle de contact diminue d'autant plus rapidement que la fluence augmente. Il

atteint à fort nombre d'impulsions une valeur minimale de l'ordre de 60°, c'est-à-dire proche de celle du PBT traité à forte fluence à 248 nm.

Pour les fluences proches du seuil d'ablation (≥ 30 mJ/cm²) l'angle de contact diminue en début de traitement puis augmente jusqu'à atteindre une valeur proche de celle du PC non traité.

III L'adhérence

La métallisation est réalisée dans les mêmes conditions par évaporation sous vide. L'adhérence est mesurée par pelage, cependant il nous a été impossible d'utiliser strictement le même test pour chaque assemblage (Tableau III-1). Nous ne pourrions donc pas comparer les valeurs entre elles, mais simplement leurs variations.

Polymère	Métal	Test de pelage	Mesure
PET	Al	180° par machine de traction adhésif EAA Rayofix [®] (Amcors Flexibles)	Force de pelage (N/cm)
	Cu	180° par machine de traction adhésif EAA Integral 625 [®] (Dow)	
PBT	Cu	180° par machine de traction adhésif EAA Integral 625 [®] (Dow)	Force de pelage (N/cm)
	Al	Manuel	% Al arraché sur le film
PC	Al		

Tableau III-1 : Conditions de pelage pour les assemblages Al-PBT, Cu-PBT et Al-PC

Dans tous les cas nous avons mis en évidence l'efficacité de l'irradiation laser sur l'amélioration des propriétés d'adhérence. Toutefois les conditions de traitement assurant une augmentation d'adhérence diffèrent selon la nature du polymère :

L'augmentation de la force de pelage Cu-PBT requiert l'accumulation de plusieurs dizaines d'impulsions (à 248 nm sous air) pour être significative. Cette phase de latence, qui peut être rapprochée de la phase d'activation observée avec le PET à faible fluence, est d'autant plus

grande que la fluence de traitement est faible. On n'observe pendant cette phase qu'une diminution modérée de l'angle de contact avec l'eau (Figure III-1).

Enfin, l'irradiation à faible fluence du PBT entraîne une forte augmentation de son adhérence vis-à-vis du cuivre (248 nm sous air), comparable à celle obtenue à forte fluence (Figure III-1). Dans le cas du PET, l'irradiation à faible fluence n'entraînait qu'une augmentation très limitée de l'adhérence, vis-à-vis du cuivre comme de l'aluminium.

Dans le cas des assemblages Al-PBT traité à 193 nm et Al-PC traité à 248 nm, aucune dégradation significative de l'adhérence n'est observée, quel que soit le nombre d'impulsions. Au contraire, pour le PET, nous avons constaté une nette dégradation de l'adhérence due à un manque de cohésion du polymère pour un nombre d'impulsions trop important.

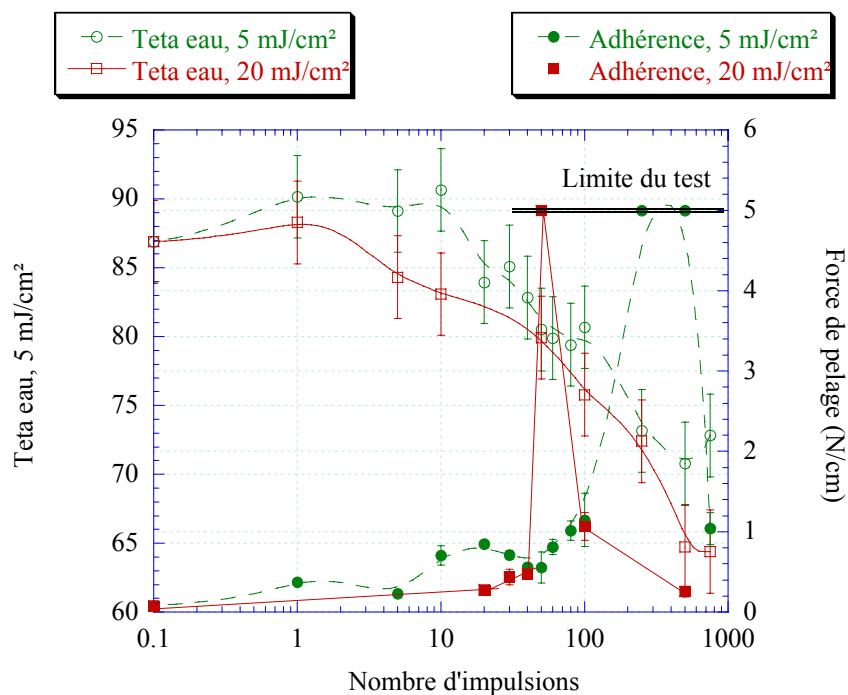


Figure III-1 : Corrélation entre les variations de mouillabilité du PET irradié par laser (248nm sous air) et l'adhérence du système Cu-PBT

Ces différences de comportement amènent aux tendances suivantes :

1. La fragmentation des chaînes polymères par oxydation est moins importante pour le PBT et le PC que pour le PET.
2. La dégradation des macromolécules par photolyse et pyrolyse est également nettement moins importante pour le PC et le PBT que pour le PET (dégradation à forte fluence). Le polycarbonate possède un coefficient d'absorption plus faible que le

PET, la densité de photons absorbés est par conséquent moins importante. Le PBT quant à lui a un coefficient d'absorption proche de celui du PET, cependant sa concentration en chromophores est inférieure (groupement butyle à la place d'un groupement éthyle).

3. Enfin, nous n'avons constaté aucun effet sur les propriétés d'adhérence du PC et du PBT après une seule impulsion, contrairement au cas du PET. Nous pouvons supposer que, la faible adhérence des deux polymères non traités n'est pas due à la présence d'une couche de peau. En effet le PBT est cristallin, mais sa cristallisation est plus rapide que celle du PET, la probabilité de création d'une couche superficielle de faible cristallinité est donc plus faible. Le PC quant à lui est amorphe.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. B. **Agius**, M. Froment et co-auteurs, “*Surface interface et films minces*” Ed Dunod (1990)
2. J. **Alexis**, S. Petit, J-D. Béguin, P. Laurens, F. Aréfi-Khonsari, J-A. Petit, Proceeding JADH 01 (2001)
3. **APME** Association of Plastics Manufacturers in Europe (2003)
4. F.**Aréfi-Khonsari**, M. Tatouljian, N. Shahidzadeh, J. Amouroux, Plasma Processing of Polymers (1997) ed R. d’Agostino et al, Kluwer Academic Publishers 165
5. F. **Aréfi-Khonsari**, G. Placinta, J. Amouroux, G.Popa, Eur. Phys. J. AP 4 (1998) 193
6. L. **Aubanel**, D. Sage, M. Autric, M. Provost, J.C. Henri, Prix académique du CLP
7. S. **Ayrault**, A. Chateauminois, J.P. Soulier, D. Tréheux, A. B. Vannes, CLP Bulletin de Liaison 18 p.26
8. T. **Bahners**, D.Knittel, F. Hillenkamp, U. Bahr, C. Berndorf, E. Schollmeyer, J. Appl. Phys. 68 (4) (1990) 1854
9. E.M. **Bachari**, S. Ben Amor, G. David, P. Jacquet, G. Nansé, M. Nardin, Proceeding EURADH 2000 Lyon (2000) 503-508
10. D. **Barton**, J.W. Bradley, K.J. Gibson, D.A. Steele, R.D. Short, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7150
11. P. **Bertrand**, communication privée (2003)
12. C. **Bichler**, H.C. Langowski, U. Moosheimer, B. Seifert J. Adhesion Sci. Technol.11(2) (1997) 233
13. M. **Bou**, J.M. Martin, T. Le Mogne, Appl. Surf. Sci. 47 (1991) 149
14. J. **Brandrup**, E-I. Immergut, Polymer Handbook 2nd edition (1975) Wiley publication ,NY
15. D. **Briggs**, Surf. Interface Anal. 15 (1990) 734
16. D. **Briggs** and M. P. Seah, in Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons (eds.), (1990) p 413
17. I.W. **Boyd**, “Laser Processing of Thin Films and Microstructures (Oxidation, Deposition and Etching of Insulators”, Springer Series in Materials Science 3 (1987) 66
18. R.W. **Burger**, J.L. Gerenser, « Metallized Plastics 3 : Fundamental and Applied Aspects », edited K.L. Mittal, Plenum Press, NY (1992) 179
19. **Calderone**, R. Lazzaroni, J.L. Bredas, Q.T. Le, J.J. Pireaux, J. Chem. Phys. 102 (10) (1995).4299
20. M. **Carrega**, « Les polymères, de la molécule à l’objet », ed EDP Sciences (1999) 19
21. J-R. **Chen**, X-Y. Wang, T. Wakida, J. Appl. Polym. Sci. 72 (1999) 1327

22. M. **Chtaib**, E.M. Roberfroid, Y. Novis, J. Vac. Sci. Technol., A7(6) (1989) 3233
23. M. **Chtaib**, E.M. Roberfroid, Y. Novis, J.J. Pireaux, R. Caunado, P. Lutgen, G. Feyder, J.Vac. Sci. Technol. Vol A7 n°6 (1992)
24. D.T. **Clark**, A. Dilks, D. Shuttleworth, « Polymer Surfaces. The Application of Plasmas to the Synthesis and Surface Modification of Polymers” Wiley 1978
25. **Cornet**, J.P. Deville, « Physique et Ingénierie des Surfaces » chap 4, EDP Sciences
26. R. **Cueff**, G. Baud, J.P. Besse, M. Jacquet, M. Benmalek, J. Adh. 42 (1993) 249
27. R. **Cueff**, G. Baud, J.P. Besse, M. Jacquet, in JADH 95 (1995) p.120-122
28. R. **Cueff**, G. Baud, M. Benmalek, J.P. Besse, J.R. Butruille, H.M. Dunlop, M. Jacquet, Thin Solid Film 270 (1995) 230
29. R. **Cueff**, G. Baud, M. Benmalek, J.P. Besse, J.R. Butruille, M. Jacquet, Surf. Coatings Technol. 80 (1996) 96
30. R. **Cueff**, G. Baud, J.P. Besse, M. Jacquet, M. Benmalek, J.R. Butruille, Appl. Surf. Sci. 115 (3) (1997) p.292-298
31. M. **Da Costa**, Technologies internationales 80 (2002) 25
32. Y. De **Puydt**, P. Bertrand, T.C.Clark, Chem. Phys. Lett., 121 (1985) 239
33. Y. De **Puydt**, P. Bertrand, P. Lutgen, Proceedings 3ème journées sur l’adhésion, Université Claude Bernard, Lyon, France (1987) 86
34. Y. **De Puydt**, Y. Novis, M. Chtaib, P. Bertrand, P. Lutgen, Le Vide, les Couches Minces supp au n°243 (1988)
35. Y. **De Puydt**, P.Phuku, P. Bertrand, « Interfaces in New Materials » Ed P. Grange and B. Delmon (1991)149
36. Y. De **Puydt**, D. Léonard, P. Bertrand, « Metallization of Polymers », American Chemical Society (1990) 210
37. Y. **De Puydt**, D. Léonard, P. Bertrand, Metallized Plastics 3 : Fundamental and Applied Aspects, ed K.L. Mittal, Plenum Press, NY (1992) 225
38. J.L **Delcroix**, C. Matos-Ferreira, A. Ricard, « Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés », ed. du CNRS (1975)
39. J.L. **Droulas**, Y. Jugnet, T.M. Duc, “Metallized Plastics 3 : Fundamental and Applied Aspects” edited by K.L. Mittal, Plenum Presse, NY, (1992)
40. D.S. **Dunn**, A.J. Ouder Kirk, Macromolecules 23(3) (1990) 770
41. A.S. **Duwez**, C. Poleunis, P. Bertrand, B. Nysten, Langmuir 17 (2001) 6351
42. P.E. **Dyer**, R. Srinivasan, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 445
43. P.E. **Dyer**, R.J. Farley, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 765

44. F.D. **Egitto**, Pure & Appl. Chem 62(9) (1990) 1699
45. **Ershad Langroudi**, « Etude de la deformation viscolélastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse », thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, juillet 1999
46. F. **Faupel**, R. Willecke, A. Thran, C. Bechtolsheim, M. Kiene, T. Strunskus, Mittal Festschrift, W.J Van Ooij, H.R. Anderson Jr.(Eds) (1998) 7476
47. F. **Faupel**, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgner, A. Thran, M. Kiene, 2nd Int. Workshop on Polymer Metallization, Montreal 2001
48. R. **Fauvet**, rapport de stage, CLFA (2001)
49. K.E. **Ferretti**, J. Lagow, J. Appl. Polym. Sci 58 (1992)
50. G. **Feyder**, M.Koenig, A.Wilmes, in « Le Vide, les couches minces », sup n°258 (1991) 32
51. H. **Frerichs**, J. Stricker, D.A. Wesner, E.W Kreutz, Appl. Surf. Sci. 86 (1995) p 405
52. L.J. **Gerenser**, « Plasma Surface Modification of Polymers », Ed M. Strobel, C. Lyons, K.L.Mittal (1994) 43
53. L.J. **Gerenser**, « Metallization of Polymers » (1990) 433
54. M. **Gheorghiu**, F. Aréfi, J. Amouroux, G. Placinta, G. Popa, M. Tatoulian, Plasma Sources Sci. Technol. 6(1) (1997) 8
55. P.A. **Gollier**, P. Bertrand, Proceedings of the 2nd International Conference: "Polymer-Solid Interfaces: from Model to Real System", Namur, Belgium (1996) 173 (a)
56. P.A. **Gollier**, P. Bertrand, J. Adhesion 58 (1996) p.173-182 (b)
57. V. **Granier** « Photoablation et modifications de surface de polymères à l'aide du rayonnement UV-lointain », thèse de l'université de Bordeaux I, juin 1989
58. H. **Haidara**, M.F. Vallat, J. Schultz, Eur. Polym. J. 26(8) (1990) 907
59. H. **Haidara**, Y. Papirer, M.F. Vallat, J. Schultz, J. Mater. Sci. 28 (1993) 3243
60. K. **Hassouni**, « Contribution à la modélisation des écoulements plasma hors-équilibre d'azote et d'oxygène et du transfert d'énergie plasma-surface. Application à l'étude du rôle de la recombinaison catalytique dans la cinétique d'échauffement d'une surface par un plasma hors-équilibre d'azote et d'oxygène » thèse de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, juin 1992
61. J. **Heitz**, E. Arenholz, T. Kefer, D. Bäuerle, H. Hibst, A. Hagemeyer, Appl. Phys. A55 (1992) 391
62. J. **Heitz**, E. Arenholz, D. Bäuerle, H. Hibst, A. Hagemeyer, G. Cox, Appl. Phys. A56 (1993) 333

63. C. **Hinnen**, D. Imbert, J.M. Siffre, P. Marcus, *Appl. Surf. Sci.* 78 (1994) 219
64. J. **Hladik**, « Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux », Paris : ed Masson, 1990
65. H. **Hubert**, « Métallisation d'un polymère thermoplastique par projection thermique : étude des interactions entre le plasma, les particules projetées et le substrat dans le cas de dépôts d'aluminium sur polyéthylène téréphtalate (PET) », thèse de l'Ecole Nationale des Mines de Paris, décembre 1998
66. **Hummel**, Scholl, « Atlas der Polymer-und Kunststoffanalyse » Vol2 Part1 2nd edition (1984) Ed Carl Hanser Verlag
67. K.J. **Hüttinger**, S. Hömann-Wien, G. Krekel, *J. Adhesion Sci. Technol.*6(3) (1992) 317
68. J. **Hyun**, P. Barletta, K. Koh, S. Yoo, J. Oh, D.E. Aspnes, J.J. Cuomo, *J. App. Polymer Sci.*, 77, (2000) 1679
69. INDA (Association of the Nonwoven Fabrics Industry) 1997
70. Y. **Izumi**, S. Kawanishi, S. Hara, D. Yoshikawa, T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 71 (1998) 2721
71. Y. **Khairallah**, F. Aréfi, J. Amouroux, D. Léonard, P. Bertrand, *J. Adhes. Sci. Technol.* 8(4) (1994) 363 (a)
72. Y. **Kairallah**, F. Aréfi, J. Amouroux, *Thin Solid Film* 24(1-2) (1994) 295 (b)
73. B.K. **Kim**, K.S. Kim, C.E. Park, C.M. Ryu, *J. Adhesion Sci. Technol.* 16(5) (2002) p.509-521
74. K.S. **Kim**, W.E. Bailing, N. Winograd, *Surf. Sci.* 55 (1976) 285
75. J.E. **Klemberg-Sapieha**, O.M. Kuttel, L. Martin, M.R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol.* A9(6) (1991) 2975
76. F. **Kokai**, *Japanese J. App. Phys.* 29(1) (1990) 158
77. S. **Küper**, M. Stucke, *Appl. Phys. A* 49 (1989) 211
78. P.H. **Kuprenie**, *J. Phys. Chem, Ref. Data* 1 (1972) 520
79. J. **Kurdi**, « Stabilisation des propriétés de surface du polypropylène par les plasmas des mélanges d'hélium et d'ammoniac en vue de la métallisation par l'aluminium », thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI) , mai 2000
80. J. **Kurdi**, H. Ardelean, P. Marcus, P. Jonnard, F. Aréfi-Khonsari, *Appl. Surf. Sci.* 7800 (2002) 119
81. F.R **Lang**, "Surface analysis of polyester materials using Time of Flight Secondary Ion mass spectrometry", these de l'Ecole Polytechnique de Lausanne, 1997

-
82. P. **Laurens**, M. Ould Bouali, F. Meducin, B. Sadras, Appl. Surf. Sci 154-155 (2000) 211
 83. P. **Laurens**, B. Sadras, F. Decobert, F. Arefi and J. Amouroux, J. Adhesion Sci. Technol., 13 (1999) 983
 84. S. **Lazare**, R. Srinivasan, J. Phys Chem 90 (1986) 2124
 85. S. **Lazare**, J.C. Soullignac, P. Fragnaud, Appl. Phys. Lett. 50(10) (1987) 624
 86. S. **Lazare**, V. Granier, J. Appl. Phys. 63 (6) (1988) 2110
 87. S. **Lazare**, P. Benet, M. Bolle, P. De Donato, E. Bernardy, SPIE (1810) Gaz flow and chemical laser (1992) 546
 88. S. **Lazare**, « Photoablation par laser UV » Nouvelles applications du laser chap.7, Technique d'utilisation des photons, Electra, ed Dopé (1992)
 89. S. **Lazare**, P. Benet, J. Appl. Phys. 74 (8) (1993) 4953
 90. S. **Lazare**, Cours pour l'école thématique du CNRS sur l'ablation laser (1996) 358
 91. S. **Lazare**, J. Lopez, D. Drillhole, Proceeding Laserap'3 (1997)
 92. Q.T. **Le**, « Modification of the PET surface by plasma treatment. The aluminium-plasma modified PET interface study » Presses universitaires de Namur, thèse de l'université Notre Dame de la Paix, Namur, (1996)
 93. Q.T. **Le**, J. Pireaux, R. Caudano, P. Leclere, R. Lazzaroni, J. Adhesion Sci. Technol 12 (9) (1998) 999
 94. D. **Léonard**, Y. De Puydt, P. Bertrand, "Interaction of Charged Particles with Solid and Surfaces", (1991) Ed Gras-Marti et al., Plenum Press, NY, p.693, 697
 95. T. **Lippert**, F. Zimmerman, A. Wokaun, Appl. Spectroscopy 47(11) (1993) 1931
 96. E.M. **Liston**, L.Martinu, M.R. Wertheimer, « Plasma Surface Modification of Polymers », Ed M. Strobel, C. Lyons, K.L.Mittal (1994) 3
 97. L. **Lucien**, Brevet C23C 18/22 ,3 août 1995
 98. G.D. **Mahan**, H.S. Cole, Y.S. Liu, H.R. Philipp, Appl. Phys. Lett. 53(24) (1988) 2377
 99. P. **Marcus**, C. Hinnen and I. Olefjord, Surf. Interf. Anal. 20 (1993) 923
 100. F. **Manenq**, S. Carlotti, A. Mas, Die Angewandte Makromolekular Chemie, 271 (1999) 11
 101. N. **Médard**, CIP2001
 102. J. N. **Miller**, J.C. Miller, "Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry", 4rth Edition, Prentice Hall 2000
 103. J. **Marchand-Brynaert**, « Polymer Surface Modification : Relevance to Adhesion », Ed. K.L. Mittal, 2 (2000) 281

104. S. **Michaille** « Photolyse et photooxydation des polyesters insaturés à l'état solide », thèse de l'université de Clermont Ferrand, 1987
105. M. **Murahara**, 3rd Inter. Symp. On Polymer Surface Modification, Newark NJ, May 2001.
106. H-Y. **Nie**, M.J. Walzac, N.S. Mc Intyre, Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion 2 (2000) Ed K.L. Mittal 377
107. H.**Niino**, A. Yabe, Proceeding of LAMP'92, Nagaoka (1992) 1093
108. H. **Niino**, A. Yabe, Appl. Phys. Lett.63 (25) (1993) 3527
109. Y. **Novis**, M. Chtaib, J. Vohs, J.J. Pireaux, R. Caudano, P. Lutgen, G. Feyder, Metallized Plastics 1 : Fundamental and App. Aspects Ed K. Mittal (1989) 193-1
110. Y. **Novis**, R. De Meuleleester, M.Chtaib, J.J. Pireaux, R. Caudano, British Pol. J. 21 (1989) 147-2
111. Y. **Novis**, N. Degosserie, M. Chtaib, J.J. Pireaux, R. Caudano, P. Lutgen, G. Feyder, J. Adhesion Sci. Technol. 7(7) (1993).699
112. M. **Nowicki**, H. Kaczmarek, R. Czajka, B. Susla, J. Vac. Sci. Technol. A18(5) (2000) 2477
113. M. **Okoshi**, M. Murahara, K. Toyoda, Mater.Res. Symp. Proc.201 (1991) 451
114. M. **Okoshi**, M. Murahara, K. Toyoda, J. Mater. Res. 7(7) (1992) 1912
115. G.A.J. **Orchard**, P. Spiby, I.M. Ward, J. Pol. Sci B 28 (1990) p.603-621
116. D.E. **Packham**, Mittal Festschrift, W.J. Van Ooij, H.R. Anderson Jr (Eds) (1998)81
117. D.D. **Papakonstantinou**, D. Mataras, F. Arefi-Khonsari, J. Phys. IV 11 (2001) 357
118. G.**Placinta**, « Caractérisation des plasmas hors-équilibre en milieu He-O₂ appliqués aux traitements physico-chimiques des films polymère PET », thèse de l'université Paris IX Orsay, septembre 1997
119. G. Placinta, F. Aréfi-Khonsari, M. Gheorghiu, J. Amouroux, G. Popa, J. Appl. Polym. Sci. 66 (1997) 1367
120. Plastics Additives Handbook, R. Gatcher, H. Muller, Ed. Hanser (1990)
121. Plastiques et élastomères magazine 1er mai 1999
122. J.M. **Pochan**, L.J.Gerenser, J.F. Elman, Polymer 27 (1986) 1058
123. **Praschak**, T. Bahners, E. Schollmeyer, Appl. Phys. A66 (1998) 69
124. P. **Phuku**, P. Bertrand, Y. De Puydt, Surf. Interface Anal. 16 (1990) 248
125. P. **Phuku**, P. Bertrand, Y. De Puydt, Thin Solid Film 200 (1991).263
126. J.F. **Rabek**, "Photodegradation of Polymers" (1996) Springer

-
127. A. **Ricard**, « Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials », ed O. Auciello, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1990)
128. P.D. **Richards**, E. Weitz, A.J. Ouderkirk, D.S. Dunn, *Macromolecules* 26(6) (1993)
129. A. **Ringebach**, Y. Jugnet, T.M. Duc, *J. Adhesion Sci. Technol.* 9(9) (1995) p.1209-1228
130. A. **Roche**, *Proceeding Adhésion Collage 1994*, La Villette (Paris), 7-8 nov 1994, 213
131. M. **Romand**, M. Charbonnier, *Le Vide, Les Couches Minces* 256 (1991) 127
132. J.S. **Rossier**, P. Bercier, A. Schwarz, S. Loridant, H.H. Girault, *Langmuir* 15(15) (1999) 5173
133. B. **Sadras**, « Traitement de surface du polyéther-éther cétone (PEEK) par un laser excimère. Application à l'amélioration des propriétés d'adhésion », thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI), avril 1998
134. L. **Sandrin**, E. Sacher, *Appl. Surf. Sci.* 135 (1998) 339
135. **Ricard**, « Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials », ed O. Auciello, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1990)
136. R. **Rye**, *Thin Solid Film* 262 (1995) 73
137. N. **Saito**, S. Yamashita, T. Matsuda, *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* 35 (1997) 747
138. D. **Sage**, E. Espuche, J.P. Soullier, *Le Vide- Plasma-Surfaces-Adhésion* 54 (1999) 429
139. D. **Sage**, *Proceeding de la Journée Scientifique et Technique de l'Ecole Supérieure de Plasturgie* (2001)
140. N. **Shahidzaneh**, «Corrélation entre les propriétés acido-basiques des films de polypropylène traités par plasma hors-équilibre et les mécanismes d'adhésion», these de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, janvier 1996 (a)
141. N. **Shahidzadeh-Ahmadi**, M. Chehimi, F. Aréfi-Khonsari, J. Amouroux, M. Delamar, *J. Plasmas and Polymers* 1(1) (1996) 27 (b)
142. N. **Shahidzadeh-Ahmadi**, F. Aréfi-Khonsari, M. Chehimi, J. Amouroux, *Surf. Sci.* 352-354 (1996) 888 (c)
143. H. **Schönherr**, «From functional group ensembles to single molecules: scanning force microscopy of supramolecular and polymeric systems», these de l'université de Twente (Nederlands), sept 1999
144. H. **Schonhorn**, R. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11 (1967) 1461
145. J.**Schultz**, *J. Adhesion* 37 (1992) 3
146. J.F. **Silvain**, A. Arzur, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, P. Lutgen, *Surf. Sci.* 251/252 (1991) 787

147. J.F. **Silvain**, J.J. Ehrhard, P. Lutgen, Thin Solid Film 195 (1991) L5
148. J.F. **Silvain**, J.J. Ehrhard, Thin Solid Film 236 (1993) 230
149. J.F. **Silvain**, J.J. Ehrhard, Thin Solid Film 237 (1994) 164
150. J.F. **Silvain**, A. Veyrat, J.J. Ehrhardt, Thin Solid Film, 221 (1992) 114
151. C. **Simon**, « Caractérisation de surfaces organiques moléculaires de polymers par SIMS statique. Effet de la métallisation », thèse de l'université de Metz, novembre 96
152. R. **Smith**, R. Pitrola, J. Appl. Polym. Sci. 83 (2002) 997
153. R.M. **Snuggs**, D. Volz, J. Schummers, D. Martin, E.W. Daniels, Phys. Rev A3 (1971) 477
154. R. **Srinivasan** et al., Appl. Phys. Lett., vol 41 (1982) 576
155. R. **Srinivasan**, J. Vac. Sci. Technol. B1 (1983) 923
156. R. **Srinivasan**, S. Lazare, J. Phys. Chem 90 (1986) 2124
157. R. **Srinivasan**, Polymer Degradation and Stability 43 (1993) 101
158. The **Static SIMS Library** part2 Organic Materials (1997) Surface Spectra Ltd, Manchester UK, p.3.117B
159. M. **Tatoulian**, « Rôle des propriétés d'un plasma hors-équilibre He et NH₃ dans l'amélioration de l'adhésion des films de polypropylène. Caractérisation physico-chimique des interfaces aluminium/polypropylène », thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI), décembre 1995 (a)
160. M. **Tatoulian**, F. Aréfi-Khonsari, I. Mabile-Rouget, M. Gheorgiu, J. Amouroux, D. Bouchier, J. Adhesion Sci. Technol. 9(7) (1995) 923 (b)
161. Techniques de l'ingénieur, traité de génie électrique D 2 835 p.1-28
162. D.O.H. **Teare**, C. Ton-That, R.H. Bradley, Surf. Interface Anal. 29 (2000) 276
163. **Techniques** de l'ingénieur : Analyse et caractérisation (1996) P 3 762-1-9
164. Y. **Travalay**, P. Bertrand, Surf. Interface Anal. 23 (1995) 328
165. Y. **Travalay**, P. Bertrande, X. Gonze, G.M. Rignanese, Proceedings of the 2nd International Conference: "Polymer-Solid Interfaces: from Model to Real Systems", Namur, Belgium (1996) 453
166. Y. **Travalay**, P. Bertrand, G.M. Rignanese, X. Gonze, J. Adhesion 66 (1998) 339
167. Y. **Travalay**, G.M. Rignanese, X. Gonze, P. Bertrand, "Metallized Plastics 3: Fundamental and applied Aspects", Edited by K.L. Mittal, Plenum Press, NY, 2001
168. J.P. **Trotignon**, J. Verdu, A. Dobraczinski, M. Piperaud, "Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation », Afnor, Nathan (1996)

169. D.T. **Turner**, « The Radiation Chemistry of Macromolecules » vol 2 (1973) ed M. Dole Academic Press
170. S. **Vallon**, « Etude des mécanismes d'adhésion de couches minces de silice sur des polymères traités par plasma », thèse de l'Ecole Polytechnique, février 1996
171. A.B. Vannes, « Les lasers de puissance », Paris : Hermès (1988)
172. A. **Vidineeva**, rapport de stage CLFA(2002)
173. W.J. **Van Ooij**, R.H. Brinkhuis, Surf. Interface Anal. 11 (1988) 430
174. W. **Wang**, A. Taniguchi, M. Fukuhara, T. Okada, J. Appl. Polym. Sci. 74 (1999) 306
175. H. **Watanabe**, Takata T; Tsuge M, Polymer International., vol 31(3) (1993) 247
176. H. **Watanabe**, M. Yamamoto, J. Appl. Polym. Sci. 74 (1999) 306
177. F. **Weisbuch**, S. Lazare, V. Tokarev, D. Débarre, Proceeding of LASERAP'4 (2001), Sarlat-France 139
178. D.A. **Wesner**, H. Horn, R. Weicherhain, W. Pfleging, E.W. Kreutz, J. Adh. Sci. Technol. 11(9) (1997) 1229
179. S. **Wu**, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, Inc, NY (1982)
180. R. **Zbinden**, « Infrared Spectroscopy of High Polymers » (1964) Academic Press NY,
- 12