



HAL
open science

Etude de l'influence de la physicochimie et de la texturation de surface sur l'adhérence métal - Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK)

David Gravis

► To cite this version:

David Gravis. Etude de l'influence de la physicochimie et de la texturation de surface sur l'adhérence métal - Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Le Mans Université, 2019. Français. NNT : 2019LEMA1009 . tel-02528819

HAL Id: tel-02528819

<https://theses.hal.science/tel-02528819>

Submitted on 2 Apr 2020

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

LE MANS UNIVERSITE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Science des matériaux

Par

David GRAVIS

**Etude de l'influence de la physicochimie et de la texturation
de surface sur l'adhérence métal - Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK).**

Thèse présentée et soutenue à ECAM Rennes – Louis de Broglie, le 15 mars 2019

Unité de recherche : UMR 6283

Thèse N° : 2019LEMA1009

Rapporteurs avant soutenance :

Kremena Makasheva Directrice de Recherche CNRS - Université Paul Sabatier
Yves Leterrier Maître d'Enseignement et de Recherche - Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Composition du Jury :

Présidente : Valérie Nassiet Professeur - Ecole nationale d'ingénieurs de Tarbes
Examineurs : Wolfgang Knapp Professeur des Universités Associé - Fraunhofer Institut Lasertechnik

Dir. de thèse : Jean-François Coulon Enseignant chercheur HDR - ECAM Rennes Louis de Broglie
Co-dir. de thèse : Fabienne Poncin-Epaillard Directrice de recherche CNRS - Le Mans Université

Invité(s)

Bertrand Duthille Ingénieur - AIRBUS Operations SAS

« Doutez de tout, et surtout de ce que je vais vous dire »

– Siddhārtha Gautama

« Si un bureau en désordre dénote un esprit brouillon,
que dire d'un bureau vide ? »

– Albert Einstein

"Les personnes silencieuses ont les esprits les plus
bruyants."

– Stephen Hawking

Remerciements

Pour mon projet d'avenir en tant que chercheur scientifique, la poursuite d'une thèse était la dernière étape nécessaire dans ma vie d'étudiant. Pour réaliser cet objectif, toute ma gratitude va à mes directeurs de thèse, Fabienne Poncin-Epaillard de l'université du Mans et Jean-François Coulon de l'ECAM Rennes, de m'avoir accepté pour ce projet et d'avoir supporté, durant ces trois ans, mon esprit bouillonnant, pour ne pas dire tumultueux. Je ne pourrais assez vous remercier de m'avoir poussé sur le devant de la scène lors des congrès auxquels j'ai pu participer activement, malgré ma personnalité discrète, ainsi que pour votre encadrement, vos conseils et commentaires qui m'ont permis de grandir encore un peu. Merci pour votre patience durant une phase intense de relecture de ce rapport.

Toute ma reconnaissance également à Wolfgang Knapp, de l'ILT Fraunhofer et Co-encadrant de cette thèse, pour ses nombreux apports avec le regard du physicien, lors des longues discussions que ce travail a pu alimenter ; je le remercie encore car sans lui, l'étude de la texturation laser n'aurait peut-être pas pu voir le jour.

À Françoise Massines et Yves Leterrier, je leur sais gré d'avoir accepté de faire partie du comité de suivi de thèse, pour leurs avis et commentaires sur le déroulement de ce projet de recherche. Encore merci à Yves Leterrier, et à Kremena Makasheva d'avoir accepté la lourde tâche de rapporter cette thèse. Toute ma reconnaissance à Valérie Nassiet, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour sa participation au jury de thèse.

Je tiens à remercier les membres de l'entreprise Industrial Laser Systems de Paris, particulièrement le directeur Manuel Mendes et l'Ingénieur Recherche & Développement Thomas Hoang, pour nous avoir aimablement mis à disposition leur équipement et pour avoir partagé leur expertise durant quelques journées intenses de texturation laser.

Je salue la contribution de toutes les personnes qui ont permis d'ajouter une petite brique à l'ensemble de ce projet : Jonathan Hamon et Vincent Fernandez de l'IMN Nantes, dont l'aide m'a permis de réaliser toutes les analyses XPS ; Ronan Lebullenger de l'université de Rennes 1, pour les mesures de DRX et d'essais d'ATG ; Clyde Midelet pour les quelques essais de pulvérisation cathodique ; Frédéric Renou pour d'autres analyses d'ATG ; Cyrille Dechancé et Andrii Zaitsev pour leur formation et leur aide sur l'adaptation du réacteur plasma ECR ; Ahmad Al Khatib pour le temps passé à développer notre modèle mécanique sous ABAQUS ; Sylvain Gressier de l'entreprise LUM pour avoir réalisé des essais d'adhérence en centrifugation ; Roxane Darrigade qui s'est insérée dans ce travail via un projet de master pour l'étude de la texturation laser.

Je tiens à remercier les institutions qui ont pris part à ce projet : l'ECAM Rennes – Louis de Broglie, qui a financé cette thèse, ainsi que mes participations aux congrès scientifiques nationaux ou internationaux, et l'université du Mans, représentant l'aspect académique du projet, particulièrement au travers de l'Institut des Molécules et Matériaux. Je remercie également notre partenaire, le groupe Airbus, représenté par Cyrille Collart et Bertrand Duthille, pour leur vision sur la possible application de ce projet, et leur partage et réflexions sur les problématiques industrielles.

Une thèse, c'est aussi un projet entouré d'une grande équipe ; je citerai donc tous les membres des laboratoires dans lesquels j'ai évolué durant ces trois années. Au sein de l'ECAM, je commencerai par quelqu'un qui est plus qu'une technicienne de laboratoire, que je peux considérer presque comme une sœur : Céline Baudet. Merci à toi pour le temps passé à m'aider dans ce projet, mais également pour les longues discussions qu'on a pu avoir, et ton soutien constant. Je salue aussi les autres membres du laboratoire matériaux de l'ECAM : Hélène Maillard et Nicolas Tournerie pour les tuyaux et conseils quand je venais frapper à votre porte, pour votre sympathie et votre humour. Au sein du laboratoire PCI, à tous les collègues doctorants qui partagent le même objectif d'avenir, et particulièrement Agapy, Hien, Marisol et Ronny pour avoir partagé un bureau dans lequel il aurait été difficile d'accueillir plus de monde, ou pour les soirées mémorables qu'on a pu passer. Merci à tous les membres des laboratoires, enseignants, chercheurs, doctorants, masters, qui participent à la bonne ambiance permanente.

À tous les permanents de l'ECAM et de l'université du Mans que je ne pourrais citer tant ils sont nombreux, pour l'accueil chaleureux et leur bonne humeur.

Merci aussi à Sébastien Rolère et Benoit Minisini avec qui j'ai partagé un bureau à l'ECAM et avec qui on a tenté de refaire plusieurs fois le monde autour d'un café.

Merci à mes amis pour leur soutien et leur patience quand ils commettent l'erreur de m'interroger un peu plus sur ma passion qu'est la science, à m'écouter partager mes découvertes et mon expérience durant des discussions peut-être trop longues pour eux.

Merci à ma famille, pour m'avoir témoigné un indéfectible soutien au long de ces trois années malgré l'éloignement et par-delà une frontière. Merci maman de retenir en vain tes larmes quand je m'en vais. Merci papa, de t'inquiéter pour moi, et à ma place, que tout aille, ou quand rien ne va plus.

Enfin, ma reconnaissance aux Perriers, mes propriétaires et voisins, pour leur gentillesse et pour m'avoir dépanné dans quelques moments difficiles.

Ce travail de thèse a fait l'objet des communications suivantes :

Articles dans des revues internationales à comité de lecture

D GRAVIS, F PONCIN-EPAILLARD, JF COULON

Role of adsorbed water on PEEK surfaces prior to - and after - atmospheric plasma activation.
Plasma Process Polym. 15 (2018); e1800007

D GRAVIS, F PONCIN-EPAILLARD, JF COULON

Correlation between the polar group concentration, the surface free energy and the adhesion of metallic coatings in the case of plasma treatments of PEEK surfaces. Soumis.

Conférences internationales

F PONCIN-EPAILLARD, D GRAVIS, W KNAPP, JF COULON

Enhancement of practical adhesion of PEEK surfaces thanks to plasma technologies
Plasma Science & Interfaces-18 & 19 October 2018 - EMPA, St. Gallen, Switzerland

D GRAVIS, W KNAPP, F PONCIN-EPAILLARD, JF COULON

Plasma activation of PEEK surfaces: effect of texture and surface energy on practical adhesion
PSE –17-21 Septembre 2018, Garmisch-Partenkirchen, Allemagne.

D.GRAVIS, F. PONCIN–EPAILLARD, J-F. COULON

Atmospheric pressure plasma activation: study of the treatment durability and its influence towards the practical adhesion of metallic thin films on peek surfaces.

CIP17 - International Colloquium on Plasma Processes, Juin 2017– Nice, France.

Conférences nationales

D GRAVIS, W KNAPP, F. PONCIN-EPAILLARD, JF COULON

Etude de l'adhésion de couches minces métalliques sur PEEK : effet de la topographie créée par texturation laser

JADH'17- Journées d'études sur l'adhésion- 2017, Ste Maxime.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Étude bibliographique	4
I.i Adhésion et adhérence	5
I.i.1 Interaction chimique	6
I.i.2 Adhésion thermodynamique	7
I.i.3 Ancrage mécanique	13
I.i.4 Autres mécanismes de l'adhésion	14
I.ii Méthodes pour améliorer l'adhésion par interactions chimiques, thermodynamique et ancrage mécanique sur substrats polymères	15
I.ii.1 Modification de la chimie par plasma.	15
I.ii.1.a) Description de la phase plasma	16
I.ii.1.b) Effet du plasma sur les propriétés de la surface traitée	19
I.ii.1.c) Plasma : rôle de la pression	20
(1) Plasma à pression atmosphérique	21
(2) Plasma à basse pression	23
I.ii.2 Modification de la topographie par ablation laser.	25
I.ii.2.a) Laser en mode continu	26
I.ii.2.b) Laser en mode pulsé	28
I.iii Vieillessement des propriétés de surface.	30
I.iv Stratégie : Quels rôles de la texture et de la chimie sur les propriétés d'adhésion de la surface traitée ?	32
Chapitre II : Matériel et méthodes	34
II.i Matériau étudié : le poly(ether ether ketone) (PEEK)	35
II.ii Torche plasma à arc soufflé	35
II.iii Réacteur plasma « Electron cyclotron resonance » (ECR)	37
II.iv LASER infra-rouge à impulsion femtoseconde	38
II.v Méthode de dépôts de couches minces métalliques	39
II.vi Méthodes de caractérisation	41
II.vi.1 Energie de surface et mouillabilité	41
II.vi.2 Mesures d'adhérence : méthode du plot collé	42
II.vi.3 Caractérisation de la topographie	44

II.vi.3.a) Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
II.vi.3.b) Profilométrie	46
II.vi.4 Caractérisation chimique : XPS	46
II.vi.5 Cristallographie : FTIR	47
II.vi.6 Quantification d'eau adsorbée : ATG	48
II.vi.7 Étude du vieillissement	49
Chapitre III : Étude de l'influence de la fonctionnalisation de la surface du PEEK sur l'adhérence d'aluminium	52
III.i Fonctionnalisation par plasma à pression atmosphérique	53
III.i.1 Étude préliminaire : effet thermique induit par le plasma à pression atmosphérique à la surface du matériau	53
III.i.2 Étude de l'effet chimique induit par le plasma à pression atmosphérique sur la mouillabilité de la surface	61
III.i.3 Étude de l'effet chimique induit par le plasma à pression atmosphérique sur l'adhérence de revêtements métalliques	70
III.i.4 Étude de l'effet chimique induit par le plasma à pression atmosphérique sur la composition élémentaire et fonctionnelle de la surface	74
III.i.5 Corrélation des propriétés de surface	82
III.ii Fonctionnalisation par plasma sous vide	91
III.ii.1 Étude de l'effet chimique du plasma ECR sur la mouillabilité de la surface	91
III.ii.2 Étude de l'effet chimique du plasma ECR sur l'adhérence de revêtements métalliques	99
III.ii.3 Étude de l'effet chimique du plasma ECR sur la composition élémentaire et fonctionnelle de la surface	103
III.ii.4 Corrélation des propriétés de surface	118
III.iii Étude du vieillissement : rôle de l'eau sur le vieillissement des échantillons	124
Chapitre IV : Étude de l'influence de la topographie de la surface du PEEK sur l'adhérence d'aluminium	128
IV.i.1 Étude de l'interaction LASER-PEEK	129
IV.i.1.a) Etude de l'ablation en mode statique.	129
IV.i.1.b) Etude de l'ablation en mode dynamique.	133
IV.i.1.c) Mise en évidence d'une texture de seconde échelle	137
IV.i.2 Définition d'un motif de texturation pour améliorer l'adhérence	138
IV.i.2.a) Caractérisation d'une géométrie triangulaire	138
IV.i.2.b) Étude de l'influence de la géométrie triangulaire sur l'adhérence	140

<i>Chapitre V : Étude de l'influence de la physicochimie et de la texturation de surface sur l'adhérence et modélisation mécanique</i>	148
V.i Étude de l'influence concomitante de la chimie et de la texture sur l'adhérence métal-PEEK	149
V.ii Approche du mécanisme de la rupture par un modèle mécanique	156
<i>Conclusions et perspectives</i>	166
<i>Bibliographie</i>	172
<i>Annexes</i>	192
Annexe 1 : Faciès de rupture	193
Annexe 2 : Mesure d'adhérence par centrifugation*	195

Introduction générale

Dans l'industrie du transport, et plus particulièrement dans l'industrie aéronautique, le développement des structures doit trouver un compromis entre la résistance mécanique et la légèreté du matériau. L'allègement des structures a constitué un challenge dans les débuts de la conception d'appareils aéronautiques, pour envisager le vol. Après la conception d'avions comprenant peu de matériaux métalliques dans leurs structures, l'utilisation d'alliages d'aluminium^[1] pour le fuselage, les ailes et les structures de soutien s'est imposée depuis 1930, et reste d'actualité pour la conception d'appareils commerciaux modernes. Cet objectif d'alléger davantage les structures perdure encore, dans les considérations actuelles d'économies énergétiques et de protection de l'environnement. Le remplacement des structures métalliques impose donc de se tourner vers les matériaux composites.

Actuellement, bon nombre de composites sont constitués de résines thermodurcissables (type époxy) renforcées aux fibres de carbone. Cependant, ces résines souffrent d'une faible résistance chimique et mécanique. De plus, l'impossibilité de transformer les résines thermodurcissables rendent leur recyclage impossible. C'est pourquoi on observe un intérêt croissant pour les matrices thermoplastiques de hautes performances pour les matériaux composites. On peut citer les poly(ether sulfones) (PES), les poly(ether imides) (PEI) ou la famille des poly(aryl ether ketone) (PAEK). Plus particulièrement, les PAEK présentent des monomères constitués par des noyaux aromatiques liés à un atome d'oxygène (éther) ou à un groupe carbonyle (cétone). Ces fonctions chimiques stables confèrent au matériau ses propriétés de résistance aux attaques chimiques, photochimiques, ainsi qu'une bonne résistance au feu. La tenue thermique et la température de mise en œuvre de ces matériaux thermoplastiques dépendent du rapport en nombre des fonctions éther/cétone dans l'unité monomère ; typiquement, la température de transition vitreuse de ces matériaux varie d'environ 130 à 180 °C et leur température de fusion de 320 à 400 °C. Mais ce sont les propriétés mécaniques de ces matériaux qui en font les meilleurs candidats pour remplacer les structures métalliques. En effet, leur résistance mécanique à la rupture (R_m) est proche de 100 MPa, dans le cas de matrices pures. La R_m de ces thermoplastiques peut jusqu'à doubler par l'incorporation de fibres de verre ou carbone, pour un de taux de renfort de 30 % en masse. Ce travail se focalise donc sur l'un des thermoplastiques de la famille des PAEK : le poly(éther éther cétone) (PEEK).

Cependant, comme la plupart des polymères, le PEEK présente une faible énergie libre de surface et par conséquent une faible adhérence du matériau pour la conception d'assemblages, dans des applications de collage, peinture ou d'application de revêtements, métalliques par exemple. Pour préparer leurs surfaces dans le but d'atteindre les niveaux d'adhérence requis, les matériaux polymères subissent différents traitements chimiques ou physiques.

Récemment, la préparation de surface pour améliorer la mouillabilité ou l'adhérence des matériaux composites organiques via des technologies en voie sèche gagne un intérêt croissant pour les industries. L'abandon des procédés en voie humide permettrait en effet de réduire l'utilisation de composés toxiques, le volume d'effluents et ainsi résoudre le problème du recyclage des solvants. Plus particulièrement, les traitements par plasma ou par ablation laser permettent la fonctionnalisation chimique de la surface, et la modification de sa topographie.

L'objectif de ce travail est en premier lieu d'étudier comment ces méthodes en voie sèche permettent l'amélioration de l'adhérence du PEEK vis-à-vis de revêtements métalliques. La fonctionnalisation de la surface au niveau chimique sera donc caractérisée pour un traitement par un plasma à pression atmosphérique, puis pour un plasma à basse pression. Ensuite, l'effet de la modification de la topographie par ablation laser sera caractérisé. Une étude systématique de l'influence des paramètres expérimentaux sur la chimie, la mouillabilité et l'adhérence sera présentée. Le second objectif est de pouvoir corrélérer ces trois propriétés, pour en étudier l'interdépendance afin de mieux décrire comment la modification concomitante de la chimie et de la topographie influencent l'adhérence des revêtements métalliques.

L'originalité de ce travail repose sur la mise en évidence de la corrélation de la chimie de la surface mesurée par spectroscopie des photoélectrons X à l'énergie libre de surface, ainsi qu'aux contraintes d'adhérence des revêtements, mesurés par la méthode du plot collé. L'intérêt est de pouvoir s'affranchir de la méthode de traitement, et de ne discuter qu'en termes de propriétés de surfaces.

En ce sens, ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre est dédié aux généralités sur l'adhésion et l'adhérence, ainsi qu'aux méthodes permettant de les améliorer. Ainsi, un condensé de la science de l'adhésion sera d'abord présenté par la description des théories principales qui la composent. Ensuite, un état de l'art sera établi, sur les méthodes permettant la modification de la chimie et de la topographie. Plus particulièrement, nous y décrivons comment la fonctionnalisation chimique par les procédés plasmas modifie la chimie de la surface, et comment l'adhérence s'en trouve améliorée. De même, nous décrivons quels mécanismes permettent l'ablation de polymères par laser pour la modification de topographie, et comment cette dernière influence l'adhérence.

Le second chapitre concerne la description des méthodes et des techniques analytiques employées.

Le troisième chapitre traitera de la modification de la chimie de la surface. Ainsi, deux procédés plasmas seront étudiés : un plasma à pression atmosphérique, et un plasma à basse

pression. Dans un premier temps, l'effet de la fonctionnalisation chimique sur les propriétés de mouillage de la surface sera étudié pour chacun des plasmas. Ensuite, l'adhérence de films minces métalliques sera caractérisée pour les mêmes conditions de traitement. Enfin, une analyse par XPS de la surface permettra de mettre en évidence le rôle oxydatif des deux plasmas, et le type de fonctions chimiques greffées sur la surface. Ces différentes propriétés montrant des évolutions identiques en fonction des paramètres expérimentaux, elles seront corrélées pour mettre en évidence leur interdépendance. L'intérêt est de pouvoir s'affranchir de la méthode de traitement et de montrer que les deux plasmas étudiés permettent une amélioration de l'adhérence via les mêmes mécanismes chimiques à l'interface.

Le quatrième chapitre traitera de la modification de la topographie de la surface. Dans un premier temps, une étude de l'interaction du rayonnement laser avec la surface du matériau sera présentée. L'étude du mécanisme d'ablation permet en effet de mieux décrire comment la texture apportée se forme, ainsi que sa morphologie. Dans un second temps, avec la définition d'un motif périodique, nous présentons l'influence de la géométrie de la structure sur les propriétés d'adhérence. Un modèle géométrique sera présenté, et ses limitations seront discutées.

Enfin, le dernier chapitre montre comment la topographie de la surface combinée à une fonctionnalisation chimique, toutes deux obtenues par plasma à basse pression sous polarisation du substrat, permettent d'améliorer davantage l'adhérence des revêtements métalliques. Cependant, cette amélioration de l'adhérence n'est pas explicable sur la seule considération d'une addition de l'effet chimique et de l'effet topographique de la surface. En effet, ces résultats montrent une dépendance des propriétés mécaniques des matériaux sur les mécanismes d'adhérence de l'assemblage étudié. C'est pourquoi nous montrerons au travers d'un modèle numérique mécanique que la prise en compte des caractéristiques mécaniques des matériaux est primordiale dans la description des mécanismes de l'adhérence.

Chapitre I : **Étude bibliographique**

I.i Adhésion et adhérence

Avant tout, il est nécessaire de distinguer l'adhésion de l'adhérence. On peut les définir comme suit : l'adhésion correspond aux phénomènes liés à la formation d'une interface, alors que l'adhérence correspond à l'énergie nécessaire pour séparer les matériaux, et donc à l'énergie nécessaire pour former une unité de surface de fracture. Ainsi, l'adhésion représente les mécanismes interfaciaux se déroulant à l'extrême surface des matériaux en contacts lors de la formation de l'interface, alors que l'adhérence rend compte de la résistance à la séparation de l'assemblage complet, en tenant compte en plus des propriétés des matériaux en contact.

La « liaison » de deux matériaux se fait d'une part par la formation de liaisons chimiques fortes (covalentes, ioniques, métalliques et de coordination) ou faibles (forces intermoléculaires de type Van der Waals) à l'interface. Il faut noter que la topographie de la surface joue également un rôle important par des phénomènes d'ancrage. Ainsi, l'adhésion est donc décrite par trois grands mécanismes^[2] : (i) l'interaction chimique, (ii) l'adhésion thermodynamique, et (iii) l'ancrage mécanique. D'autres mécanismes complémentaires peuvent être décrits, comme par exemple : la diffusion, principalement dans le cas de polymères, ou l'interaction électrostatique dans le cas des métaux et semi-conducteurs.

On peut définir l'énergie réversible de l'adhésion (W_0), qui représente l'énergie nécessaire pour séparer de manière réversible les matériaux composant l'assemblage. Elle correspond ainsi à l'énergie gagnée par la formation de l'interface et donc par la formation des interactions interfaciales, et de l'énergie de relaxation au sein de l'interface en formation. L'énergie de séparation (G), qui caractérise l'adhérence, est l'énergie nécessaire pour fracturer l'assemblage. Elle tient compte des propriétés physicochimiques et mécaniques des matériaux considérés, en plus des phénomènes de l'adhésion. Une augmentation de W_0 induit toujours une augmentation de G . Cependant, la principale difficulté dans l'étude de l'adhésion réside dans l'impossibilité de mesurer directement et exclusivement W_0 . En effet, l'énergie de séparation G comprend le terme d'énergie de surface W_0 , auquel on inclut le terme Ψ , qui est une fonction décrivant le comportement de tout l'assemblage ; G et W_0 sont reliés par la relation :

$$G = W_0(1 + \Psi(K, v, T)) \quad \text{Equation 1}$$

Où Ψ est fonction de plusieurs paramètres, en général de la température (T), de la vitesse de sollicitation (v) et des propriétés physiques et mécaniques de l'interface (K). Souvent, K est elle-même fonction de la température ($K = K(T)$). En général, $\Psi \gg W_0$.

Le mécanisme de formations des interactions interfaciales se passe en général sur des temps de contact courts et nécessite sur les surfaces des matériaux liés la présence de fonctions chimiques capables de former des interactions favorables. D'autre part, l'adhésion inclut aussi des mécanismes à l'interface sur des temps de contact plus longs, tels que l'interdiffusion dans le cas d'assemblages de polymères, des réorganisations de surface (changement de structure cristalline par exemple) ou des réactions chimiques de cinétique lente (par rapport à la vitesse de formation des interactions interfaciales) menant *in fine* à la formation de liaisons fortes (type covalentes). Ces phénomènes conduisent parfois à la formation d'une « interphase », zone autour de l'interface plus ou moins épaisse et présentant un gradient des propriétés spécifiques des matériaux liés.

La science de l'adhésion est donc un domaine pluridisciplinaire puisque faisant intervenir un large panel scientifique, telles que la chimie et la physique de surface, la mécanique, la rhéologie, etc. Décrire les mécanismes de l'adhésion est complexe du fait de l'interdépendance des nombreux paramètres caractéristiques des systèmes adhésifs, et de la complexité à décrire chacun de ces paramètres complètement par l'expérience.^[2] Différentes théories sont proposées pour expliquer les mécanismes de l'adhésion, et nécessitent d'étudier les paramètres dont elle dépend un à un, du fait de la difficulté à maîtriser l'ensemble des phénomènes en jeu.

I.i.1 Interaction chimique

L'interaction chimique correspond à la formation de liaisons chimiques de forces faibles ou fortes. La classification des différents types de liaisons dépend de leur force relative, mais typiquement, les liaisons fortes sont interatomiques, avec hybridation d'orbitales moléculaires, tandis que les interactions chimiques faibles sont majoritairement intermoléculaires, avec interactions électrostatiques entre les électrons d'atomes ou groupements voisins, dans leurs différentes configurations. La gamme de variation des énergies de liaisons est reportée dans le Tableau 1.

Tableau 1. Forces des liaisons fortes et faibles^[3]. Les liaisons faibles (hors ponts hydrogène) sont également désignées liaisons de Van Der Waals.

Interactions fortes		Interactions faibles	
Type de liaison	Energie de liaison (kJ/mol)	Type de liaison	Energie de liaison (kJ/mol)
Covalente	100 - 700	Pont hydrogène	2 - 40
Ionique	500 - 1000	London	1 - 40
Métallique	100 - 350	Keesom	1 - 20
Coordination	5 - 200	Debye	≈ 2

La formation de liaisons entre deux matériaux en contact ne peut donc qu'améliorer l'adhésion de l'assemblage^[2,4]. Il faut noter que dans le cas de la plupart des polymères, la majorité des adhérents (adhésifs ou revêtements) ne sont pas compatibles chimiquement avec leurs surfaces, qui nécessitent donc un traitement préalable. On peut citer quelques exemples de réactions chimiques à l'interface de deux matériaux : l'application des primaires d'adhérence pour le collage du verre^[5], l'ensimage des fibres pour les stabiliser dans la matrice polymère pour l'élaboration de composites^[6], ou les réactions réversibles (type Diels-Alder) pour la régénération des défauts ou impacts des plastiques auto-régénérant (« self-healing plastics »)^[7].

En l'absence de sites réactionnels permettant la formation de liaisons chimiques fortes, la formation d'interactions chimiques à l'interface est assurée par les forces faibles, qui jouent ainsi le rôle de forces de cohésion entre les deux matériaux. Ces interactions faibles ne nécessitant pas de sites réactionnels compatibles définis, leur apparition peut être observée pour potentiellement tout type de matériaux. Leur nombre et leur portée font de ces interactions la véritable force liant deux matériaux ; ce sont ces mêmes forces qui, par exemple, permettent aux chaînes de polymères de rester enchevêtrées les unes dans les autres, conférant aux matériaux polymères les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques qui leur sont propres. Ces interactions intermoléculaires sont également responsables de la cohésion des liquides^[8,9]. Les mécanismes liés à l'existence de ces forces peuvent être décrits par les mécanismes thermodynamiques de l'adhésion, expliqués au point suivant.

I.i.2 Adhésion thermodynamique

Si on suppose une goutte de liquide en équilibre avec une phase gazeuse, les molécules en surface ne sont pas dans le même environnement que celles au sein du volume.



Fig. 1. Représentation schématique d'une goutte de liquide.

En effet, comme schématisé sur la Fig. 1, il y a un déficit d'interactions intermoléculaires pour les molécules en surface par rapport aux molécules dans le volume du fluide. L'énergie totale de chaque molécule en surface est donc inférieure à celle d'une molécule au cœur de la goutte. Le contenu énergétique de la surface peut être décrit avec l'énergie libre de surface (Equation 2).

$$G^S = H^S - TS^S \quad \text{Equation 2}$$

Avec G^S l'enthalpie libre de surface, H^S l'enthalpie de surface et S^S son entropie. Cette enthalpie ou énergie libre de surface correspond donc à l'excès d'énergie lié à la présence de cette surface^[10] ou en d'autres termes, lié au déficit d'énergie interne des particules de la surface. Ce déficit d'énergie induit une instabilité du système qui se manifeste par l'apparition d'une force tangente à la surface du fluide. Cette force totale résultante est la tension superficielle (γ), et force le fluide à adopter la forme géométrique présentant la plus petite surface pour un même volume : une sphère. À pression et température constante, pour une phase pure, et en absence d'échange avec l'environnement gazeux, une variation de la surface (a) du fluide induit une variation de l'énergie interne du système. Dans ce cas, l'énergie libre de surface correspond à la tension superficielle (Equation 3).

$$dG_{T,p} = G^S da = \gamma da \quad \text{Equation 3}$$

Ou encore $G^S = \gamma$. Cette instabilité de surface est également présente pour les solides ; on peut donc définir de la même manière l'énergie libre de surface des matériaux solides. Dans le cas de matériaux solides (peu/pas déformables), la relaxation de l'énergie de surface ne s'opère pas par un changement de géométrie, mais par des phénomènes de réorganisation superficielle.

L'équilibre thermodynamique d'un fluide fut théorisé par Young^[9] pour des gouttes de liquides en contact avec une surface solide homogène, en équilibre avec une phase gazeuse. Un tel système est représenté schématiquement sur la Fig. 2.

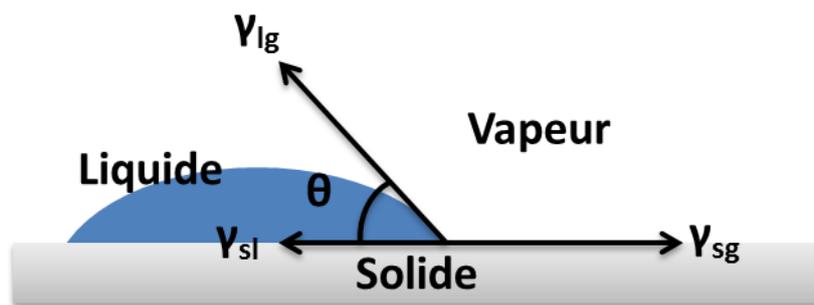


Fig. 2. Contact d'une goutte de liquide sur une surface solide.

Pour ce système, la goutte de liquide soumise à la gravité, repose sur la surface et s'étale jusqu'à ce que l'instabilité soit minimisée ; on peut donc définir à l'équilibre l'angle θ que forme cette goutte avec la surface. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la force d'étalement du liquide s'oppose complètement à la force réduisant la surface de contact du liquide. Tout comme pour la goutte de liquide suspendue en équilibre avec une phase gazeuse, on peut définir des

tensions superficielles ou énergies de surface (γ) pour chacune des interfaces du système : à l'interface solide-vapeur (γ_{sg}), solide-liquide (γ_{sl}) et vapeur-liquide (γ_{lg}). L'équilibre des forces donne ainsi l'équation d'Young :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad \text{Equation 4}$$

Ces tensions de surface sont donc des forces induites par les instabilités causées par l'existence de surfaces aux différentes interfaces considérées ; les intensités de ces forces sont directement dépendantes de la nature physicochimique des phases en contact. Ces tensions superficielles sont une approximation du potentiel d'interaction de chacune des surfaces avec une autre substance, et dépend de leurs compositions. On peut définir le travail réversible d'adhésion, W_a , qui correspond à l'énergie nécessaire pour créer deux unités de surface. On a donc :

$$W_a = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \quad \text{Equation 5}$$

Dans le cas considéré, l'interface liquide-solide est détruite mais les autres sont reformées. De l'Equation 4 et de l'Equation 5, on peut dériver la relation suivante, connue comme l'équation de Young-Dupré^[11] :

$$W_a = \gamma_{lg}(1 + \cos\theta) \quad \text{Equation 6}$$

W_a peut donc être théoriquement relié aux énergies libres de surface de l'équation de Young-Dupré, dans le cas de l'absence de chimisorption ou d'autres mécanismes d'adhésion.^[4] En effet, cette équation permet de relier l'énergie d'adhésion d'un liquide à son angle de contact mesurable et sa tension superficielle.

L'idéal serait de pouvoir appliquer cette relation à un solide, mais la mesure directe de l'énergie de surface d'un solide est peu aisée ; en partant de l'équation d'Young (Equation 4), l'énergie de surface pourrait être calculée avec un liquide de tension superficielle connue et connaissant la tension interfaciale entre le liquide et le solide. Cette approche, qui nécessite la définition d'une équation d'état, est résumée dans la revue d'Awaja^[2].

Une autre méthode consiste à considérer les composantes de l'énergie de surface. Plusieurs méthodes utilisant ce principe existent, et toutes découlent des travaux de Fowkes^[12]. Fowkes suggère que l'énergie de surface d'une phase pure, approchée par sa tension superficielle (γ_a), peut être représentée par une somme de contributions provenant de i différents types d'interactions interfaciales^[8] :

$$\gamma_a = \sum_i \gamma_a^i \quad \text{Equation 7}$$

Par exemple, γ_a peut être décomposée en deux termes :

$$\gamma_a = \gamma_a^D + \gamma_a^P \quad \text{Equation 8}$$

Avec γ_a^D la composante dispersive et γ_a^P la composante non-dispersive (souvent identifiée comme la composante polaire). La composante dispersive regroupe les interactions faibles de Van der Waals (London, Keesom, Debye), tandis que la composante polaire regroupe les liaisons hydrogène et acide/base.

Dans le cas d'interactions purement dispersives, Fowkes propose que la moyenne géométrique des composantes dispersives constitue une bonne approximation de l'énergie libre d'interaction causée par les forces dispersives à l'interface de deux substances a et b :

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\sqrt{\gamma_a^D \gamma_b^D} \quad \text{Equation 9}$$

Cette expression peut être appliquée à un système solide-liquide :

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} \quad \text{Equation 10}$$

Owens et Wendt^[13] étendent cette théorie de la moyenne géométrique en tenant compte du paramètre non dispersif et donc tenant compte de toutes les interactions possibles entre les deux corps en contact :

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} - 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad \text{Equation 11}$$

En injectant cette équation à l'équation d'Young (Equation 4), on obtient :

$$\gamma_{lg}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad \text{Equation 12}$$

Ce qui permet de calculer l'énergie libre de la surface d'un solide en mesurant l'angle de contact de deux liquides de tensions superficielles connues. Divers modèles permettent de corriger les approximations faites pour l'établissement de ces lois.^[2,4,10] D'autres encore permettent de donner davantage d'informations sur les propriétés de surfaces, comme la méthode par

composantes acide/base de Lewis (Oss-Good-Chaudhury), qui nécessite 3 liquides, dont deux doivent être polaires, permettant ainsi de quantifier la basicité et l'acidité de la surface.^[14]

Cependant, il faut rappeler que ces méthodes reposent sur l'approximation que le contact liquide-solide se fait sur une surface idéale, à savoir parfaitement plane, et homogène. Or, les surfaces sont rarement idéales ; les surfaces réelles sont souvent rugueuses, selon des échelles variables. Cette rugosité peut intervenir dans la dynamique du mouillage : en effet, chaque structure de la surface peut agir comme barrière, ou au contraire faciliter, la progression du front d'une goutte qui s'étale sur la surface. La rugosité perturbe localement le déplacement de la ligne de contact de la goutte et induit des perturbations de la tension superficielle. L'influence de la rugosité sur la surface de contact entre un liquide et un solide a notamment été étudiée par Wenzel^[15], et Cassie & Baxter^[16]. Wenzel définit r , le facteur de rugosité, comme le rapport de la surface réelle par la surface apparente ; r est donc ≥ 1 . L'effet d'une rugosité caractérisée par ce facteur r sur l'angle de contact est défini comme suit :

$$\cos\theta_w = r * \cos\theta \quad \text{Equation 13}$$

Avec θ l'angle de contact idéal défini par Young pour une surface plane, θ_w l'angle de contact réel mesuré pour la surface rugueuse, comme schématisé sur la Fig. 3. Cette équation suggère donc d'emblée qu'une surface mouillante ($\theta < \pi/2$) sera plus mouillante avec la rugosité, et une surface non mouillante ($\theta > \pi/2$) sera davantage non mouillante avec la rugosité.

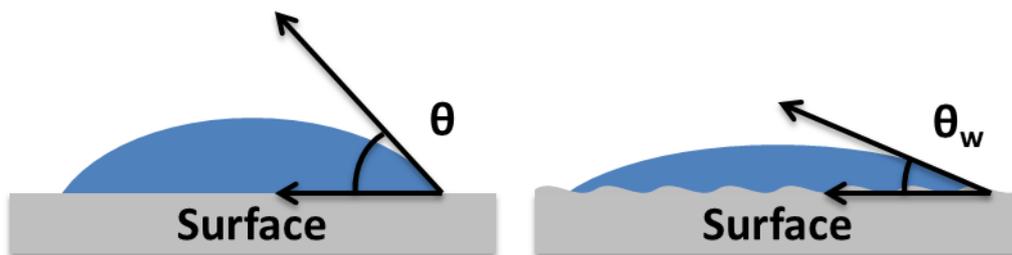


Fig. 3. Mouillage d'une surface idéale (modèle de Young, gauche) et d'une surface rugueuse (Wenzel, droite). Dans ce cas de figure, la surface est mouillante ($\theta < \pi/2$, donc pour une surface rugueuse $\theta_w < \theta$).

La limitation du modèle de Wenzel est qu'il n'est valable que pour des liquides mouillant totalement la surface. En effet, dans le cas de surfaces non mouillantes, des états de surface peuvent mener au contact partiel entre la surface et le liquide. C'est le phénomène de superhydrophobie ; il existe en fait un angle critique^[17] pour lequel la goutte n'est plus dans un mouillage dynamique décrit par le modèle de Wenzel. Cassie et Baxter^[16] ont donc étendu le modèle de Wenzel aux surfaces hétérogènes. Par extension, une surface très rugueuse (voire poreuse) peut être vue comme

une surface hétérogène car constituée du matériau et de poches d'air entre les parois de la structure. Une représentation schématique de ces surfaces est illustrée sur la Fig. 4.

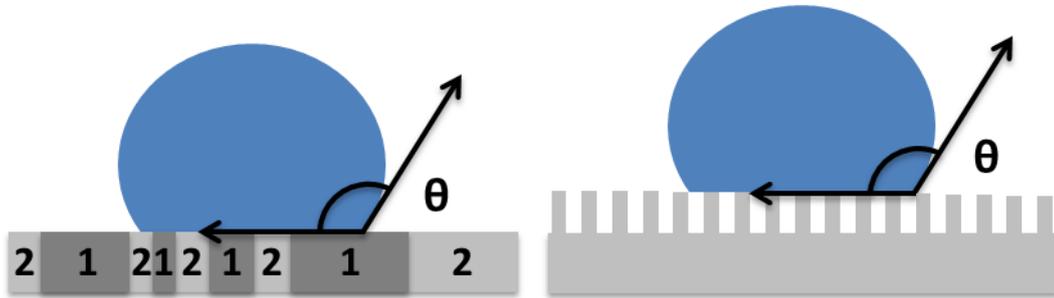


Fig. 4 surfaces composites. Gauche : les propriétés de la surface sont discontinues et inhomogènes ; dans l'exemple, la surface présente deux composants. Droite : surface très rugueuse ; la surface est composite dans le sens où de l'air forme la discontinuité de propriétés physicochimiques de la surface.

En fait, dans le cas du mouillage superhydrophobe, le cas le plus rencontré et le mieux décrit est celui des surfaces très rugueuses. Dans ce cas de figure, la goutte est posée sur les sommets de la surface et repose en partie sur un « coussin d'air », du gaz enfermé dans les cavités de la structure de la surface (effet feuille de lotus).

Il est donc nécessaire de prendre en compte la rugosité lors de la mesure d'angle. Si le calcul de r est impossible, alors la prise en compte de l'angle de contact mesuré pour une surface réelle pour calculer l'énergie libre de surface peut fausser le résultat. La rugosité peut en effet être critique sur l'interprétation si r est grand ; cependant, pour des rugosités faibles, l'angle de contact réel constitue une bonne approximation de l'angle théorique et peut permettre un calcul d'une énergie de surface assez fidèle pour une étude qualitative des propriétés d'adhérence de la surface.

L'existence d'interactions de forces faibles à une interface de deux solides suppose des mécanismes identiques à ceux observés pour des interactions intermoléculaires responsables de l'adhésion et la cohésion des fluides. Bien que la théorie de Dupré s'applique strictement aux interfaces solide/liquide ou liquide/liquide, son extrapolation à l'adhésion de solides peut être appliquée si on suppose que (i) les énergies libres ne sont pas modifiées significativement lors d'une solidification isotherme et (ii) qu'il n'existe pas de contraintes internes liées à la contraction volumique lors de la solidification. L'énergie libre de surface constitue donc la mesure du potentiel d'adhésion du matériau via les interactions faibles ; cette grandeur thermodynamique caractéristique de la surface permet donc d'avoir un aperçu du travail d'adhésion à une interface.

I.i.3 Ancrage mécanique

L'ancrage mécanique correspond à la pénétration de l'adhérent dans les anfractuosités de la surface du substrat, menant à l'imbrication des deux matériaux. Une représentation schématique de l'ancrage mécanique est présentée en Fig. 5.



Fig. 5. Représentation schématique de l'ancrage mécanique d'un adhésif ou revêtement (bleu) dans la rugosité du substrat (gris).

Intuitivement, une augmentation de la rugosité permet une meilleure pénétration de l'adhésif ou du revêtement dans les anfractuosités de la surface. Néanmoins, il est possible d'imaginer des morphologies, ou des échelles de rugosités telles que l'adhérent ne se trouve pas dans un état de contact intime avec la surface. S'ensuit un recouvrement partiel de la surface, où l'adhérent enferme des poches de gaz issues de l'environnement. Une représentation schématique du recouvrement total ou partiel est illustrée sur la Fig. 6.



Fig. 6. Représentation du recouvrement total de l'adhésif dans la texture (gauche) et partiel dans des structures plus complexes (droite).

La dépendance de l'adhésion vis-à-vis de la rugosité n'est pas tout à fait établie, mais deux modèles permettent de la décrire : l'ancrage par l'augmentation de l'aire de contact, et l'ancrage par dissipation plastique des matériaux imbriqués. Il faut noter que ces deux modèles ne sont pas antagonistes et peuvent tous deux contribuer simultanément à l'adhérence. Divers travaux, repris et synthétisés dans les revues de Awaja^[2] et Kinloch^[4], s'appuient cependant plus sur l'un ou l'autre des deux modèles de l'ancrage mécanique : dans le premier, la dépendance de l'adhérence sur la rugosité est directement liée à la surface de contact entre les deux matériaux. Une augmentation de l'aire de contact permet ainsi d'accroître la densité des interactions chimiques et/ou thermodynamiques, et donc d'améliorer l'adhésion.^[18] Ce phénomène est modélisé par Brown^[19] (« Discrete Bonding Model ») et peut être valable pour différentes échelles de structures. D'autre part, certains travaux, dont ceux de Packham^[20], montrent une contribution mécanique de la rugosité de la surface. La réponse de l'interface à la sollicitation n'induit pas des mécanismes de séparation identiques à ceux observés pour des surfaces planes. La pénétration d'un adhésif dans

les porosités de la surface permet ainsi de dissiper l'énergie de la sollicitation emmagasinée par des déformations plastiques dans l'un des matériaux.^[21] En fait, l'ancrage mécanique augmentant l'adhérence témoigne souvent de la présence simultanée des deux phénomènes décrits plus haut, et sont à considérer conjointement.

I.i.4 Autres mécanismes de l'adhésion

D'autres mécanismes d'adhésion sont mentionnés, mais ceux-ci sont moins pertinents pour ce travail. Il s'agit des mécanisme d'adhésion par interpénétration que décrit Voyutskii^[22], et le mécanisme d'adhésion électronique décrit par Derjaguin^[23].

En se basant sur la loi de la diffusion de Fick, Voyutskii explique que l'adhésion de deux polymères peut être induite par la diffusion de macromolécules au travers de l'interface (Fig. 7). Ce phénomène n'est possible que si les chaînes macromoléculaires sont suffisamment mobiles, et que leurs paramètres de solubilité sont proches. L'adhésion est d'autant plus favorisée que la masse moléculaire des chaînes est faible et que le temps de contact est long pour permettre l'interpénétration.

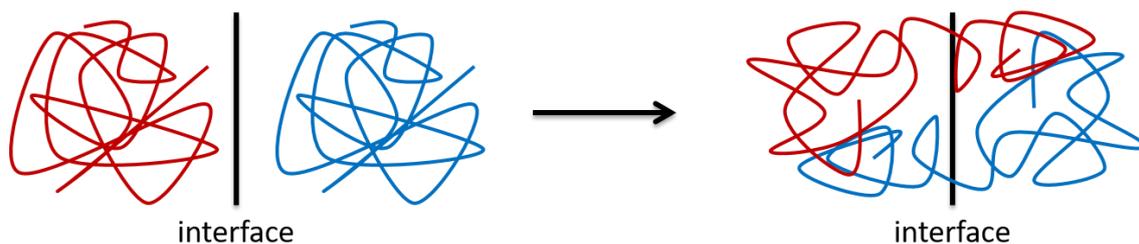


Fig. 7. Phénomène de diffusion. Après le contact (gauche), les chaînes macromoléculaires diffusent au travers de l'interface pour former une zone cohésive (droite).

La théorie électronique décrite par Derjaguin^[23] stipule que le contact entre deux matériaux conducteurs et/ou semi-conducteurs de structures de bande différentes, cause une torsion des bandes de valence ou de conduction à proximité de l'interface, de la même manière que dans l'établissement d'une jonction p-n, en vue d'équilibrer les niveaux de Fermi des deux matériaux. Cet équilibre induit une diffusion des porteurs de charge au travers de l'interface et cause l'apparition de charges partielles permanentes positives ou négatives sur les atomes respectivement donneurs et accepteurs. L'apparition de cette polarisation permet l'adhésion des deux matériaux en contact par interactions électrostatiques.

I.ii Méthodes pour améliorer l'adhésion par interactions chimiques, thermodynamique et ancrage mécanique sur substrats polymères

L'amélioration de l'adhérence des substrats polymères nécessite une modification de leur état de surface. Un grand nombre de méthodes sont déjà couramment employées dans l'industrie, mais régulièrement, de nouvelles méthodes de traitements de surface sont développées. Certaines méthodes permettent une fonctionnalisation de la surface par une modification de la chimie. Dans ce cas de figure, la formation de liaisons chimiques et l'adhésion thermodynamique sont favorisées. D'autre part, certaines méthodes de modification de la surface permettent aussi de modifier la texture ou la rugosité pour favoriser l'ancrage mécanique, par l'augmentation de l'aire réelle de contact du matériau avec l'adhérent, ou par l'interpénétration des composants de l'assemblage permettant la dissipation de l'énergie de sollicitation par déformation.

En fait, il est couramment observé^[2,4] que les méthodes de modification de la chimie s'accompagnent d'une altération de la rugosité de la surface, et vice-versa. Pour mieux appréhender cette analyse, nous faisons la distinction des méthodes de modification de la surface selon deux catégories, en fonction de leur effet premier recherché sur l'état de surface : (i) les méthodes de modification de la chimie de surface et (ii) les méthodes de modification de la topographie.

I.ii.1 Modification de la chimie par plasma.

Les méthodes décrites dans cette partie ont pour but de modifier la chimie de surface du polymère. Le greffage de nouvelles fonctions en surface permet de favoriser les interactions chimiques par l'augmentation de la concentration en surface de groupements permettant la formation de liaisons de forces faibles (type Van Der Waals), ou de greffer des groupements permettant la formation de liaisons covalentes avec l'adhésif ou le revêtement.^[24]

La modification de la chimie de la surface est possible par des méthodes en voie liquide^[24,25]. Néanmoins, les aspects environnementaux et de toxicité rendent ces méthodes de moins en moins favorables pour le traitement en volumes industriels. C'est pourquoi des méthodes de modification de la chimie en voie sèche sont également développées. On peut citer par exemple le flammage^[26,27], l'oxydation assistée par irradiation UV^[28] ou bien le greffage par polymérisation – permettant le greffage de chaînes polymères sur la surface^[29,30] également possible par polymérisation plasma^[30-32]. Une revue détaillée de Strobel^[33] compare ces différentes méthodes en phase gazeuse. Ces méthodes « sèches » montrent des fonctionnalisations significatives de la surface, optimisées en fonction des paramètres expérimentaux. Pour mieux comprendre les mécanismes d'adhésion par une modification de la chimie, et pour permettre une plus grande variation dans les différentes fonctions greffées, cette étude s'est focalisée sur la fonctionnalisation de surface par plasma.

I.ii.1.a) Description de la phase plasma

En effet, la technologie plasma présente plusieurs avantages.^[2] (i) En phase gazeuse, le recours au plasma évite les problèmes liés aux solvants : résidus post-traitement, gonflement de l'échantillon, considérations environnementales et de santé de l'opérateur ; (ii) la haute réactivité des plasmas permet leur application à tous types de substrats et matériaux ; (iii) le contrôle de la composition du gaz permet de contrôler la chimie de surface, et donc le type d'application du traitement ; (iv) l'uniformité du traitement est contrôlée. Cette technologie permet la modification de surface grâce à une chimie très riche. Cependant, cette richesse peut représenter un certain challenge : (i) les mécanismes réactionnels sont très complexes et dépendent des gaz injectés, ainsi que des paramètres du plasma ; (ii) les caractéristiques du plasma dépendent elles-mêmes du dispositif expérimental, l'optimisation d'un équipement ne peut être simplement transposée directement à d'autres ; (iii) la complexité et la diversité des réactions en jeu dans la phase gazeuse jusqu'au substrat, rendent la sélectivité chimique de la méthode difficile (envers un groupement greffé particulier par exemple).

Malgré tout, cette technologie est bien maîtrisée, et ses propriétés physiques en font une technique versatile applicable à de nombreux domaines. La physique de la phase plasma, qui n'est pas l'objet principal de cette étude, est abondamment détaillée dans la littérature : un condensé de la physique des plasmas peut être trouvé dans la première partie de l'ouvrage de B. Chapman^[34]. Si nous devons synthétiser, le point important à considérer est que pour générer un plasma, il est nécessaire d'accélérer les électrons libres pour favoriser les collisions, responsables de l'ionisation et de la dissociation des molécules. L'ionisation des particules en phase gazeuse forme les précurseurs de la cascade réactionnelle caractéristique des plasmas. On peut énumérer une série non exhaustive de réactions induites par ces collisions inélastiques entre les électrons et les particules gazeuses^[34,35] : (i) des réactions d'ionisation, (ii) des transitions électroniques à des niveaux excités, (iii) des réactions de rupture hétéro/homolytiques, et (iv) des attachements électroniques. Les espèces lourdes (atomiques ou moléculaires) peuvent réagir également entre elles lors de collisions : on retrouve principalement des réactions de (v) transfert de charge, (vi) des transferts d'énergies, (vii) des ruptures de liaisons induites, (viii) des réactions d'addition, (ix) de substitution. La relaxation (x) des molécules excitées à des niveaux d'énergies plus faibles induit également l'émission de photons sur un large spectre de longueurs d'onde, de l'UV lointain à l'IR. L'ensemble de ces réactions sont reprises dans le Tableau 2.

Tableau 2. Mécanismes collisionnels dans la phase plasma ; i à iv collisions électroniques ; v à ix collisions élastiques entre particules

Ionisation (i)	$A + e^- \rightarrow A^{n+} + (n + 1)e^-$
Excitation (ii)	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
Ruptures de liaisons (iii)	homolytique : $AB + e^- \rightarrow A^\bullet + B^\bullet + e^-$ hétérolytique : $AB + e^- \rightarrow A^{m+} + B^{m-} + e^-$
Attachement (iv)	$A + e^- \rightarrow A^-$
Transferts de charges (v)	$A^\pm + B \rightarrow A + B^\mp$
Transfert d'énergie (vi)	$A^* + B \rightarrow A + B^*$
Ruptures de liaisons induites (vii)	homolytique : $AB + C^* \rightarrow A^\bullet + B^\bullet + C$ hétérolytique : $AB + C^* \rightarrow A^{m+} + B^{m-} + C$
Additions (viii)	$A + B \rightarrow AB$
Substitutions (ix)	$AB + C \rightarrow AC + B$
Relaxation radiative (x)	$A^* \rightarrow A + h\nu$

Les plasmas sont classifiés en fonction de la température du gaz par rapport à celle des électrons (représentative de leur énergie, Fig. 8) : on distingue les plasmas chauds (à l'équilibre thermodynamique) des plasmas froids (hors équilibre thermodynamique). Un plasma à l'équilibre thermodynamique est caractérisé par une température des particules de gaz du même ordre de grandeur que la température électronique, et présente une forte densité électronique de l'ordre de 10^{20} m^{-3} . Les domaines d'applications de ce type de décharge sortent du cadre de cette étude ; en effet, cette température du gaz élevée rend ces plasmas non envisageables pour le traitement de surfaces de polymères. Les plasmas plus communément utilisés en laboratoire pour le traitement ou la synthèse sont des plasmas froids (Fig. 8, encadré).

En effet, la technologie plasma permet d'une part la synthèse de matériaux en couches minces de conducteurs ou d'isolants, tels que les métaux, les céramiques, des matrices organiques, voire des polymères. On distingue deux types de procédés : la « Physical Vapor Deposition » (PVD) et la « Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition » (PECVD). Dans le premier cas, le plasma sert de vecteur énergétique permettant la vaporisation de la matière provenant d'une source solide. Un exemple typique de PVD plasma est la pulvérisation cathodique^[34] d'une cible par les ions accélérés dans un champ électrique. L'introduction de gaz réactifs permet par ailleurs le dépôt de composés. Les méthodes PECVD reposent sur la fragmentation d'une molécule en phase gazeuse dans le plasma. Ces fragments se déposent sur la surface du substrat pour y former le dépôt. Un exemple de PECVD est la polymérisation plasma^[36], qui permet la croissance de films de « polymères plasmas » issus de la fragmentation d'une molécule en phase gazeuse (le monomère). Dans le cas de la synthèse de films minces, les caractéristiques du dépôt sont donc principalement définies par le matériau-source

solide (PVD) ou le précurseur (PECVD), les gaz plasmagènes et réactifs injectés, et les caractéristiques de la phase plasma.

D'autre part, les plasmas sont également utilisés pour le traitement, comme : la transformation de gaz (par exemple pour la dépollution de l'air et la valorisation d'effluents gazeux^[37,38]), traiter les surfaces pour leur nettoyage, par exemple pour en éliminer les oxydes superficiels^[39] ou les contaminants organiques^[40], la stérilisation d'équipements biomédicaux^[41], la réticulation assistée par plasma^[4,42], la gravure de composants électroniques (métaux et semi-conducteurs)^[43], ou la fonctionnalisation de la surface. Le mode de fonctionnement du plasma qui nous intéresse est la fonctionnalisation de la surface, par réaction chimique entre les espèces gazeuses du plasma et la surface du matériau traité.

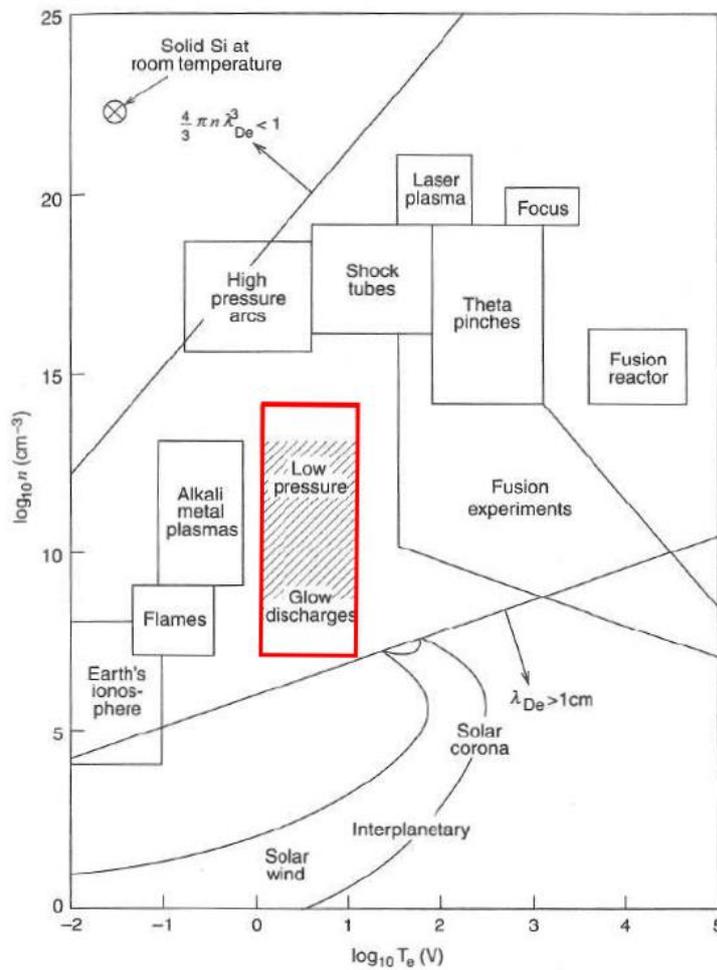


Fig. 8. Classification des plasmas en fonction de T_e et de la densité électronique n_e .

I.ii.1.b) Effet du plasma sur les propriétés de la surface traitée

La fonctionnalisation de la surface repose sur son exposition au gaz activé. Les espèces gazeuses actives (neutres radicalaires, métastables, ou ions) réagissent ainsi avec la surface du matériau exposé au plasma. De plus, les photons produits par les relaxations radiatives peuvent être absorbés par le matériau et engendrer des réactions superficielles additionnelles. Ainsi, plusieurs mécanismes de fonctionnalisation sont à considérer lorsqu'un polymère est exposé au plasma.

En premier lieu, un transfert d'énergie de la phase plasma à la surface (via les particules gazeuses ou les radiations) permet son activation. Le rayonnement UV émis par la relaxation des espèces gazeuses excitées induit des réactions à la surface du polymère traité. Ce rayonnement a pour effet principal de rompre les liaisons covalentes (rupture homolytique) du squelette carboné des chaînes polymères^[42,44,45]. Il faut noter que la formation de radicaux en surface est également possible via le transfert d'énergie des espèces gazeuses actives, principalement des ions de gaz nobles^[4,42,46]. La création des radicaux libres en surface favorise la réaction avec les espèces actives du plasma, ou favorise leur réaction ultérieure avec les molécules présentes dans l'environnement, particulièrement lors de l'exposition à l'air ambiant (O₂, H₂O, ou N₂)^[47,48]. Ces radicaux libres créés en surface peuvent également se relaxer en réagissant entre eux. Ce mécanisme a pour effet de réticuler les chaînes polymères de la surface^[47,49,50], et permet ainsi sa stabilisation.

En second lieu, la formation de radicaux en surface permet donc la réaction de la surface activée avec les espèces gazeuses du plasma. La réaction directe des espèces gazeuses excitées et réactives avec la surface est également possible. Ce mécanisme de réaction chimique à l'interface plasma-surface permet le greffage de nouvelles fonctions sur le squelette carboné du polymère ; il s'agit de la fonctionnalisation de la surface. Dans l'optique d'une amélioration de la mouillabilité ou de l'adhérence, les plasmas oxydants sont mieux désignés^[35] : des mélanges de gaz nobles et de dioxygène, ou des plasmas d'air, sont le plus souvent étudiés.^[46,51-53] En effet, ces plasmas permettent une oxydation de la surface par greffage de fonctions oxygénées. S'ensuit une augmentation de la composante polaire de la surface du matériau, par le greffage de fonctions polaires telles que C=O (cétones), -COC- (éthers), ou -COO (acides/esters) ; l'apparition d'autres fonctions oxydées peut également être observée dans ces conditions : époxydes, alcools, etc.^[54,55] L'utilisation de diazote (N₂) permettant le greffage de fonctions azotées est également reporté pour améliorer l'adhérence^[56,57] ; ces fonctions ont la capacité de former des liaisons hydrogène, et de réagir en tant que bases de Lewis^[55] avec les colles époxy ou les atomes métalliques. L'utilisation de mélanges N₂/O₂ (ou plasma d'air), permet le greffage de fonctions oxydées d'azote (principalement amides).^[58] En termes de réactivité, il est souvent reporté que les plasmas O₂ montrent une meilleure efficacité pour fonctionnaliser la surface des polymères.^[48,59,60] L'ensemble de ces fonctions greffées

en surface forment des sites potentiels pour la formation de liaisons (fortes ou faibles), permettant une amélioration de la mouillabilité et de l'adhésion d'un revêtement.

Enfin, une réaction excessive de la surface avec les espèces actives du plasma peut mener à sa dégradation. Dans ce cas, particulièrement observé avec l'oxydation, des fragments de chaînes polymères oxydés peuvent apparaître.^[24,55,60] Se forment alors des composés de plus faible masse molaire. Si ceux-ci sont suffisamment petits (typiquement CO_2), leur volatilité les fait désorber de la surface. Les composés de plus haut poids moléculaire restent à la surface et forment une couche non solidaire, c'est-à-dire non liée à la surface, dite couche de faible cohésion. Ce phénomène de dégradation chimique peut cependant être recherché : la dégradation chimique préférentielle des zones amorphes^[56,61,62] permet la formation d'une texture où seules les phases cristallines subsistent en relief. La matière amorphe gravée est soit éjectée de la surface par le bombardement ionique, ou par l'oxydation totale en composés volatils^[35] ; cette matière peut également diffuser jusqu'aux zones cristallines leur servant de germe de cristallisation.^[60,63] Cette gravure chimique a été reportée comme étant plus efficace dans le cas de traitements par plasma O_2 que N_2 ^[56,62]. Dans le cas d'une gravure chimique avec un plasma O_2 , la vitesse de gravure est dépendante de la concentration en radicaux O^\bullet . L'injection d'additifs gazeux augmentant le taux d'ionisation du plasma, et donc *in fine* la concentration en oxygène atomique, favorise davantage cette gravure^[55,60].

I.ii.1.c) Plasma : rôle de la pression

Avec l'objectif de fonctionnaliser la surface des polymères, il est nécessaire d'utiliser des plasmas froids pour éviter la dégradation thermique du matériau. Pour cette catégorie de plasmas, on peut distinguer les méthodes de traitement selon la pression de travail : les plasmas à pression atmosphérique des plasmas à basse pression.^[47] Les plasmas à pression atmosphérique ne nécessitant pas de système de pompage, ils sont mieux désignés pour le traitement en continu, mais ne permettent qu'une gamme de variation de paramètres plus restreinte par rapport aux plasmas à basse pression^[47,48], et sont plus sensibles aux pollutions du fait de leur opération en milieu ouvert. En effet, le pompage continu et l'injection de gaz purifiés permettent aux plasmas à basse pression de s'affranchir des pollutions environnantes et ainsi des réactions en surface incontrôlées.

La pression est également un paramètre important définissant les mécanismes propres à la phase plasma. Les propriétés physiques typiques de la phase plasma suivant la pression de travail sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Propriétés physiques de la phase plasma en fonction de la pression de travail

	Plasma atmosphérique	Plasma basse pression
Densité électronique (n_e)	$10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
Energie des électrons	0,5 – 1 eV	1 – 2 eV (\equiv 10000 – 20000 °K)
Densité neutres (n_n)	$> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($\approx p/RT$)	$10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Energie des neutres	$\approx 0,1 \text{ eV}$ ($\equiv kT$)	$< 0,1 \text{ eV}$ ($\equiv kT$)

Il faut noter que la densité des espèces chargées (ions, n_i) équivaut à la densité d'électrons. Des cations et anions existent simultanément, mais ces derniers sont minoritaires.

En fonction de la pression et donc de la densité en espèces neutres, le libre parcours moyen des particules gazeuses varie. Il est ainsi plus faible dans le cas des plasmas atmosphériques. Une pression plus élevée induit une diminution de la température électronique, mais l'aspect collisionnel de la décharge thermalise le plasma, favorisant l'ionisation des particules gazeuses. Ainsi, la thermalisation du plasma à pression plus élevée le rend plus chaud ($T_g \geq 500 \text{ °K}$) que les plasmas sous vide ($T_g \approx 300 - 500 \text{ °K}$). Les plasmas à pression atmosphérique sont donc relativement plus proches de plasmas thermiques que les plasmas à basse pression. Malgré tout, dans les gammes de variations de paramètres plasmas employées pour le traitement de surfaces, ces deux types de plasmas peuvent être considérés comme plasmas froids (énergie des neutres $\approx kT$). Ainsi, même si la quantité d'espèces neutres (et activées) et en espèces chargées est plus faible dans le cas des plasmas sous vide, la faible pression permet de profiter de l'interaction des ions avec la surface avant la recombinaison, ce qui permet d'augmenter la variété de réactions à l'interface plasma-surface^[47]. Malgré tout, leurs propriétés physiques respectives font que les deux types de plasmas (atmosphérique et basse pression) présentent des efficacités équivalentes en termes de traitement chimique.

(1) Plasma à pression atmosphérique

Les plasmas à pression atmosphérique gagnent un intérêt croissant pour le traitement des surfaces ; des premières revues décrivant exclusivement cette méthode et ses aspects pratiques ont été publiées dans les années 1980. La physique des plasmas atmosphériques et les considérations de conditions d'initiation de décharges dans l'air sont synthétisées dans la revue de Winter & al^[64]

Différents types de plasmas à pression atmosphérique sont couramment utilisés pour le traitement des surfaces ; Fridman & al^[65] reprend les principaux types de plasmas les plus répandus. On distingue (i) la décharge corona, (ii) la DBD (« dielectric barrier discharge ») et (iii) les torches plasma. La décharge corona est une décharge partielle dans l'air entre deux électrodes. Le circuit est

fermé par le déplacement des charges (les ions) d'une électrode à l'autre. La décharge corona est assurée par une tension importante, générant le champ électrique nécessaire à la décharge, confiné sur les électrodes. Ce type de décharge est cependant inhomogène, entraînant la formation d'arcs électriques. Ces arcs peuvent être néfastes au traitement, puisqu'inhomogènes, et dans certains cas entraîner la fusion locale du matériau. L'une des approches pour résoudre le problème est d'avoir recours à une décharge pulsée, ou d'utiliser un diélectrique sur l'une des, ou les deux électrodes^[66]. Les étincelles dans la décharge sont ainsi arrêtées par le diélectrique ; une telle décharge est qualifiée de « Dielectric Barrier Discharge » (DBD). Le désavantage de la DBD est d'accumuler les charges électriques (principalement les électrons) sur la surface du diélectrique, entraînant la formation de micro-arcs, et d'une décharge « filamenteuse », si les conditions expérimentales ne sont pas contrôlées^[67]. Ces deux méthodes se distinguent de la troisième, les torches plasmas, sur le fait que cette dernière peut travailler en mode continu. Il existe un vaste panel de torches plasma, qui sont classifiées en fonction de leurs caractéristiques, comme la température, la position des électrodes, les caractéristiques électriques de la décharge, etc. La classification détaillée de ces torches plasma peut être trouvée dans les revues de Fridman^[65] et Tendero^[66]. Dans ce type d'équipement, la décharge est initiée dans un gaz injecté sous pression ; les particules activées diffusent jusqu'à la surface grâce au flux continu du gaz porteur.

L'amélioration des propriétés de surface comme la mouillabilité (pour des applications d'encrage^[68]) et l'adhésion par le traitement par plasma atmosphérique est largement étudiée^[58]. L'efficacité du traitement est dépendante du matériau traité^[49] et du type de plasma employé pour la fonctionnalisation chimique de la surface, mais généralement les temps de traitement typiquement reportés sont de l'ordre de quelques secondes.^[69-71] La caractérisation quasi-systématique de la mouillabilité par mesure d'angle de contact, et parfois par le calcul des énergies de surface est reportée.^[48,59,69,71] Quels que soient les gaz considérés, deux autres paramètres sont critiques pour l'efficacité de la fonctionnalisation : la puissance et la distance entre le plasma et la surface. D'une part, il est reporté que l'augmentation de la puissance améliore la mouillabilité de la surface^[72] ; cet effet est attribué à un taux d'ionisation accru dans la phase plasma, et donc une augmentation de la concentration en espèces actives, favorisant les réactions chimiques à la surface du matériau^[71,73]. D'autre part, l'augmentation de la distance entre le plasma et la surface montre une tendance inverse à celle de la puissance. En effet, les espèces actives diffusant en dehors de la zone de décharge se recombinent, menant à une diminution de la densité électronique, donc du taux d'ionisation et finalement de la quantité de particules gazeuses activées.^[60,71,73] Cependant, Moon & al^[73] montrent une dépendance linéaire entre la densité électronique et la température du gaz ; la température du gaz montre ainsi une diminution exponentielle en fonction de la distance par rapport

à la source plasma. Dans le cas de matériaux thermosensibles comme les polymères, l'optimisation de la distance entre la surface et le plasma est nécessaire pour limiter la dégradation thermique du matériau tout en assurant un traitement efficace.

La littérature montre l'influence de la fonctionnalisation chimique par oxydation^[48,59,60] ou nitrogénéation^[58] de la surface sur les propriétés de mouillage et d'adhérence. Des travaux reportent également la possibilité de texturer la surface par plasma atmosphérique, plus efficace dans le cas de plasma de dioxygène^[48,56,62]. Rich & al^[60] montrent par exemple que la rugosité arithmétique (R_a) apportée par le plasma est proportionnelle à la fraction de dioxygène injectée et corrélée à la perte de matière en masse. Il est évident que le type d'assemblage (couple substrat-revêtement) recherché dicte le type de traitement auquel la surface doit être soumise. Dupuis & al^[48] montrent en effet que pour une peinture époxy sur PEEK, l'adhésion est optimale pour des plasmas N_2 , du fait de l'affinité de ce type de peinture pour les fonctions amines greffées en surface. Williams & al^[59] montrent une proportionnalité directe entre la contrainte d'adhérence d'adhésifs et le taux de fonctions acides carboxyliques greffées en surface. Ces études montrent l'influence des paramètres plasma sur les propriétés de surface telles que la composition ou l'énergie libre, comme preuve de l'effet de la fonctionnalisation sur les propriétés d'adhérence. Cependant, très peu d'études montrent une corrélation pouvant relier les propriétés de surface modifiées aux contraintes d'adhérence atteintes pour divers revêtements.

(2) Plasma à basse pression

Il est mal aisé d'établir une base bibliographique exhaustive sur les plasmas à basse pression. En effet, comme cité plus haut, les propriétés de la surface fonctionnalisée sont dépendantes des propriétés du plasma, elles-mêmes dépendantes de l'équipement. Les conclusions tirées de l'étude du traitement par un réacteur ne peuvent être appliquées directement à d'autres sans une phase d'optimisations des paramètres. C'est d'autant plus vrai que bon nombre d'études sont réalisées avec de l'équipement artisanal conçu par les laboratoires. Néanmoins, des mécanismes généraux sont communs à tous ces procédés.

Tout comme pour les plasmas à pression atmosphérique, peu d'études corrélient précisément l'influence des mécanismes réactionnels se déroulant à la surface pendant la fonctionnalisation aux propriétés de surface modifiées. En général, la fonctionnalisation chimique (oxydation, nitration) sature relativement rapidement (quelques dizaines de secondes à quelques minutes) ; certaines études mettent en évidence le changement de chimie de surface mesurée par XPS, et son effet sur la mouillabilité ou l'adhésion.^[56,62,74] Plus particulièrement, Bhatnagar & al^[75] montrent une certaine proportionnalité entre le taux d'oxydation de la surface du PEEK (mesurée par

XPS) et l'énergie de surface, prédisant un meilleur potentiel d'adhésion de la surface. Ceci est vérifié par Zhang & al^[76], montrant une corrélation plus marquée entre l'énergie de surface ou l'adhérence et la quantité d'oxygène greffé, principalement sous formes de composés polaires, que pour des fonctions azotées. Il faut noter que certaines conditions, comme des temps d'exposition trop longs, ou une puissance trop élevée, conduisent à la dégradation chimique du matériau ; dans ce cas, la mouillabilité de la surface est maintenue, alors que le potentiel d'adhésion se dégrade sensiblement.^[35,60,77]

L'avantage majeur des plasmas à basse pression est la possibilité de profiter de leurs propriétés, pour combiner aux réactions des espèces neutres activées, l'interaction des ions avec la matière. Cette interaction par des phénomènes de pulvérisation ou de transfert d'énergies, permet le dépôt de matière, le nettoyage de la surface, la gravure ionique, la pulvérisation de composés, etc. Dans le cadre de cette étude, les ions sont utilisés comme vecteurs de la texturation de la surface, à laquelle est combinée la fonctionnalisation chimique par les neutres activés. C'est donc le bombardement ionique de la surface qui permet également l'érosion de matière, par des phénomènes de pulvérisation. L'énergie cinétique des ions incidents est donc critique pour permettre cette érosion. Cette énergie cinétique dépend du libre parcours moyen de la particule ionisée, et donc de la pression^[78] ; il est également nécessaire de tenir compte de la position par rapport au plasma de la surface traitée^[47,55], qui influence le taux de pulvérisation. Ainsi, l'exposition de la surface à la post-décharge, où la densité ionique est plus faible, réduit la vitesse d'érosion. Il faut rappeler que d'autres mécanismes complémentaires permettent la formation d'une texture sur la surface, et sont généralement également présents. Comme expliqué en introduction de chapitre (*confer* I.ii.1.b)), la texture peut se former par érosion chimique préférentielle des zones amorphes, plus efficace dans le cas de plasmas O₂. Des ruptures homolytiques causées par l'absorption UV peuvent également causer des scissions de chaînes suffisamment nombreuses pour désorber des fragments de polymères ; cet effet de rupture entre cependant en compétition avec la photo-réticulation des composés, les stabilisant en les liant de manière covalent à la surface.^[35]

Il est largement reporté que l'augmentation du temps d'exposition et de la puissance dissipée dans le plasma permet d'augmenter la rugosité de la surface et les dimensions des structures texturées^[79-83]. Cependant, Palumbo & al montrent que des conditions de puissance trop dures peuvent mener à des fusions ou destructions de la structure formée.^[79] La concentration en gaz réactif injecté dans le plasma favorise également l'érosion, dans le cas de polymères réactifs vis-à-vis du gaz injecté et donc sensibles aux phénomènes de gravure^[60,81]. La plupart des études montrent une évolution des paramètres de rugosité mesurés en fonction des conditions plasma, mais l'aspect aléatoire de la texturation (bien qu'isotrope et uniforme) ne permet pas d'approfondir

l'analyse de la géométrie de la texture. Néanmoins, cette rugosité est souvent identifiée comme favorable à l'adhérence, et quelques études montrent l'effet additif de cette texturation au changement de chimie de surface^[80] sur la tenue mécanique d'un assemblage.

Il peut être intéressant de mentionner l'existence de stratégies expérimentales inspirées de la lithographie, dans l'optique de former des structures très contrôlées et périodiques. Ces méthodes reposent en général sur la gravure sélective de la surface au moyen de masques^[84] : Hsieh & al^[85] proposent l'utilisation d'une grille en cuivre pour la formation de structures hexagonales ou carrées ; Ellinas & al^[86] montrent la possibilité de former des colonnes sur un substrat de PMMA par plasma Ar/O₂ en utilisant un masque constitué de microbilles de PS mono-disperses en taille. Malgré tout, sans l'utilisation de masques « lithographiques », la morphologie de la texture peut être contrôlée par les caractéristiques du plasma (physiques et chimiques), et dépend également des propriétés du matériau. Les phénomènes de gravure et/ou pulvérisation responsables de la texturation sont homogènes, et généralement distribués aléatoirement sur la surface. Gogolides & al^[86,87] montrent que le revêtement du réacteur, soumis aux phénomènes d'érosion et de pulvérisation, peut intervenir également dans les phénomènes de texturation. Les particules émises de la paroi du réacteur peuvent participer à l'érosion ionique de la surface, ou se déposer et former un masque lithographique.

I.ii.2 Modification de la topographie par ablation laser.

Les méthodes décrites dans cette section ont pour but principal de i) augmenter la surface apparente du substrat et donc augmenter la quantité d'interactions possibles qu'il peut former avec l'adhérent, ii) favoriser le phénomène d'ancrage mécanique.

L'augmentation de la rugosité peut être obtenue facilement et à coût réduit par abrasion mécanique. L'altération de la planéité de la surface peut être ainsi réalisée aisément par ponçage ou sablage^[24]. Malgré tout, ces méthodes sont grossières et sont souvent caractérisées par des adhérences n'atteignant pas les niveaux requis. Des méthodes par voie chimique sont également décrites, comme la gravure à l'acide^[25], mais sont parfois accompagnées d'une altération de la physicochimie de la surface. Cependant, ces méthodes en solution permettent une meilleure définition de la rugosité et de sa dimension recherchée, par un contrôle des conditions expérimentales (concentration des solutions, réactifs, temps d'immersion). Ces méthodes présentent cependant certains désavantages. Les traitements mécaniques souffrent d'une efficacité réduite et d'un contrôle limité sur les propriétés finales de la surface. Les gravures en solution nécessitent d'avoir recours à des solvants eux-mêmes toxiques, parfois volatils (VOC), ou contenant des réactifs nécessitant des considérations importantes du point de vue de la sécurité de l'opérateur. Dans le cas

des traitements en solution, un autre problème subsiste : l'immersion de la pièce implique un traitement de toutes les faces exposées, ce qui nécessite une protection des surfaces et des étapes supplémentaires de traitement ou de préparation de l'échantillon.

1.ii.2.a) Laser en mode continu

Pour pallier à ces problèmes, l'ablation laser en mode continu montre un intérêt croissant pour une modification de la topographie de la surface. Elle permet un contrôle très précis de la topographie et ne nécessite pas de solvants. Bien qu'il existe des exemples de traitement laser permettant une modification chimique en présence d'un gaz^[88-91], l'ablation a pour but principal de modifier la topographie de la surface par vaporisation localisée de la matière. En effet, l'énergie concentrée par un laser permet le traitement de matériaux inorganiques tels que les métaux^[92] (découpe, soudure, ou texturation pour améliorer l'adhésion), céramiques ou cristaux covalents^[93]. Les premiers traitements de matrices organiques par irradiation à un laser UV ont été publiés dans les années 1980.^[94,95] En tenant compte du coefficient d'absorption du matériau^[96], la zone traitée est de l'ordre de quelques multiples entiers de la longueur d'onde^[97-99]. Il est ainsi possible de contrôler précisément la profondeur de l'ablation par le temps d'exposition ou le nombre de pulsations^[100]. Typiquement, la fluence (énergie par unité d'aire absorbée par le matériau) minimale requise pour permettre l'ablation de polymères est la plus faible ($\approx 10 \text{ J/cm}^2$), comparativement à celle des métaux (quelques J/cm^2), des semi-conducteurs ($\approx \text{J/cm}^2$) ou des céramiques ($\approx 0,1 \text{ J/cm}^2$).^[98]

La résolution^[101] de la méthode est donc assurée par la cohérence et le confinement spatial du point lumineux, et permet la gravure de textures fines sur des surfaces polymères (de l'ordre du μm ^[99]). Cette résolution est nécessaire pour la formation de textures périodiques pour les domaines de l'optique^[101,102] ; la gravure laser s'applique également à d'autres domaines, comme la micro-fluidique^[100,103], nécessitant l'élaboration de micro-canaux. Dans l'optique d'une structuration de surface périodique, l'exploitation de la nature ondulatoire de la lumière est intéressante : par un dispositif expérimental décrit par Lasagni & al^[104] qui tirent parti du phénomène d'interférence, la modulation spatiale de l'onde lumineuse permet une gravure de périodicité parfaite. Cette méthode permet par ailleurs de graver une surface plus importante, augmentant ainsi la vitesse du traitement.

Cependant, l'ablation nécessite de tenir compte du coefficient d'absorption du polymère à la longueur d'onde du laser. La photo-ionisation de la liaison C-C (3,6 eV, correspondant à environ 350 nm) constitue une limite inférieure en énergie ; en pratique, la plupart des polymères présentent un pic d'absorption entre 200 et 250 nm (respectivement 6 à 5 eV). Une représentation schématique de l'absorption est présentée sur la Fig. 9. Si une transition électronique vers un niveau anti-liant de la liaison est induite par absorption d'un photon UV, la photo-ionisation a lieu. Ceci nécessite donc i)

d'avoir recours à des lasers émettant dans la gamme UV^[105], et ii) d'avoir un polymère absorbant dans ces gammes de longueurs d'onde^[102,105-108] ou d'ajouter un groupe ou une molécule absorbant^[106,109]. La photo-ablation continue à des longueurs d'ondes supérieures (visible, infra-rouge) présente en effet des défauts majeurs : elle est moins résolue spatialement et peut induire des phénomènes de gonflement ou de fusion^[109]. Cependant, même l'ablation par laser UV n'est pas systématiquement optimale : certains polymères (comme les poly(méthacrylate de méthyle), polyéthylène, polytétrafluoroéthylène, polypropène) dans leur état excité deviennent transparents au rayonnement et sont donc de moins bons candidats pour l'ablation^[98]. Ce phénomène est attribué à un coefficient d'absorption « dynamique » : le coefficient d'absorption peut en effet varier temporairement, par la formation de radicaux ou de transitions électroniques de faibles temps de vie, voire varier de manière permanente, par des changements de structures chimiques. La variation du coefficient d'absorption dans la configuration « excitée » peut être ainsi suffisante pour rendre le matériau transparent.

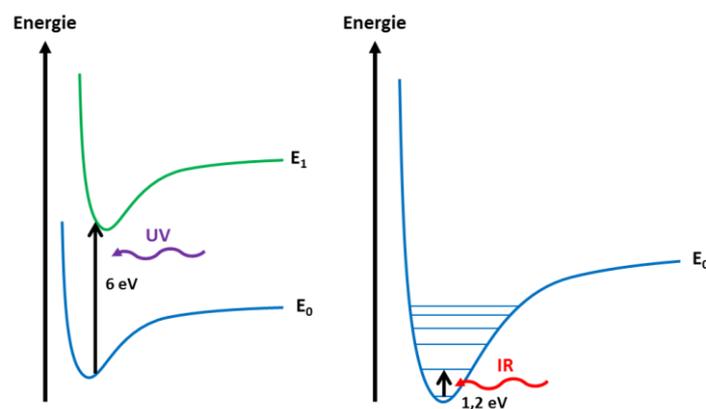


Fig. 9. Schéma des transitions électroniques induites par absorption de photons. Gauche : absorption UV ; droite : absorption IR.

On distingue deux modes en fonction du mécanisme de rupture des liaisons : le mode photochimique et le mode photo-thermique. Une étude détaillée de ces mécanismes et de la dynamique de la matière ablatée est présentée par Garrison^[97]. Le mode photochimique se caractérise par une rupture homolytique des liaisons chimiques. Ce mode est propre à l'ablation de polymères par laser UV, où l'accumulation de chaleur reste faible, l'absorption d'énergie étant confinée sur la zone exposée^[98,110]. Le mode photo-thermique caractérise les lasers dont la longueur d'onde est supérieure à la gamme d'absorption du polymère. Dans ce cas, les molécules atteignent des états vibrationnels et rotationnels supérieurs (Fig. 9) ; la relaxation de l'énergie absorbée cause une augmentation locale de la température à la surface du matériau. La texturation s'opère dans ce cas par une vaporisation de la matière par des processus thermiques. Cependant, ces processus mènent souvent à des textures comprenant des défauts^[100]. Il faut préciser que si le mode d'ablation

par laser UV et principalement photochimique, une partie du rayonnement absorbé cause tout de même des phénomènes thermiques ; les deux mécanismes sont en fin de compte souvent coexistants quelle que soit la longueur d'onde utilisée.

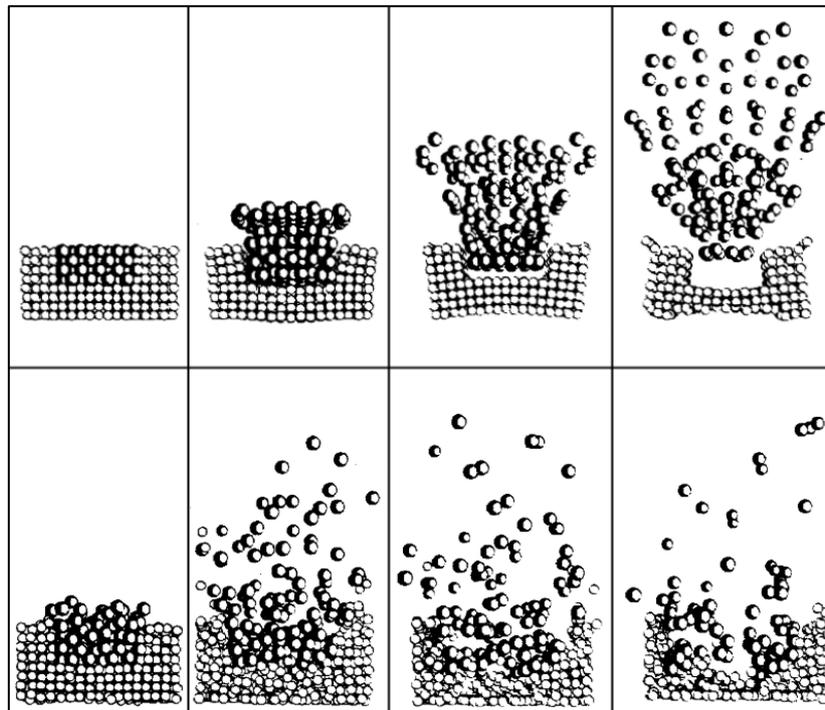


Fig. 10. Vaporisation de matière (quelques picosecondes) en fonction du mode d'ablation : haut : modèle photochimique (sans dégradation) ; bas : modèle photo-thermique (dégradation thermique de la surface).^[97]

1.ii.2.b) Laser en mode pulsé

L'inconvénient des lasers UV est cependant d'avoir recours à des technologies plus lourdes, et donc plus chère que les lasers IR.^[102] L'intérêt est donc de pouvoir avoir recours à des lasers de longueurs d'onde décalées dans l'IR, tout en évitant les problèmes de fusion ou gonflement. La solution est de passer à un mode pulsé ($\approx 1 - 100$ ps) de la gravure : ceci permet en premier lieu la réduction du temps d'exposition et permet de réduire l'accumulation de température à la surface, limitant les effets de dégradation thermique (gonflements, fusions) par relaxation.^[98,111-113] De plus, la vaporisation de la matière ablatée s'effectue en quelques picosecondes^[97,114] ; le plasma de matière ablatée formé absorbe une partie du rayonnement laser incident (effet écran)^[99,101,106]. La pulsation du laser permet ainsi l'ablation de la surface après la dispersion de la vapeur de matière. Enfin, le recours à des pulsations courtes permet l'évolution du mode d'ablation, du mode photo-thermique au mode multi-photonique. Dans ce dernier mode, la matière passe dans des états excités successifs après chaque absorption ; l'énergie absorbée amorce la rupture homolytique de la liaison quand la somme des énergies des photons incidents est supérieure à l'énergie d'ionisation de la liaison.^[115] Le phénomène d'absorption multi-photonique est présenté sur la Fig. 11.

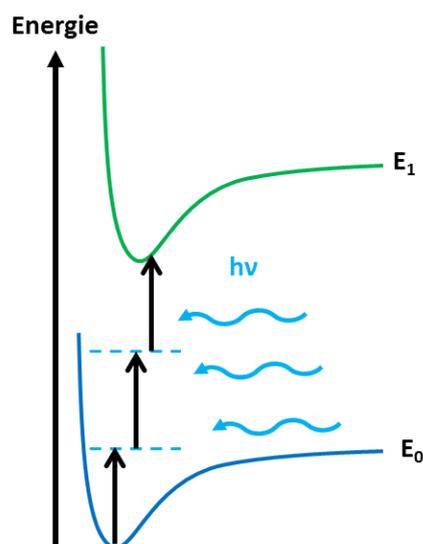


Fig. 11. Absorption multi-photonique. Les photons induisent des transitions électroniques vers des états excités virtuels. S'il n'y a pas de relaxation, des absorptions successives peuvent mener jusqu'à l'état excité anti-liant et ainsi à la rupture de la liaison.

La diminution du temps de la pulsation laser permet également de diminuer la fluence critique (fluence minimale nécessaire à l'ablation de matière), et donc d'augmenter la quantité de matière ablatée. Serafetinides^[112], Momma^[116] & al montrent que la diminution de la durée de pulsation permet une ablation plus efficace du PEEK; plus particulièrement, Serafetinides^[112] montre que la fluence critique diminue de 1,3 à 0,35, 0,03 et 0,05 mJ/m² pour respectivement des durées de pulsation de 10 ns, 2 ns, 100 ps et 800 fs, alors que la vitesse d'ablation est relativement constante pour chacune des conditions. Cette ablation est également mieux résolue, et ce même pour des longueurs d'onde supérieures. En fait, la diminution de la fluence critique permet une ablation plus efficace puisque la profondeur de l'ablation est proportionnelle à la fluence du laser^[98,104,117].

L'ablation laser est largement étudiée pour mieux comprendre les effets d'une texture sur la mouillabilité grâce à l'organisation et la périodicité des structures formées. Pazokian & al^[90] montrent l'effet de la texturation de la surface sur la mouillabilité en modifiant la chimie de la surface par le changement de l'environnement gazeux pendant l'ablation. D'autres travaux, par Belaud^[118], He^[119] & al montrent l'influence d'une texturation multi-échelle sur la dynamique du mouillage. D'autres travaux^[120,121] reportent l'influence de la symétrie de la structure, induisant des phénomènes de mouillage anisotropes (effet de « feuille de riz »).

Contrairement à la mouillabilité qui évolue en fonction de la rugosité, l'augmentation de l'adhérence est favorisée par une surface spécifique importante^[19,20], tant que la couverture de la surface par l'adhésif ou le revêtement est assurée.^[122] En effet, la texturation laser peut être employée dans certains cas en vue d'une diminution de l'adhérence ou de la friction, par une diminution de l'aire de contact entre le matériau et son antagoniste.^[123] L'augmentation de

l'adhérence grâce à la texturation laser a déjà été reportée : diverses structures peuvent être envisagées, pour augmenter l'aire de contact entre le revêtement et le substrat^[124,125] ou pour permettre un remplissage de la structure et favoriser l'ancrage mécanique^[122,125,126]. La structure la plus étudiée dans la littérature, du fait de sa simplicité de mise en œuvre, repose sur un maillage orthogonal (carrés, lignes croisées, etc.)^[117,127]. Dans l'optique de former une structure plus dense et plus isotrope, une structure périodique hexagonale est mieux désignée^[128]. En effet, la géométrie hexagonale offre la meilleure densité spatiale pour l'empilement de sphères ; le recours à une géométrie hexagonale permet ainsi de mieux densifier les impacts lasers, qui sont généralement circulaires. Néanmoins, peu de publications^[124] montrent une étude approfondie de l'influence des caractéristiques de la surface texturée sur les propriétés d'adhérence, du fait de la complexité et du nombre de paramètres géométriques et mécaniques dont elle dépend.

I.iii Vieillessement des propriétés de surface.

Le vieillissement est l'altération ou la disparition des propriétés d'un matériau au cours du temps. Ainsi, la surface d'un matériau est également sujette aux phénomènes de vieillissement. Dans le cas d'un polymère, l'évolution des propriétés de surface peut être décrite selon deux mécanismes : par des phénomènes chimiques (permanents), ou physiques (réversibles).^[129] Pour cette étude, le phénomène de vieillissement qui est décrit est la disparition des groupes pendants qui assurent la fonction de la surface du matériau. Dans le premier cas (chimique), la perte des propriétés de surface est causée par la libération d'espèces fonctionnelles dans l'atmosphère, ou par un changement de structure chimique par la réaction avec le milieu environnant, usuellement l'oxydation par le dioxygène dans l'air.^[129] Dans le second cas (physique), la « disparition » des groupes fonctionnels de la surface est due aux réorganisations de surface du matériau ; dans le cas de polymères, il s'agit essentiellement de glissements de chaînes (reptation) et de changements de conformations des liaisons du squelette carboné.

Cette réorganisation de surface est en fait induite par la déstabilisation du système, causée par la fonctionnalisation de la surface, illustrée par la valeur de l'énergie libre de surface. Cette énergie de surface étant elle-même définie en fonction du milieu environnant avec lequel le matériau est en équilibre thermodynamique, le vieillissement est par voie de conséquence dépendant du milieu environnant (ou du milieu de stockage). Aussi, cette réorganisation de surface est d'autant plus favorable que la différence d'énergie libre avant et après la fonctionnalisation chimique est importante.^[130] Afin de minimiser l'énergie interfaciale entre le matériau modifié et le milieu environnant, il se produit une réorganisation de la surface, les groupes pendants fonctionnels

de la surface s'enfonçant dans le cœur du matériau.^[131] Une représentation schématique de cette réorganisation de surface est reportée sur la Fig. 12.

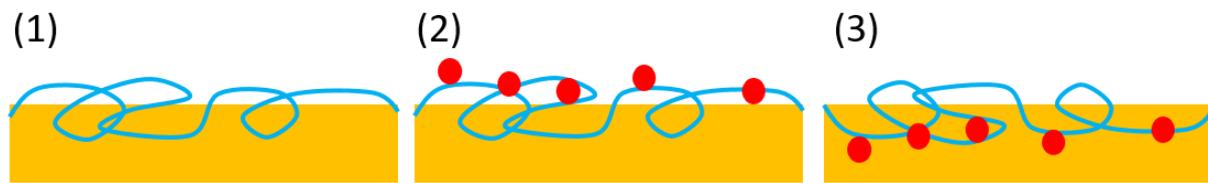


Fig. 12. Réorganisation de la surface. 1) chaîne polymère à la surface du matériau, avant traitement ; 2) chaîne polymère possédant des groupements fonctionnels (rouge) après traitement, causant une variation de γ ; 3) la déstabilisation engendre une réorganisation de surface pour cacher les groupes fonctionnels par reptation.

Ce mécanisme de reptation de chaînes polymères est donc dépendant du matériau, et plus particulièrement des propriétés physicochimiques définissant la mobilité des chaînes polymères. Ainsi, l'efficacité de la réorganisation de surface sera dépendante de (i) la température de transition vitreuse (T_g)^[132], (ii) du taux de cristallinité^[133], (iii) du taux de réticulation^[134,135], (iv) du volume libre, ou (v) de la présence ou non de charges ou d'additifs. Un modèle de cette réorganisation de surface proposé par Mortazavi^[136].

Comme le vieillissement est dépendant du milieu environnant, divers travaux montrent comment des conditions de conservation d'échantillons traités chimiquement peuvent ralentir la cinétique du vieillissement : Bormashenko^[137], Perez-Roldan^[138] et al montrent que le vieillissement peut être ralenti si la surface traitée est immergée dans un liquide polaire (acétone, eau). Dans ce cas, les fonctions polaires greffées sont stabilisées spatialement dans une double couche de Helmholtz par les dipôles permanents du solvant. Nakamatsu & al^[139] montrent que ce phénomène de réorganisation de la surface peut être réversible si la surface vieillie est immergée dans l'eau, permettant aux groupes pendants de se réorienter vers le milieu environnant polaire. Le taux d'humidité joue également un rôle, puisqu'il a été montré que l'eau agit comme un plastifiant pour certains polymères,^[131] favorisant ainsi les réorganisations par rotation et reptation des chaînes polymères et des groupes pendants vers le cœur du matériau. La température du milieu de stockage, et plus particulièrement sa différence relative à la température de transition vitreuse du polymère est également à considérer.^[132]

Il est largement reporté que les modifications chimiques de la surface du matériau ne sont pas durables dans le temps ; ce phénomène de vieillissement cause la perte des propriétés de mouillage ou d'adhésion vis-à-vis de revêtements et d'adhésifs.^[140-142] Dans le cas de la modification de la chimie de surface des polymères, le vieillissement consiste en la perte des fonctions greffées sur la surface au cours du temps, et est observé pour différents types de substrats. Ainsi, le vieillissement de l'activation chimique de la surface est commun à de nombreux polymères, et le

PEEK n'est pas une exception.^[69,143] Bien que certains traitements des surfaces par plasma peuvent montrer une fonctionnalisation assez stables dans le temps (comme reporté pour le PA-6 et le PTFE par traitement DBD, par Borcia & al^[45]), il est plus souvent observé^[58] que l'amélioration des propriétés de surface disparaît en fonction du temps après la fonctionnalisation chimique. C'est pourquoi ce phénomène de vieillissement de la surface est également considéré dans cette étude et sera étudié.

I.iv Stratégie : Quels rôles de la texture et de la chimie sur les propriétés d'adhésion de la surface traitée ?

L'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à la compréhension des mécanismes de l'adhésion d'un film mince métallique sur un substrat de PEEK. Ce sont principalement les aspects mécaniques et physicochimiques de la surface modifiée sur lesquels cette étude se focalise ; la stratégie expérimentale de ce travail est schématisée sur la Fig. 13.

Dans un premier temps, les aspects physico-chimiques et mécaniques de la surface modifiés sont étudiés de manière indépendante. D'une part, l'influence de la physicochimie de la surface sur les propriétés d'adhésion du PEEK est étudiée grâce à la fonctionnalisation du matériau par deux procédés plasma : une torche plasma à pression atmosphérique, et un plasma basse pression micro-ondes. La fonctionnalisation de la surface est caractérisée d'un point de vue (i) chimique par spectrométrie des photoélectrons X (XPS) et (ii) thermodynamique par mesure d'angles de contact, et calcul d'énergie libre de surface. D'autre part, l'influence de la topographie sur le phénomène d'ancrage mécanique est étudiée grâce à la définition d'une texture de géométrie contrôlée. Cette texturation définie et régulière est obtenue par l'ablation par laser infrarouge à impulsion femtoseconde ; pour cette étude, une géométrie hexagonale a été choisie, puisqu'elle permet de former les textures les plus denses. Les caractéristiques géométriques de la texture, mesurées par microscopie électronique et profilométrie, sont considérées dans cette étude pour les aspects mécaniques de l'adhésion.

Dans un deuxième temps, cette stratégie est appliquée à une étude plus approfondie, mêlant les deux mécanismes (chimie et topographie) étudiés séparément auparavant. Dans cette seconde partie, la surface du matériau est exposée au plasma à basse pression microonde sous polarisation, permettant la fonctionnalisation de la surface dans un milieu plus énergétique. Dans ces conditions, la surface est texturée, en plus d'être activée chimiquement. L'optique de ce travail est de pouvoir déterminer comment l'adhésion d'un matériau peut être influencée en fonction d'une chimie et d'une topographie de surface modifiée après traitement, sur base des études séparées de la physicochimie et de la mécanique.

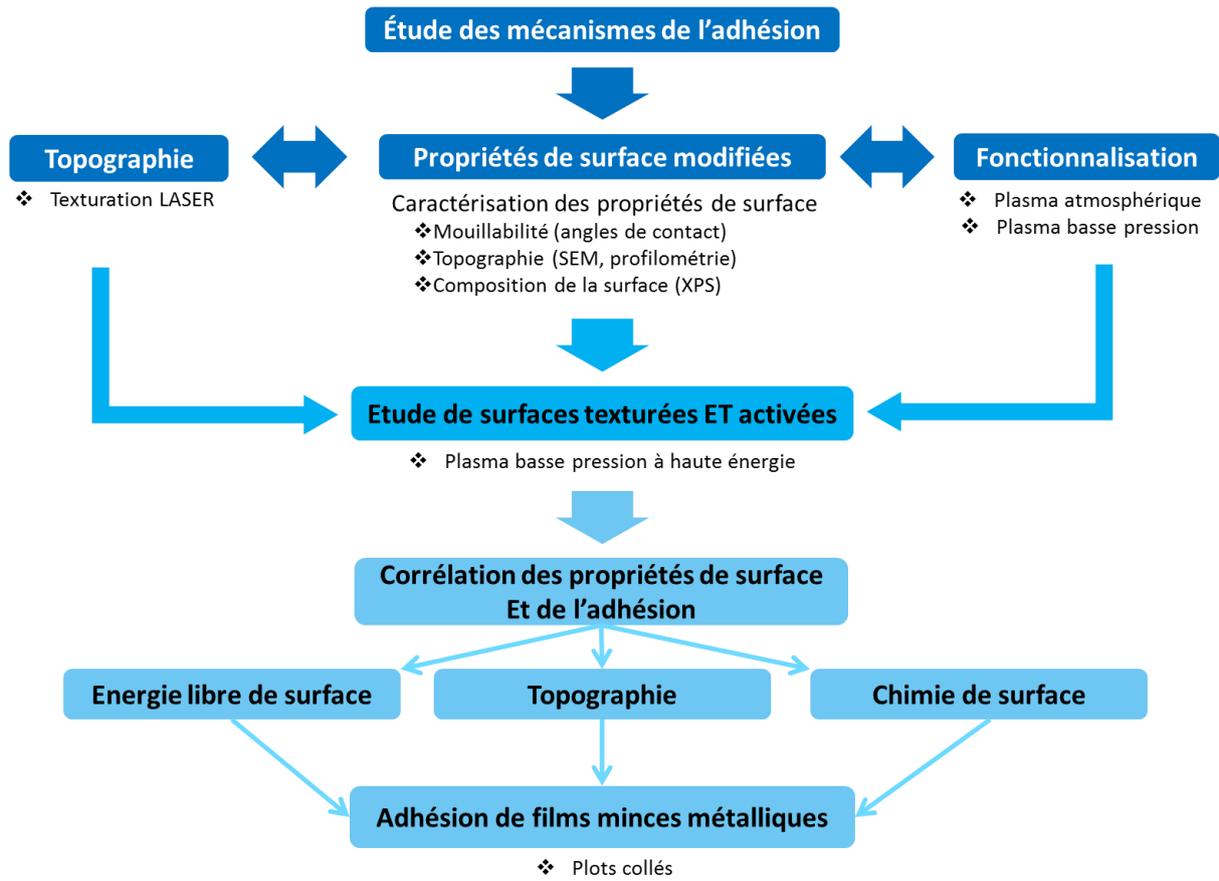


Fig. 13 Stratégie expérimentale

Chapitre II : Matériel et méthodes

II.i Matériau étudié : le poly(ether ether ketone) (PEEK)

Les différentes propriétés du PEEK sont reportées dans le Tableau 4. Les substrats de PEEK 450G (Victrex®, fourni par Ensinger) utilisés pour ce travail sont de différentes dimensions. Des substrats de 50 x 15 x 3 mm ont été utilisés pour les mesures d'angles de contact de gouttes de liquide, et pour l'acquisition de clichés de microscopie électronique. Des substrats de 50 x 25 x 5 mm ont été employés pour les mesures de forces d'adhérence après traitement plasma et dépôt des revêtements métalliques.

Pour assurer la planéité des surfaces ainsi que leur propreté avant traitement, les surfaces ont été polies avec une polisseuse Struers LaboPol-5, en utilisant des draps de carbure de silicium de tailles de grains décroissantes (draps de densité de grains de 150 à 4000 cm⁻²). Les échantillons ainsi polis ont été nettoyés dans un bain à ultrasons d'éthanol pendant 30 min à température ambiante. La rugosité après polissage a été contrôlée ; la rugosité arithmétique moyenne mesurée pour ces surfaces planes est de $R_a = 150 \pm 5$ nm.

Tableau 4 Propriétés du PEEK 450G Victrex®

Propriétés mécaniques	
Résistance mécanique (MPa)	98
Déformation à l'élongation (%)	45
Coefficient de Poisson	0,4
Module d'Young (GPa)	4
Propriétés thermiques	
Température de fusion (°C)	343
Température de transition vitreuse (°C)	143
Conductivité thermique (W/mK)	0,29
Autres propriétés	
Densité	1,3
Résistivité volumique standard (Ω m)	10^{16}

II.ii Torche plasma à arc soufflé

Une torche plasma AcXys™ Ultra-Light System a été utilisée. Il s'agit d'une torche à arc soufflé fonctionnant en mode hors-équilibre thermodynamique. Un schéma de la torche est présenté en Fig. 14. Les gaz sont injectés via un tourbillon permettant la formation d'un vortex centralisant la décharge entre deux électrodes concentriques. La décharge est dans un premier temps initiée entre l'électrode centrale et une pièce métallique isolée par une céramique du reste du système ; cette

isolation place cet élément métallique au potentiel flottant, diminuant la tension de claquage requise pour initier la décharge de Townsend. L'arc électrique est ensuite emporté par le vortex de gaz injecté. La décharge est maintenue entre l'électrode centrale et la coiffe, servant de contre-électrode. La tension est appliquée par un générateur de 1,5 kV à puissance constante et à une fréquence de 100 kHz.

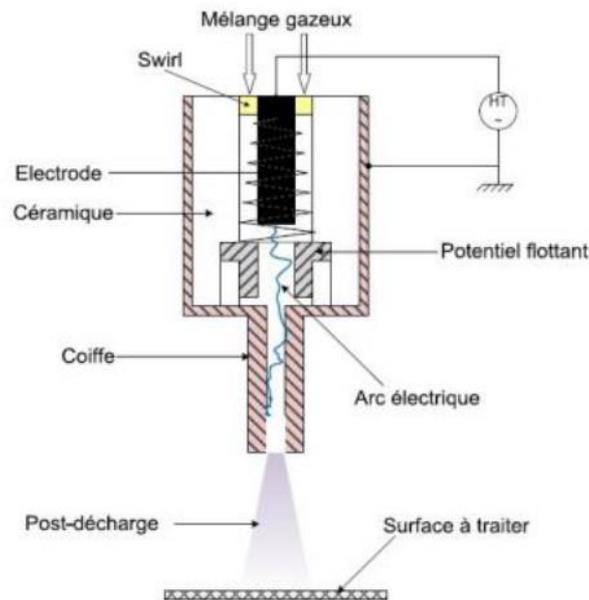


Fig. 14. Torche plasma ULS AcXys.

Pour ce travail, de l'air ambiant comprimé filtré, et séché par un piège à humidité a été utilisé comme gaz plasmagène. Celui-ci est injecté sous pression dans la torche, permettant l'éjection du plasma en dehors de la buse à une pression constante de 4 bars. La surface à traiter est exposée à la post décharge « soufflée » par la surpression, et est donc exposée aux radicaux libres ainsi qu'aux espèces métastables produits dans le plasma.

La hauteur (axe z) de la torche plasma peut être réglée librement sur une distance de 20 cm. Dans le plan XY, le déplacement relatif de l'échantillon par rapport à la sortie de buse se fait au moyen d'une table robotisée, avec une vitesse maximale de 100 mm/s.

Comme cette torche plasma induit une augmentation de la température à la surface du matériau, des mesures de profils de température ont été réalisées. Pour ce faire, une caméra d'imagerie thermique TESTO 885 a été utilisée. Dans la configuration expérimentale considérée, la caméra thermique a permis l'acquisition de profils de température avec une sensibilité de 0,1 °C et une résolution latérale sur la surface de 750 µm.

II.iii Réacteur plasma « Electron cyclotron resonance » (ECR)

Le réacteur plasma basse pression (Boréal Plasma 7050) est présenté sur la Fig. 15. La chambre est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de dimensions internes de 32 cm de diamètre et 24 cm de haut (volume d'environ 19 L). L'ensemble du corps du réacteur est refroidi par une circulation d'eau. Le vide est assuré par un système de pompage comprenant une pompe turbomoléculaire (Alcatel Adixen ATH 300i) et une pompe primaire sèche (Adixen ACP28G). Ce système de pompage permet le maintien d'un vide résiduel de 10^{-4} Pa. La pression pendant la phase de pompage jusqu'à la pression résiduelle est mesurée par une jauge combinée Pirani-Cathode froide (Pfeiffer PKR 251) de large gamme (1 atm à 10^{-7} Pa). Cette jauge n'étant pas utilisable pendant les traitements, une jauge capacitive (Pfeiffer CCR364) permet la mesure de la pression de travail.

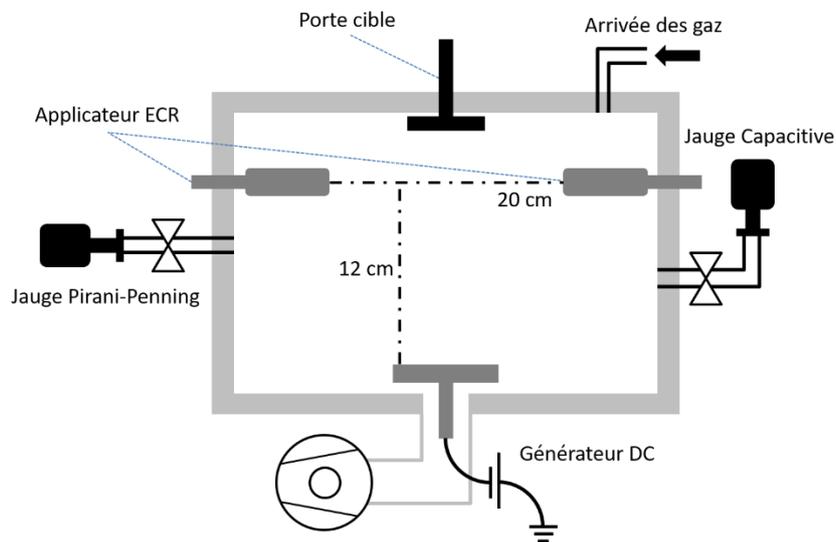


Fig. 15. Réacteur plasma ECR Boréal Plasma 7050

Le couvercle est muni d'une arrivée de gaz permettant une injection homogène dans le volume. Des gaz plasmagènes (Ar 99,99 %, O₂ 99,5 % et N₂ 99,8 %, fournis par Air Liquide) peuvent être injectés de cette manière pour le traitement de surface. Les débits gazeux sont contrôlés par des débitmètres (Brooks SLA5850S). Dans ce travail, l'argon, le dioxygène et le diazote ainsi que leurs mélanges respectifs en proportions variables sont injectés dans le réacteur pour le traitement des surfaces.

Les échantillons sont déposés sur le porte substrat amovible, depuis la source du plasma (position de référence, pour laquelle on suppose une distance entre le plasma et la surface de l'échantillon de 0 cm) et jusqu'à environ 12 cm de la source plasma. Ce porte substrat est également refroidi et peut être polarisé pour l'accélération des ions vers le substrat. Une tension jusqu'à ± 600 V peut être appliquée. Cette tension est appliquée par un générateur (courant direct) TDK-Lambda GEN600.

Le plasma est entretenu par un générateur Sairem GMP20KED microondes (2,45 GHz) et permet une dissipation dans la phase plasma d'une puissance de 60 à 2000 W. La puissance dissipée est distribuée équitablement par un diviseur entre 12 applicateurs répartis sur la circonférence du réacteur. Les applicateurs sont équipés d'aimants permanents (875 Gauss) aux extrémités, et sont également refroidis. L'accélération des électrons est donc assurée par la résonance avec fréquence microonde et suit une trajectoire hélicoïdale dans le champ magnétique constant de l'aimant.

Dans ce travail, deux modes de traitement ont été étudiés : un mode « basse énergie » et un mode « haute énergie ». Dans le mode basse énergie, les échantillons sont exposés au plasma, pour lequel la puissance (P), le temps de traitement (t), la distance entre la surface et le plasma (d), et la composition gazeuse ont été variés. Dans ce cas de figure, le porte-substrat est relié à la masse ; pour cette configuration, les espèces actives du plasma (principalement les neutres) diffusent vers la surface avant de pouvoir fonctionnaliser le matériau. Dans le mode haute énergie, les échantillons sont soumis au plasma, en variant P, et la composition des gaz. Le temps de traitement est fixé à $t = 15$ min et la surface est approchée au maximum du plasma ($d = 0$ cm). Le substrat est polarisé sous tension négative ; en plus de la réaction des espèces neutres avec la surface, les ions générés dans la phase plasma sont accélérés vers la surface par le champ électrique, et la bombardent.

II.iv LASER infra-rouge à impulsion femtoseconde

La gravure laser des surfaces a pu être réalisée au sein de l'entreprise Industrial Laser Systems (ILS, Vanves), au moyen d'un laser femtoseconde infrarouge PHAROS Light Conversion (Fig. 16) Yb:KGW [cristal de $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ dopé à Yb^{+3}]. Il s'agit d'un laser de longueur d'onde $\lambda = 1026$ nm, d'impulsions d'une durée de 224 fs et dont le spot de profil gaussien a un diamètre de 40 μm . Le déplacement du spot laser sur la surface se fait au moyen d'un jeu de lentilles mobiles. L'échantillon étant immobile, le déplacement du spot laser dans le plan de la surface a été restreint pour éviter les pertes d'intensité par décalage du plan focal. La texture laser a donc été confinée sur une surface de 25 x 25 mm^2 . Après la gravure, les échantillons ont été nettoyés dans un bain à ultrason d'éthanol pendant 30 minutes pour les débarrasser des résidus de texturation.

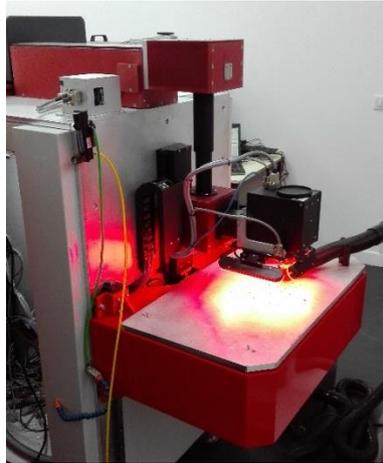


Fig. 16. Laser infrarouge femtoseconde.

Le laser permet de travailler sur une gamme de puissance de 1 à 10 W. La fréquence de tir a été variée de 50 à 610 kHz. Le paramétrage de la vitesse de déplacement du spot laser, ainsi que la fréquence de tir, permet de définir la distance entre deux positions d'impact sur la surface (principe représenté schématiquement sur la Fig. 17). Les coordonnées des points d'impact peuvent être définies au moyen de trajectoires, permettant la définition de textures de géométries complexes.

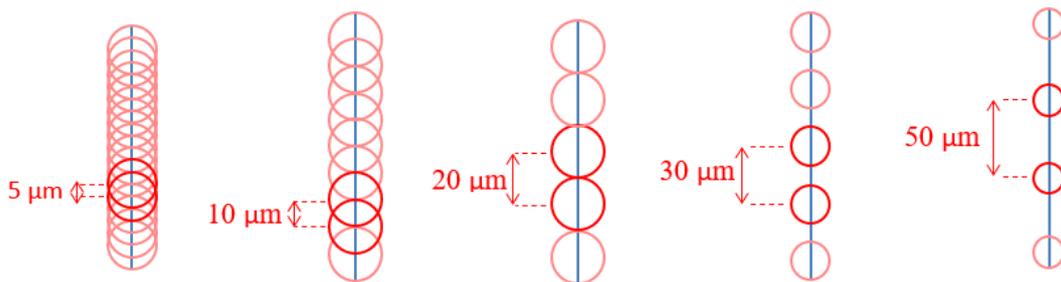


Fig. 17. Définition des positions des tirs le long d'une trajectoire. Dans cet exemple, on considère le maximum d'intensité du spot laser confinée dans un spot de diamètre = 20 μm.

Ainsi, le rapprochement des tirs du laser permet la juxtaposition des trous gravés, permettant d'ablater la surface selon des lignes continues. La trajectoire de ces lignes gravées peut être définie ; comme expliqué dans les points I.ii.2 et I.iv, le choix s'est porté vers une géométrie hexagonale, offrant la plus grande densité surfacique de sphères.

II.v Méthode de dépôts de couches minces métalliques

Les dépôts métalliques ont été réalisés au moyen d'une chambre d'évaporation thermique (Alcatel, Fig. 18). Du cuivre et de l'aluminium sont vaporisés thermiquement sous vide par échauffement d'une nacelle d'évaporation en tungstène. La pression résiduelle et la pression pendant le dépôt sont mesurées par une jauge Pirani (1 atm à 1 Pa) et par une jauge Penning (1 Pa à

10^{-4} Pa). Une pression résiduelle de $5 \cdot 10^{-4}$ Pa est nécessaire pour éviter la formation d'oxydes métalliques durant le dépôt ; la pression de travail durant l'évaporation thermique est mesurée approximativement à 10^{-3} Pa. Des films minces de $1 \mu\text{m}$ sont déposés sur les échantillons. L'épaisseur a été vérifiée par profilométrie après les mesures d'adhérence (mesures de hauteur de marches) et en coupe par microscopie électronique.



Fig. 18. Enceinte de dépôts de films minces métalliques.

Pour assurer un dépôt d'épaisseur uniforme entre différents échantillons, certains paramètres doivent être considérés. L'épaisseur voulue du dépôt (e_0) à la position normale sur le porte-substrat par rapport à la nacelle, est définie par la masse de métal introduite (≈ 150 et 300 mg pour Al et Cu). Du fait de la vaporisation du métal selon un cône d'émission, l'éloignement (r) du substrat par rapport à la normale induit une diminution de l'épaisseur du dépôt. Pour une distance entre le substrat et la source métallique (D) donnée, le taux de variation de l'épaisseur de la couche (e/e_0) en fonction de r est donné par l'Equation 14.

$$\frac{e}{e_0} = \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{r}{D}\right)^2} \right)^2 \quad \text{Equation 14}$$

Un exemple du taux de variation est donné sur la Fig. 19. Cette figure montre que lorsque D double, la distance par rapport à la normale (r) pour que l'épaisseur varie d'un certain facteur e/e_0 double également. En d'autres termes, l'éloignement du substrat de la source métallique (D) permet une variation moins marquée de l'épaisseur du dépôt en fonction de r , assurant ainsi un dépôt plus

homogène entre différents substrats. Cependant, la croissance du dépôt étant dirigée par des phénomènes de diffusion thermique, l'éloignement de la surface de la source induit une diminution de l'épaisseur globale du dépôt. Un compromis sur la distance D doit donc être trouvé pour limiter la variation d'épaisseur en fonction de r, tout en assurant une couche d'épaisseur suffisante. Ainsi, une distance optimale de 13 cm entre les échantillons et la source métallique a été obtenue. Un maximum de 6 échantillons sont fixés sur le porte-échantillon, le plus près de la position correspondant à la normale.

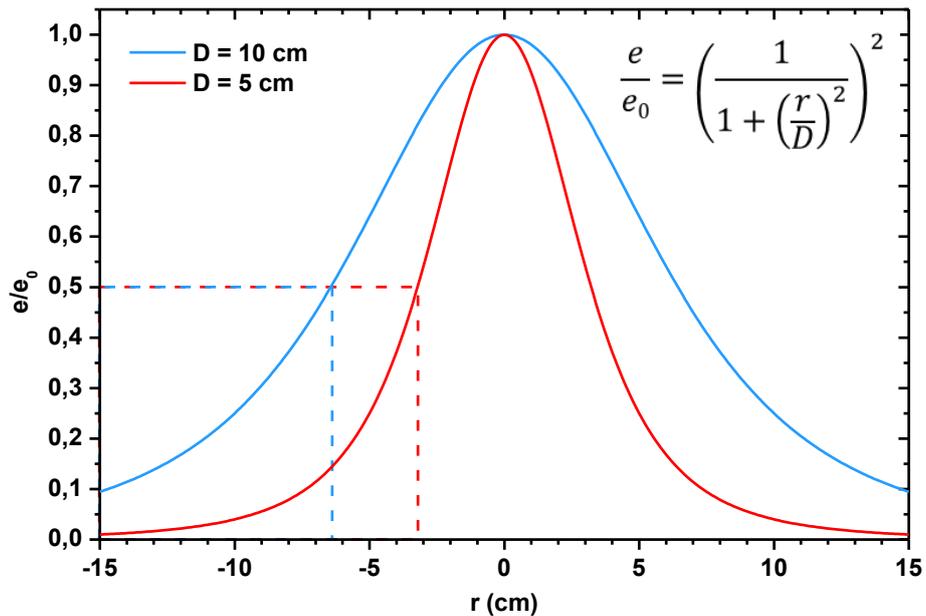


Fig. 19. Evolution du taux de variation de l'épaisseur du dépôt (e/e_0) en fonction de la distance par rapport à la normale (r) et de la distance entre la nacelle et la surface (D).

II.vi Méthodes de caractérisation

II.vi.1 Energie de surface et mouillabilité

Le calcul de l'énergie de surface du PEEK s'est fait par la méthode d'Owens-Wendt^[13], en mesurant l'angle de contact de deux liquides : l'eau (polaire) et le diiodométhane (apolaire). Les composantes polaires (γ_p) et apolaires (γ_d) des tensions superficielles de ces deux liquides considérés pour le calcul d'énergie de surface sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Tensions superficielles des liquides employés pour le calcul des énergies de surface.

	γ_p (mJ/m ²)	γ_d (mJ/m ²)
Eau	51	21,8
Diiodométhane	0	50,8

Des gouttes de 3 μl de ces deux liquides ont été déposées sur la surface et mesurées après un temps de relaxation de 10 s. Pour déterminer l'angle de contact (θ) de la goutte, le diamètre (D) et sa hauteur (h) ont été mesurées. L'angle de contact est calculé selon la relation $\theta = \arctan\left(\frac{2h}{D}\right)$.

5 gouttes de chaque liquide ont été déposées, et la mesure des dimensions a été réalisée 2 fois pour chacune des gouttes. La déviation standard des énergies de surface a été dérivée du calcul de déviation standard des mesures d'angles de contact. Pour assurer la répétabilité et la précision des mesures, les angles de contacts qui ont été conservés devaient respecter la condition que leur étendue de variation soit inférieure à 2°.

II.vi.2 Mesures d'adhérence : méthode du plot collé

Parmi toutes les méthodes de mesure d'adhérence de revêtements existantes^[144], celle utilisée dans ce travail est la méthode du plot collé. Cette méthode a l'avantage de pouvoir être employée pour différents types d'assemblages, ainsi que pour leurs composants (substrats, revêtements, adhésifs éventuels) présentant des propriétés mécaniques variées^[145-147]. Cette méthode a également l'avantage de fournir des résultats peu dépendants de l'épaisseur des constituants de l'assemblage^[148], pour autant que les déformations des matériaux pendant le test soient négligeables^[146,147]. Cette méthode présente cependant le désavantage de ne pas pouvoir déterminer dans le cas de ruptures mixtes (Fig. 21) où s'initie la fracture. Pour ce type de rupture, la contrainte d'adhérence (calculée par rapport à la force mesurée) n'est plus exclusivement représentative des phénomènes interfaciaux. En effet, la force mesurée est proportionnelle aux forces d'adhérence, mais également à la cohésion dans les matériaux via leurs propriétés mécaniques. C'est cette double dépendance qui rend la méthode par plot collés relative. Malgré tout, les évolutions relatives des forces mesurées par plot collé peuvent être corrélées étroitement à celles obtenues par d'autres méthodes, et présenter une fiabilité similaire.^[148]

La méthode du plot collé permet donc d'obtenir des résultats d'adhérence relatifs dépendant des propriétés de l'interface, si plusieurs précautions expérimentales sont considérées^[149,150] :

1. La colle utilisée à l'interface plot/revêtement doit être plus résistante que l'interface revêtement/substrat ;
2. Prévenir les déformations des matériaux pendant le test ;
3. La force appliquée doit être normale à la surface ;
4. Assurer une épaisseur de revêtement suffisante, pour éviter les diffusions de colle au travers de l'interface ;
5. Dans le cas d'une rupture partielle, la surface échantillonnée doit être corrigée ;

6. Le test doit être en mode quasi-statique, puisque l'adhérence est dépendante de la vitesse de sollicitation.

Pour ce travail, une machine de traction Instron 4204 a été utilisée pour tous les essais d'adhérence. Pour obtenir des résultats répétables et cohérents, les échantillons ont été préparés avec les précautions qui suivent. Une fine couche ($\approx 100 \mu\text{m}$) de colle époxy (Araldite 2011 distribuée par Huntsman) a été appliquée entre le plot d'aluminium et le revêtement. La polymérisation de la résine est assurée par un étuvage à 80°C pendant 1 h. Dans ces conditions, la résine supporte des contraintes de traction jusqu'à 20 MPa. L'épaisseur de la couche de métal déposée sur la surface doit être suffisante pour éliminer les risques de diffusion de colle ; l'expérience du laboratoire montre que pour ce type de revêtement et pour la résine utilisée, des revêtements de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur sont suffisants. Pour éviter les déformations de l'échantillon lors de l'essai de traction, il est maintenu par la face supérieure par une plaque d'acier. Un trou circulaire de 3 cm permet le passage du plot d'aluminium (2 cm de diamètre) et un certain degré de liberté de positionnement (Fig. 20). La perpendicularité de la force appliquée est assurée par l'utilisation d'une rotule (Fig. 20). La force est mesurée lors d'un déplacement à vitesse constante fixée pour toutes les mesures à 2 mm/min. Pour s'assurer de la répétabilité de la mesure, une moyenne de 6 échantillons est considérée, avec au moins 3 mesures concordantes.

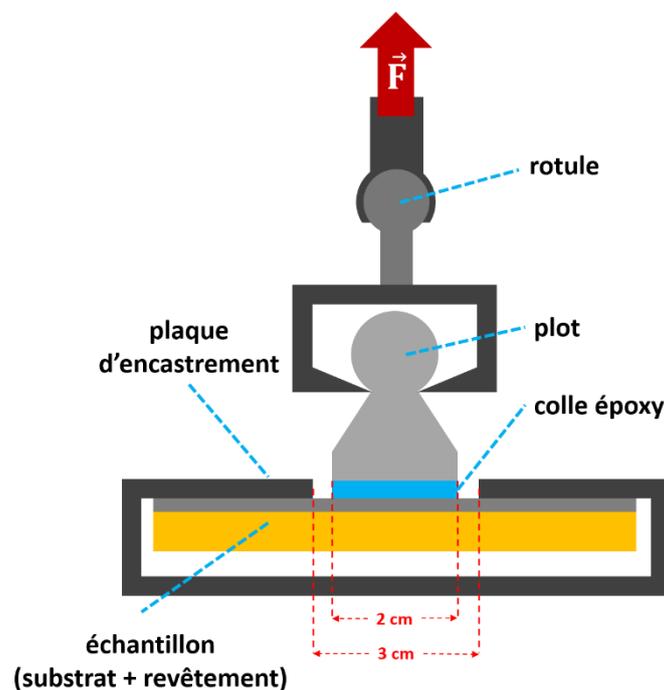


Fig. 20. Schéma de l'assemblage du plot collé.

La caractérisation du faciès de rupture après la mesure peut donner plus d'informations sur les mécanismes de l'adhérence des revêtements sur le substrat de PEEK. Dans cette étude, 3 modes de rupture principaux ont été observés. Ils sont représentés schématiquement, Fig. 21.

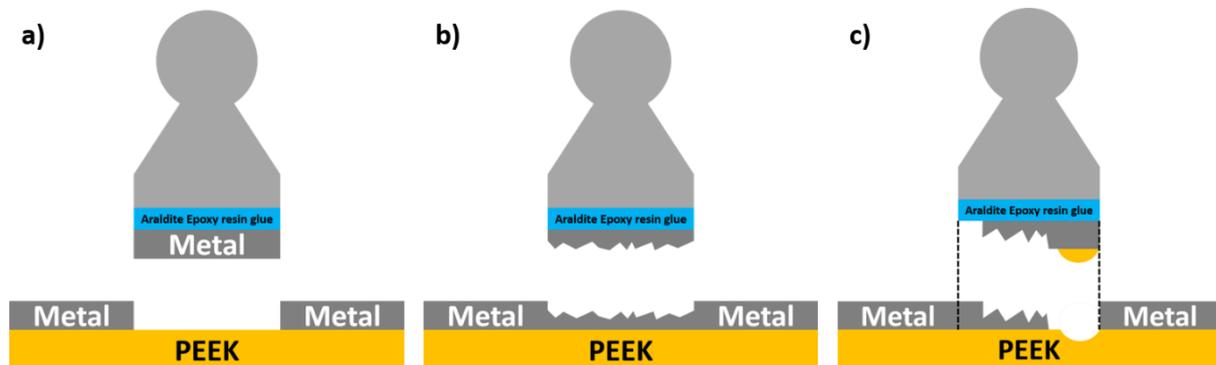


Fig. 21. Modes de rupture à l'interface ; a) rupture adhésive, b) rupture cohésive (dans le métal), c) rupture cohésive mixte dans la couche métallique et dans le substrat polymère.

La rupture adhésive est caractérisée par une séparation nette du revêtement par rapport à la surface. La force mesurée à l'arrachement rapportée à la surface échantillonnée ($\pi \text{ cm}^2$) correspond bien dans ce cas à la contrainte nécessaire pour séparer les matériaux à l'interface. Ensuite, deux ruptures cohésives ont été observées : la rupture cohésive dans le métal, et dans le substrat. Ce type de rupture est observé dans le cas où l'interface est plus résistante que l'un des deux matériaux. En général, la rupture cohésive pure du métal est observée pour des contraintes intermédiaires ; la rupture évolue ensuite vers l'arrachement d'une partie du substrat. Dans ce dernier cas de figure, une fracture mixte est souvent observée (une partie du film mince métallique se rompt également). Plus d'informations sur les faciès, ainsi que des exemples obtenus expérimentalement peuvent être trouvées en annexe 1.

II.vi.3 Caractérisation de la topographique

II.vi.3.a) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie reposant sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons incidents (primaires). Ces électrons primaires possèdent une énergie E_0 , (typiquement jusqu'à 30 keV), par l'application d'une différence de potentiel V . La résolution (de l'ordre du nm) est directement proportionnelle à la tension, tel que formulé par l'expression de la longueur d'onde associée au flux d'électrons incidents (λ , Equation 15).

$$\lambda [\text{\AA}] = \frac{h}{\sqrt{2emV}} \approx \sqrt{\frac{150}{V}} \quad \text{Equation 15}$$

L'interaction électrons-surface engendre diverses émissions secondaires radiatives ou corpusculaires. Celles qui sont exploitées en MEB sont : (i) les électrons secondaires qui sont les électrons éjectés hors des orbitales des atomes de la surface (ces électrons sont de faible énergie < 50 eV); (ii) les électrons rétrodiffusés qui résultent de la déviation des électrons incidents par les champs électrostatiques des atomes de la surface et dont une partie du signal est renvoyée en dehors de l'échantillon (intensité d'émission proportionnelle au nombre atomique Z et énergie proche de E_0), (iii) la relaxation radiative par émission de rayons X qui se produit suite au départ des électrons secondaires, laissant des vacances dans les orbitales atomiques.

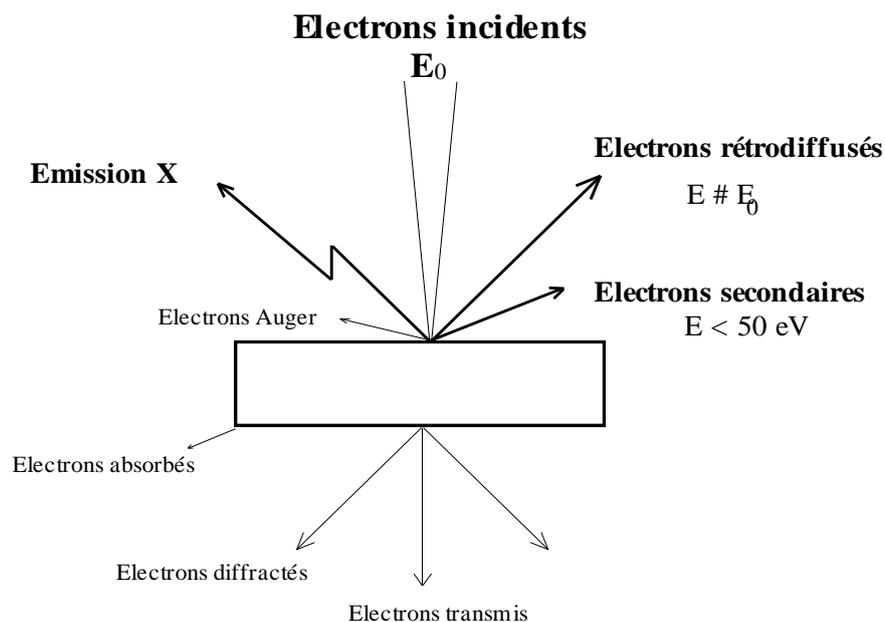


Fig. 22. Interaction électrons-matière avec signaux (en gras) exploités en microscopie électronique à balayage

L'imagerie en électrons secondaires produit un contraste de topographie alors que l'imagerie par les électrons rétrodiffusés fournit un contraste essentiellement chimique du fait de la dépendance du rendement de rétrodiffusion vis-à-vis du numéro atomique Z de l'élément. Quant au rayonnement X, sa détection permet l'analyse élémentaire qualitative et semi-quantitative de la zone d'interaction (typiquement $1 \mu\text{m}^3$).

Dans ce travail, un microscope électronique à balayage Hitachi S3200N a été utilisé en mode d'imagerie par électrons secondaires avec une tension d'accélération de 20 kV. Le caractère isolant du matériau PEEK a été contré par une métallisation obtenue par pulvérisation cathodique d'un revêtement or-palladium de 10 nm d'épaisseur. Un pontage conducteur supplémentaire entre la surface métallisée et le porte-échantillon (à la masse) a été assuré par de la laque d'argent.

II.vi.3.b) Profilométrie

Cette méthode repose sur la mesure de déformation piézoélectrique d'une pointe lorsqu'elle effectue un parcours rectiligne défini le long de la surface. Cette méthode permet donc la mesure directe de hauteur de marches (et donc la mesure d'épaisseur de couches minces) ainsi que l'acquisition de profils topographiques. Dans ce travail, un profilomètre KLA Tencor D-120 a été utilisé pour les mesures de profil de surface. En fonction de la résolution nécessaire pour l'acquisition de profils significatifs, deux pointes du palpeur mécanique ont été utilisées : une de rayon de courbure de 12,5 μm (angle de la pointe de 60°), et une pointe de 2 μm de rayon de courbure (angle de la pointe de 45°). Une force équivalente à une masse de 5 mg a été utilisée pour la pointe de 12,5 μm de rayon, tandis qu'une force équivalente d'1 mg a été utilisée pour la seconde. Une vitesse de 0,03 mm/s a été définie pour l'acquisition de profils de longueurs comprises entre 1 et 5 mm.

Dans les conditions décrites, le profilomètre présente une résolution ultime verticale de 1 nm et latérale de 0,4 μm . L'acquisition d'au moins 3 résultats concordants ont été fixés pour obtenir des résultats significatifs.

II.vi.4 Caractérisation chimique : XPS

Les mesures de composition des surfaces ont été réalisées par Spectroscopie des photoélectrons X au moyen d'un spectromètre Axis Nova Kratos Analytical. La source de rayons X est une source monochromatique d'Al de raie principale K_{α} . Toutes les analyses ont été réalisées en configuration d'émission normale à la surface, ce qui correspond à une profondeur d'analyse ≤ 10 nm.

Pour l'acquisition de spectres de basse résolution permettant une analyse de composition élémentaire relative, une énergie de passage de 80 eV (pas de 1 eV) a été paramétrée. Pour l'analyse des spectres de haute résolution, permettant l'identification et la semi-quantification des groupements fonctionnels, une énergie de passage de 20 eV (pas de 0,1 eV) a été employée. Du fait de l'éjection continue des photoélectrons hors du PEEK, et de son caractère isolant, la charge positive s'accumulant à la surface a été neutralisée pour toutes les analyses par un compensateur de charges. La compensation des charges induit cependant un déplacement de tous les pics vers des énergies de liaisons supérieures, une calibration a donc été nécessaire : l'ensemble des spectres haute résolution a été décalé sur la composante principale du C 1s attribuée aux carbones aromatiques (284,7 eV)^[151]. Les spectres basse résolution ont été acquis sur toute la gamme des énergies de liaison (0 à 1200 eV), en un seul scan. Les spectres haute résolution ont été acquis de sorte que le temps de scan et les 10 scans imposés permettent de mesurer un signal total d'au moins 10000 coups sur la gamme d'énergie de liaison d'intérêt. Sur la Fig. 23, les 10 scans acquis sur la même position ne montrent pas d'évolution dans la forme générale, ni dans le décalage d'énergie de liaisons du pic principal, validant l'efficacité de la neutralisation.

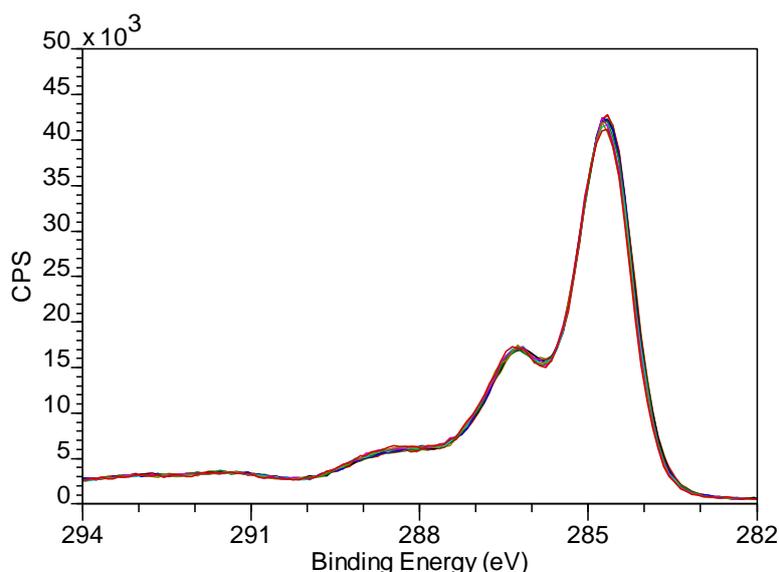


Fig. 23. Accumulation de 10 scans du spectre haute résolution du pic C 1s pour un substrat de PEEK.

La décomposition des spectres haute résolution a été réalisée au moyen du logiciel d'analyse CasaXPS. Une Gaussienne-Lorentzienne a été utilisée pour la définition des composantes, et une ligne de base de type Shirley pour l'annulation du rayonnement de fond. La largeur à mi-hauteur [Full Width at Half Maximum (FWHM)] a été analysée, puisqu'elle donne plus d'informations sur la diversité chimique contenue dans chaque composante.

II.vi.5 Cristallographie : FTIR

Le taux de cristallinité au voisinage de la surface du PEEK a été mesuré par la méthode de Chalmers^[152]. Cette méthode repose sur le principe d'un changement de fréquence de résonance de vibration de certaines fonctions chimiques en fonction de leur environnement chimique, et donc plus particulièrement de leur situation dans une phase cristalline ou amorphe. Dans le cas du PEEK, le rapport de densité optique des bandes 1306 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} (Fig. 24) est linéairement proportionnel au taux de cristallinité. Ces deux bandes sont attribuées respectivement à la liaison cétone et au groupe diphényl-éther. La droite de calibration (Equation 16) de la référence^[152] a été employée pour le calcul du taux de cristallinité (χ).

$$\chi = 50 \left(-0,8 + \frac{I_{1306}}{I_{1280}} \right) \quad \text{Equation 16}$$

Avec I_i la densité optique du pic au nombre d'onde i . Ces densités optiques ont été mesurées au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum™ One. La décomposition des pics d'intérêt s'est faite au moyen du logiciel d'analyse des données numériques Fityk.

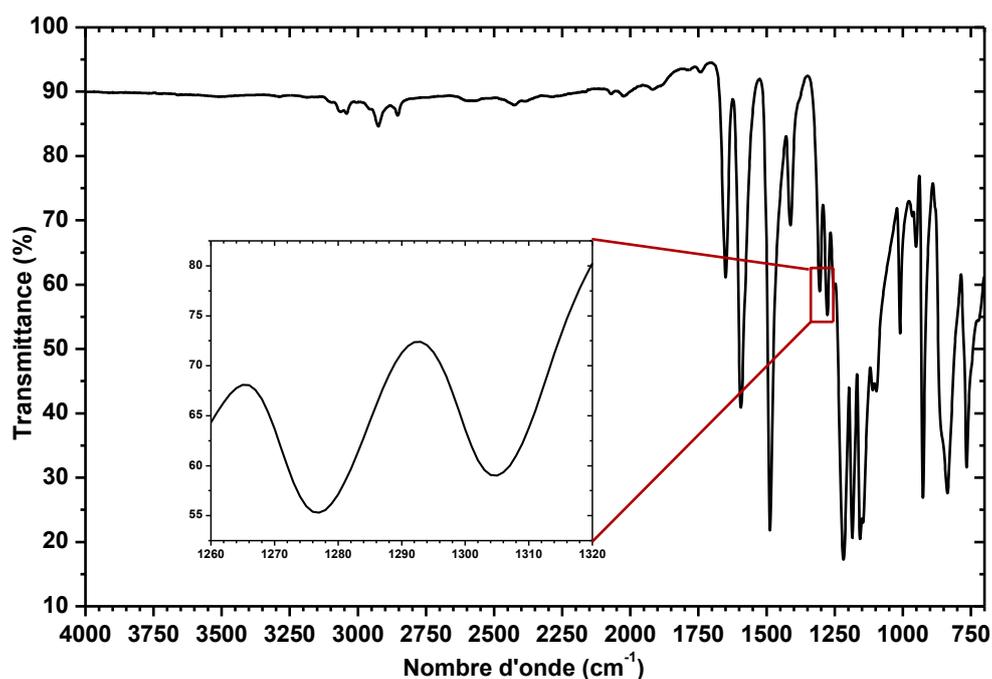


Fig. 24. Spectre FTIR du PEEK. L'insert graphique montre les deux pics d'intérêt utilisés pour le calcul du taux de cristallinité.

II.vi.6 Quantification d'eau adsorbée : ATG

Une quantification du taux d'humidité absorbée par le PEEK a été réalisée par analyse thermogravimétrique au moyen d'un TGA Q500 V20.6. La calibration et l'analyse de masse s'est faite sous flux d'azote constant, respectivement de 10 et 90 ml/min. Le cycle d'analyse a été paramétré comme suit : (1) chauffe de la température ambiante jusqu'à 25 °C ; (2) stabilisation pendant 5 min ; (3) rampe de chauffe de 10 °C/min jusqu'à 250 °C, (4) refroidissement à l'air. Seule la phase de rampe de température a été conservée pour analyse. Pour pouvoir obtenir un résultat significatif, la sensibilité du dispositif expérimental a été considérée. Le PEEK 450G utilisé dans ce travail est caractérisé par une absorption d'eau en saturation (absorption en masse) par immersion de 0,45 % et 0,55 % pour respectivement 23 °C et 100 °C. Pour tenir compte de ce niveau d'absorption, de la poudre de PEEK a été utilisée. Ceci permet d'augmenter la surface spécifique de l'échantillon, favorisant la cinétique de l'absorption et la quantité d'eau absorbée pour une masse identique. La masse maximale autorisée pour des analyses thermogravimétriques est de 20 mg. Une absorption d'eau à 0,45 % correspond donc pour une masse de PEEK de 20 mg à une masse d'eau de $\pm 90 \mu\text{g}$. L'appareil d'analyse ATG utilisé pour cette expérience présente une sensibilité de 10^{-7} g. Cette sensibilité est donc suffisante pour détecter des variations de masses dues à l'absorption d'eau, même hors saturation.

II.vi.7 Étude du vieillissement

L'étude du vieillissement de la surface traitée du PEEK a nécessité la conservation des échantillons dans des conditions contrôlées. C'est pourquoi un dessiccateur (en PMMA Plexiglass) hermétique a été employé ; celui-ci est présenté sur la Fig. 25.

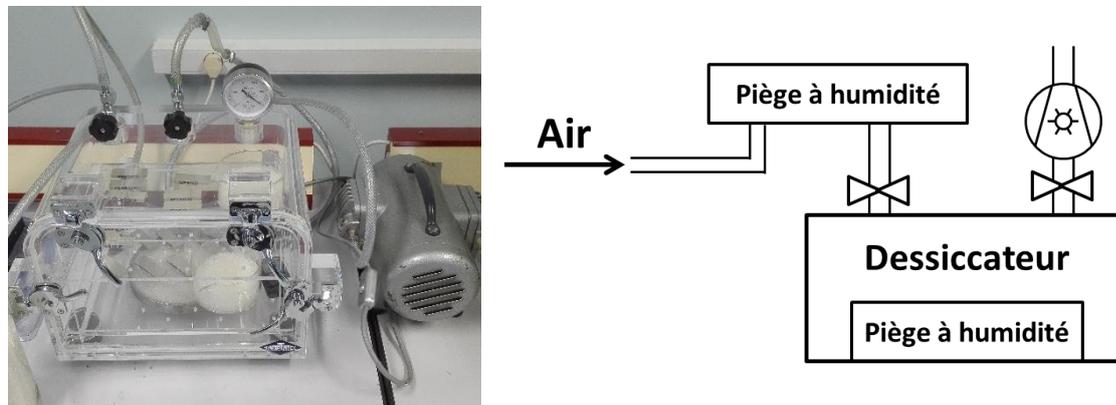


Fig. 25. Dessiccateur (gauche) et représentation schématique (droite).

Ce dessiccateur est équipé de deux entrées de gaz, permettant l'injection pour contrôler la composition de l'atmosphère de stockage, ou de permettre la mise sous vide primaire. Dans cette étude du vieillissement, une pompe sèche à palette a été utilisée pour les environnements en pression réduite, permettant le maintien d'une atmosphère à une pression constante de 10 kPa. Dans des conditions de pression standard, deux autres environnements ont été étudiés : une atmosphère sèche et une atmosphère saturée d'eau. L'atmosphère saturée d'eau a été obtenue par la mise en place d'un récipient contenant un mélange d'argile poreuse et d'eau chaude (80° C). Ce mélange a été placé dans le dessiccateur 3 jours avant le stockage des échantillons traités de PEEK, pour conditionner l'atmosphère du dessiccateur par saturation de vapeur d'eau. Pour la mise en place d'une atmosphère sèche, un piège à humidité (billes de silice poreuses) a été placé dans le dessiccateur et conservé durant toute la durée de stockage des échantillons. Un pré-sèchement de l'atmosphère a été réalisé en forçant la circulation de l'air par dépression. Dans ce cas de figure, la dépression est assurée par la pompe à palettes via l'une des entrées de gaz, tandis que l'air circule via l'autre entrée de gaz, en amont de laquelle un autre piège à humidité a été placé. Une mesure typique du taux d'humidité est présentée sur la Fig. 26. Par ce mode opératoire, il est possible d'atteindre un taux d'humidité constant de 15 %HR en 3 jours, conservable durant au moins deux mois.

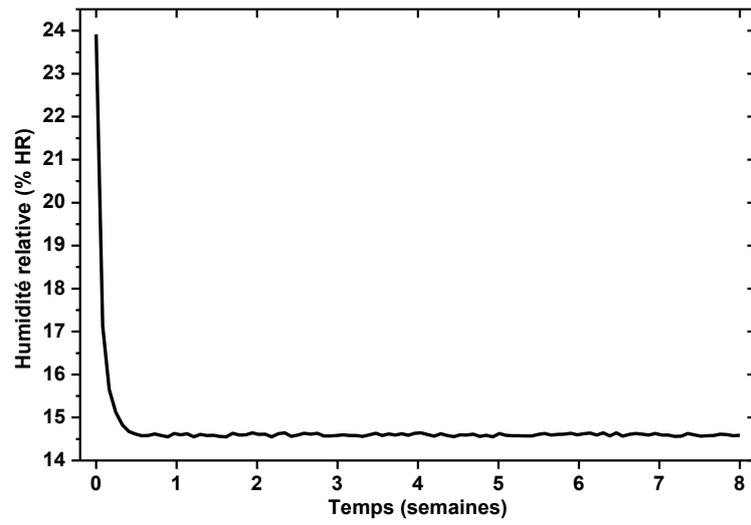


Fig. 26. Humidité relative mesurée dans le dessiccateur dans les conditions atmosphériques sèches.

Chapitre III :
Étude de l'influence de la fonctionnalisation de
la surface du PEEK sur l'adhérence
d'aluminium

III.i Fonctionnalisation par plasma à pression atmosphérique

Cette première partie a pour but de comprendre les effets de la fonctionnalisation de surface du PEEK par plasma à pression atmosphérique sur les propriétés de surfaces et le potentiel d'adhérence. En effet, cette méthode est souvent reportée comme efficace pour promouvoir l'adhésion sur divers matériaux par une modification de la chimie de surface, en ayant cependant un effet de texturation plus limité.

Cette partie se divise en quatre grandes étapes : dans un premier temps, nous étudions l'effet de la fonctionnalisation chimique sur la mouillabilité de la surface. La caractérisation de l'étalement de liquides sur la surface activée va au-delà de la vérification de l'intérêt de cette méthode de traitement sur des applications de mouillage – ou non-mouillage. En effet, la caractérisation de la mouillabilité nous permet de remonter à l'énergie libre de surface. La détermination de l'énergie libre de surface est en général souvent appliquée pour prévoir des potentiels d'adhésion, et donne une information sur la modification de la chimie de surface. L'adhérence est la deuxième étape de cette partie, où nous étudions systématiquement l'influence des conditions expérimentales du traitement sur les contraintes d'adhérence des revêtements, métalliques pour ce travail. Ensuite, nous étudions la chimie (en termes de groupements greffés) de la surface par XPS, nous donnant des informations sur la composition élémentaire de la surface en fonction des conditions du traitement. Enfin, nous tentons d'assembler ces différentes études afin de mieux comprendre comment ces propriétés (chimie de surface, mouillabilité, adhérence) sont interdépendantes et comment nous pouvons les corrélérer, afin *d'in fine* de pouvoir proposer un modèle physico-chimique indépendant des conditions expérimentales.

III.i.1 Étude préliminaire : effet thermique induit par le plasma à pression atmosphérique à la surface du matériau

Avant d'étudier l'effet de traitement plasma sur les propriétés de surface, il est nécessaire d'étudier dans un premier temps les effets thermiques causés par la torche plasma. En effet, ce système produit un jet de plasma relativement chaud, pour lequel il est impératif de déterminer les limites expérimentales à fixer pour ne pas dégrader thermiquement le matériau ; cette élévation de température peut par ailleurs influencer les propriétés mécaniques et physico-chimiques de la surface, voire d'une certaine épaisseur de matériau. Pour ce faire, des mesures de température du gaz à différentes positions dans la post-décharge ont été réalisées au moyen d'une sonde de platine. Ces températures sont comparées à celles mesurées sur la surface par imagerie thermique. L'effet de la température a ensuite été caractérisé par mesure du taux de cristallinité de la surface.

En effet, il est reporté que diverses propriétés mécaniques du PEEK sont altérées par une variation importante de la température, telles que la limite élastique, la dureté, ou le module d'Young.^[153,154] Ainsi, El-Qoubaa & al^[153] montrent une évolution linéaire de la limite élastique en fonction de la température, diminuant de 250 à 50 MPa sur un intervalle de -125 à 125 °C. Ainsi, les auteurs montrent que pour des températures inférieures à la T_g du PEEK (autour de 145 °C), la diminution de la limite élastique en fonction de la température témoigne d'un ramollissement du matériau. Cette observation avait également été faite par Rae & al^[154]. La comparaison des différents travaux de El-Qoubaa^[153], Rae^[154] et Hamdan^[155] montrent que les évolutions des propriétés mécaniques en fonction de la température respectent cette évolution pour différents grades de PEEK. Cependant, des légères divergences dans les valeurs sont observées entre les différents travaux, qui sont attribuées à un taux de cristallinité initial différent. La mesure du taux de cristallinité peut donner une idée de l'évolution des propriétés mécaniques du PEEK puisqu'il a été montré que sa variation est liée aux variations des propriétés viscoélastiques du polymère.^[153,155]

Dans un premier temps, nous avons comparé les mesures de température du gaz relevée dans le jet plasma par une sonde de platine et au point le plus chaud de la surface du matériau par imagerie thermique selon le dispositif illustré sur la Fig. 27.

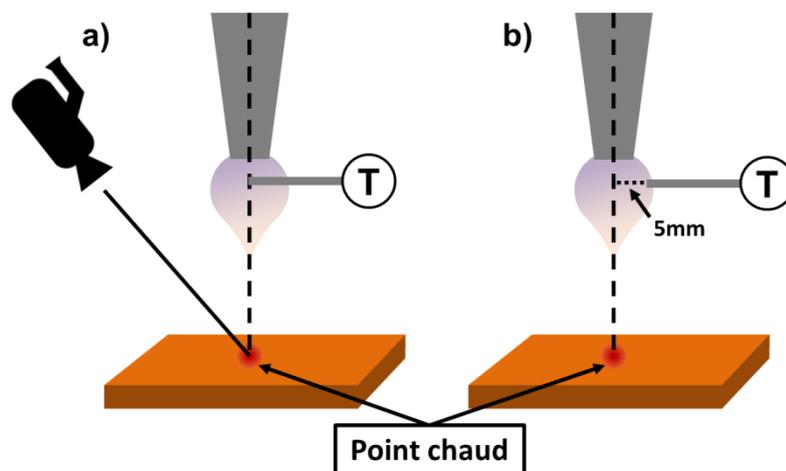


Fig. 27. Mesures de température réalisées dans la torche plasma par une sonde Pt et en surface de l'échantillon par imagerie thermique ; Le point chaud sur la surface se trouve à la normale de la sortie de buse. La température de la torche plasma a été mesurée sur l'axe et selon un décalage de 5 mm à l'axe au plus près de la sortie.

La température du gaz produit a été mesurée selon deux positions latérales : directement sous la torche, et selon un décalage de 5 mm latéralement par rapport à la sortie de buse. La température au point le plus chaud de la surface (qui correspond à la position normale à la sortie de buse) a également été mesurée. Ces mesures de température ont été effectuées pour différentes distances entre la surface et la torche plasma, et après la stabilisation de la température sur la surface et pour la sonde ; l'équilibrage des températures a nécessité pour chaque position une

exposition d'environ 30 s. Il faut noter que cette expérience a été conduite en approchant la surface de la torche plasma, et non en l'éloignant, pour éviter de dégrader la surface d'emblée en début de manipulation. Cette expérience ne reflète donc pas exactement le processus habituel de traitement de surface puisque celui-ci se déroule en un temps beaucoup plus court (< 5 s) et que ce traitement s'applique en scannant la surface, nécessitant donc un déplacement de la torche plasma. Les mesures correspondent donc à des valeurs volontairement surestimées.

Ces mesures de températures sont présentées en Fig. 28. La température en surface suit une décroissance exponentielle avec la distance entre la surface et la sortie de buse, y compris la température du gaz en fonction de la distance par rapport à la sortie de buse. La température du gaz qui est d'environ 630°C en sortie de buse diminue à une valeur constante d'environ 150°C . La température mesurée sur la surface lorsqu'elle est sous la torche plasma suit une loi du même type et diminue depuis 500°C jusqu'à environ 150°C , ce qui correspond aux mêmes valeurs minimales convergentes atteintes dans le gaz ; la température en surface du PEEK est cependant plus élevée que celle mesurée dans le gaz dans la partie décroissante, ce qui peut s'expliquer par la faible conductivité thermique du PEEK ($0,32 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). En effet, sa faible conductivité induisant une accumulation de température à la surface importante nécessite des temps d'exposition longs pour obtenir une mesure de température stable. La mesure de la température du gaz selon le décalage de $0,5$ cm permet de rendre compte de la portée latérale de l'augmentation de la température causée par la torche. Ce décalage témoigne de la rapide diminution de la température du gaz lorsque l'on s'éloigne latéralement de la sortie de buse. En effet, même si les valeurs minimales convergentes sont toujours proches de 150°C , on remarque que les valeurs maximales atteintes ont diminué à environ 160°C pour le gaz. Ce qui implique une diminution rapide de l'effet thermique en s'éloignant de la normale à la sortie de buse.

Cette expérience permet de définir les limites expérimentales pour lesquelles il y a un risque de dégradation thermique du matériau. La température de fusion du PEEK étant de 343°C , il y a donc un risque de fusion pour des temps d'exposition prolongés lorsque le plasma se trouve à moins de 2 cm de la surface, en mode statique. Cette distance de 2 cm correspond également à la partie convergente (valeurs minimales de 150°C) de la courbe de température dans le gaz. Le traitement de surface qui s'effectue en mode dynamique (par un déplacement relatif de la torche par rapport au substrat) devrait ainsi limiter les températures atteintes localement. Si nous considérons cette hauteur de 2 cm, nous pouvons donc déterminer quel est le temps maximal d'exposition avant la dégradation thermique de l'échantillon. Par imagerie thermique, la température au point chaud a été mesurée à la surface en fonction du temps d'exposition à la torche plasma (Fig. 29).

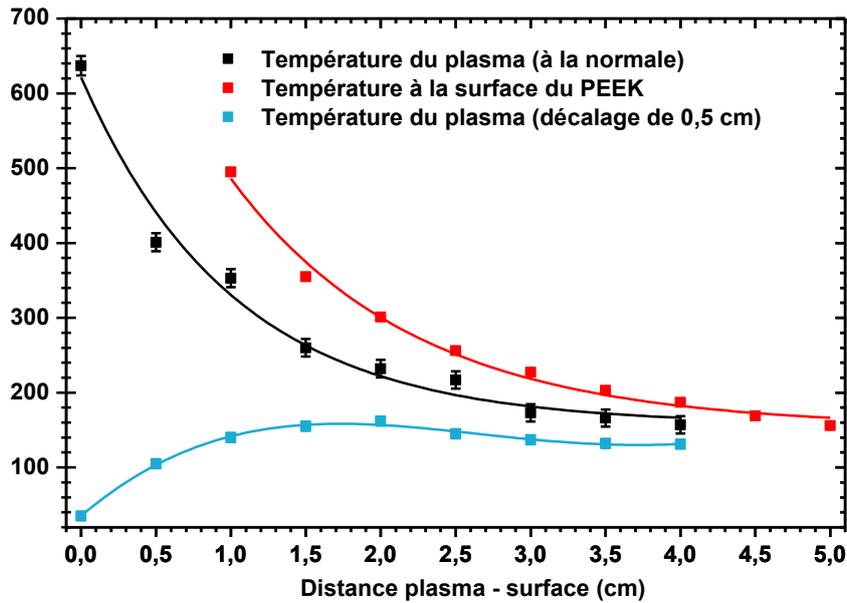


Fig. 28. Mesures de température du plasma par sonde de Pt, et de la surface de PEEK exposée au point le plus chaud.

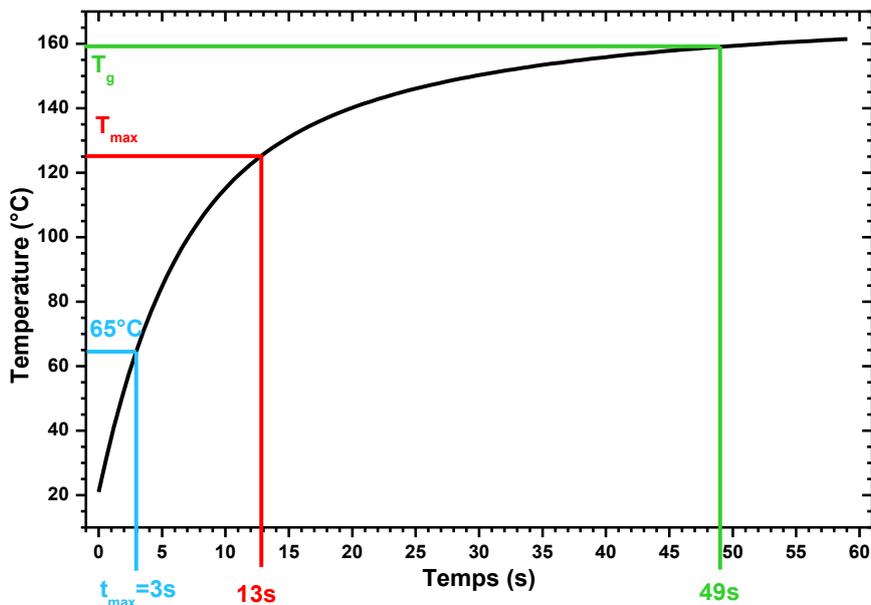


Fig. 29. Evolution temporelle de la température au point le plus chaud de la surface du PEEK. L'expérience correspond à une distance entre le plasma et la surface de 2 cm. Différentes températures caractéristiques sont représentées, avec leur temps d'exposition respectifs.

Ce graphique (Fig. 29) montre l'évolution croissante de la température sur la surface au point le plus chaud, en fonction du temps d'exposition au plasma. La croissance de la température peut être approchée par une exponentielle majorée (du type $y = A - e^{-(Bx)}$), partant de la température ambiante (20°C) à environ 160°C en 1 min. Plusieurs températures importantes sont illustrées sur le graphique : 65°C , T_{max} et T_g , correspondant respectivement à la température théoriquement atteinte pour le traitement le plus efficace (confer III.i.2) de la surface, à la température maximale^[153–155] à laquelle le PEEK (Victrex) commence à perdre ses propriétés mécaniques et sa stabilité structurelle et

T_g , la température de transition vitreuse (153 °C). Les temps d'exposition au plasma nécessaires pour atteindre ces températures sont respectivement de 3, 13 et 49 s. Ceci montre que pour la condition de distance torche – surface optimale (2 cm), une exposition de durée inférieure à 13 s permet d'éviter la dégradation thermique de l'échantillon.

Pour déterminer l'impact de la montée en température au voisinage de la surface du matériau, les changements de cristallinité ont été étudiés par spectrophotométrie ATR-FTIR. La gamme de longueurs d'onde utilisée pour cette analyse correspond à une profondeur de pénétration dans le polymère d'environ 1 à 2 μm ^[156]. La mesure de cristallinité correspondant au ratio des intensités des bandes 1280 et 1305 cm^{-1} nous donne donc une valeur moyennée sur une épaisseur du matériau proche de la surface de l'ordre du μm .

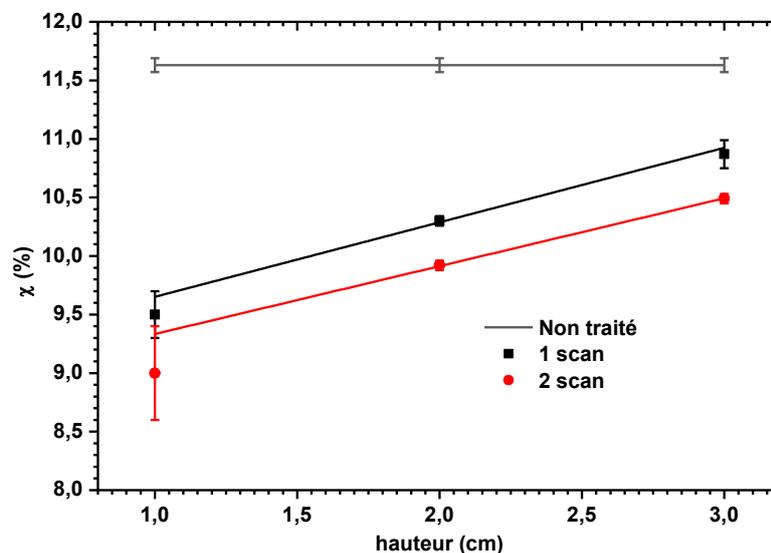


Fig. 30. Evolution du taux de cristallinité en fonction de la distance entre la sortie de buse et la surface du PEEK pour 1 et 2 scans (respectivement noir et rouge) de la torche plasma au-dessus de la surface, pour une vitesse de scan de 50 mm / s de la surface.

La variation du taux de cristallinité (χ) avant et après l'exposition de la surface à la torche est présentée sur la Fig. 30. Ce graphique montre que le taux de cristallinité en fonction de la distance torche - surface diminue de $11,6 \pm 0,1$ % pour un échantillon non traité, à des valeurs inférieures à 10 % pour les substrats traités. χ ré-augmente linéairement lorsque la distance entre le plasma et la surface augmente, de $10,9 \pm 0,1$ à $9,5 \pm 0,2$ %, et de $10,4 \pm 0,1$ à $9,0 \pm 0,4$ % pour respectivement 1 et 2 scans. Cette diminution du taux de cristallinité pour un matériau soumis au plasma montre l'impact de la montée rapide de la température à la surface, qui avait été identifiée comme exponentielle avec la distance plasma-surface (Fig. 28). Pour mieux vérifier l'impact de la température sur le taux de cristallinité, la Fig. 31 montre l'évolution de χ en fonction de la température mesurée sur la surface. Les valeurs de χ obtenues sont rapportées aux températures mesurées dans des conditions identiques, issues de la mesure de la température en fonction du temps d'exposition (Fig. 29).

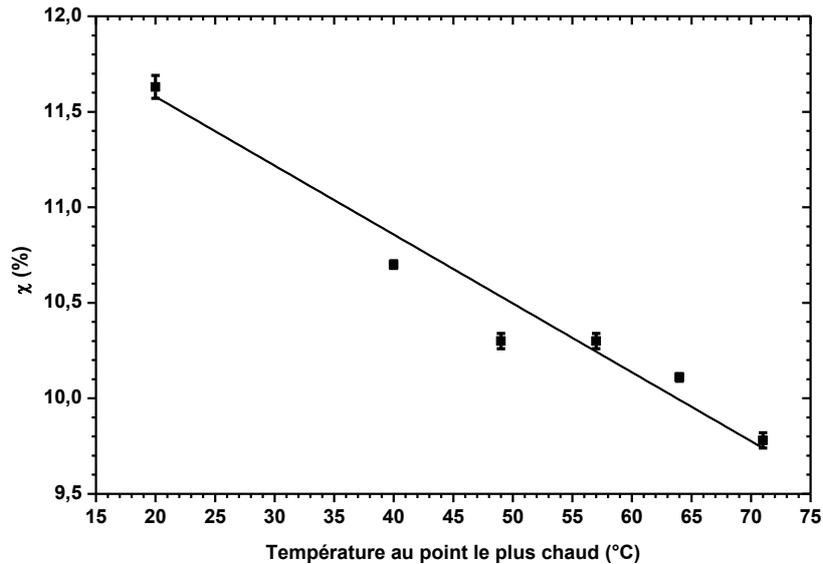


Fig. 31. Evolution du taux de cristallinité en fonction de la température au point le plus chaud sur la surface de PEEK, pour une distance torche – surface de 2 cm, avec un seul scan de la surface.

Ce graphique montre que le taux de cristallinité diminue linéairement avec la température en surface mesurée par imagerie thermique, de 11,6 % pour l'échantillon non traité (associé à la température ambiante [20° C]), à $9,8 \pm 0,1$ % pour une température de 71 °C. Ainsi, le choc thermique subit par la surface peut induire une fusion rapide de la phase cristalline superficielle, et que son refroidissement non contrôlé fige son état dans un état proportionnellement plus amorphe qu'avant le traitement, ce qui s'apparente à une trempe. La diminution du taux de cristallinité peut être témoin d'une fragilisation de la surface, puisqu'il est montré que cette caractéristique peut être liée à d'autres propriétés mécaniques du matériau au voisinage de la surface (résistance mécanique et dureté, par exemple).^[153–155] On peut donc s'attendre à une fragilisation de la surface dans des conditions identiques à celles où sont observées des diminutions significatives du taux de cristallinité. Cette évolution du taux de cristallinité en fonction de la température permet d'expliquer simplement l'évolution de χ observée sur la Fig. 30. En effet, l'éloignement de la torche de la surface induit une diminution de température (Fig. 28), et diminuer le nombre de scan (à vitesse constante) diminue également la température à la surface (Fig. 29), ce qui limite la variation de χ . Le taux de variation de χ est donc uniquement dépendant de la température atteinte durant le traitement, via les conditions expérimentales plasma imposées.

Pour caractériser la portée potentielle de ces effets thermiques, deux acquisitions de profil de température ont été réalisées, permettant la description de l'évolution de la température (i) en fonction de la distance dans le plan de la surface par rapport au point le plus chaud (Fig. 32) et (ii) en fonction de la profondeur (distance par rapport à la surface le long de l'épaisseur de l'échantillon, Fig. 33).

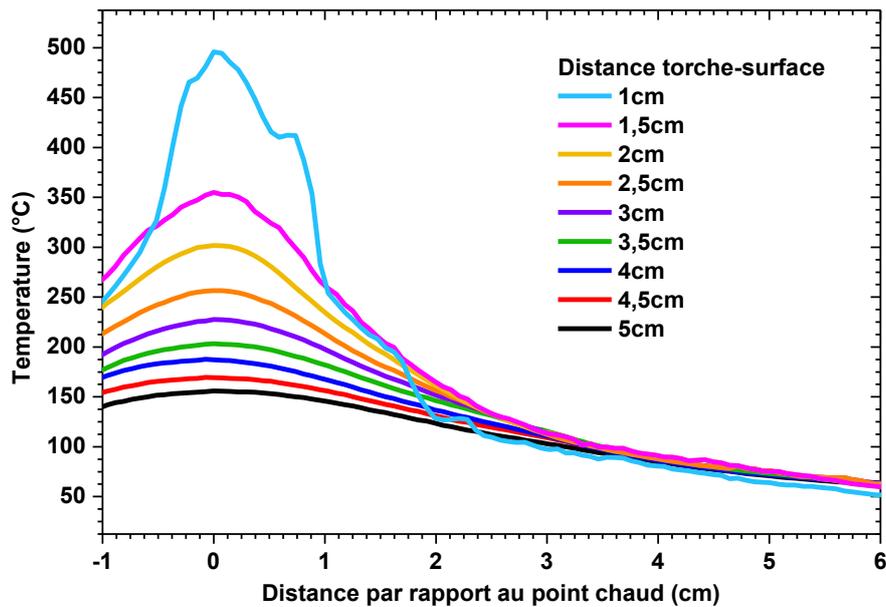


Fig. 32. Profil de température en mode statique dans le plan de la surface en fonction de la distance au point le plus chaud, pour différentes distances torche - surface.

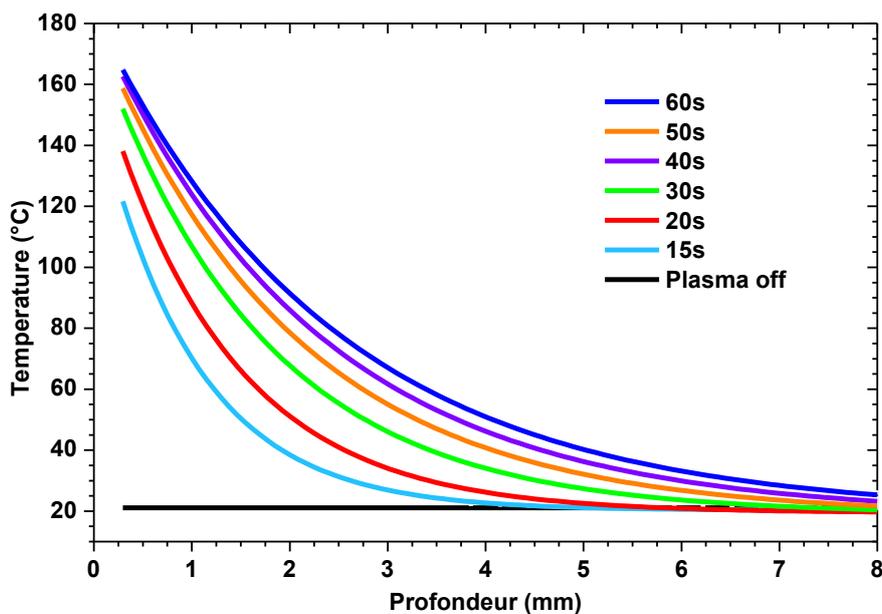


Fig. 33. Profil de température en mode statique en fonction de l'épaisseur (ou profondeur) de l'échantillon, pour différents temps d'exposition, et pour une distance plasma-surface de 2 cm.

La Fig. 32 montre que le profil de température évolue selon une courbe en cloche en fonction de la distance par rapport au point chaud. Il faut encore rappeler que cette mesure de température n'est pas représentative du traitement de la surface puisqu'elle est réalisée ici en mode statique. La valeur de l'amplitude de la courbe (le maximum) montre une évolution non linéaire avec la distance plasma-surface, qui semble correspondre à l'évolution exponentielle décrite pour la Fig. 28. L'ensemble des courbes se rejoignent autour de valeurs de température de 150 °C (pour une distance par rapport au point chaud de 2 cm); cette température correspond à la valeur

asymptotique mesurée en Fig. 28. L'évolution de la température à la surface indique que le plasma transfère son énergie thermique au matériau, dont la plus grande partie est échangée dans une zone d'environ 2 cm autour du point chaud. Ce gradient de température montre que ses variations sont principalement dépendantes des transferts de chaleur du gaz au substrat par des phénomènes de convection, plutôt que par conduction à partir du point chaud. Cette observation semble être confirmée par les mesures de profils en fonction de l'épaisseur (Fig. 33).

En effet, la Fig. 33 montre que la température mesurée en fonction de l'épaisseur de l'échantillon de PEEK suit une décroissance asymptotique rapide en fonction de la profondeur. Les écarts entre chaque courbe diminuent progressivement à mesure que le temps d'exposition augmente, ce qui montre que l'augmentation de la température sature en fonction du temps d'exposition, ce qui correspond aux précédentes observations relatives à la Fig. 29. L'accumulation d'énergie thermique diminue très vite en fonction de la profondeur, comme le montrent les températures convergeant vers la valeur de la température ambiante (21 °C) sur les 7 premiers millimètres d'épaisseur. Cette décroissance rapide de la température dans l'épaisseur du matériau est attribuable à la faible conductivité thermique du PEEK. Cette portée de 7 mm (en épaisseur) dans les évolutions de température est d'un ordre de grandeur inférieur à celle observée dans le plan de la surface (2 à 6 cm, Fig. 32). Cette observation peut expliquer pourquoi les transferts de chaleur à la surface du matériau sont principalement dépendants des échanges thermiques avec le plasma, les transferts par conduction étant probablement négligeables.

Dans cette étude préliminaire, nous avons montré que la surface de l'échantillon est soumise à une augmentation rapide de la température lorsque le plasma passe au-dessus de la surface, avec une température plafond d'environ 160 °C pour une distance torche - surface de 2 cm. Néanmoins, cette étude réalisée sans déplacement relatif de la surface par rapport au plasma fournit l'indication des températures maximales possibles, mais elles ne seront jamais atteintes dans la configuration expérimentale permettant la fonctionnalisation chimique de la surface : en effet, le déplacement de la torche devant la surface induit une diminution de l'accumulation d'énergie du fait de l'inertie thermique et de la faible conductivité du polymère. Ce changement brutal de température obtenu en mode statique semble avoir un effet significatif sur le taux de cristallinité et pourrait impliquer d'autres altérations de propriétés du matériau. Cependant, la mesure de température en fonction du temps d'exposition laisse supposer que la dégradation de la surface reste très limitée puisque les temps d'expositions considérés pour le traitement plasma, à la hauteur optimale choisie (2 cm), sont inférieurs (≤ 3 s, correspondant à 65 °C) aux temps nécessaires pour dépasser la température de transition vitreuse du matériau (153 °C, nécessite 50 s de temps d'exposition).

III.i.2 Étude de l'effet chimique induit par le plasma à pression atmosphérique sur la mouillabilité de la surface

La caractérisation de la mouillabilité permet, par la mesure d'angles de contact, de déterminer l'énergie libre de la surface. La valeur de l'énergie de surface peut présager d'une aptitude plus ou moins grande de la surface envers l'adhérence de revêtements. Dans notre cas, nous déterminons les composantes dispersives et polaires de l'énergie libre, cette dernière étant dépendante de la concentration de fonctions chimiques polaires en surface. Cette étude s'intéresse donc à l'influence des paramètres expérimentaux sur l'évolution de l'énergie de surface et comment il est possible de l'optimiser.

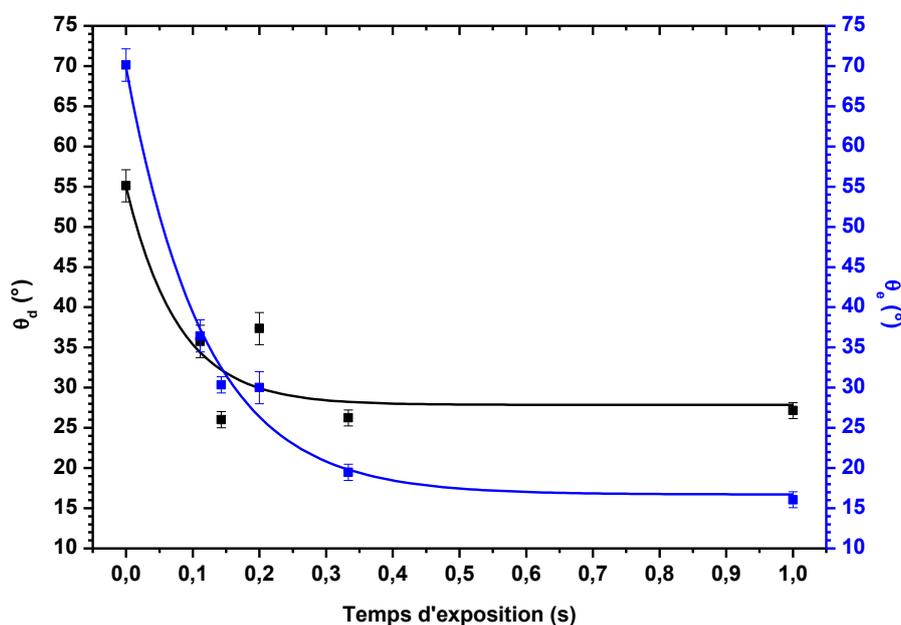


Fig. 34. Evolution des angles de contact du diiodométhane (θ_d) et de l'eau (θ_e), représentés respectivement en noir et en bleu, en fonction du temps d'exposition au plasma, pour un seul scan de la surface à une distance torche - surface de 2 cm.

Les évolutions des angles de contact des deux liquides étalons en fonction du temps d'exposition au plasma sont présentées sur la Fig. 34. Ce graphique montre l'évolution de l'angle de contact du diiodométhane, diminuant de $55 \pm 2^\circ$ à environ $26 \pm 1^\circ$, et de l'évolution de l'angle de contact de l'eau pour des valeurs comprises entre $70 \pm 2^\circ$ et $16 \pm 1^\circ$ en fonction du temps d'exposition de l'échantillon au plasma. Les deux évolutions présentent une tendance hyperbolique en fonction du temps d'exposition. Ceci montre donc une amélioration marquée de la mouillabilité de la surface du PEEK. La fonctionnalisation de la surface est rapide, comme le montre l'évolution des angles de contact vers des valeurs minimales pour des temps d'exposition proches de 0,3 s. L'amélioration de la mouillabilité à l'eau en des temps d'exposition courts est en effet souvent reportée^[69-71]. La fonctionnalisation de la surface induit par ailleurs une plus grande variation dans les valeurs d'angles de contact de l'eau par rapport à celles du diiodométhane.^[157] Pour chaque

couple d'angles de contact obtenus dans cette expérience, on calcule l'énergie libre de surface pour en étudier l'évolution en fonction des mêmes paramètres expérimentaux.

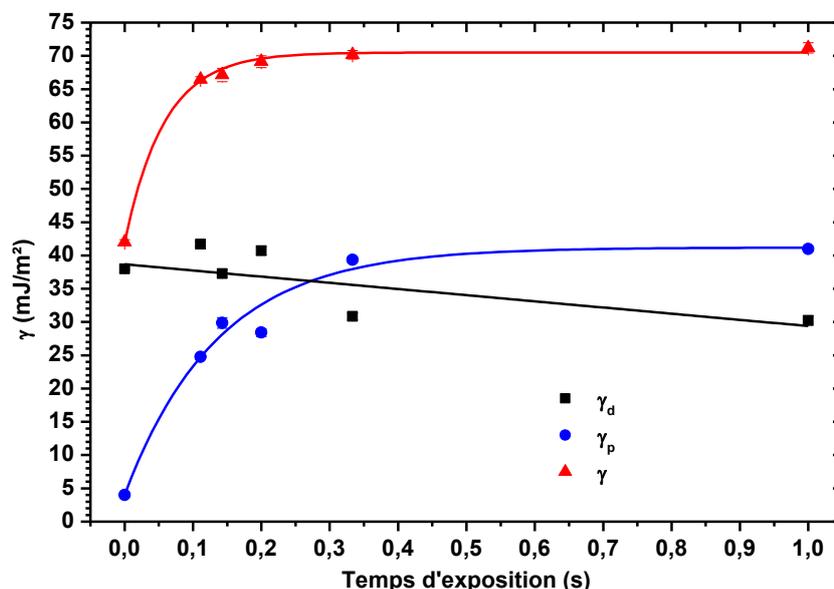


Fig. 35. Evolution de la composante dispersive (noir) et de la composante polaire (bleu) de l'énergie libre de surface (totale, rouge) en fonction du temps d'exposition au plasma pour une distance torche - surface de 2 cm et pour 1 scan.

La Fig. 35 montre l'évolution de l'énergie libre de surface ainsi que de ses composantes dispersive et polaire en fonction du temps d'exposition ; ces mesures d'énergies de surfaces sont calculées par la méthode d'Owens-Wendt à partir des angles présentés sur la Fig. 34. En considérant cette expérience, nous observons que la composante dispersive de l'énergie de surface décroît linéairement entre $38,0 \pm 0,2$ mJ/m² (échantillon non-traité) et $30,4 \pm 0,6$ mJ/m². Par opposition, la partie polaire de l'énergie de surface croît de manière asymptotique entre des valeurs comprises entre $3,5 \pm 0,4$ mJ/m² (échantillon non-traité) et $41,0 \pm 0,2$ mJ/m². L'énergie libre de surface, somme des deux composantes, suit une évolution de même type que pour la composante polaire, entre $41,5 \pm 0,5$ mJ/m² et $71,2 \pm 0,8$ mJ/m². Ceci implique que l'évolution de l'énergie libre est dans le cas du traitement par plasma atmosphérique principalement décrite par celle de sa composante polaire. En effet, la diminution relativement faible et linéaire de la partie dispersive est masquée par l'augmentation brutale de la partie polaire. La variation de la partie dispersive, variant sur un intervalle quatre fois moins important, peut être considérée quasi-constante devant la variation de la partie polaire.^[157,158] Le traitement par plasma aura donc comme effet chimique principal de modifier la polarité de la surface, donc d'enrichir la surface du polymère en groupements polaires.

Nous avons considéré nécessaire de tenir compte de l'ensemble des composantes de l'énergie libre. En effet, comme l'énergie libre de surface totale est une grandeur thermodynamique caractérisant la surface, c'est son évolution qui sera étudiée pour le reste du travail. Il faut toutefois

garder à l'esprit que son évolution est principalement influencée par la variation de sa composante polaire, dans ce type de fonctionnalisation.

La portée latérale effective du traitement par la torche à arc soufflé doit être déterminée pour définir la distance latérale optimale entre deux scans. Pour ce faire, l'énergie libre de surface à l'aplomb de la torche et à intervalles réguliers de 0,5 cm, a été mesurée (Fig. 36).

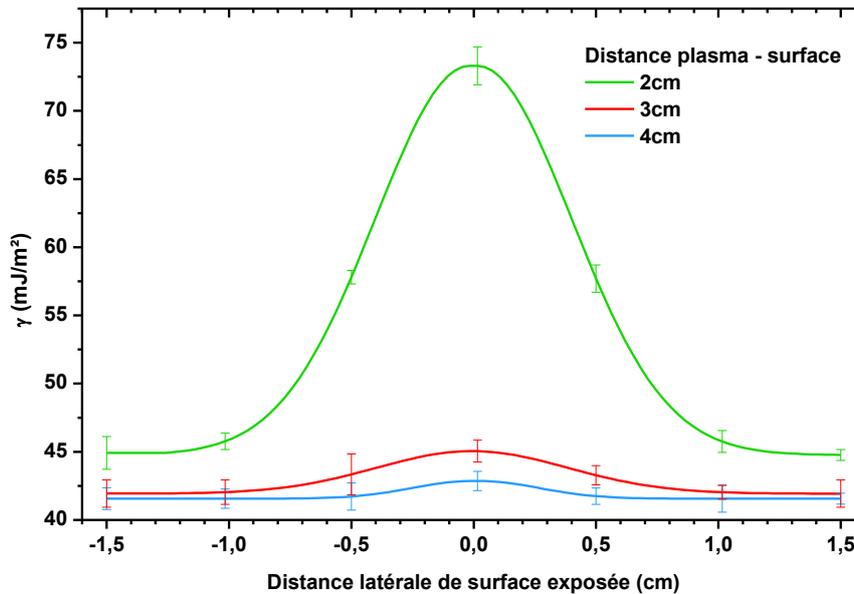


Fig. 36. Etude de la variation de l'énergie de surface en fonction de la distance latérale à l'axe de la torche plasma pour des distances entre la source plasma variables, pour 1 scan et une vitesse de 30 mm/s.

Ce graphique montre que l'énergie libre varie selon une fonction en cloche, et son évolution peut être approchée par une fonction gaussienne, pour les trois distances torche – surface. On retrouve les valeurs comprises entre $41,5 \pm 0,8$ mJ/m² et 73 ± 1 mJ/m² comme mesurées précédemment (Fig. 35). L'éloignement de la torche de la surface induit une diminution globale des énergies de surface, dont les maxima mesurés sont de 73 ± 1 mJ/m², $45,0 \pm 0,8$ mJ/m² et $42,9 \pm 0,6$ mJ/m² pour respectivement 2, 3 et 4 cm de distance torche – surface. Pour toutes les distances torche – surface, la largeur à mi-hauteur de la courbe des énergies libres de surface se situe autour de 0,5 cm de distance par rapport au centre de la zone traitée. Ici, seule l'amplitude de la gaussienne semble être dépendante du rapprochement du plasma à la surface, et non la largeur à mi-hauteur. Ceci suppose que pour obtenir un traitement uniforme et constant sur toute la surface d'un échantillon, la surface doit être balayée latéralement d'un pas de 1 cm, quelle que soit la distance torche – surface choisie.

La distance optimale entre deux scans ayant été déterminée, nous pouvons étudier l'influence de la vitesse de scan sur le mouillage de la surface. La Fig. 37 reporte l'évolution de l'énergie libre de surface en fonction de la vitesse de scans.

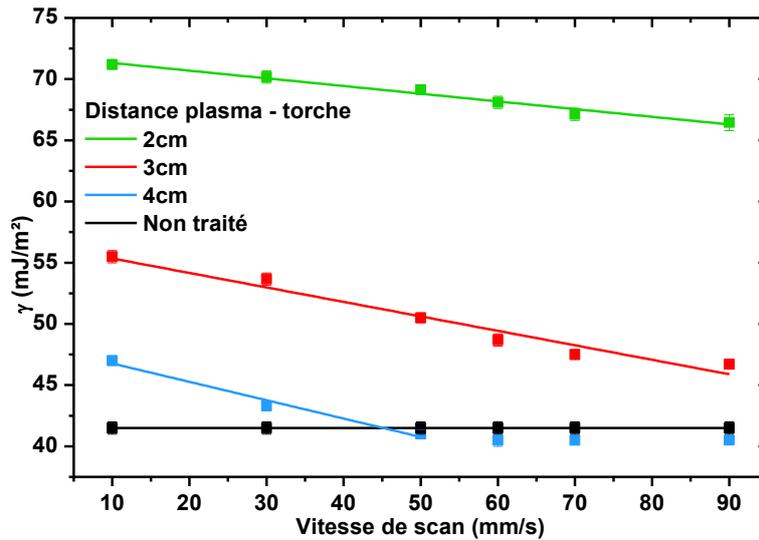


Fig. 37. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction de la vitesse de scan pour trois distances plasma-surface et 1 scan. La ligne noire correspond au cas non traité.

Ce graphique montre que l'énergie de surface diminue linéairement sur des intervalles d'environ 5 mJ/m² avec la vitesse pour toutes les distances torche - surface considérées. Elle diminue de 71,2 ± 0,4 à 66,4 ± 0,4 mJ/m² (2 cm), de 55,5 ± 0,5 à 46,7 ± 0,4 mJ/m² (3cm) et de 47,0 ± 0,4 à 40,5 ± 0,3 mJ/m² (4cm). Pour cette dernière distance de 4 cm, on remarque que l'énergie libre de surface atteint les valeurs correspondant au cas non-traité, montrant que la fonctionnalisation n'est plus suffisamment efficace pour des vitesses > 50 mm/s. La diminution de l'énergie libre de surface montre que l'efficacité de la fonctionnalisation diminue lorsque la vitesse augmente, ce qui suppose une fonctionnalisation moins efficace lorsque le temps d'exposition est plus faible. La variation sur quelques dizaines de mJ/m² en fonction du rapprochement de la source plasma montre que ce paramètre reste le plus critique du point de vue de l'efficacité de la fonctionnalisation. Cette distance de 2 cm sera celle choisie pour les principales études qui suivent, notamment pour celles portant sur l'adhérence. Une torche plasma permet malgré tout de contrôler l'efficacité de la fonctionnalisation, et de varier plus précisément l'énergie libre de surface. De l'évolution linéaire, nous pouvons définir, en considérant la distance effective du traitement plasma déterminée dans l'expérience précédente (Fig. 36), le temps d'exposition de la surface au plasma, selon l'Equation 17 :

$$t = n \frac{d}{v} \quad \text{Equation 17}$$

Avec n le nombre de scans, d la distance effective du traitement et v, la vitesse de scan. Le calcul du temps d'exposition permet de mieux mettre en évidence l'efficacité de la fonctionnalisation par rapport au temps de traitement de la surface ; ce paramètre rassemble par ailleurs la notion de vitesse de scan et le nombre de scan en une seule variable. La Fig. 38 montre ainsi l'évolution de l'énergie de surface en fonction du temps d'exposition.

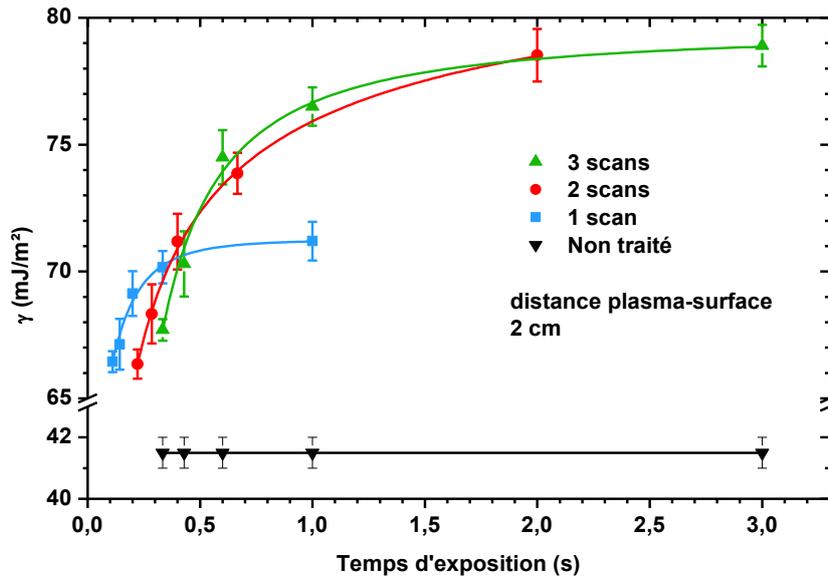


Fig. 38. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction du temps d'exposition à la torche plasma, pour 3 conditions de scans différentes, en considérant une distance plasma - surface de 2 cm. La courbe noire correspond au témoin.

La caractérisation de l'évolution de l'énergie de surface en fonction du temps d'exposition permet de mettre en évidence l'influence du nombre de scans sur l'énergie de surface du PEEK pour des temps d'exposition constants et une distance torche - surface de 2 cm. Il faut noter que le comportement linéaire de l'énergie de surface par rapport à la vitesse de scan observé sur la Fig. 37, permet de corréler l'évolution de l'énergie libre en fonction du temps d'exposition à une loi de type hyperbolique. Ce graphique montre en premier lieu que, comme observé précédemment (Fig. 36, Fig. 37), la distance de 2 cm améliore considérablement la mouillabilité du matériau, de $41,5 \pm 0,5 \text{ mJ/m}^2$ pour le témoin à des valeurs comprises entre environ 65 et 71 mJ/m^2 . Augmenter le temps de traitement jusqu'à 1 s permet ainsi d'augmenter l'énergie de surface jusqu'à un plateau de $71,2 \pm 0,8 \text{ mJ/m}^2$. Scanner une fois de plus la surface du PEEK permet d'améliorer davantage la mouillabilité de la surface jusqu'à une valeur plateau de $78,9 \pm 0,8 \text{ mJ/m}^2$. L'ajout d'un scan supplémentaire (3 scans) même pour des temps d'exposition plus longs ($> 0,4 \text{ s}$) n'induit pas d'effet supplémentaire. L'augmentation d'environ 8 mJ/m^2 dans les valeurs des plateaux observée entre le passage d'1 scan, à 2 scans ou plus, montre une différence de comportement dans le traitement en fonction du nombre de scans. En effet, la différence observée dans les valeurs asymptotiques entre 1 scan, et 2 scans ou plus, montre qu'il ne serait pas possible de dépasser la valeur limite des 71 mJ/m^2 en 1 seul scan en augmentant indéfiniment le temps d'exposition. Au moins un second scan est nécessaire pour atteindre des valeurs d'énergie libre de 80 mJ/m^2 (Fig. 38). Enfin, pour un même temps d'exposition court ($t \leq 0,4 \text{ s}$), les énergies de surfaces augmentent lorsque le nombre de scans diminue, comme le laisse supposer le croisement des courbes illustrant cette inversion de tendance. Ceci montre qu'il existe un temps d'exposition critique en dessous duquel le traitement serait plus efficace à vitesse de scan plus élevée.

Pour déterminer la raison du saut des valeurs plateau atteintes lors du passage de 1 scan, à 2 scans ou plus, un pré-conditionnement de la surface dans des conditions d'humidité différentes a été envisagé. En effet, nous avons supposé la possibilité d'un écrantage du traitement plasma par l'eau adsorbée sur la surface. Pour étayer l'hypothèse du rôle barrière de l'humidité adsorbée sur la surface lors du premier scan, la surface a été avant la fonctionnalisation pré-séchée une semaine dans une atmosphère ayant une humidité relative (HR) de 15 %. La Fig. 39 montre l'évolution de l'énergie libre de surface pour des échantillons pré-séchés en fonction du temps d'exposition. Le pré-séchage de l'échantillon ne modifie pas la tendance hyperbolique en fonction du temps d'exposition observée précédemment ; les valeurs évoluent de 62 ± 2 mJ/m² à 78 ± 1 mJ/m² et de 70 ± 2 mJ/m² à 80 ± 1 mJ/m² pour respectivement 1 et 2 scans. Les deux courbes sont confondues ; ceci indique que le pré-séchage de l'échantillon fait disparaître le saut observé entre les valeurs limite dans la Fig. 38. Ceci semble donc bien montrer que l'humidité ambiante adsorbée sur la surface diminue l'efficacité du traitement par plasma.

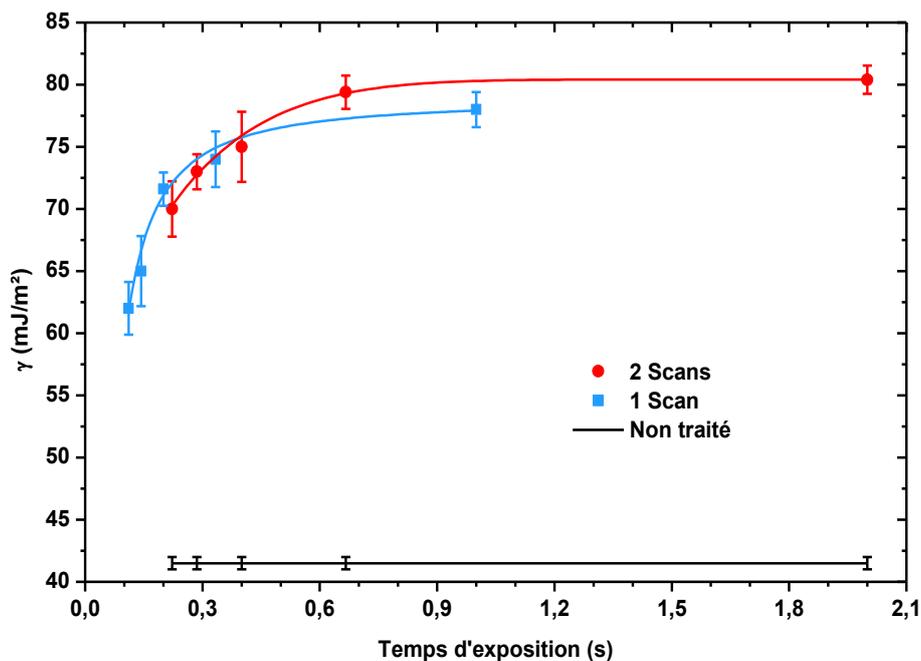


Fig. 39. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction du temps d'exposition pour des échantillons pré-séchés une semaine à 15 %HR, et pour deux conditions de scan et une distance plasma - surface de 2 cm. Le PEEK témoin est représenté par une ligne noire.

Pour déterminer la cinétique de séchage de l'échantillon, l'influence du temps de pré-séchage de l'échantillon sur les valeurs d'énergie de surface atteintes a été étudiée. Les résultats sont présentés sur la figure Fig. 40.

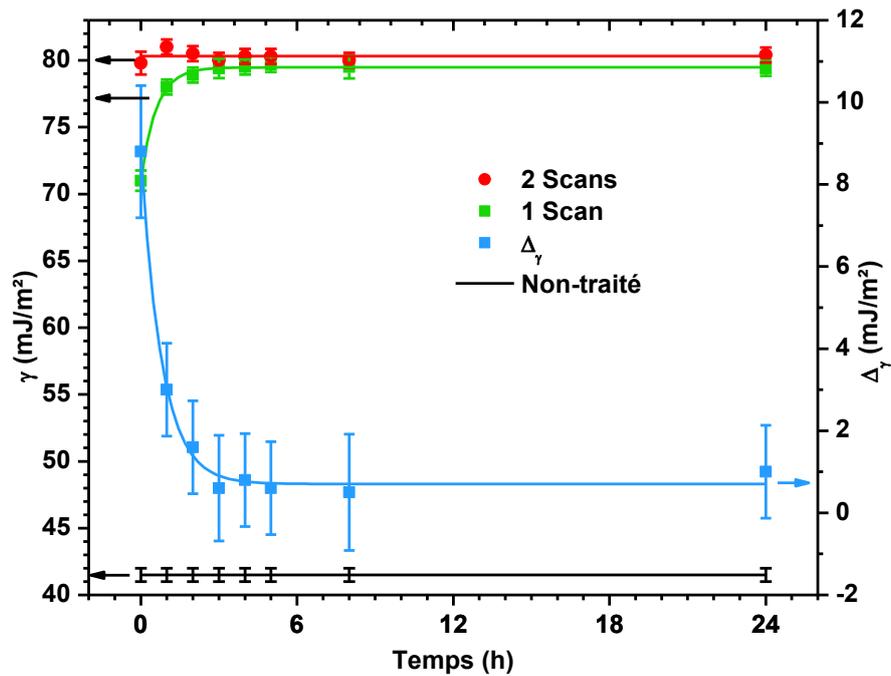


Fig. 40. Evolution des énergies de surface pour des échantillons traités à 10 mm/s en fonction du temps de pré-séchage pour deux conditions de scan et une distance plasma - surface de 2 cm. Le témoin est représenté par la ligne noire. $\Delta\gamma$, la différence des énergies de surface mesurée, est représentée en bleu.

Ce graphique montre l'évolution de l'énergie de surface mesurée pour des échantillons traités à 10 mm/s en fonction du temps de pré-séchage dans une atmosphère contrôlée avec une humidité relative (HR) de 15%. La vitesse choisie (10 mm/s, vitesse donnant lieu au traitement le plus efficace) avec 1 et 2 scans, correspond respectivement à des temps d'exposition de 1 et 2 s. Les valeurs d'énergie libre restent constantes autour de 80 mJ/m² quel que soit le temps de pré-séchage pour l'échantillon traité deux fois, identique à celle observée précédemment. Par contre, pour l'échantillon traité une fois (1 scan), l'énergie libre croît selon une exponentielle majorée de 71,0 ± 0,8 mJ/m² à 79,4 ± 0,6 mJ/m² en fonction du temps d'exposition. Pour mieux illustrer la différence observée entre les deux courbes, $\Delta\gamma$, la différence d'énergie libre entre les échantillons scannés 2 et 1 fois pour chaque durée de prétraitement, est reportée sur cette même Fig. 40. $\Delta\gamma$ évolue selon une exponentielle décroissante en fonction du temps de prétraitement en diminuant de 9 ± 1 mJ/m² à 1 ± 1 mJ/m², après 4 heures de pré-séchage, et reste constant au-delà. Ceci montre bien, par la diminution de $\Delta\gamma$ en fonction du temps de séchage avant le traitement plasma, que l'eau adsorbée à la surface amortit la fonctionnalisation chimique : son élimination graduelle permet au traitement par un seul scan d'être aussi efficace que lorsque la surface est traitée deux fois. Ces traces d'eau adsorbées par le PEEK semblent être significativement éliminées en ± 4 heures de pré-séchage à 15 %HR.

Pour vérifier la présence d'eau sur l'échantillon, une expérience de thermogravimétrie a été réalisée. Un échantillon de poudre de PEEK pré-séchée une semaine dans une atmosphère sèche (15 %HR), et un échantillon de poudre exposée à l'environnement ambiant, ont été analysés par ATG. Pour mieux mettre en évidence les variations de masse en fonction de la température, les masses normalisées ont été calculées selon le rapport de la masse mesurée par la masse pesée avant le début de l'expérience.

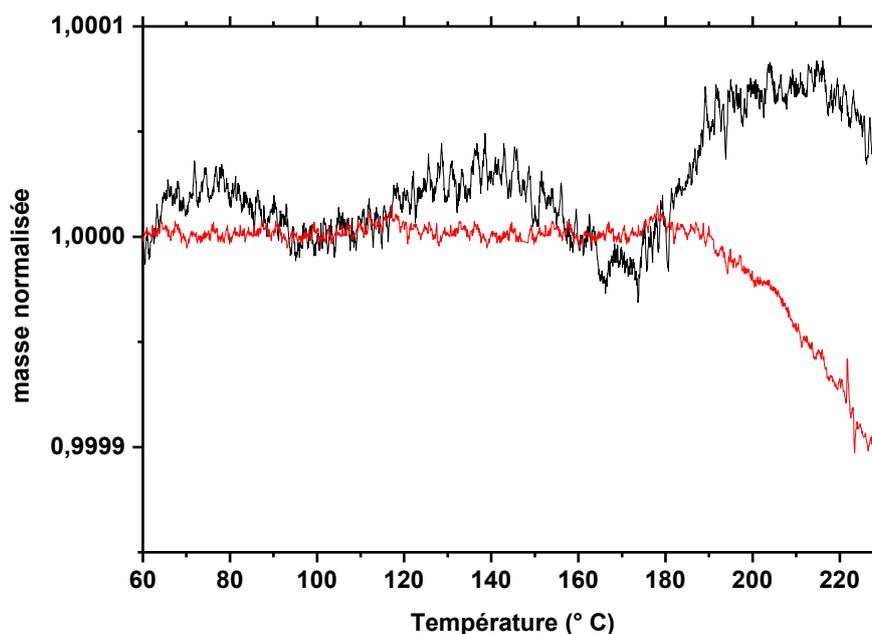


Fig. 41. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de poudre de PEEK pré-séchée (rouge) et exposée à l'atmosphère (noir).

La Fig. 41 montre les variations de masse des poudres pré-séchées ou non en fonction de la température. Il est important de rappeler que, comme expliqué dans le point II.vi.6, la sensibilité de l'appareil correspond à $1/10^5$ de la masse introduite. La saturation d'eau dans l'échantillon correspondrait à un gain de masse de l'ordre 5 %, soit environ 100 fois la sensibilité. Cette expérience montre que le PEEK pré-séché ne présente pas de variation de masse en fonction de la température ; la diminution de la masse au-delà de 180 °C est attribuée à la libération d'autres composés (charges, résidus). Par opposition, le PEEK exposé préalablement à l'atmosphère montre deux variations de masse significatives autour de 100 °C et 160 °C. La première variation de masse (100°C) correspond à la désorption de l'eau par vaporisation. La seconde variation est attribuée à la libération d'eau retenue par les phases cristallines du PEEK, comme il est reporté que ces phases cristallines forment une barrière à la diffusion de l'humidité^[159]. En effet, cette variation de masse est observée pour des températures proches de la T_g du PEEK (153 °C), ce qui laisse supposer qu'à ces températures, l'eau pourrait être libérée des phases cristallines par le comportement viscoélastique

du polymère. Ces mesures prouvent donc bien qu'une quantité significative d'eau pourrait être absorbée dans le matériau. Ainsi, une quantité non négligeable de l'humidité ambiante pourrait s'adsorber sur la surface et jouer le rôle de bouclier à la fonctionnalisation par plasma.

L'amélioration de la mouillabilité pour des vitesses plus élevées observée sur la Fig. 38 peut être aussi mise en évidence en répétant l'expérience dans des conditions de fonctionnalisation plus douces (par une augmentation de la distance torche – surface).

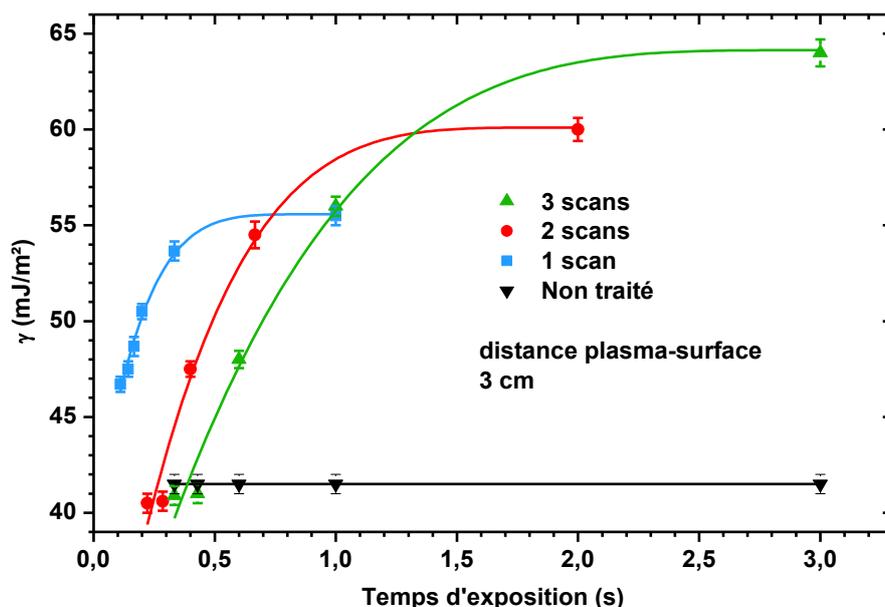


Fig. 42. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction du temps d'exposition à la torche plasma, pour 3 conditions de scan différentes, pour une distance plasma - surface de 3 cm. La courbe noire correspond au témoin.

La Fig. 42 montre l'évolution de l'énergie libre de surface en fonction du temps d'exposition, et du nombre de scans (1 à 3), pour une distance plasma-surface de 3 cm. Plus le nombre de scans augmente, plus la valeur plateau de l'énergie de surface augmente de $55,5 \pm 0,5$ mJ/m² pour 1 scan, à $60,0 \pm 0,6$ mJ/m² pour 2 scans et enfin $67,7 \pm 0,4$ mJ/m² pour 3 scans. Il faut noter que ces valeurs sont inférieures à celles observées pour 2 cm de distance plasma - surface (Fig. 38) du fait de l'éloignement de la source plasma, réduisant l'efficacité du traitement de la surface. De plus, on peut observer un croisement des courbes en différents points : la courbe bleue (1 scan) croise la courbe rouge (2 scans) et verte (3 scan) pour des temps d'expositions de respectivement 0,7 s et 1 s, et la courbe rouge croise la courbe verte pour un temps de 1,3 s. Ces points critiques impliquent qu'il existe des conditions expérimentales où la fonctionnalisation est significativement plus efficace pour des nombres de scans réduits à temps d'exposition constants.

De ces expériences, il apparaît qu'en plus du paramètre temps d'exposition, le nombre de scans joue un rôle important dans l'efficacité du traitement, ce qui laisse supposer des processus de fonctionnalisation plus complexes. Nous pouvons ici tirer deux conclusions : (i) il existe un saut dans

les valeurs convergentes limites conservé pour les temps long; (ii) il semble plus favorable de ne scanner la surface qu'une fois si le temps d'exposition reste faible.

Nous avons donc montré ici l'effet important que peut avoir le plasma sur la mouillabilité de la surface du PEEK. Il est possible de la doubler, voire d'atteindre le mouillage total des deux liquides employés pour les mesures. Cette augmentation d'énergie libre a été attribuée principalement à l'augmentation de la composante polaire, ce qui implique un effet d'enrichissement de la surface du matériau en groupements organiques polaires. Cette augmentation importante de la mouillabilité, et principalement de la densité en groupements polaires, peut laisser présager une amélioration de l'adhérence de revêtements métalliques sur la surface du PEEK, étant donnée l'affinité des atomes métalliques pour ce type de chimie.

III.i.3 Étude de l'effet chimique induit par le plasma à pression atmosphérique sur l'adhérence de revêtements métalliques

Le traitement par plasma atmosphérique montrant son efficacité à améliorer la mouillabilité de la surface, nous pouvons nous attendre à une adhérence accrue vis-à-vis de dépôts en couches minces d'aluminium ou de cuivre. Dans cette partie, les évolutions des contraintes d'adhérence de couches minces métalliques seront étudiées systématiquement dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude de la mouillabilité.

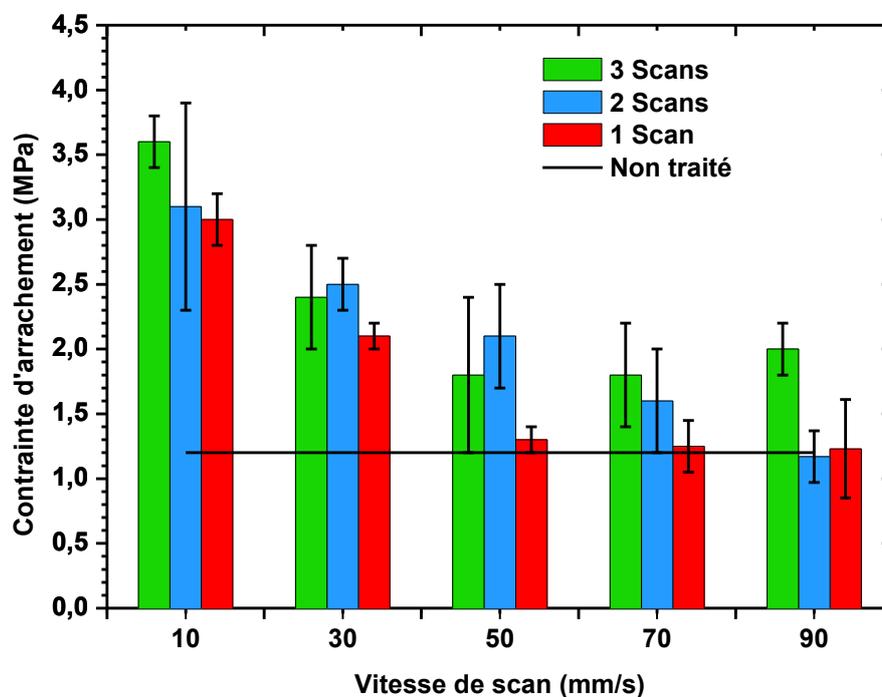


Fig. 43. Evolution de la contrainte d'adhérence d'une couche Al en fonction de la vitesse de scan, pour une distance plasma – surface de 2 cm et pour 3 conditions de scan. La ligne noire horizontale correspond au témoin.

La Fig. 43 montre ainsi la dépendance des contraintes d'adhérence d'une couche mince Al en fonction de la vitesse de scan du plasma, et montre que le traitement plasma augmente significativement les contraintes d'adhérence, de $1,2 \pm 0,5$ MPa (pour le matériau non-traité), jusqu'à $3,6 \pm 0,2$ MPa. Les contraintes mesurées diminuent lorsque la vitesse de scan augmente, de valeurs en moyenne comprises entre 3 et 1,2 MPa. Enfin, pour chaque vitesse de scan, la contrainte mesurée semble décroître sur un intervalle d'environ 0,5 MPa avec le nombre de scans. Cependant, la variation relative des contraintes en fonction du nombre de scan est plus restreinte qu'en fonction des vitesses de scan. Ceci montre une dépendance aux conditions plasma équivalente à celle observée pour le changement de mouillabilité (Fig. 37). Il est par contre plus difficile d'établir une relation mathématique entre l'évolution des contraintes mesurées et des paramètres du plasma (vitesses et nombre de scans) ; ceci est dû à l'erreur relative commise sur la mesure ($\approx 20\%$) trop importante, ne permettant pas d'établir un type d'évolution bien défini. Ceci peut être issu d'une incertitude sur la mesure, du fait que l'adhérence est une propriété macroscopique de l'assemblage qui dépend des propriétés de l'interface mais également des propriétés des matériaux considérés.

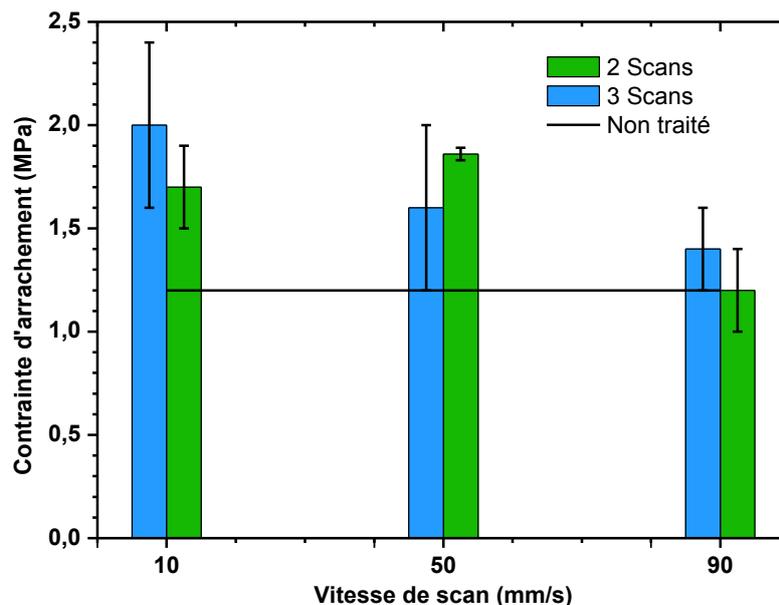


Fig. 44. Evolution de la contrainte d'adhérence d'une couche Al en fonction de la vitesse de scan, pour une distance plasma – surface de 3 cm, pour deux conditions de scan.

Dans la même démarche que précédemment, nous étudions l'effet de l'éloignement de la surface sur l'évolution des contraintes par rapport à la vitesse de scan pour une distance plasma-surface de 3 cm (Fig. 44). Sur ce graphique, on remarque que l'adhérence atteint une valeur maximale de $2,0 \pm 0,4$ MPa. Les meilleures conditions du traitement ne permettent dans ce cas que d'atteindre des valeurs de contraintes moitié-moindres que celles obtenues dans les meilleures conditions, à 2 cm de la surface (valeur optimale de $3,6 \pm 0,2$ MPa, Fig. 43). Comme cela avait été

observé pour la mouillabilité (Fig. 42), on remarque donc ainsi l'effet de l'éloignement de 1 cm de la surface par rapport à la source plasma par cette diminution des contraintes mesurées. Malgré tout, une légère décroissance semble apparaître pour les deux conditions de scans reportées ici (Fig. 44), lorsque leurs vitesses augmentent. À nouveau, il est difficile d'attribuer une relation entre les conditions expérimentales et les contraintes obtenues du fait des erreurs relatives importantes ; pour la même raison, nous ne pouvons plus déceler de comportement particulier dans les évolutions des contraintes, qui seraient semblables aux évolutions des énergies de surface.

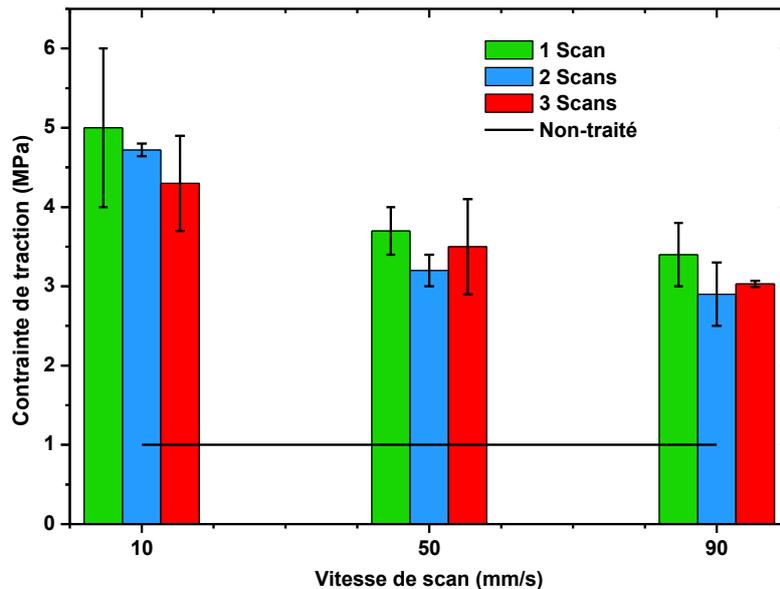


Fig. 45. Evolution de la contrainte d'adhérence d'une couche de Cu en fonction de la vitesse de scan, pour une distance plasma – surface de 2 cm, pour 3 conditions de scan. La ligne noire horizontale correspond au témoin.

Pour vérifier que l'effet de la fonctionnalisation est aussi efficace pour un autre métal, et vérifier la possible influence du métal sur l'adhérence, la caractérisation de l'adhérence est réalisée pour des revêtements de cuivre en fonction des mêmes conditions plasma. Ce graphique (Fig. 45) montre l'évolution des contraintes d'adhérence d'un film mince de cuivre en fonction de la vitesse de scan. L'adhérence augmente de $1,0 \pm 0,2$ MPa (pour le PEEK témoin) jusqu'à des valeurs atteignant 5 ± 1 MPa ; ces valeurs, supérieures à celles obtenues pour l'aluminium, montrent que le traitement plasma semble avoir un impact différent sur l'adhérence en fonction du matériau métallique choisi. Toutefois comme pour l'Al, une légère diminution des contraintes d'adhérence est observée lorsque la vitesse de scan augmente et dans une moindre mesure lorsque le nombre de scan diminue, malgré les erreurs de mesures. Ceci suppose qu'une diminution du temps d'exposition de la surface du PEEK au plasma diminue le potentiel adhésif de la surface vis-à-vis de la couche mince métallique déposée. Pour des conditions plasma équivalentes, la différence observée des contraintes d'adhérence mesurées pour le cuivre et l'aluminium pourrait s'expliquer par soit (i) une différence dans les

propriétés mécaniques des deux matériaux^[21] (reportées sur le Tableau 6) ou par (ii) une différence de forces de liaison entre les groupements greffés sur les chaînes polymères activées et les atomes métalliques du revêtement. Un changement dans les propriétés mécaniques pourrait en effet induire des modifications dans les champs de contraintes de l'assemblage et donc des répartitions de forces de traction différentes à l'interface.

Tableau 6. Propriétés mécaniques (coefficient de Poisson [ν], module d'Young [E], et la résistance mécanique [R_m]) de l'aluminium et du cuivre.

	ν	E (GPa)	R_m (MPa)
Aluminium	0.3	62	50
Cuivre	0.33	128	220

Comme détaillé par la suite (*confer* III.i.5), les fonctions les plus susceptibles de former des interactions chimiques fortes avec les atomes métalliques sont les fonctions polaires (type carbonyle). Des énergies de liaisons typiques sont reprises dans le Tableau 7. Si on se réfère aux énergies de liaison covalentes entre l'atome métallique et l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle, il n'est pas possible d'expliquer par les seules forces de liaison l'adhérence plus importante pour le Cu que pour Al. En effet, la liaison Al-O est quasiment deux fois plus forte que la liaison Cu-O. En fait, les liaisons sont plus probablement de type ligand-complexe (coordination), par transfert d'électrons libres de l'atome d'oxygène vers les orbitales atomiques des atomes métalliques^[160], dans une réaction similaire aux réactions acides-bases de Lewis. Il faut noter que la force de la liaison de coordination dépend du nombre de ligands et de l'encombrement stérique de l'atome métallique. Dans le cas considéré, Al sera complexé dans une configuration bidentée ($Al(CO)_2$) plus stable^[161,162], alors que dans le cas de Cu, les formes monodentées ($Cu(CO)$) et bidentées ($Cu(CO)_2$) sont de stabilités équivalentes^[163]. Des formes tridentées et quadridentées ($M(CO)_x$, $x = 3, 4$) existent également pour chacun des complexes considérés, mais leur stabilité est environ 3 fois moindre que les autres configurations et ne sont pas considérées. Quelle que soit la configuration du complexe, les énergies de liaison (Tableau 7) des complexes du cuivre sont jusqu'à trois fois supérieures à celles des complexes d'aluminium, ce qui pourrait expliquer les contraintes d'adhérence mesurées, plus importantes dans le cas du cuivre.

Tableau 7. Energies de liaison entre les éléments métalliques (Cu et Al) et O (covalente) ou les fonctions carbonyles (coordination).

	M-(CO) _x (coordination)	M-O (covalente)
Aluminium	20 – 40 kJ/mol ^[161,162,164]	501 kJ/mol ^[3]
Cuivre	50-150 kJ/mol ^[163,165]	287 kJ/mol ^[3]

Cette étude montre que le plasma a un effet marqué sur les contraintes d'adhérence des couches minces métalliques mesurées et donc sur l'adhérence de ce type de revêtement ; cette contrainte, d'environ 1 MPa pour un assemblage entre le PEEK témoin et les deux métaux étudiés dans ce travail, a pu être multipliée par jusqu'à quatre et cinq fois pour respectivement l'aluminium et le cuivre. Une tendance assez intuitive semble se dessiner dans l'évolution des contraintes mesurées, à savoir une diminution progressive du potentiel d'adhésion de la surface pour des vitesses de scan croissantes. Aucune conclusion définitive ne peut être tirée de l'évolution des contraintes en fonction du nombre de scans en raison d'une erreur relative trop importante liée aux mesures. Nous pressentons tout de même des tendances équivalentes entre les évolutions de ces contraintes par rapport aux différentes conditions plasma étudiées, et celles que nous avons observées pour les énergies libres de surface. Ainsi, on a observé une amélioration de ces propriétés pour des vitesses de scan décroissantes, et des nombres de scans croissants, donc pour des temps d'exposition croissants.

III.i.4 Étude de l'effet chimique induit par le plasma à pression atmosphérique sur la composition élémentaire et fonctionnelle de la surface

Dans l'optique d'améliorer notre compréhension des phénomènes physico-chimiques se déroulant à la surface du matériau lorsqu'il est exposé au plasma, et de pouvoir mieux regrouper l'ensemble des tendances observées sur les propriétés qui nous intéressent, nous allons déterminer les compositions chimiques de la surface en fonction des conditions plasma étudiées dans les deux points précédents. Dans un premier temps, nous étudions par XPS l'évolution de la composition élémentaire déterminée à partir des spectres larges (basse résolution) et particulièrement du rapport O/C. Ce rapport est calculé par le rapport des intensités respectives du pic de l'oxygène (O 1s) et du carbone (C 1s). Ensuite, nous étudions les évolutions des composantes XPS du C 1s en fonction des mêmes conditions plasma. Les composantes des pics N 1s et O 1s ont été étudiées afin de pouvoir valider l'attribution des composantes du carbone mais ne sont pas utilisées pour l'analyse semi-quantitative.

Avant d'exposer l'analyse des résultats XPS obtenus, nous détaillons plus en détail l'analyse des spectres basse résolution et des spectres haute résolution. Un exemple de spectre basse résolution est présenté sur la Fig. 46. Les compositions élémentaires et les rapports O/C, N/C et (O+N)/C seront déterminées à partir de ces spectres basse résolution. La Fig. 47 présente les spectres haute résolution du C 1s ainsi que sa décomposition en les différentes composantes qui le forment.

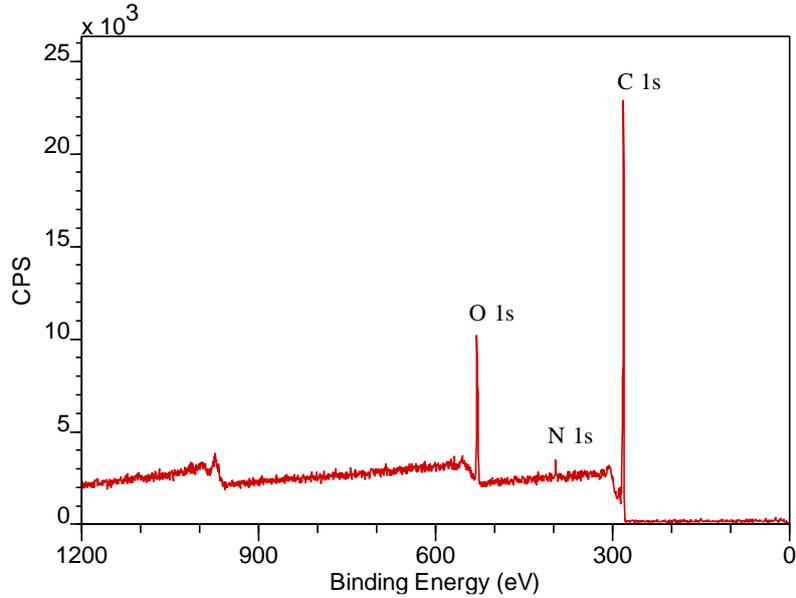


Fig. 46. Spectre large du PEEK brut. Les pics principaux du carbone, de l'azote et de l'oxygène sont indiqués.

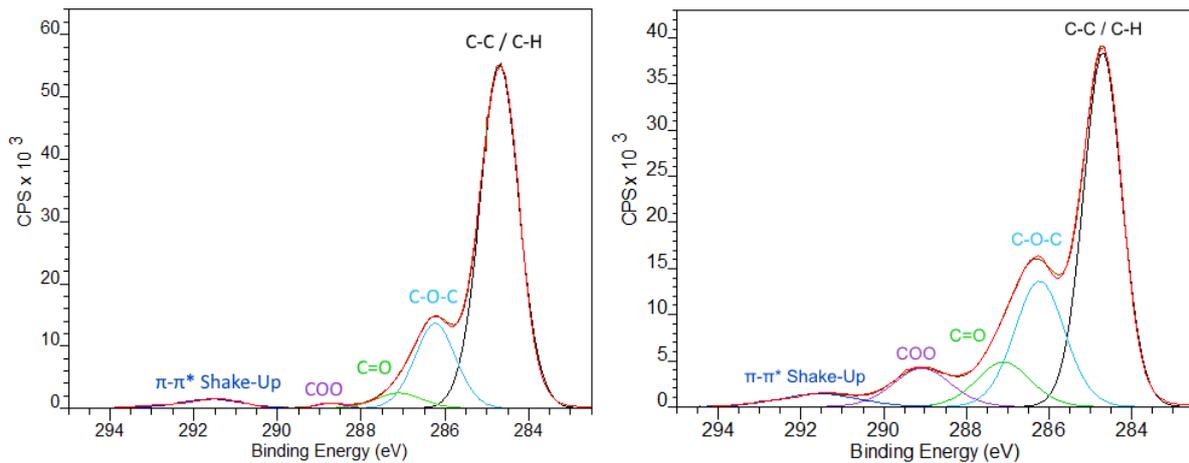


Fig. 47. Spectre haute résolution C 1s pour le PEEK brut (gauche) et traité par plasma (droite) ; conditions du traitement : 2 scans, $v = 10$ mm/s, distance torche – surface = 2 cm.

Sur ces spectres haute résolution C 1s, nous pouvons déterminer les proportions relatives des différents groupements. Le déplacement d'énergie de liaison par rapport à la composante principale (C aromatique) permet d'identifier ces différents groupements. L'attribution des différentes composantes pour le PEEK témoin est reportée dans le Tableau 8 et sur la Fig. 48. Il faut noter que l'intensité du shake-up π - π^* n'est pas considéré dans le calcul de composition fonctionnelle.

Tableau 8. Position et proportion des composantes du spectre haute résolution C 1s du PEEK témoin.

	1	2	3	4	5
Énergie de liaison (eV)	284,7	286,3	287,1	289	291,5
Fonctions chimiques	C-C / C-H	C-O-C	C=O	-COO-	shake-up π - π^*
Proportion (%)	74,0	22,7	2,3	1,0	-
Proportion théorique (%)	73,7	21,0	5,3	-	-

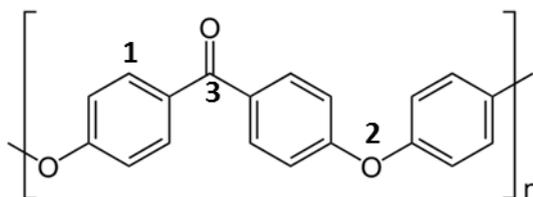


Fig. 48. Attribution des composantes, selon la formule développée du monomère PEEK.

Le pic le plus intense (1) est la référence et se situe à 284,7 eV. Il s'agit de l'ensemble des carbones aromatiques des cycles benzéniques, tous équivalents ; l'absence de composante à 284,6 eV, référence habituellement considérée pour les molécules organiques (carbones aliphatiques) est donc attendue^[151]. Nous pouvons également attribuer les composantes à 286,3 et 287,1 eV, correspondant respectivement à la fonction éther (2 fonctions incluant 2 atomes de carbone chacune, ce qui correspond au total à 4 atomes de C) et à la fonction cétone. Le pic à 291,5 eV est attribué au shake-up π - π^* des cycles aromatiques du PEEK. Le pic à 289 eV (COO) n'est pas présent nativement dans le PEEK (Fig. 48) et serait le témoin d'une légère oxydation de la surface. Il faut noter que les proportions relatives des trois premières fonctions chimiques considérées comparées à la proportion théorique, calculée à partir de la formule développée du PEEK, montrent une différence de quelques pourcents. Cette différence est peut-être due d'une part à l'oxydation naturelle de la surface, et d'autre part à la présence d'additifs ou résidus de catalyseurs de synthèse dans le PEEK,^[166]; cet argument pourrait également expliquer la présence d'azote natif dans le polymère, comme décelé sur le spectre large (Fig. 46). Par cette analyse élémentaire et des composantes, on peut étudier leurs évolutions en fonction des conditions de traitement par plasma.

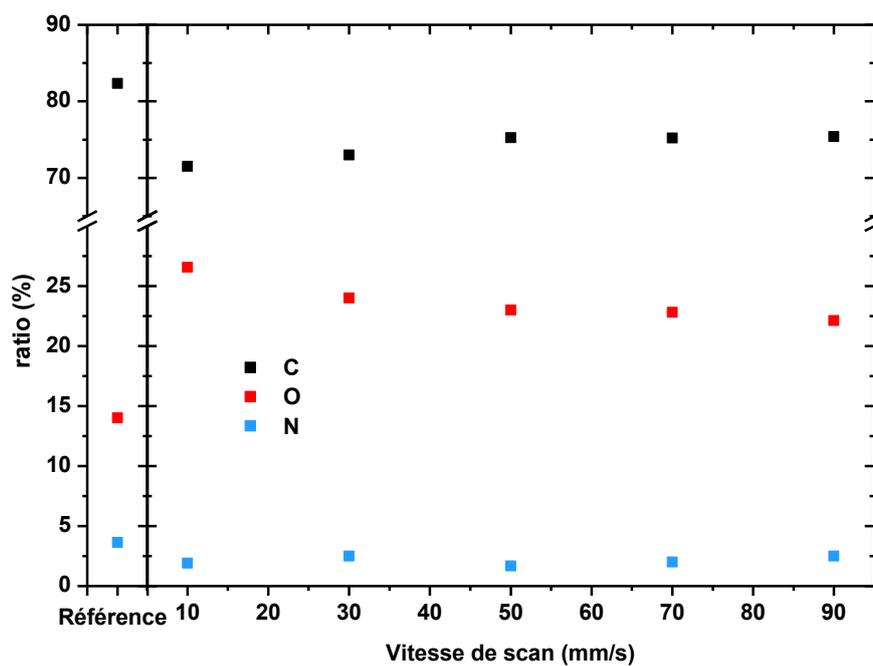


Fig. 49. Composition élémentaire (C, O, N) à la surface du PEEK en fonction de la vitesse de scan, pour 1 scan et une distance plasma-surface de 2 cm.

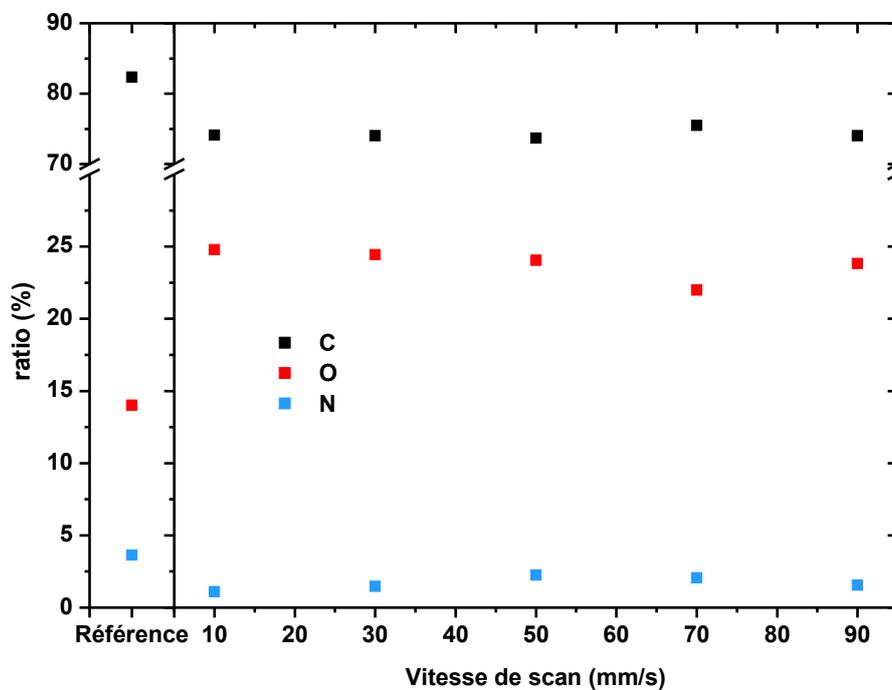


Fig. 50. Composition élémentaire (C, O, N) à la surface du PEEK en fonction de la vitesse de scan, pour 2 scans et une distance plasma-surface de 2 cm.

La Fig. 49 présente l'évolution de la composition élémentaire à la surface du PEEK en fonction de la vitesse d'un seul scan. Ce graphique montre que la proportion en carbone à la surface du PEEK diminue de 82,4 % (PEEK témoin) à 71,5 % pour 10 mm/s de vitesse de scan, pour ensuite augmenter progressivement jusqu'à 75,4 %, au détriment de l'oxygène, augmentant initialement de 14,0 % à 26,6 % pour diminuer ensuite jusqu'à 22,2 %. L'azote natif dans le PEEK (3,6 %) diminue et stagne autour de 2 % quelle que soit la vitesse de scan. Ceci prouve bien la nature oxydative du plasma, comme le témoigne l'augmentation significative de la proportion élémentaire en oxygène à la surface de l'échantillon ; comme précédemment, on remarque une diminution de l'efficacité du traitement lorsque la vitesse de scan augmente – et donc lorsque le temps de résidence de l'échantillon sous la torche diminue, comme le laisse supposer la diminution progressive de la proportion en oxygène lorsque la vitesse augmente. En ce qui concerne l'azote, rien ne nous permet d'affirmer qu'une « disparition » de l'élément ait lieu : seule sa proportion relative par rapport à l'oxygène lié diminue.

La même analyse a été réalisée pour des échantillons traités par 2 scans de la surface. Ces résultats sont présentés sur la Fig. 50. Sur ce graphique, les mêmes observations peuvent être faites : la quantité d'oxygène augmente brutalement de 14,0 % à 24,8 % après traitement ; la valeur de la proportion d'oxygène élémentaire diminue ensuite très peu avec la vitesse (à 90 mm/s, elle vaut 23,8 %). Cette diminution apparente de la quantité relative d'oxygène avec la vitesse est moins marquée que pour 1 scan. En fait, on pourrait considérer la proportion d'oxygène en surface indépendante de la vitesse dans ce cas (Fig. 50), et relativement proche du cas précédent (Fig. 49). La faible différence dans les compositions élémentaires, lorsque le nombre de scan varie de 1 à 2, n'est donc pas autant marquée que celle observée pour les variations d'énergies de surface. À nouveau, une faible proportion d'azote est obtenue, malgré l'utilisation d'un plasma d'air. Cette faible proportion d'azote pourrait s'expliquer par (i) une « inertie chimique » du PEEK vis-à-vis de l'azote, par (ii) l'incapacité du plasma à activer les molécules de N_2 , ou (iii) par une diminution très rapide de la quantité d'azote activé atteignant la surface, par des recombinaisons efficaces. La première hypothèse est en fait peu plausible puisqu'il a déjà été montré qu'il est possible de greffer des fonctions azotées sur la surface du PEEK par plasma atmosphérique^[48]. Il est en effet plus probable que peu d'espèces azotées réactives sont produites dans la torche plasma. En effet, il est montré que la production de radicaux N^\bullet est relativement plus faible que la production de radicaux O^\bullet , et que l'azote réagit préférentiellement avec l'oxygène pour former des oxydes d'azote (NO_x).^[167] Le plasma étudié a donc pour effet chimique principal d'oxyder la surface.

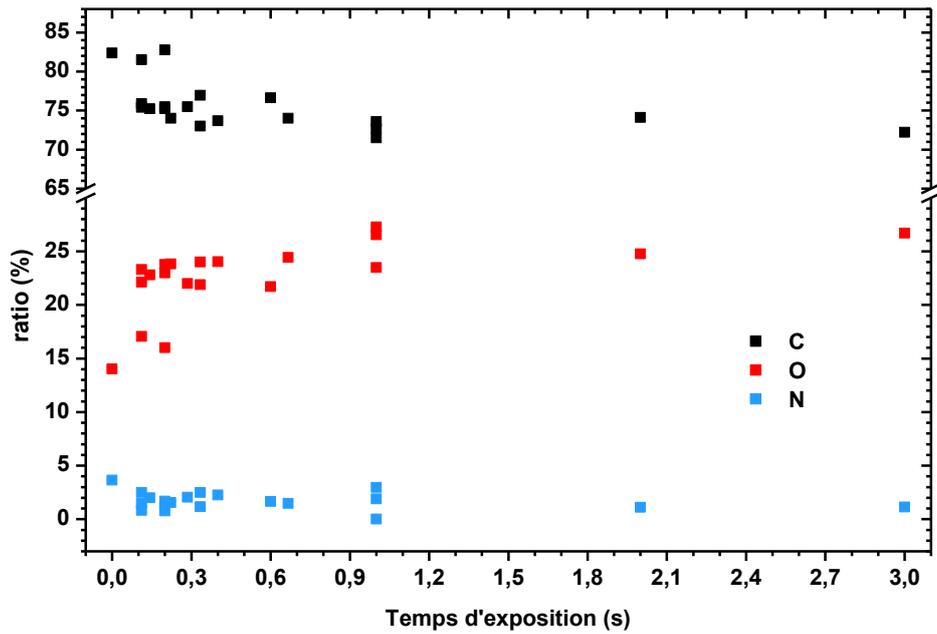


Fig. 51. Evolution de la composition élémentaire (C, O, N) en fonction du temps d'exposition, pour différentes distances plasma-surface (2 et 3 cm) et pour différents nombres de scan (1, 2 et 3).

Comme fait précédemment, la notion de temps d'exposition est introduite maintenant de sorte à pouvoir intégrer à la vitesse la notion du nombre de scan. Comme il n'est pas aussi aisé de mettre en évidence des tendances dans les changements de proportions élémentaires en fonction des conditions, aucune distinction du nombre de scan ne peut être faite. L'évolution de la chimie de surface en fonction du temps d'exposition est montrée sur la Fig. 51. Ce graphique montre une diminution de la proportion en carbone de 82,4 % à 72,7 %, au profit de l'oxygène, augmentant de 14,0 à 27,3 % ; la proportion en azote diminue quant à elle de 3,5 à 0,7 %. Cette diminution de la quantité relative en azote semble moins due à une réelle perte de l'élément par réaction chimique en surface qu'à son masquage devant l'accroissement brutal de la quantité d'oxygène ; le plasma ne présentant pas de tendance à enrichir la surface en azote, son évolution peut être négligée dans cette étude. Pour pouvoir mieux mettre en évidence l'effet de l'oxydation, on peut calculer le rapport O/C pour chaque condition expérimentale du traitement. La Fig. 52 présente l'évolution du rapport O/C en fonction du temps d'exposition.

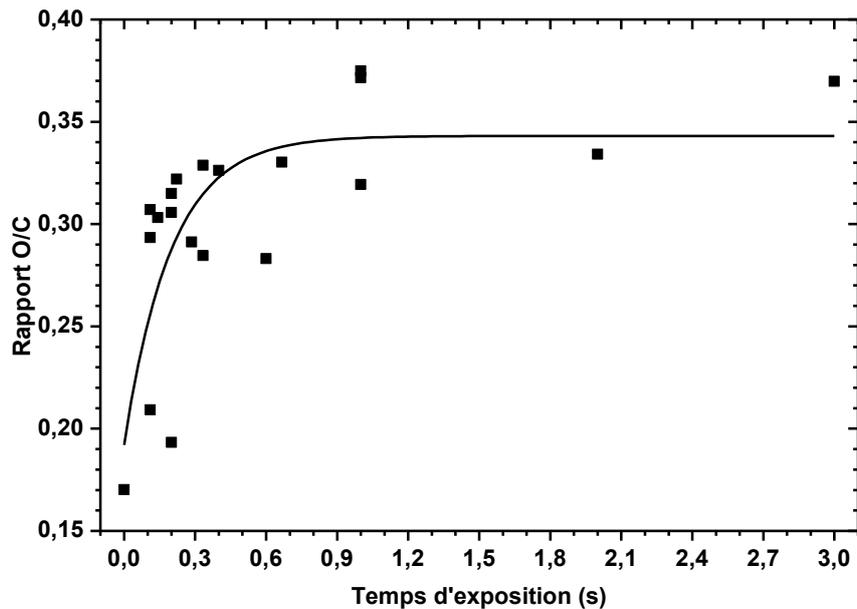


Fig. 52. Evolution du rapport O/C en fonction du temps d'exposition, pour différentes distances plasma-surface (2 et 3 cm) et pour différents nombres de scan (1, 2 et 3).

Une augmentation marquée de ce rapport de 0,17 pour le PEEK témoin à des valeurs moyennes convergeant vers 0,35 est observable. Cependant, les données sont toutes relativement comprises dans la même tendance, il est ici difficile de distinguer des variations causées par le nombre de passage, et de tirer des conclusions sur l'influence de cette variable expérimentale. La valeur limite du rapport O/C (0,35) semble être atteinte pour des temps d'expositions compris entre 0,6 s et 0,9 s. Le rapport O/C montre une évolution hyperbolique en fonction du temps d'exposition, comme observé pour la mouillabilité et l'adhérence (chapitre III.i.2 et III.i.3). Cette évolution de ce rapport, montre donc que la surface tend à être de plus en plus « résistante » à la fonctionnalisation par le plasma ; en d'autres termes, nous pourrions émettre l'hypothèse que les sites propices au greffage de l'oxygène sont de moins en moins disponibles et que la surface ne peut être d'avantage oxydée. Ces valeurs (0,6 à 0,9 s) du temps d'exposition à partir duquel est observée cette saturation dans la valeur limite de 0,35 du rapport O/C semble par ailleurs correspondre aux temps d'expositions auxquels l'énergie libre de surface atteint elle-même sa valeur limite, montré sur la Fig. 38. La forme et les valeurs critiques des évolutions des énergies de surface et du rapport O/C semblent donc liées : l'énergie libre de surface, et particulièrement sa composante polaire, semblent être effectivement limitées par un seuil dans l'efficacité de l'oxydation de la surface, du moins en ce qui concerne l'épaisseur explorée par XPS. Pour confirmer cette hypothèse, nous pouvons étudier l'évolution des composantes du pic du C 1s en fonction du temps d'exposition, présenté sur la Fig. 53.

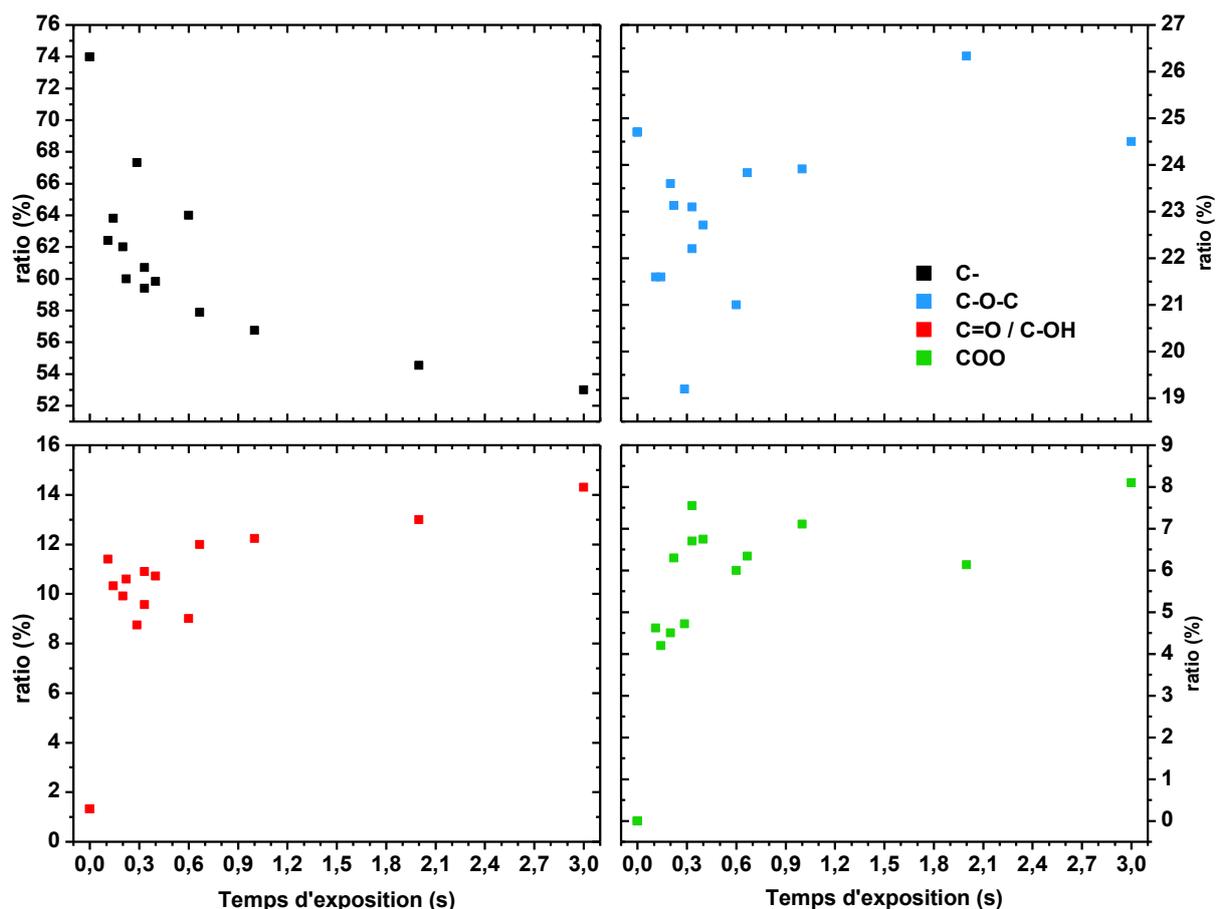


Fig. 53. Evolution des composantes du C 1s en fonction du temps d'exposition. Les composantes C (C-C / C-H), C-O-C (éther), C=O / C-OH (cétones et alcools confondus) et COO (acides et esters), pour différentes distances plasma-surface (2 et 3 cm) et pour différents nombres de scan (1, 2 et 3)

Ce graphique montre l'évolution des différentes composantes du carbone en fonction du temps d'exposition. La proportion des liaisons C-C (exclusivement aromatique dans le cas du PEEK) diminue de 74,0 à 53,0 %, selon la même évolution hyperbolique qu'observée jusqu'à maintenant. La composante éther du C 1s présente une évolution très diffuse en fonction du temps d'exposition : celle-ci passe de 22,7 % (surface non traitée) à environ 21 % pour des temps d'exposition faibles (<0,6 s) pour ensuite augmenter de nouveau à des valeurs proches de 25 %. Les composantes cétone/alcool et acide/ester présentent une augmentation plus claire de leurs proportions relatives directement après le traitement plasma : la composante C=O/C-OH augmente de 2,3 % à environ 10 % dès les premiers temps de traitement, tandis que la composante COO augmente de 0 à environ 7 %. Ensuite, sur un intervalle de 3 s, la composante C=O/C-OH augmente de 8,5 à 14,3 % et la composante COO de 4,5 à 8,1 % en fonction du temps d'exposition. Cet accroissement très rapide de ces deux composantes pourrait expliquer la diminution apparente initiale de la composante C-O-C. L'évolution des fonctions oxygénées, particulièrement C=O et COO, est concordante avec l'évolution du rapport O/C observée précédemment (Fig. 52). Les compositions relatives sont en effet liées entre-elles : une augmentation brutale dans une des composantes peut donc ainsi masquer une

évolution plus douce d'une seconde. Ces évolutions mettent en évidence plus précisément la limitation de l'oxydation observée pour le rapport O/C (Fig. 52). D'une part, la composante éther semble évoluer très peu en fonction du temps d'exposition, indiquant que la formation de ce type de groupement chimique semble moins efficace par ce type de traitement plasma. Les fonctions éther contribuent ainsi peu au rapport O/C. C'est donc l'augmentation des composantes C=O et COO, comprenant par ailleurs plus d'atomes d'oxygène par atome de carbone, qui est responsable de l'évolution du rapport O/C. En effet, la stagnation de ce rapport observée au-delà de 0,6 s d'exposition, correspond au temps d'exposition au-delà duquel les composantes C=O et COO n'évoluent presque plus. Une même conclusion peut être tirée vis-à-vis de l'évolution de l'énergie de surface, qui est définie principalement par sa composante polaire. L'évolution de l'énergie libre de surface correspond à celle observée pour les composantes C=O et COO, plus que pour la composante C-O-C. En effet, les fonctions C=O et COO, qui sont les plus oxydées, sont caractérisées par un moment dipolaire plus important que celui de l'éther.

En étudiant la composition de la surface après traitement, nous remarquons que celle-ci s'oxyde efficacement grâce au plasma. Une étude de la composition élémentaire nous montre que ce traitement par plasma d'air oxyde la surface. Par contre, l'absence d'azote montre que la torche plasma ne permet pas l'enrichissement de la surface en fonctions azotées. Une mise en évidence de l'oxydation de surface par le rapport O/C montre que les réactions permettant le greffage d'oxygène suivent des évolutions identiques à celles observées pour les énergies de surface.

III.i.5 Corrélation des propriétés de surface

Nous avons observé dans les chapitres précédents des évolutions assez identiques des différentes propriétés mesurées en fonction des paramètres expérimentaux. D'une part, cette identité est observable dans leur variation comprise dans des intervalles de temps d'exposition identiques. Cette identité est aussi observable par leur dépendance vis-à-vis des conditions plasma, exprimables par des relations mathématiques identiques. Nous pouvons donc tenter de vérifier s'il existe des corrélations entre les différentes propriétés mesurées, que nous suspectons être directement liées ; ceci pourrait par ailleurs nous permettre de nous affranchir de la méthode de traitement, et d'en oublier les conditions expérimentales, et de ne réfléchir qu'en terme de propriétés de surface modifiées.

De nombreuses travaux^[66,69,168] montrent une amélioration des propriétés de surface de polymères grâce au traitement par plasma. Du fait de la simplicité de la mesure, la mouillabilité de la surface est quasi-systématiquement étudiée, notamment en termes d'angles de contact, et suivie de calculs d'énergie libre de surface. La mesure de mouillabilité a d'ailleurs l'avantage de prédire

l'efficacité du traitement pour certaines applications, comme l'étalement de peintures ou pour l'impression de teintures^[68]. L'effet du plasma sur les propriétés d'adhésion de matériaux^[169] ou de revêtements sur les surfaces^[48,170] est également abondamment reportée. La caractérisation de la chimie de surface par XPS met en évidence le type de fonctions greffées et permet d'apprécier l'influence de la fonctionnalisation chimique sur les autres propriétés de surface. Cependant, il est plus rare de trouver des études montrant l'interdépendance des propriétés de surface que sont la mouillabilité, la chimie de surface, et de leur influence sur l'adhérence de revêtements. Nous proposons donc ici une corrélation de la chimie de surface mesurée par XPS au mouillage et à l'adhérence des films minces métalliques.

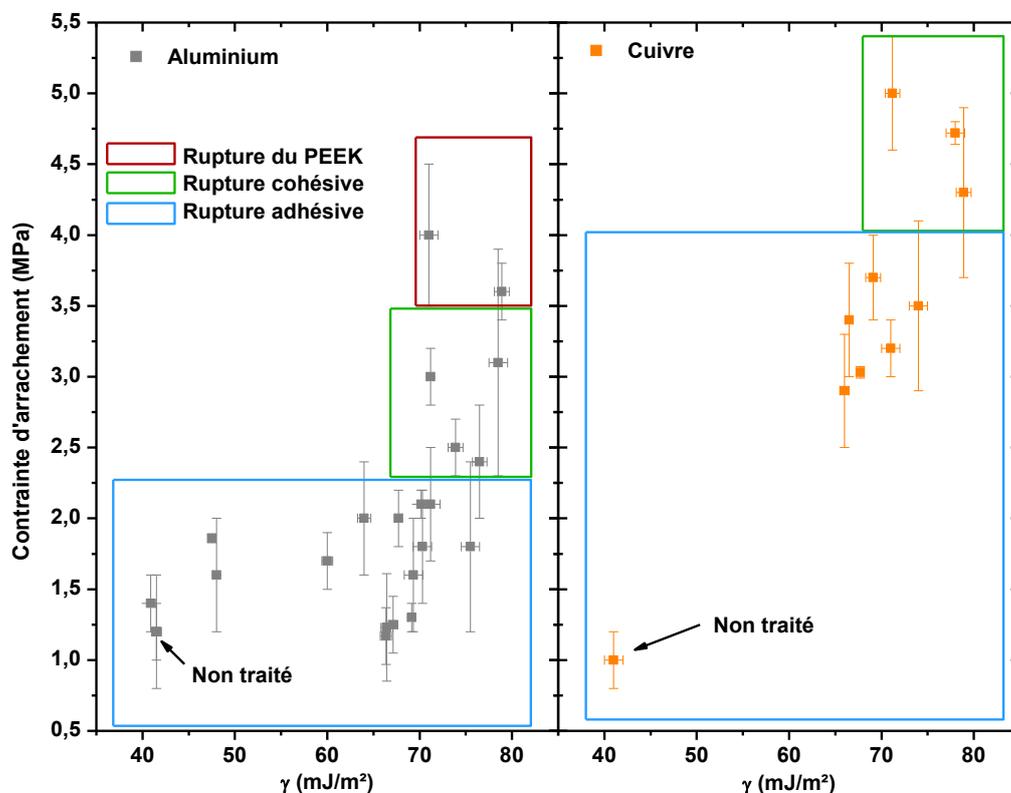


Fig. 54. Evolution de la contrainte d'adhérence en fonction de l'énergie libre de surface pour des couches minces d'aluminium (gauche) et de cuivre (droite). Les données correspondant aux différents modes de rupture observés sont encadrées par leurs zones respectives.

La Fig. 54 montre la corrélation entre la contrainte d'adhérence (σ) des couches minces d'aluminium ou de cuivre, et le mouillage de la surface (énergie de surface [γ]) dans le cas du plasma à pression atmosphérique. Chaque point de données obtenu correspond aux couples de coordonnées (x ; y) \equiv (γ ; σ) dans les mêmes conditions de traitement. On observe une augmentation de la contrainte d'adhérence à partir du PEEK témoin ($\gamma = 41$ mJ/m²) de $1,2 \pm 0,2$ MPa à $4,0 \pm 0,5$ MPa, et de $1,0 \pm 0,2$ MPa à $5,0 \pm 0,4$ MPa pour respectivement l'aluminium et le cuivre. L'aspect de l'interface donne des informations sur les mécanismes d'adhésion des couches minces. Trois modes

de ruptures peuvent être observés (*confer* annexe 1) : (i) une rupture adhésive, caractérisée par une séparation nette de la couche métallique de la surface du matériau ; (ii) une rupture mixte adhésive/cohésive, où la fracture se propage au travers de l'interface jusque dans le métal ; et (iii) une rupture mixte adhésive/cohésive pour laquelle la fracture se propage au travers de l'interface, jusque dans le matériau polymère ; cette rupture est souvent accompagnée d'une rupture cohésive dans la couche mince métallique. La rupture adhésive est observée pour des contraintes d'adhérence jusqu'à environ 2,5 MPa et 4,0 MPa pour respectivement l'aluminium et le cuivre. La rupture cohésive du métal est observée pour des contraintes supérieures à celles correspondant à la rupture adhésive, de 2,5 à 3,5 MPa et de 4,0 MPa à 5,0 MPa pour l'aluminium et le cuivre. La rupture du PEEK n'a été observée que dans le cas de surfaces couvertes de couches minces d'aluminium pour des contraintes d'adhérence supérieures à 3,5 MPa.

Une certaine proportionnalité entre la contrainte d'adhérence et l'énergie libre de surface peut donc être observée. Pour des valeurs d'énergie supérieures à 65 mJ/m², la contrainte d'adhérence est directement proportionnelle à l'énergie libre de surface, malgré une dispersion des mesures attribuée à une dépendance plus complexe vis-à-vis des conditions expérimentales (vitesse de scan, nombre de scan et distance torche – surface). Cette corrélation entre adhérence et énergie de surface est en effet souvent observée, si on considère pour cette dernière la composante polaire dans le cas de revêtements métalliques.^[10,80] L'évolution de la rupture du mode adhésif vers un mode cohésif implique que le traitement permet à l'interface de supporter plus de contraintes que l'un des deux matériaux constitutifs de l'assemblage. Dans ce cas, le matériau le plus fragile de l'assemblage se rompt avant l'interface. La rupture du revêtement, voire du substrat, implique que la force d'arrachement n'est plus distribuée uniformément sur la surface échantillonnée, et qu'une accumulation de contraintes se développe à un point faible de l'assemblage. La rupture du métal est toujours observée avant celle du substrat pour des contraintes intermédiaires (2,5 à 3,5 MPa dans le cas de l'Al). Pour des contraintes supérieures, la rupture du substrat de PEEK pourrait indiquer une fragilisation de la surface, diminuant sa résistance mécanique au même niveau quelle celle du métal.

On peut rappeler l'existence d'une différence d'environ 2 MPa entre les contraintes d'adhérence minimales mesurées pour les deux métaux. Ceci implique également que les valeurs de contraintes critiques autour desquelles on observe les transitions de modes de rupture sont différentes. Cette différence dans l'adhérence des deux métaux avait été donnée dans la discussion relative à la Fig. 45.

La chimie de surface à l'origine des propriétés de mouillage et donc d'adhérence des revêtements métalliques est suivie par XPS, (Fig. 55) par la relation entre le rapport O/C et l'énergie de surface et la contrainte d'adhérence pour l'ensemble des essais plasma réalisés.

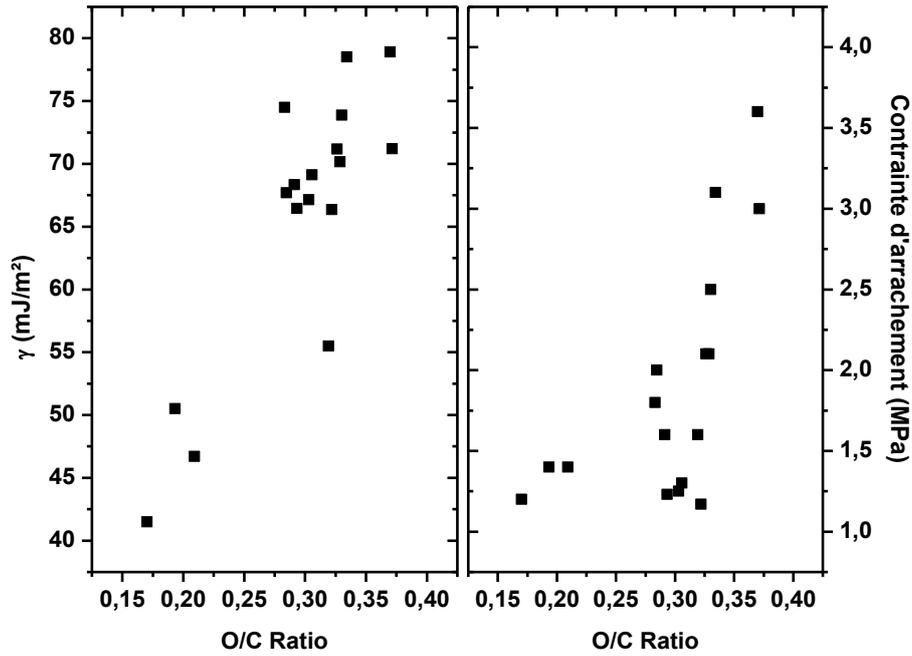


Fig. 55. Evolution de l'énergie libre de surface (gauche) et de la contrainte d'adhérence (droite) en fonction du rapport O/C.

Cette figure montre les évolutions des énergies libres de surface et des contraintes d'adhérence en fonction des rapports O/C mesurés sur les spectres XPS basse résolution. Sont reportées les données sous formes de points respectivement de coordonnées $(x ; y) \equiv (O/C ; \gamma)$ et $(O/C ; \sigma)$. L'énergie libre de surface est ici proportionnelle au rapport O/C ; cette proportionnalité se retrouve entre la contrainte d'adhérence et le rapport O/C, du fait du lien établi entre l'adhérence et la mouillabilité (Fig. 54).

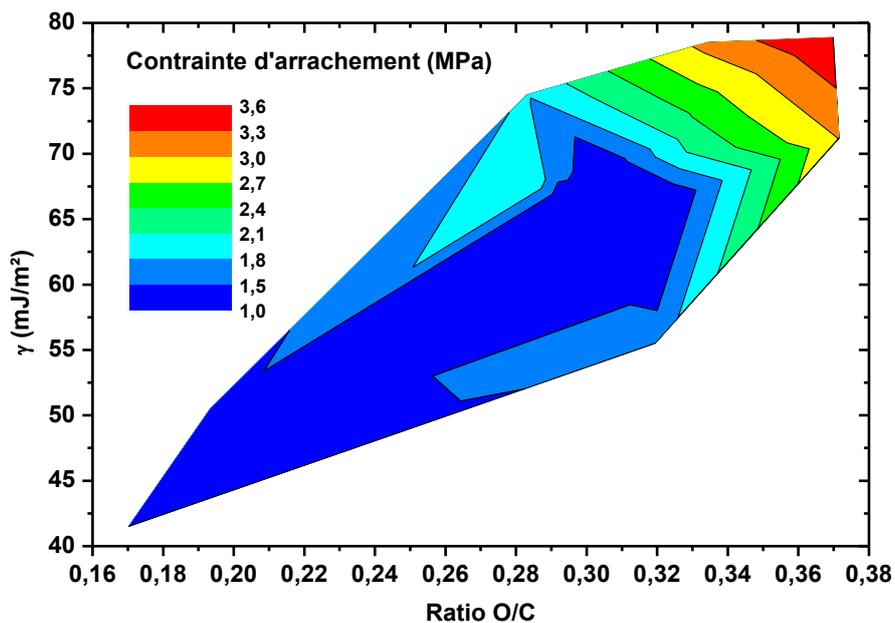


Fig. 56. Evolution de l'énergie libre de surface et de la contrainte d'adhérence en fonction du rapport O/C.

Pour mieux mettre en évidence cette dépendance de l'énergie de surface et des contraintes d'adhérence sur le rapport O/C, l'ensemble des données sont reportées dans un graphique de contour. Chaque coordonnée dans le plan XY de la Fig. 56 correspond aux valeurs des rapports O/C et d'énergies de surfaces respectifs mesurés dans des conditions expérimentales identiques ; chacune des positions est associée à une valeur des contraintes d'adhérence, obtenue dans les conditions correspondantes. Le contour et le dégradé sont construits avec les données de la Fig. 55. Une variation de ces contraintes d'environ 0,3 MPa est symbolisée par le dégradé de couleur. L'énergie de surface augmente de 41,5 à 78,9 MJ/m² pour des rapports O/C croissants de 0,17 à 0,37. La contrainte d'adhérence augmente de 1,2 à 3,6 MPa, selon la diagonale du spectre du dégradé, allant du bleu au rouge. La forme et la direction de ce contour indiquent le niveau de corrélation entre l'énergie de surface et le rapport O/C. Ici, la direction du contour témoigne de la proportionnalité entre l'énergie de surface et le rapport O/C, tandis que la forme indique une certaine dispersion pour des rapports O/C intermédiaires (autour de 0,30).

Comme observé dans la Fig. 55, l'énergie libre de surface est linéairement proportionnelle au rapport O/C, impliquant une amélioration de la mouillabilité en fonction du degré d'oxydation de la surface. Cependant, cette proportionnalité est entachée d'une forte dispersion : pour des rapports O/C identiques (autour de O/C = 0,28), il est possible de mesurer des énergies de surface variant sur des intervalles jusqu'à 20 MJ/m². Cette dispersion implique probablement une relation plus complexe entre l'énergie libre de la surface et la chimie modifiée. L'évolution de la contrainte d'adhérence montre une évolution plus diffuse que l'énergie de surface en fonction du rapport O/C, selon deux tendances. D'une part, elle évolue peu (de 1,2 à 1,8 MPa) sur un intervalle du rapport O/C de 0,17 à 0,31 comme en témoigne la grande zone de couleur uniforme bleue. Les énergies de surface calculées pour les valeurs correspondantes sont comprises entre 41,5 et 65 MJ/m² ; cette zone correspond à l'observation faite dans la Fig. 54, où la contrainte d'adhérence évoluait peu pour des énergies de surfaces < 65 MJ/m². Ensuite, la contrainte évolue plus rapidement et linéairement de 1,8 à 3,6 MPa en fonction du rapport O/C (0,31 à 0,37). L'absence de variation de la contrainte d'adhérence pour des rapports O/C inférieurs à 0,31, et pour des énergies de surface inférieures à 65 MJ/m² avait été attribuée à une fonctionnalisation moins efficace. Cette faible efficacité du traitement engendre donc des changements de propriétés physico-chimiques peu significatifs, pour des conditions plasma plus douces (principalement des distances plasma-surface supérieures ou égales à 3 cm). Cependant, le plasma active la surface quelles que soient les conditions, comme l'indiquent les variations du rapport O/C et de l'énergie libre de surface. Des conditions de traitement optimales (distance plasma-surface de 2 cm) sont nécessaires pour que l'énergie libre de surface et la contrainte d'adhérence varient plus significativement, et soient directement

proportionnelles au rapport O/C (pour une valeur critique de 0,31). A noter que ce graphique peut être mis en rapport avec l'évolution des modes de rupture : les zones bleues (contraintes d'adhérence de 1 à 1,8 MPa) correspondent aux ruptures adhésives, les zones vertes, oranges et jaunes (2,1 à 3,3 MPa) aux ruptures cohésives et les zones rouges (> 3,3 MPa) correspondent à l'arrachement du PEEK. La proportionnalité observée entre la contrainte d'adhérence et le rapport O/C implique donc que, dans notre cas de mesure d'adhérence entre une couche mince métallique et le PEEK traité plasma, les propriétés macroscopiques de tenue de l'assemblage sont dépendantes de la proportion d'oxygène greffé en surface et de son effet sur la mouillabilité. Bien qu'une corrélation entre les trois propriétés – physicochimie, mouillabilité et adhérence – soit notée, la dispersion observée des valeurs indique un mécanisme plus complexe vis-à-vis de la fonctionnalisation chimique de la surface ; ainsi, pour mieux identifier quelles fonctions chimiques influencent principalement la mouillabilité et l'adhérence, une même analyse a été entreprise, à partir des spectres haute résolution du pic C 1s.

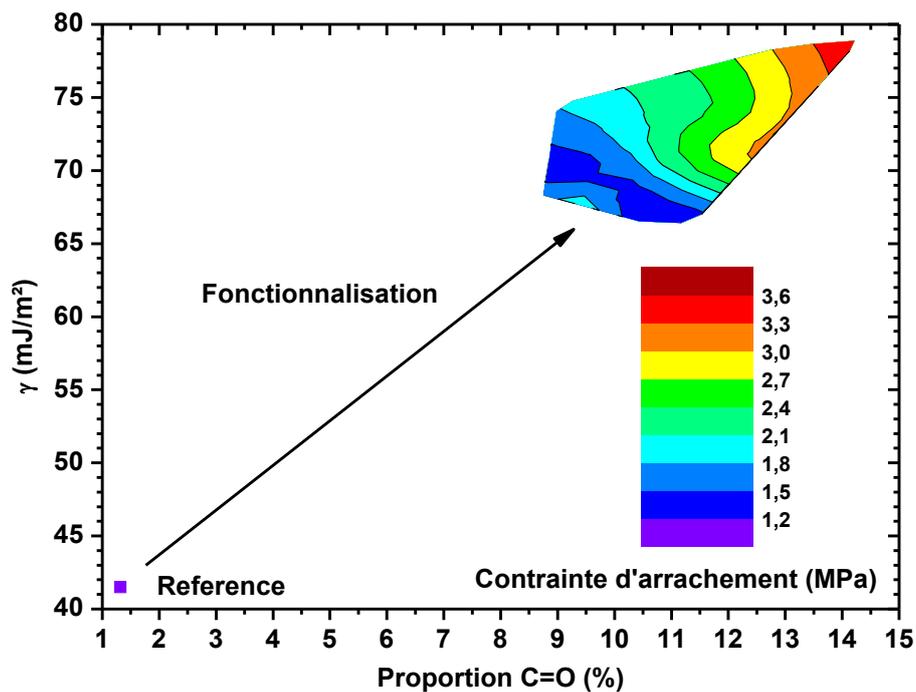


Fig. 57. Evolution de l'énergie libre de surface et de la contrainte d'adhérence en fonction de la proportion de la composante C=O du pic C 1s.

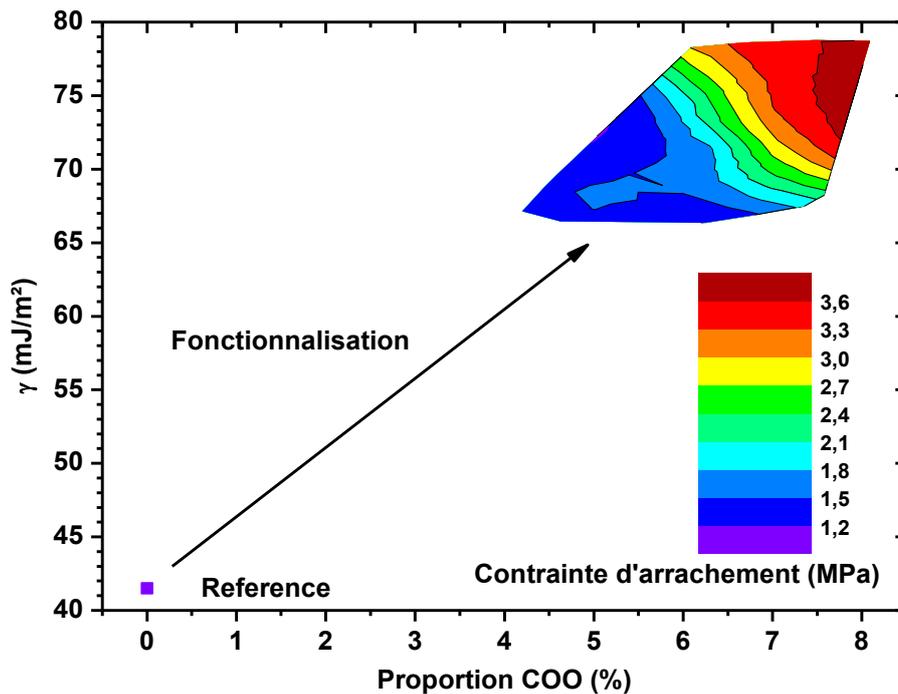


Fig. 58. Evolution de l'énergie libre de surface et de la contrainte d'adhérence en fonction de la proportion de la composante COO du pic C 1s.

Les Fig. 58 et Fig. 59 montrent les évolutions des énergies libres de surface et des contraintes d'adhérence en fonction de la proportion des composantes C=O et COO. L'énergie libre augmente de 41,5 mJ/m² dans le cas du PEEK témoin à environ 65 mJ/m² après l'activation pour des proportions en C=O et COO de 8,8 et 4,2 %, respectivement. Elle augmente ensuite jusqu'à 78,9 mJ/m² pour des proportions en C=O et COO évoluant respectivement jusqu'à 14,3 et 8,1 %. La contrainte d'adhérence mesurée pour le PEEK témoin est de 1,2 MPa ; après traitement, elle augmente de 1,5 à 3,6 MPa sur les intervalles de variation des proportions en C=O et COO respectifs. L'énergie de surface est directement proportionnelle aux proportions respectives en C=O et COO, ce qui implique une forte corrélation entre la proportion en ces groupements polaires et l'énergie libre. Nous avons montré que la variation d'énergie libre totale était directement dépendante de sa composante polaire, on peut encore observer ici une corrélation entre les deux propriétés. La contrainte d'adhérence suit également cette évolution linéaire en fonction des proportions de ces deux fonctions polaires. Il est par contre difficile ici de déterminer laquelle des deux fonctions (C=O ou COO) influence le plus les propriétés de surface. En effet, le traitement chimique par plasma atmosphérique n'est pas sélectif, et ces deux fonctions polaires sont greffées sur la surface en proportions variables quelles que soient les conditions expérimentales du traitement. L'augmentation d'une des deux composantes est accompagnée de l'augmentation de la seconde.

Cette étude montre une bonne corrélation entre les énergies libres de surface ou la contrainte d'adhérence de couches minces métalliques et la concentration en surface des groupements C=O et COO. Néanmoins, la proportionnalité observée de ces propriétés en fonction du rapport O/C pourrait également impliquer une dépendance vis-à-vis de la composante C-O-C (Fig. 59). En effet, cette fonction oxydée participe au taux d'oxydation illustré par le rapport O/C, et est également une fonction polaire.

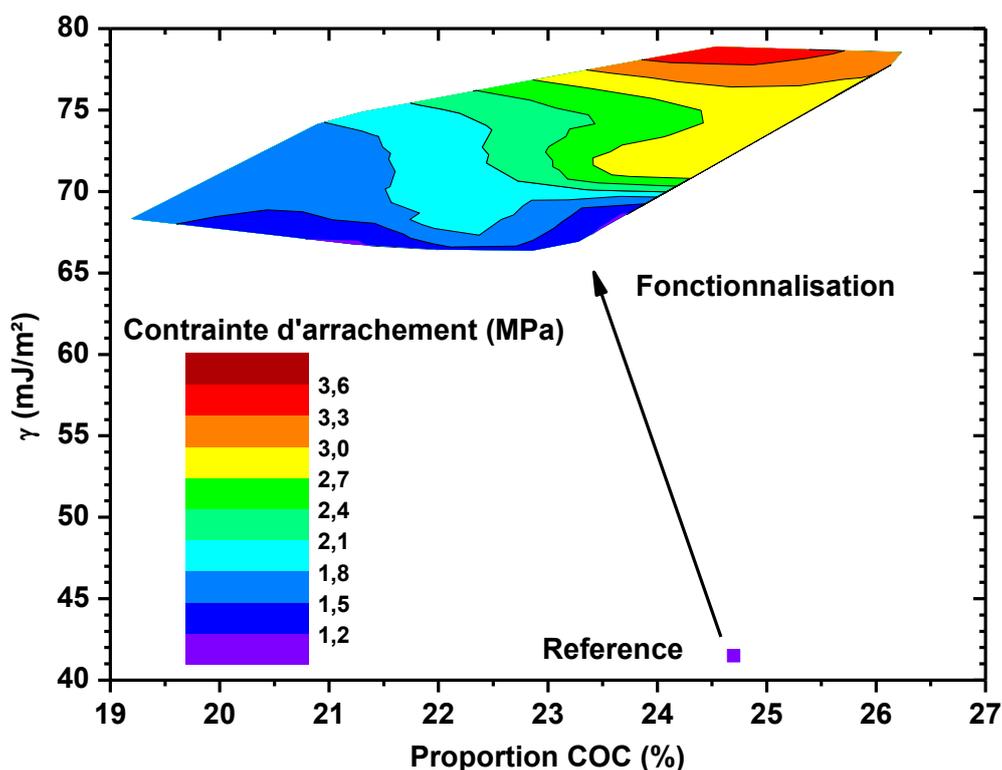


Fig. 59. Evolution de l'énergie libre de surface et de la contrainte d'adhérence en fonction de la proportion de la composante haute résolution C-O-C du pic C 1s.

Pour comprendre ce graphique, il est important de rappeler ici que dans l'étude de la chimie de surface du chapitre III.i.4, la décroissance apparente de la proportion en C-O-C jusqu'à des valeurs proches de 19 % est attribuée à l'augmentation rapide des proportions relatives des deux autres composantes (C=O et COO). Ce graphe montre que l'augmentation de l'énergie libre et de la contrainte d'adhérence n'est pas autant dépendante de la proportion en C-O-C qu'elle ne l'est pour les composantes C=O et COO. Ce graphique montre que la distribution des valeurs des énergies libres de surface est plus diffuse dans le cas des éthers que pour les composantes C=O et COO. En comparant la Fig. 59 aux Fig. 60 et Fig. 61, avec le spectre du dégradé relatif aux évolutions des contraintes d'adhérence, la même conclusion peut être tirée : il y a encore peu de dépendance entre la contrainte d'adhérence et la proportion en C-O-C. Bien que les fonctions éthers soient également polaires, la tendance générale ne permet pas de déterminer si elles ont une réelle influence sur les

propriétés ou si l'augmentation apparente est complètement dépendante des deux autres composantes. Si une corrélation existe, elle est néanmoins masquée par l'influence des composantes polaires C=O et COO.

Cette étude des corrélations des propriétés de surfaces fonctionnalisées montre une proportionnalité entre les contraintes d'adhérence et les énergies libres de surface. Pour des traitements plasma efficaces montrant un effet marqué de l'activation chimique de la surface, l'augmentation de l'énergie libre, et plus particulièrement l'augmentation de sa composante polaire, s'accompagne d'une augmentation de la contrainte d'adhérence de revêtements métalliques. La caractérisation de la chimie de la surface montre un mécanisme d'oxydation, témoignant du greffage de fonctions de type éther, cétone et acide/ester. L'étude de la chimie de la surface permet d'établir un lien évident entre la proportion en fonctions C=O et COO et l'énergie libre de la surface, par une augmentation significative de sa composante polaire. De plus, ce type de fonctions est susceptible de former des interactions avec des atomes métalliques déposés en formant des liaisons fortes, augmentant sensiblement l'adhérence de revêtements. La variation de la proportion en fonctions éther n'a cependant pas montré de corrélation marquée avec la contrainte d'adhérence des films minces métalliques et de l'énergie libre de surface. Cette étude montre que le plasma aura un effet efficace sur le mouillage et le potentiel d'adhérence de la surface du PEEK s'il permet l'oxydation de la surface par un greffage de fonctions C=O et COO.

III.ii Fonctionnalisation par plasma sous vide

Cette étude suit les mêmes grands axes d'analyse des effets de l'activation sur les propriétés de surface que pour le plasma atmosphérique : dans un premier temps, nous étudions l'effet de la fonctionnalisation chimique sur le mouillage de la surface. Ensuite, nous quantifions l'adhérence des couches minces métalliques par une étude systématique de l'influence des conditions expérimentales du traitement sur les contraintes d'adhérence des revêtements. Nous étudions ensuite la chimie de la surface par XPS. Enfin, nous tentons de mettre en évidence des corrélations entre propriétés de surface et adhérence.

III.ii.1 Étude de l'effet chimique du plasma ECR sur la mouillabilité de la surface

L'énergie libre de surface est calculée avec les mesures d'angles de contact des deux liquides étalons, en fonction des conditions expérimentales de traitement plasma. Les premiers traitements étudiés par le plasma ECR basse pression se font avec un mélange d'argon et d'oxygène pour fonctionnaliser la surface dans des conditions oxydantes, comme dans le cas du plasma atmosphérique. Le mélange Ar/O₂ sera utilisé dans différentes conditions plasma, que l'on présentera pour des puissances (P) croissantes dissipées dans le gaz (100, 1000 et 1500 W), et pour lesquelles les temps d'exposition (t) et la distance plasma - surface (d) sont variées. La pression (p) est également considérée pour chaque condition. Le but du mélange Ar/O₂ est de simplifier la chimie de la phase gazeuse ; en effet, seules les espèces activées d'Ar et d'O₂, ainsi que les fragments de cette dernière molécule, sont présents dans la phase plasma. Cette chimie plus sélective permet de limiter la complexité des réactions chimiques à l'interface plasma-surface. Il faut rappeler toutefois que les plasmas d'argon purs sont eux-mêmes oxydants. Ce phénomène est en général dû à la rupture homolytique des liaisons du squelette carboné par l'interaction des particules activées de l'Ar, ou du rayonnement UV produit par la décharge.^[35,47,49,171] S'ensuit un enrichissement de la surface du polymère en radicaux libres de durée de vie relativement longue^[55], pouvant réagir avec l'oxygène ambiant lors de la remise à l'atmosphère.

Ensuite, deux autres mélanges seront étudiés pour le traitement par plasma sous vide : Ar/N₂ et N₂/O₂. Le premier mélange (Ar/N₂) est étudié à une puissance médiane de 1000 W pour vérifier la possibilité de greffer de l'azote sur la surface de PEEK, comme le traitement par plasma atmosphérique n'avait pas permis de le valider ; ce mélange permet également de vérifier quels types de fonctions azotées peuvent être greffés sur la surface, pour mieux comprendre le traitement par plasma d'un mélange N₂/O₂. Ce dernier mélange est en effet étudié pour mieux comparer le mécanisme de fonctionnalisation à celui de la torche à pression atmosphérique, qui génère un

plasma d'air, donc prioritairement sur une base N_2/O_2 . Ce mélange sera utilisé pour des conditions expérimentales identiques au mélange Ar/O_2 pour des puissances de 1000 et 1500 W.

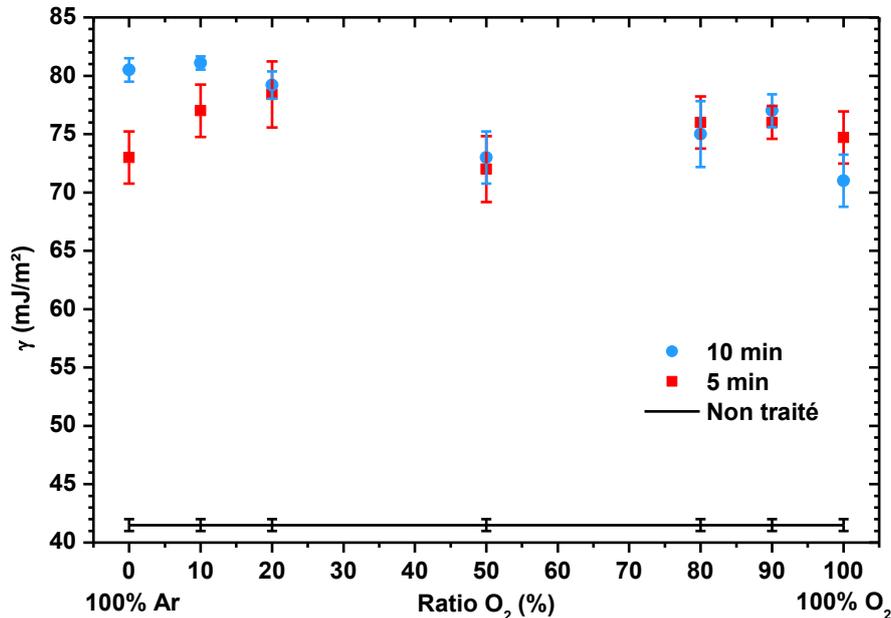


Fig. 60. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction de la proportion en O_2 dans un mélange Ar/O_2 , et du temps d'exposition, pour une puissance totale (P) = 100W, une distance plasma-surface (d) = 12 cm et un débit de gaz total (ϕ) constant de 10 sccm. La pression (p) dans ces conditions est mesurée à 0.4 Pa.

Dans le cas des mélanges Ar/O_2 , un premier traitement à la puissance minimale (100 W) est présenté sur la Fig. 60. Ce graphique montre une fonctionnalisation chimique marquée avec des valeurs d'énergie libre de surface proches de 80 mJ/m^2 , comparées à celle d'un échantillon témoin ($41,5 \pm 0,5$ mJ/m^2) dès 5 min de traitement plasma et ce malgré la plus faible puissance que peut délivrer le générateur. L'énergie de surface évolue peu en fonction de la composition gazeuse, Ce qui montre que le traitement par plasma sous vide est efficace. En effet, Les énergies libres obtenues sont proches de la saturation de la mouillabilité et par conséquent peu discriminées en fonction du mélange gazeux, contrairement aux résultats avec le plasma à pression atmosphérique qui présente des transitions plus progressives. Cette différence d'efficacité entre des plasmas à pressions de travail différentes, a déjà été rapportée : bien que la fonctionnalisation soit dépendante des caractéristiques du réacteur considéré^[45,47], cette saturation rapide en moins de 2 min de traitement par plasma basse pression est souvent observée^[62,75,80,172,173]. Cette saturation rapide de la fonctionnalisation est due à la plus grande variété d'espèces actives présentes dans les plasmas sous vide. On peut observer également que le traitement de la surface par un gaz noble, comme le montre les résultats d'énergie libre de surface pour une atmosphère d'Ar pur^[48,171], se traduit par une amélioration significative de la mouillabilité du matériau : l'énergie de surface atteint des valeurs de 73 ± 2 et 80 ± 1 mJ/m^2 pour respectivement le traitement à 5 et 10 min. Ceci confirme le rôle oxydant indirect du plasma d'argon par post-réactions avec l'oxygène ambiant^[80].

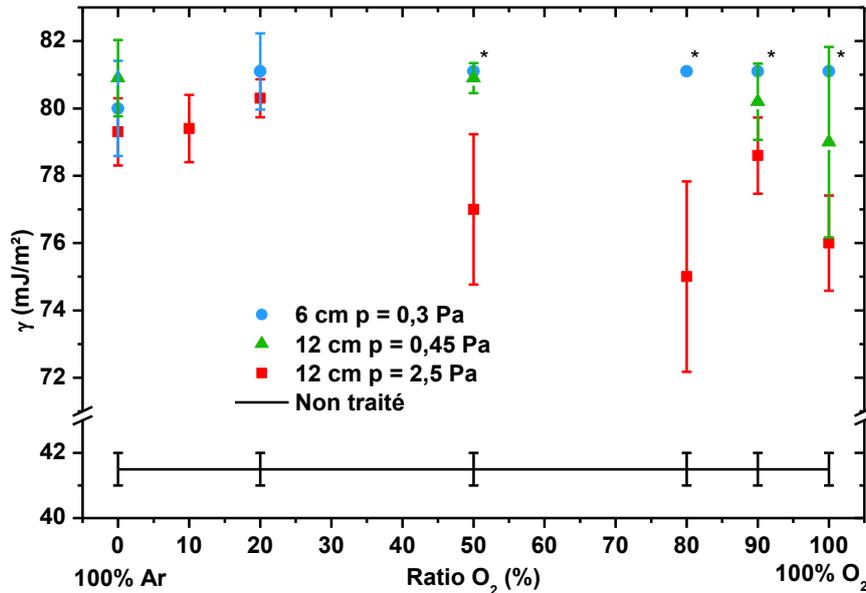


Fig. 61. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction de la proportion en O₂ dans un mélange Ar/O₂ pour P = 1000W, φ = 10 sccm pour un traitement de t = 5 min, et pour différentes d et p mesurées.

En augmentant la puissance à 1000 W, la Fig. 61 montre que pour toutes les conditions expérimentales choisies (différentes distances et pressions), l'énergie libre de surface est toujours élevée, et quasiment constante autour de la valeur de saturation de 80 mJ/m² en fonction de la concentration en O₂. Les énergies de surface des substrats traités à 12 cm et 2,5 Pa sont de 5 mJ/m² plus faibles que celles obtenues pour des échantillons traités sous des pressions de respectivement de 0,45 (12 cm) et 0,3 Pa (6 cm). L'augmentation de l'énergie de surface lorsque la pression diminue peut s'expliquer par la valeur du libre parcours moyen des particules activées par rapport à la distance plasma-surface. En effet, une diminution de pression augmente le libre parcours moyen des particules gazeuses, ce qui est favorable à la diffusion des espèces actives jusqu'à la surface, et permet ainsi une meilleure fonctionnalisation. Pour une pression de 2,5 Pa (à température ambiante), le libre parcours moyen est de l'ordre de quelques millimètres, alors que pour une pression de 0,3 Pa le libre parcours moyen est de l'ordre de quelques centimètres, correspondant aux distances plasma-surface dans ce réacteur plasma. La distance entre le plasma et la surface est donc tout aussi importante, ces deux paramètres interdépendants déterminent la probabilité qu'une particule activée diffuse jusqu'à la surface avant recombinaison ou relaxation. Pour les deux dernières conditions où la pression est du même ordre de grandeur (≈ 0,4 Pa), il n'est pas possible de distinguer une différence dans les énergies libres de surface. L'impossibilité de discriminer les résultats est en partie due au mouillage total de la surface, qui rend la mesure d'angles de contact difficile (angles de contact tendant vers 0°, marquée par une *). Ces angles limites occasionnent une perte de précision, comme le montrent les barres d'erreur importantes pour les énergies de surfaces calculées.

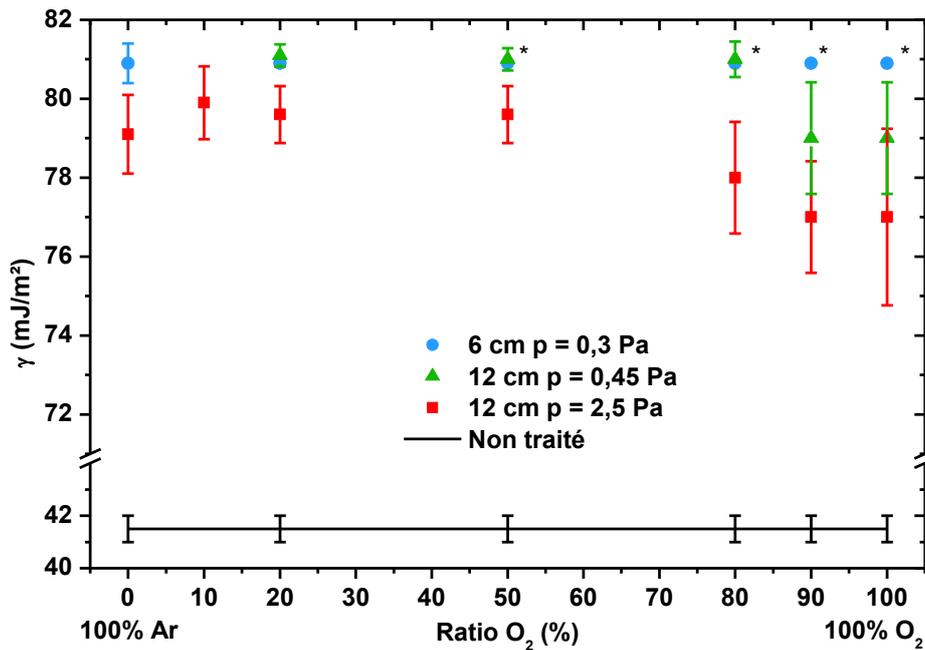


Fig. 62. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction de la proportion en O₂ dans un mélange Ar/O₂ pour P = 1000W, φ = 10 sccm pour un traitement de t = 10 min, et pour différentes d et p mesurées.

En augmentant le temps d'exposition à 10 min, la Fig. 62 montre la variation de l'énergie de surface dans les mêmes conditions que pour la Fig. 61. L'énergie libre de surface suit la même tendance que pour t = 5 min. Ce graphique montre d'une part que l'énergie libre de surface est constante à la valeur maximale de 81 mJ/m², pour 6 cm et 0,3 Pa. D'autre part, ce graphique montre une diminution des valeurs des énergies libres de surfaces pour des concentrations en oxygène supérieures à 50% à 2,5 Pa, et pour des concentrations supérieures ou égales à 80% à 0,45 Pa (12 cm). L'augmentation du temps de traitement permet de mieux discriminer les angles de contact, et de mettre en évidence la moindre efficacité de la fonctionnalisation pour les pressions plus élevées (2,5 Pa). En effet, les erreurs relatives ont diminué d'un facteur 2 entre le traitement de 5 min (Fig. 61) et de 10 min (Fig. 62). La diminution de l'énergie de surface en fonction de la concentration en O₂ injectée dans le réacteur est attribuée à une diminution de la densité en espèces actives lorsque le dioxygène est introduit, ce qui induit une diminution de la température et de la densité électroniques. La diminution de la densité d'espèces actives lors de l'ajout d'un gaz réactif électrophile est connue, et a été reportée récemment pour des plasmas basse pression micro-ondes^[174,175]. Cette diminution de la densité du plasma en espèces actives, couplée aux effets de diminution du libre parcours moyen par l'augmentation de pression, permet d'expliquer cette tendance observée.

Améliorer davantage l'efficacité du traitement dans le réacteur ECR utilisé dans ce travail nécessite que la fonctionnalisation soit réalisée en plaçant la surface à la même hauteur que le plasma. En effet, il n'est pas possible de réduire la pression sans modifier la condition imposée sur la somme des flux de gaz injectés ($\phi = 10$ sccm).

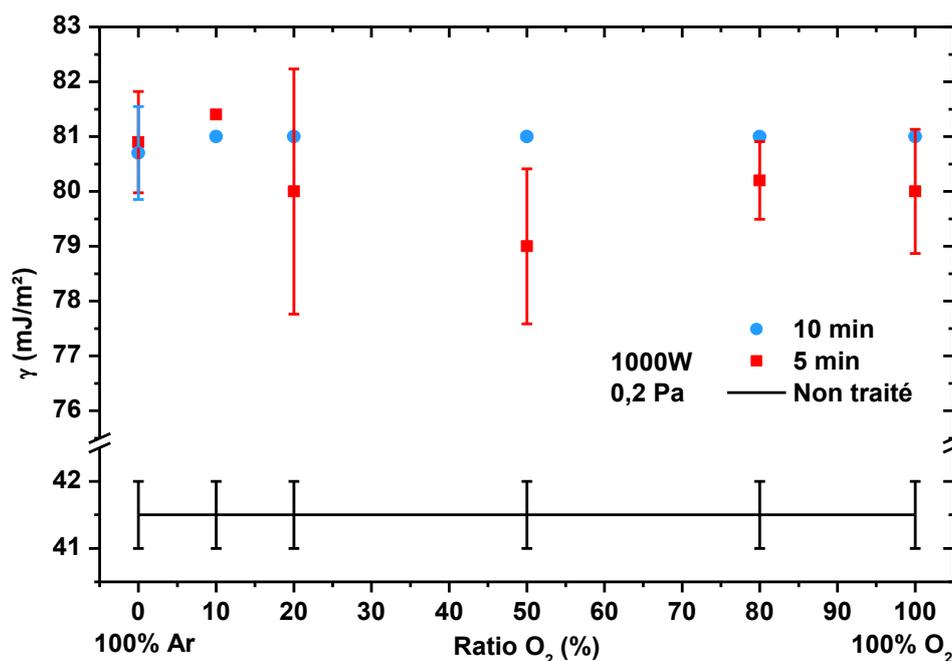


Fig. 63. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction de la proportion en O₂ dans un mélange Ar/O₂ pour P = 1000W, $\phi = 10$ sccm et pour d = 0 cm. Deux temps d'exposition sont étudiés : 10 et 5 min ; la pression a été mesurée à 0,2 Pa.

Dans le cas d'échantillons traités directement dans le plasma (d = 0 cm, Fig. 63) l'énergie libre de surface reste constante autour d'une valeur seuil de 81 mJ/m², pour les deux temps d'exposition considérés. Il n'y a ici pas de différence significative observable entre les données, ce qui montre l'efficacité importante du traitement dans ces conditions, quelle que soit la composition de la phase gazeuse. Le traitement de la surface lorsqu'elle est placée dans la phase plasma apparait donc nécessaire pour améliorer la mouillabilité de la surface sans engendrer de dégradation de la surface. Ce résultat est néanmoins différent de ce qui est observé dans la littérature^[78,176], où il est souvent observé que le rapprochement de l'échantillon de la source plasma engendre des modifications topographiques de la surface. En effet, ces travaux montrent une dégradation de la surface par un effet chimique ou photochimique, par la formation de composés de faible masse molaire suivant l'oxydation, ou en raison du rayonnement UV plus intense dans un voisinage proche du plasma. Dans le cas où ces dégradations sont importunes, le rapprochement du matériau de la phase plasma est à éviter^[78,176].

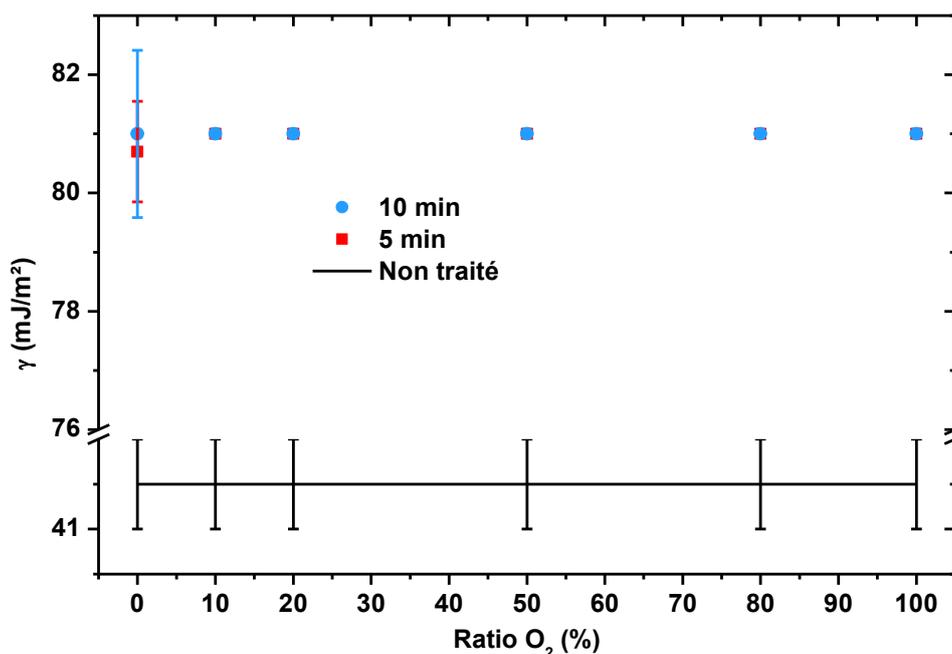


Fig. 64. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction de la proportion en O₂ dans un mélange Ar/O₂ pour P = 1500W, φ = 10 sccm, d = 0 cm et pour deux temps d'exposition ; dans ces conditions, p = 0,2 Pa.

L'augmentation de la puissance à 1500 W montre que le mouillage total de la surface est observable quelles que soient les conditions expérimentales. En effet, les expériences précédentes avaient montré des valeurs d'énergie libres de surface dépendantes des conditions expérimentales (composition gazeuse, distance plasma-surface, temps d'exposition et pression). Il existe donc une puissance critique, et qu'à 1500 W, le plasma est suffisamment dense en espèces activées pour fonctionnaliser complètement la surface indépendamment des autres conditions de la décharge.

Cette étude du traitement de la surface par un mélange Ar/O₂ montre que l'énergie de surface est très élevée, témoignant de l'efficacité de ce plasma. L'énergie de surface évolue très peu en fonction de la composition gazeuse quand les autres paramètres sont gardés constants. Ce phénomène est attribué à une post-oxydation des radicaux libres formés en surface par les interactions avec les espèces actives de l'argon, en particulier ses espèces métastables^[171], et à une oxydation directe par les espèces dérivées de l'oxygène. Cette étude montre par conséquent une légère augmentation de l'énergie de surface lorsque la puissance augmente et lorsque la pression et la distance plasma-surface diminuent.

Avant de traiter la surface par le mélange N₂/O₂, considérer le mélange Ar/N₂ permet d'être plus sélectif envers des fonctions azotées greffées en surface du PEEK. Par ailleurs, nous cherchons à vérifier l'existence d'une inertie chimique du PEEK vis-à-vis de l'azote, ayant observé l'absence de fonctions azotées greffées sur la surface après le traitement par plasma à pression atmosphérique.

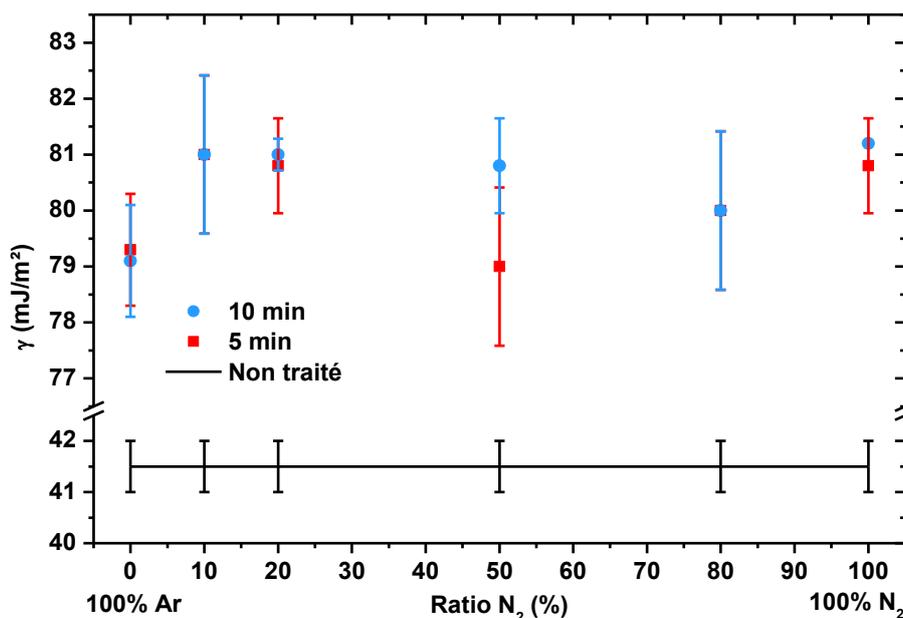


Fig. 65. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction de la proportion en N₂, pour deux temps d'expositions, dans un mélange Ar/N₂ pour P = 1000 W, φ = 10 sccm et d = 6 cm ; p mesurée = 0,25 Pa.

Dans le cadre des mélanges Ar/N₂ (Fig. 65), l'énergie libre de surface reste relativement constante en fonction de la concentration en diazote autour de 80 mJ/m², pour les deux temps d'exposition, 5 et 10 min. Cette valeur importante d'énergie libre montre qu'un mélange contenant du diazote est tout autant capable d'améliorer la mouillabilité que le mélange oxydant Ar/O₂. Cependant, il n'est pas possible avec l'évolution de l'énergie libre seule de déterminer le mécanisme de fonctionnalisation chimique par ce type de mélange. En effet, les fonctions chimiques azotées améliorent la mouillabilité de la surface, via d'autres types d'interactions que les fonctions oxygénées. L'absence d'évolution observée pour ce plasma, et également sous certaines conditions expérimentales du traitement à Ar/O₂, peut être reliée avec l'étude menée par Inagaki & al^[177]. En effet, les auteurs ont montré que les propriétés de surface de deux polymères différents variaient différemment en fonction des conditions plasma. Ainsi, l'énergie de surface d'un polymère linéaire, le polyéthylène, variait linéairement selon les conditions plasma, contrairement à un polymère aromatique comme le Kapton, qui présentait une évolution de type hyperbolique. Cette différence de comportement est attribuée à la moindre réactivité chimique des cycles aromatiques du Kapton par rapport à celle des liaisons C-H du PE. Cette différence de réactivité induit une limitation plus rapide de la fonctionnalisation par une diminution du nombre de sites réactionnels disponibles. Cette interprétation pourrait donc s'appliquer au PEEK, pour lequel la composition gazeuse ne semble pas influencer la valeur d'énergie de surface obtenue après traitement, du fait qu'il possède 3 cycles benzéniques.

Afin de pouvoir comparer les deux types de décharges plasmas employés dans ce travail, avec des mélanges gazeux semblables (N_2/O_2 vs. Air), la surface a été traitée dans un mélange d'azote-oxygène (Fig. 66).

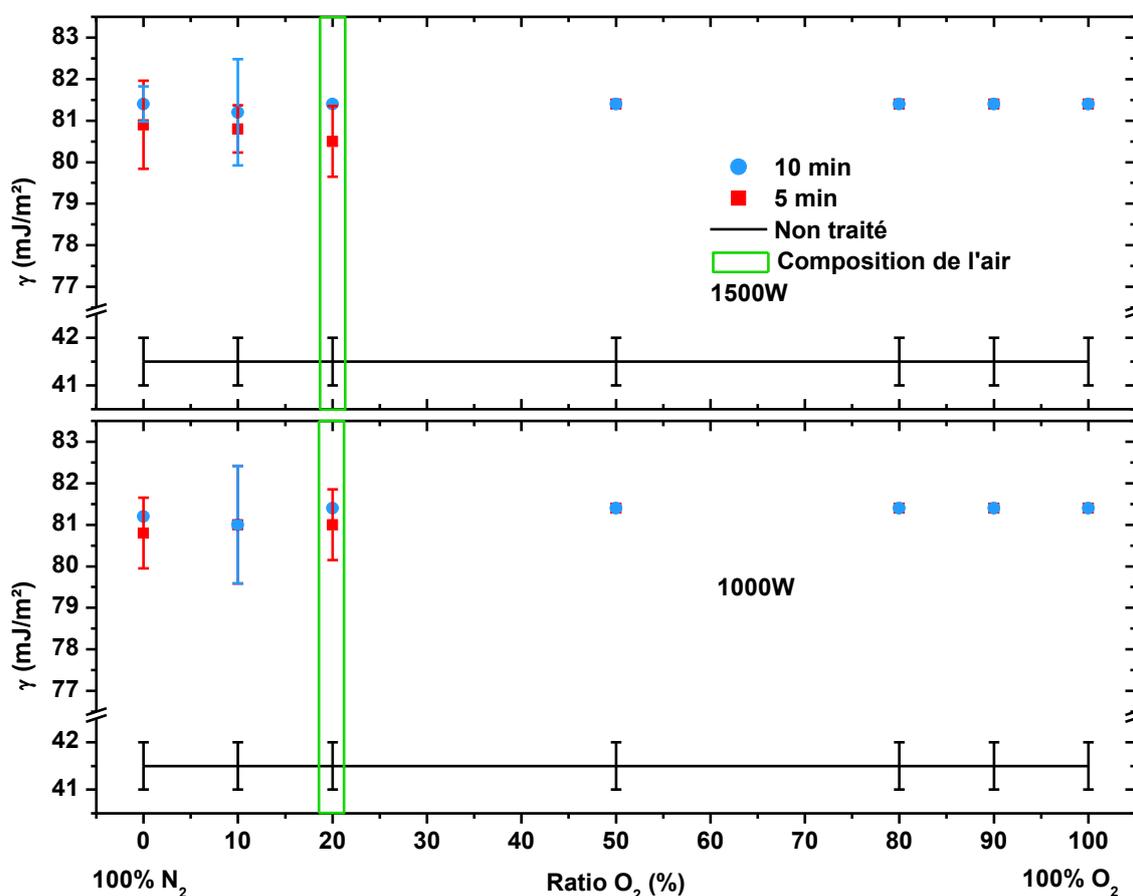


Fig. 66. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction de la proportion en O_2 dans un mélange N_2/O_2 et pour différents temps d'exposition, pour $P = 1500$ W (haut) et 1000 W (bas), $\phi = 10$ sccm et $d = 6$ cm ; $p = 0,3$ Pa.

L'énergie libre de surface reste constante en fonction de la composition, et ce quels que soient les temps d'exposition et puissances considérés (Fig. 66). Comme précédemment, les surfaces sont complètement mouillantes et il est difficile de mesurer des angles de gouttes pour des concentrations en dioxygène $> 20\%$. L'invariance de l'énergie de surface implique que cette propriété n'est pas dépendante de la composition du plasma. Cependant, les proportions relatives des fonctions oxygénées et azotées, discutées dans le chapitre III.ii.3 qui suit, sont sensibles à la composition de la phase gazeuse alors que leur contribution à l'énergie de surface demeure identique. Du fait de cette invariance, les résultats de l'énergie libre obtenus pour une composition identique à l'air ne sont pas différenciables des autres compositions. En l'état, il n'est pas possible de déterminer par la seule énergie de surface des différences dans les mécanismes de fonctionnalisation entre les deux plasmas employés dans ce travail.

Cette partie montre de manière générale l'efficacité du traitement par plasma à basse pression. En effet, les valeurs des énergies de surfaces mesurées sont élevées et restent à ce niveau élevé indépendamment de la composition du gaz. Cette fonctionnalisation efficace montre que tous les gaz utilisés dans cette étude induisent des réactions chimiques à l'interface plasma-PEEK. Cette étude montre également qu'une augmentation de la puissance, une diminution de la pression et la distance plasma-surface améliorent l'effet du plasma sur la fonctionnalisation de la surface. Ceci peut se comprendre d'une part par une augmentation de la quantité d'espèces activées dans le plasma, et d'autre part par une augmentation du libre parcours moyen par rapport à la distance qu'une particule doit parcourir avant d'atteindre la surface.

III.ii.2 Étude de l'effet chimique du plasma ECR sur l'adhérence de revêtements métalliques

Pour ce chapitre sur l'adhérence, nous étudions l'évolution des contraintes d'adhérence de couches minces d'aluminium pour les mêmes conditions expérimentales qu'au chapitre précédent, sur la mouillabilité. Les mélanges Ar/O₂ et N₂/O₂ sont présentés ici, en variant la puissance, le temps d'exposition, et la distance plasma-surface. La Fig. 67 suivante montre ainsi l'évolution de la contrainte d'adhérence en fonction de la proportion en oxygène dans un mélange Ar/O₂ à une puissance de 1000 W.

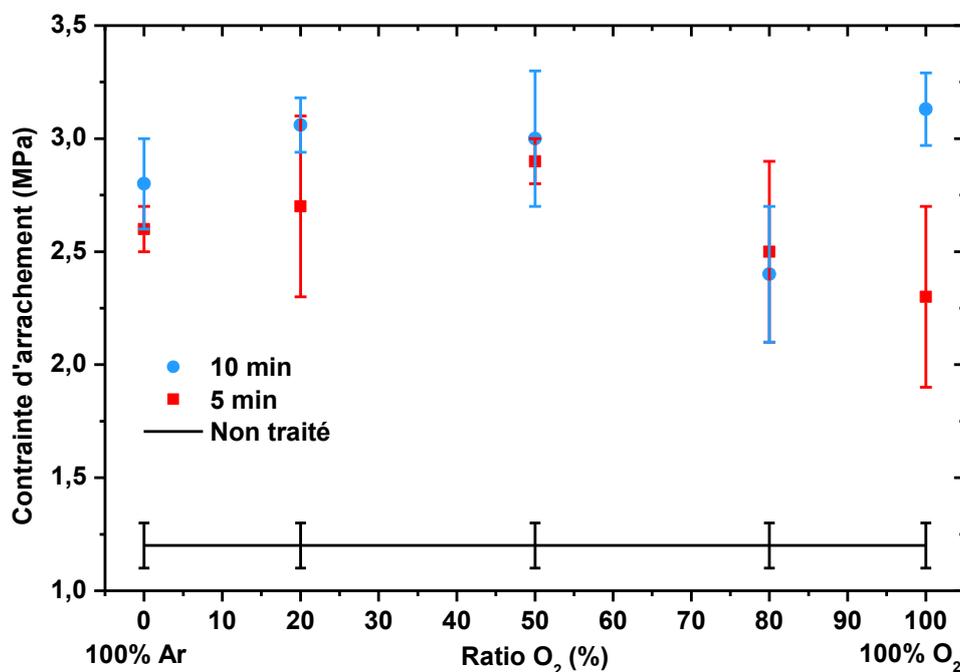


Fig. 67. Evolution de la contrainte d'adhérence d'une couche Al en fonction de la proportion en O₂ dans un mélange Ar/O₂ pour P = 1000 W, ϕ = 10 sccm et d = 12 cm pour deux temps d'exposition.

La contrainte d'adhérence (Fig. 67) augmente depuis 1,2 MPa pour un échantillon non traité à des valeurs proches de 3 MPa, constantes en fonction de la concentration en dioxygène dans la phase gazeuse, et ce résultat est commun aux deux temps d'exposition étudiés (5 et 10 min). Nous avons mis en évidence une saturation de la fonctionnalisation par les évolutions des énergies libres de surface (chapitre III.ii.1), cette stabilité est tout autant observable en termes d'adhérence. Ceci est en adéquation avec l'observation d'Inagaki^[177], montrant que la force de pelage d'une couche mince de cuivre était peu dépendante de la composition du plasma, avec des angles de contacts faibles pour tous les mélanges gazeux employés. L'auteur montre que le plasma d'Ar était cependant légèrement plus favorable malgré une oxydation moins efficace que pour O₂ (mesurée avec le rapport O/C par XPS), attribué à une augmentation de la rugosité de la surface traitée. L'absence d'évolution observée dans ce cas montre que l'efficacité de l'oxydation varie peu et semble optimale quelle que soit la composition, et que probablement peu ou pas de rugosité n'est apportée au PEEK.

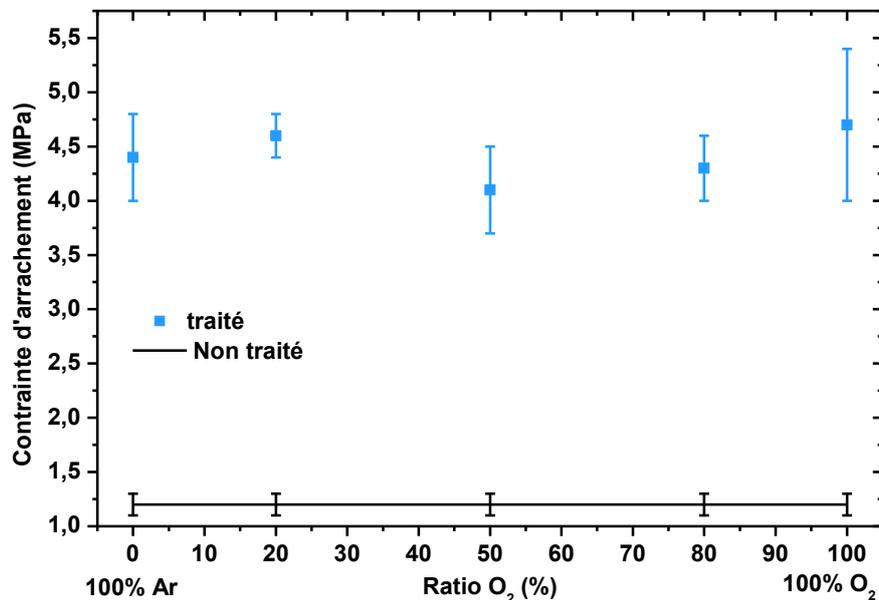


Fig. 68. Evolution de la contrainte d'adhérence d'une couche Al en fonction de la proportion en O₂ dans un mélange Ar/O₂ pour P = 1000 W, t = 10 min, φ = 10 sccm et pour d = 0 cm ; p été mesurée = 0.2 Pa.

Le rapprochement de la surface traitée, à la même hauteur que le plasma (d = 0 cm, Fig. 68), montre que la contrainte d'adhérence est constante avec des valeurs proches de 4,5 MPa, quelle que soit la concentration en dioxygène dans la phase gazeuse. L'adhérence du revêtement n'évolue donc pas. Par contre, cette adhérence est plus élevée de 1,5 MPa avec le rapprochement des échantillons aux abords du plasma. Cette tendance constante par rapport à la composition avait déjà été observée en termes d'amélioration de la mouillabilité, (Fig. 61). L'augmentation de l'énergie libre de surface avait été attribuée à une activation plus efficace du fait d'une plus forte densité en espèce activées, par le rapprochement de la surface *versus* le libre parcours moyen des particules gazeuses. Le rapprochement du matériau du plasma permet plus de réactions à l'interface plasma-surface avec les espèces activées, avant leur recombinaison.

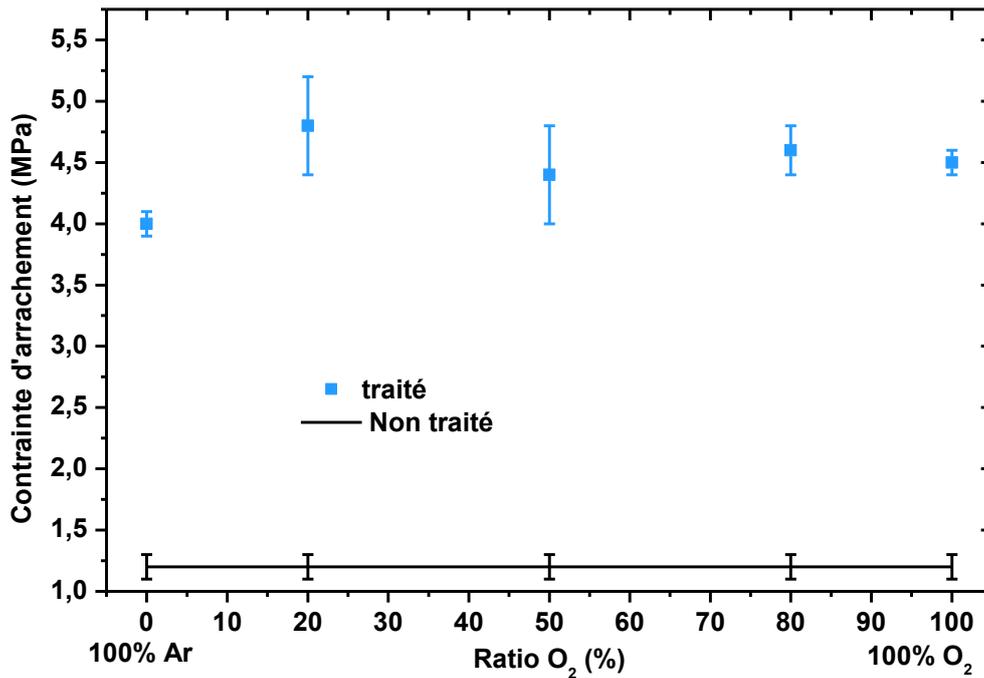


Fig. 69. Evolution de la contraite d'adhérence d'une couche Al en fonction de la proportion en O₂ dans un mélange Ar/O₂ P = 1500 W, t = 10 min, φ = 10 sccm et pour d = 0 cm ; p mesurée = 0.2 Pa.

Pour une augmentation de la puissance de 1000 W à 1500 W (les autres paramètres expérimentaux étant gardés constants, Fig. 69), la contraite d'adhérence est constante autour de valeurs proches de 4,5 MPa quelle que soit la concentration en dioxygène. L'augmentation de puissance n'a donc pas sensiblement augmenté le niveau d'adhérence de la surface de PEEK. Cette invariance en fonction de la puissance avait été aussi observée dans l'étude sur la mouillabilité (Fig. 63 et Fig. 64). Cette correspondance dans les effets du traitement, sur l'adhérence et la mouillabilité a également été observée par Bhatnagar^[75]. Toutefois, il est difficile de relier simplement ces deux grandeurs physiques car certaines études montrent une évolution passant par un maximum d'adhérence en fonction de la puissance, alors que de l'énergie de surface augmente de manière continue. Dans le cas d'un assemblage polymère - acier, Bhowmik & al^[77] imputent ce maximum d'adhérence à une dégradation de la surface polymère, hypothèse que nous avons écartée dans notre étude de la mouillabilité.

Les plasmas oxydants de mélanges d'argon/dioxygène montrent donc tous une efficacité importante à promouvoir l'adhérence des revêtements, indépendamment de la composition du gaz introduit. Pour vérifier le rôle de plasmas d'azote sur l'adhérence, le mélange N₂/O₂ est maintenant considéré.

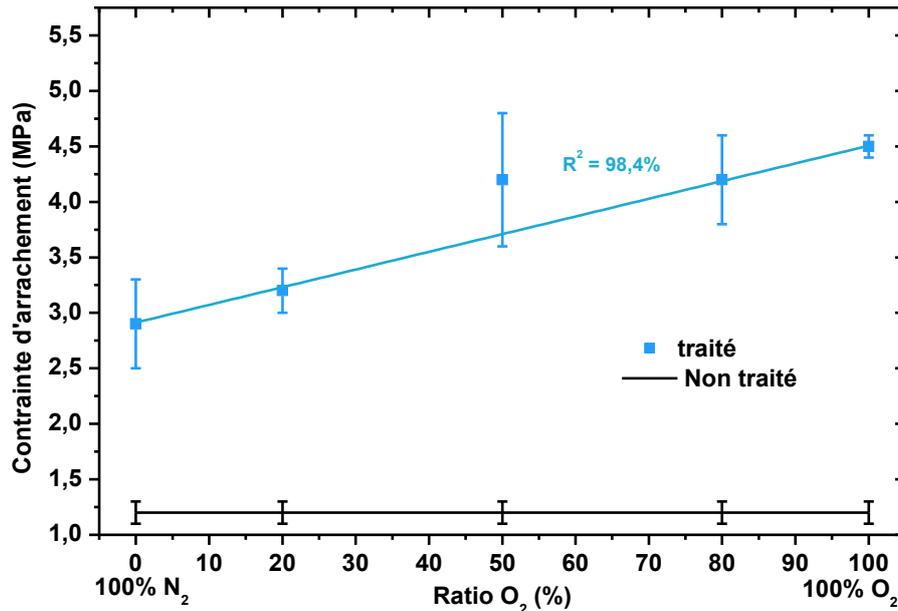


Fig. 70. Evolution de la contrainte d'adhérence d'une couche Al en fonction de la proportion en O₂ dans un mélange N₂/O₂ pour P = 1500 W, t = 10 min, φ = 10 sccm et pour d = 0 cm ; pression mesurée = 0.3 Pa.

Dans un plasma N₂/O₂ (Fig. 70), la contrainte d'adhérence de la couche mince d'aluminium évolue linéairement avec la concentration en dioxygène, de $2,9 \pm 0,4$ MPa pour un plasma N₂ pur à atteindre la valeur d'environ 4,5 MPa pour un plasma de dioxygène pur. Cette tendance a déjà été observée dans d'autres travaux^[56,62] et peut s'expliquer par une promotion de l'adhérence plus efficace dans le cas de O₂ que N₂. Ceci montre que l'adhérence des films minces métalliques est plus sensible à la chimie du plasma employée que la mouillabilité (Fig. 66). En effet, seule une atmosphère riche en diazote a montré un potentiel d'adhérence plus faible que pour les plasmas comprenant de l'argon et/ou de l'oxygène et ce, malgré une énergie de surface équivalente.

La plus faible affinité du métal pour une surface traitée par plasma d'azote que pour un plasma oxydant pourrait s'expliquer par les énergies de liaisons de coordination se formant à l'interface. En effet, la liaison (C=O)-Al (Al au groupe carbonyle) présente une énergie de liaison de 20 à 40 kJ/mol^[161,162,164], alors qu'elle est de l'ordre de 15 à 25 kJ/mol dans le cas de la liaison Al-N^[178]. Cette différence pourrait expliquer la plus faible adhérence mesurée pour des plasmas N₂, du fait des interactions chimiques plus faibles entre les fonctions azotées et les atomes d'aluminium.

Le rapprochement de la surface au même niveau que le plasma a montré une amélioration significative de la contrainte d'adhérence d'environ 1,5 MPa, alors que ni le temps d'exposition, ni l'augmentation de puissance, n'ont montré de changement de l'adhérence. Comme pour la mouillabilité, le traitement plasma semble tendre vers une limite et ne permet pas d'améliorer davantage l'adhérence.

III.ii.3 Étude de l'effet chimique du plasma ECR sur la composition élémentaire et fonctionnelle de la surface

Comme cela avait été fait pour le plasma atmosphérique, nous étudions par XPS les changements de chimie de la surface pour mieux décrire l'influence de sa composition sur les propriétés étudiées dans les deux parties précédentes. Cette étude se fait dans un premier temps sur les évolutions des compositions atomiques issues des spectres basse résolution, et ensuite sur les évolutions des compositions relatives des fonctions chimiques greffées à partir des spectres haute résolution. Les spectres basse résolution ne présentent pas de différences significatives avec ceux obtenus pour les plasmas atmosphériques et sont donc directement analysés sans précautions supplémentaires. Par contre, nous re-détaillons l'analyse des spectres haute résolution pour tenir compte d'éventuelles nouvelles fonctions greffées sur la surface, par plasma sous vide. Des exemples types de spectres haute résolution sont montrés Fig. 71, Fig. 72.

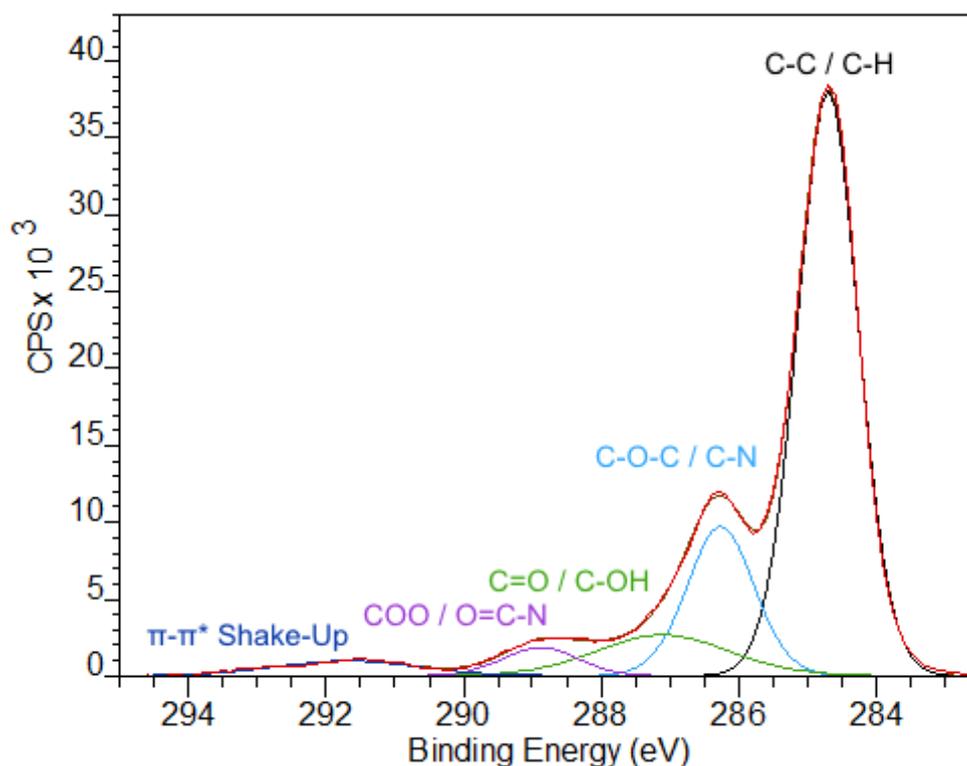


Fig. 71. Spectre haute résolution C 1s pour un échantillon de PEEK traité ; les conditions sont P = 1500 W, 50-50 % N₂-O₂, t = 10 min, p = 0,3 Pa, d = 0cm.

La Fig. 71 montre le spectre d'un pic C1s d'un échantillon traité dans un plasma N₂/O₂ (proportions équivalentes). L'analyse d'un spectre relatif à un traitement par plasma N₂/O₂ permet de tenir compte de toutes les composantes qu'il serait possible d'observer dans ces conditions (oxydées et/ou azotées). Les attributions des composantes sont reportées dans le Tableau 9.

Tableau 9 Attribution des composantes du pic C 1s pour le PEEK traité (Fig. 71).

Énergie de liaison (eV)	FWHM (eV)	Proportion (%)
284,7	1,1	53,6
286,3	1,4	24,0
287,1	1,4	9,4
288,9	1,7	9,0
291,7	2,2	4,0

Le pic C 1s est composé de 4 composantes principales, identiques à celles observées pour le plasma atmosphérique : les carbones aromatiques ($\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$, à 284,7 eV), la composante $\underline{\text{C}}\text{-O}\text{-}\underline{\text{C}}$ (éther) à 286,3 eV, la composante $\underline{\text{C}}\text{=O}$ et $\underline{\text{C}}\text{-OH}$ (cétone/alcool) à 287,1 eV et la composante $\underline{\text{C}}\text{OO}$ (ester, acide) à 288,9 eV. La composante à 291,7 eV est encore attribuée au shake-up $\pi\text{-}\pi^*$. Ce spectre correspond à un échantillon traité dans un mélange gazeux contenant de l'azote, les composantes de l'azote sont donc à considérer. Les fonctions azotées peuvent ainsi contribuer aux différentes composantes identifiées : la composante $\underline{\text{C}}\text{-N}$ à 286,3 eV et $\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-N}$ (amide) à 288,9 eV. La composante $\underline{\text{C}}\text{-N}$ (286,3 eV) ne permet cependant pas de discriminer les différentes liaisons C-N la constituant, du fait de leur énergies de liaisons respectives très proches : $\underline{\text{C}}\text{-N}$ (285,5–286,3 eV), $\underline{\text{C}}\text{=N}$ (285,5–286,6 eV) ou $\underline{\text{C}}\equiv\text{N}$ (286,7–287,0 eV).^[151,179] La contribution des alcools est assignée à la composante $\underline{\text{C}}\text{=O}$. Cette attribution se justifie comme suit : d'une part, les alcools formés sont plus probablement de type phénol, présentant une énergie de liaison plus importante par rapport aux alcools aliphatiques. D'autre part, la décomposition des pics induit une forte augmentation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la composante $\underline{\text{C}}\text{=O}$, de 1,1 eV pour le PEEK témoin, à des valeurs proches de 2,4 eV après le traitement par plasma basse pression. Des analyses plus approfondies des composantes des spectres C 1s et O 1s ont montré que peu de conditions expérimentales permettent un greffage efficace de phénols, par l'analyse des FWHM.

Pour valider les attributions de composantes, des spectres haute résolution O 1s et N 1s ont été analysés. La Fig. 72 montre ces spectres pour les mêmes conditions plasma que décrites pour la Fig. 71.

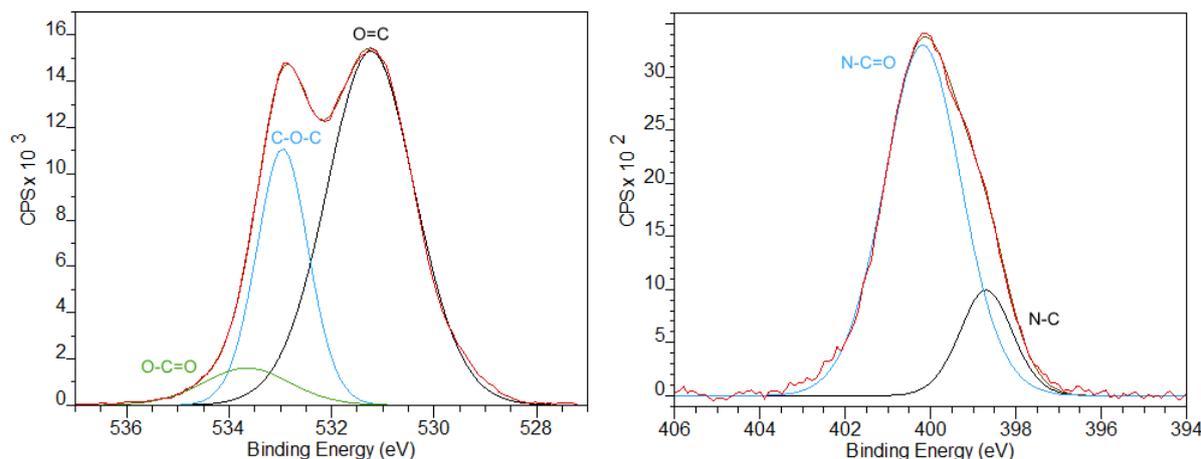


Fig. 72. Spectre haute résolution O 1s (gauche) et N 1s (droite) pour un échantillon de PEEK traité dans un plasma N₂/O₂ ; les conditions sont : P = 1500 W, 50-50 % N₂-O₂, d = 0 cm, t = 10 min, p = 0.3 Pa.

Les attributions des composantes sont reportées dans le Tableau 10. La Fig. 72 (dessus) montre que le pic principal O 1s est constitué de 3 composantes principales, à 531,6 (O=C), 533,3 (C-O-C) et 534,0 eV (O-C=O). La largeur relative des composantes O=C et O-C=O dont les FWHM sont proches de 2 eV, montre une contribution complexe qui ne peut pas être résolue, du fait de la faible différence entre leurs énergies de liaisons. Les groupements amides peuvent donc ainsi contribuer à chacune des composantes. Il faut noter qu'un shake-up π - π^* peut contribuer au pic 534,0 eV ; de même, les phénols peuvent contribuer à chacune des deux autres composantes principales du fait de leur FWHM importante.

Tableau 10. Attribution des composantes des pics O 1s et N 1s pour le PEEK traité (Fig. 72).

O 1s			N 1s		
Énergie de liaison (eV)	FWHM (eV)	Proportion (%)	Énergie de liaison (eV)	FWHM (eV)	Proportion (%)
531,3	2,0	65,2	398,7	1,5	17,7
533,3	1,2	27,9	400,2	2,1	82,3
534,0*	2,0	6,9			

Le pic principal N 1s (Fig. 72, dessous) est constitué de deux composantes principales : la composante N-C (à 398,7 eV) et la composante N-C=O (à 400,2 eV). Il faut noter qu'il est généralement difficile d'analyser les composantes du pic principal N 1s puisqu'il est souvent relativement large et contient toutes les composantes de l'azote sur une faible variation d'énergies de liaison. La composante N-C peut en effet correspondre aux amines, imines, nitriles et amides sur l'intervalle d'énergies de liaison 399 – 400,3 eV.^[151,180]

La composante amide qu'il semble être possible d'observer (400,2 eV) est probablement constituée de plusieurs autres composantes, comme le laisse supposer la largeur à mi-hauteur (FWHM) relativement importante (2,13 eV), sachant que le pic principal N 1s s'étend sur un intervalle de plus ou moins 3 eV. Cependant, cette attribution semble être confirmée par sa proportionnalité avec la proportion de dioxygène introduit dans le réacteur pour le mélange N₂/O₂. Son intensité relative importante, même pour des plasmas N₂, montre que le greffage d'azote semble être plus favorable sous forme d'amides, ou que les amines formées s'oxydent efficacement.^[181] Il est néanmoins possible d'exclure la formation de certains groupes fonctionnels par l'absence de composantes dans la gamme 406 – 408 eV, pour lesquels l'un atome d'N est lié avec un atome d'O (nitro, oxime, nitrate). L'intensité de la composante N-C relativement plus faible que pour O=C-N montre qu'il est plus difficile de greffer des fonctions de liaisons de type C-N ; la formation de liaisons multiples CN (C=N et C≡N) est donc encore moins probable^[181,182].

Cette analyse détaillée du pic principal N 1s laisse entendre que la composante C-N du pic principal C 1s attribuée à l'énergie de liaisons 286,3 eV (C-O-C / C-N) correspond exclusivement à des fonctions amines. La fonctionnalisation de la surface dans un mélange N₂/O₂, en termes de fonctions azotées, devrait suivre cette séquence de probabilité de formation : N-C=O > C-N >> C=N / C≡N. Grâce aux meilleures résolutions obtenues dans le cas du pic principal C 1s, c'est ce dernier qui sera utilisé pour les analyses de compositions de surface.

Quels que soient les mélanges de gaz introduits (N₂/O₂ ou Ar/O₂), le même nombre de composantes apparaît sur les spectres haute résolution C 1s. Cependant, aucune trace d'azote n'a été détectée sur les spectres basse résolution pour des mélanges d'Ar/O₂. Comme pour les plasmas à pression atmosphérique, les plasmas basse pression Ar/O₂ ont pour seul rôle d'oxyder la surface. On peut donc affirmer que dans le cas de plasmas Ar/O₂, (i) la composante 286,3 eV ne contient pas de contributions d'espèces azotées (C-N, C=N et C≡N) et (ii) la composante 288,9 eV ne contient pas la contribution des amides. Ceci implique que pour ce mélange de gaz, la fonctionnalisation de la surface se fait uniquement par la formation d'espèces oxydées. Les composantes apparaissant à 286,3 et 288,9 eV sont donc seulement attribués respectivement, aux éthers (C-O-C) et esters/acides (COO et COOH).

Ayant identifié toutes les composantes possibles, on peut analyser les changements de chimie de surface en fonction des conditions plasma.

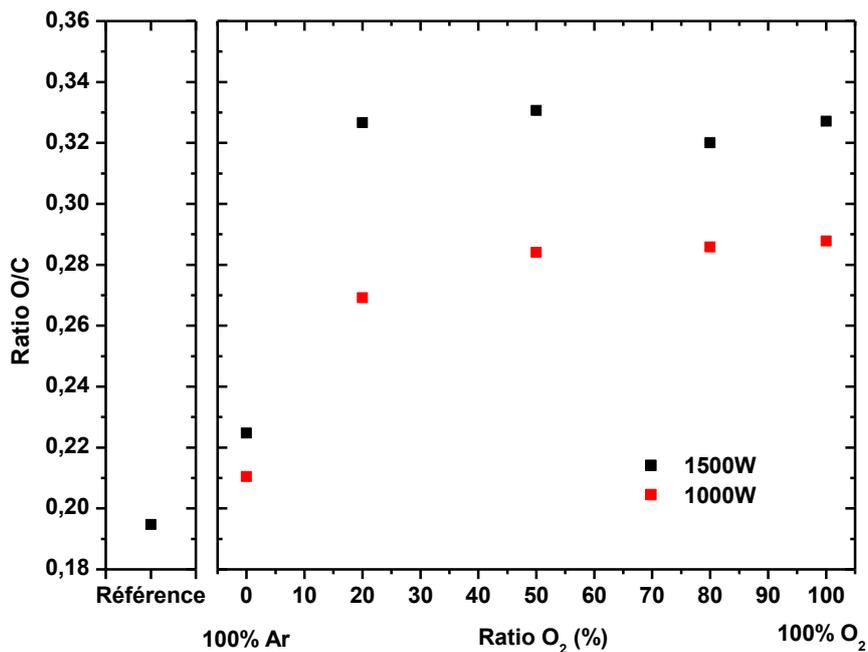


Fig. 73. Evolution du rapport O/C en fonction de la concentration en oxygène dans le mélange Ar/O₂, pour deux P, d = 0 cm et t = 10 min ; p = 25 Pa.

Dans le cas du mélange Ar/O₂ (Fig. 73), le rapport O/C suit une évolution hyperbolique en fonction de la concentration en dioxygène dans le plasma, augmentant de 0,19 (témoin), à 0,21 et 0,22 pour respectivement une décharge d'Ar pur de 1000 ou 1500 W, pour atteindre rapidement une valeur maximale de respectivement 0,28 et 0,33 dès l'ajout de dioxygène. Le rapport O/C pour la surface exposée au plasma Ar est plus important que celui du témoin, ce qui montre que cette composition du plasma permet bien l'oxydation de la surface, par les réactions de post-oxydation déjà décrites^[80]. Cependant, la formation de radicaux libres en surface par les plasmas Ar induit également la réticulation des chaînes. De Geyter & al^[182] montrent que cette réticulation diminue ainsi le nombre des sites réactionnels permettant le greffage potentiel de fonctions oxygénées ; les auteurs montrent ainsi que les plasmas d'oxygène permettent la réaction directe avec la surface et l'oxydant plus efficacement. Cette observation permet d'expliquer pourquoi on peut observer une augmentation du rapport O/C avec la concentration en O₂ dès son injection. Notons que la composition présente des variations plus marquées que l'adhérence ou la mouillabilité.

L'étude du plasma à pression atmosphérique avait révélé l'absence d'azote greffé sur la surface ; nous vérifions donc si un plasma d'N₂ à basse pression est donc capable de greffer de l'azote atomique en surface (Fig. 74), cette hypothèse n'ayant pas pu être validée définitivement lors de l'étude de la mouillabilité et de l'adhérence.

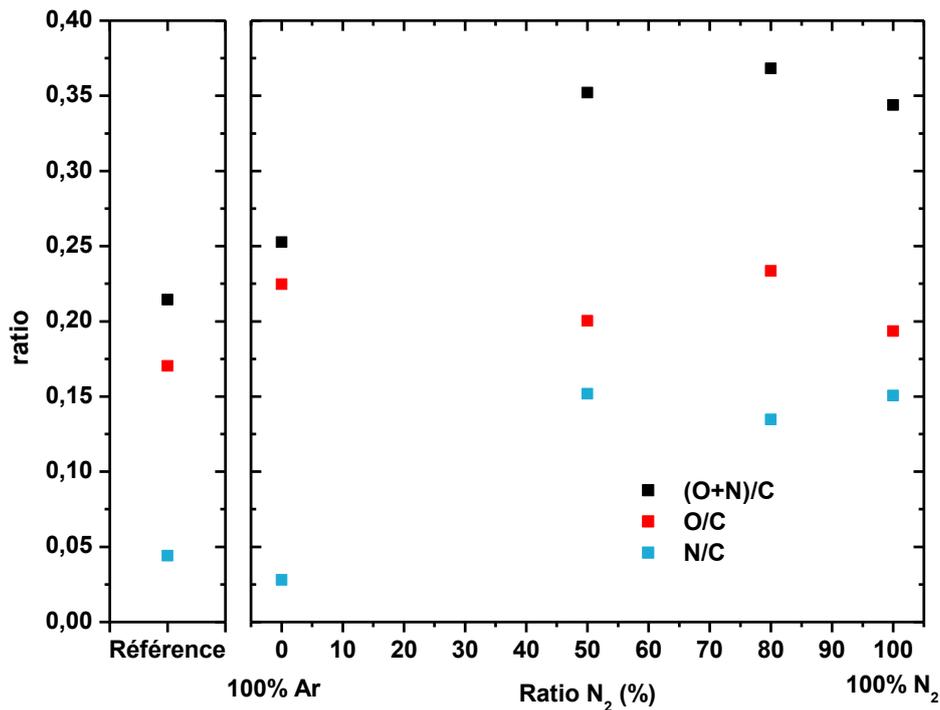


Fig. 74. Evolution des rapports O/C, N/C et (O+N)/C en fonction de la concentration en azote dans le mélange Ar/N₂, pour P = 1500W, d = 0 cm et t = 10 min ; p = 0,25 Pa.

Le rapport N/C augmente de 0,04 pour le PEEK témoin, à des valeurs proches de 0,15 en plasma de diazote pur. En fonction de la concentration en Ar introduit, le rapport N/C reste constant alors qu'il est de 0,028 pour un plasma d'argon pur. Le rapport O/C augmente de 0,17 (PEEK témoin) à 0,22 et évolue peu en fonction de la composition du gaz. Le rapport (O+N)/C augmente de 0,21 à 0,25 après traitement à l'Ar pur, et augmente encore à des valeurs proches de 0,35 dès l'introduction de diazote, en passant par un maximum à environ 0,37 pour 80% N₂. La variation du rapport (O+N)/C est plutôt attribuable à celle du rapport N/C, et donc au greffage de fonctions azotées, plutôt qu'au rapport O/C, ce dernier n'évoluant que très peu. Le plasma basse pression permet donc d'incorporer de l'azote à la surface du PEEK, et montre donc que l'hypothèse de l'inertie du PEEK vis-à-vis de l'azote n'est pas valide (chapitre III.i.4 du plasma atmosphérique).

L'hypothèse de la diminution du nombre de sites réactionnels en surface durant un traitement Ar pur est également mise en évidence dans cette expérience. Cette hypothèse est vérifiée par l'obtention d'un ratio N/C plus faible en plasma Ar pur, même constatation que pour la mouillabilité (Fig. 65). Ceci montre une proportion plus faible en groupements greffés sur la surface lorsqu'Ar est utilisé comme gaz plasmagène, ce qui se répercute sur les propriétés de surface.

La faible variation du rapport O/C en fonction de la concentration en diazote pourrait s'expliquer par (i) une oxydation ou post-oxydation d'efficacité indépendante de la composition gazeuse, ou (ii) la formation de groupements contenant les deux éléments O et N, du type amide (O=C-N). La seconde explication est en effet plausible, la proportion d'oxygène en surface ne diminuant pas lors de l'introduction de diazote en concentration de plus en plus élevée, phénomène observé par Vesel & al^[62]. La présence d'amides greffés sera discutée par la suite, par l'étude des composantes du C 1s (Fig. 82, Fig. 83).

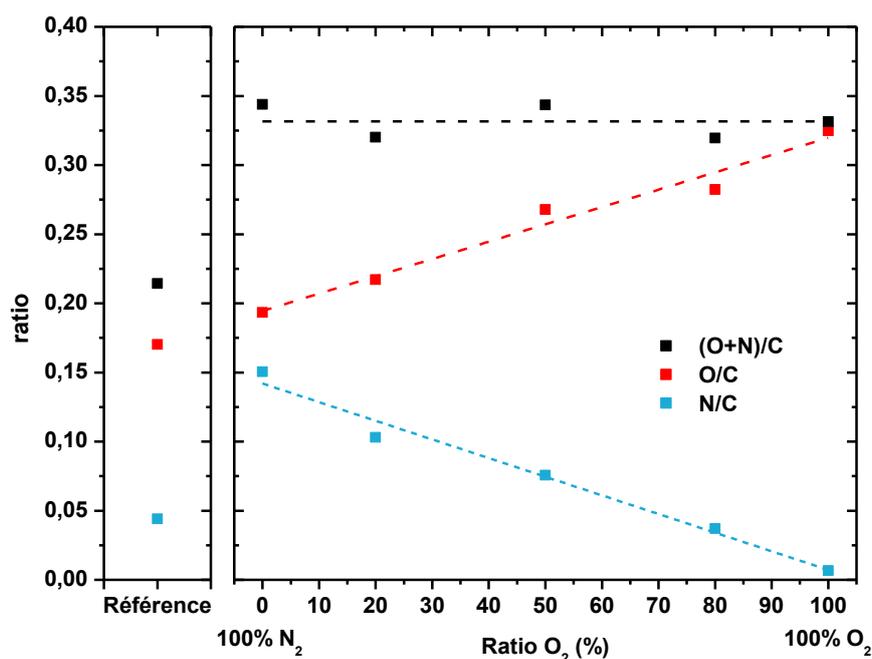


Fig. 75. Evolution des rapports O/C, N/C et (O+N)/C en fonction de la concentration en azote dans le mélange N₂/O₂, pour P = 1500 W, d = 0 cm et t = 10 min ; p = 0,3 Pa.

Ayant étudié le rôle de plasmas de diazote et de dioxygène sur la chimie de surface, nous étudions maintenant comment un plasma d'un mélange de ces deux gaz influence la chimie de la surface. Les rapports O/C et N/C (Fig. 75) croissent et décroissent respectivement de façon proportionnelle à la concentration en dioxygène dans le mélange diazote-dioxygène dans le plasma. Le rapport (O+N)/C varie peu, ce qui montre (i) que le taux de fonctionnalisation atteint un niveau maximal dans ces conditions, et (ii) cette stabilité couplée aux évolutions linéaires respectives des rapports N/C et O/C montre qu'il existe une compétition équitable entre le greffage d'atomes d'N et O en fonction de la composition du mélange N₂/O₂. L'augmentation du rapport O/C de 0,17 à 0,19 pour le plasma de diazote pur par rapport au PEEK témoin, valide ainsi qu'une partie des fonctions azotées sont oxydées, et augmentent ainsi la proportion d'oxygène élémentaire sur la surface. Ce phénomène est décrit dans la littérature^[56,62,183] où il est montré que les plasmas N₂ permettent le greffage de fonctions d'azote/oxygène principalement sous formes d'amides (O=C-N).

Nous avons montré jusqu'ici quelle chimie de surface peut être apportée par le traitement par plasma sous vide. Cette chimie se montre sensible à la composition gazeuse, alors que la mouillabilité et l'adhérence le sont moins. De la même manière, la mouillabilité et l'adhérence avaient montré peu de variations en fonctions des autres paramètres plasma à cause d'une saturation rapide de la fonctionnalisation. Nous allons donc vérifier si contrairement à l'énergie de surface et à l'adhérence, la chimie peut être sensible aux autres paramètres plasma.

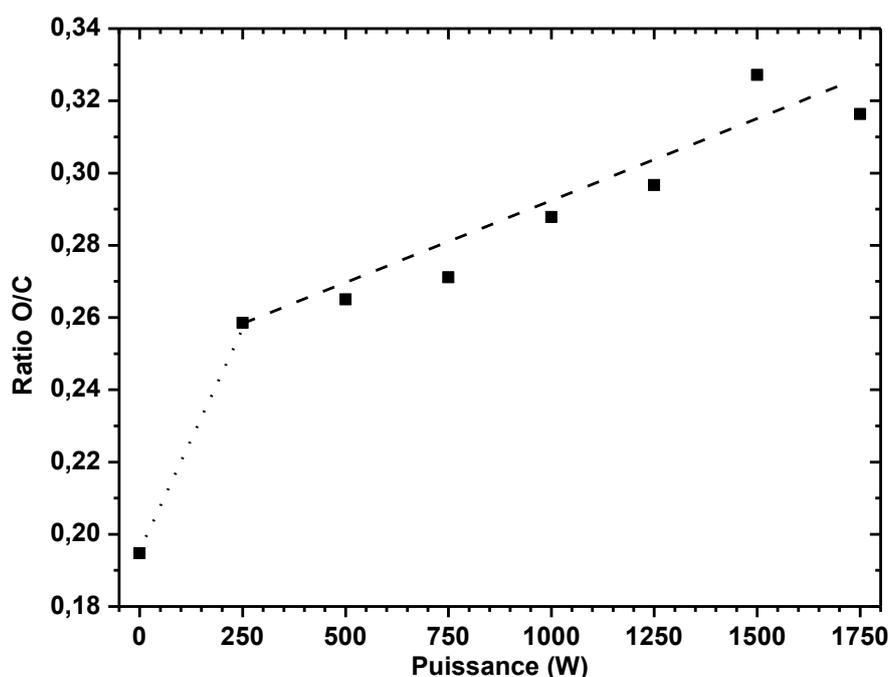


Fig. 76. Evolution du rapport O/C en fonction de P dans un plasma d'O₂ pur, pour d = 0 cm et t = 10 min ; p = 0,3 Pa.

Dans le cas d'un plasma O₂, nous étudions l'effet de la puissance sur le changement de la chimie de surface (Fig. 76). Entre 0 et 250 W, le rapport O/C augmente brutalement (0,19 à 0,26) puis évolue linéairement avec la puissance jusqu'à 1750 W, de 0,26 à 0,31. La discontinuité observée dans l'évolution du rapport O/C en fonction de la puissance montre que le traitement est efficace même à faible puissance, et que son augmentation ne permet pas de faciliter davantage l'oxydation de la surface. En effet, le gain obtenu à faible puissance est supérieur à celui obtenu sur tout l'intervalle de variation de la puissance dissipée dans le plasma : le rapport O/C augmente de 0,07 entre une surface non traitée et une surface traitée sous 250W, alors qu'il augmente de 0,05 sur les 1500 W de variation suivants. Cette évolution selon deux régimes, reportée aussi par Vandecasteele^[183], montre que les conditions de traitements sont proches de la saturation, et qu'il est peu aisé de rendre le traitement plus efficace. Ce phénomène permet d'expliquer pourquoi il n'est pas possible d'atteindre des énergies de surface ou des contraintes d'adhérence de films minces d'aluminium supérieures, puisque l'effet chimique du traitement tend à stagner dans ces conditions.

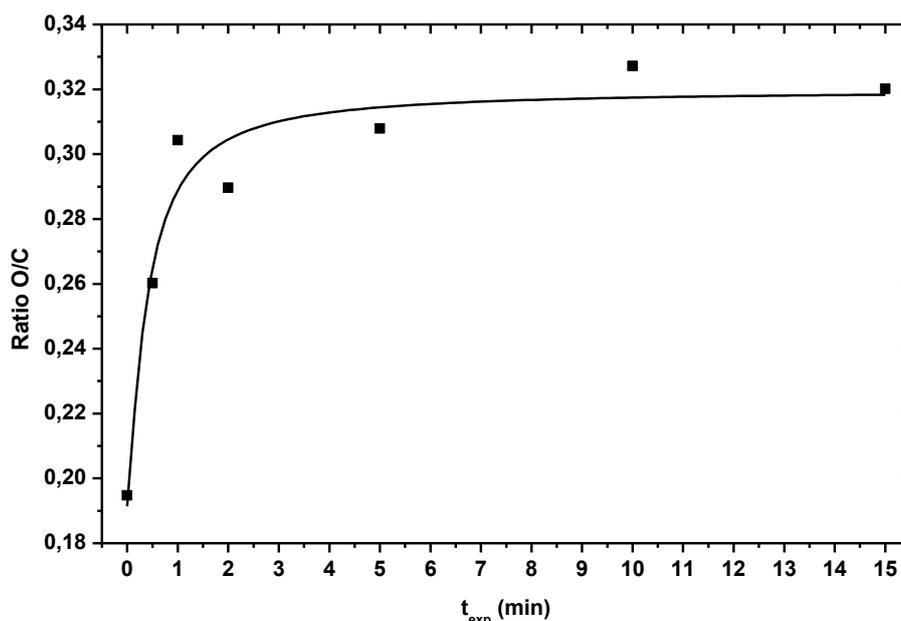


Fig. 77. Evolution du rapport O/C en fonction du temps d'exposition au plasma d'O₂ pur, pour d = 0 cm et P = 1500 W ; p = 0,3 Pa.

Pour une puissance de 1500 W, l'évolution hyperbolique du rapport O/C en fonction du temps d'exposition au plasma d'O₂ pur (Fig. 77), sature autour de valeurs proches de 0,32. Cette saturation rapide du rapport O/C dès la première minute de traitement pourrait expliquer la saturation observée pour la mouillabilité et l'adhérence pour des temps d'exposition au plasma de 5 ou 10 min. La fonctionnalisation plasma est connue pour être rapide^[62,75,173], et davantage dans le cas de traitements au dioxygène que de diazote.^[74] Le choix arbitraire du temps de traitement (5 et 10 min) considéré tout au long de ce travail se justifie d'une part pour l'assurance de traiter la surface par une phase plasma stable, et d'autre part pour définir des temps de traitement suffisamment longs pour une comparaison pertinente avec les résultats obtenus sur surface texturée^[80,184] (*confer* chapitre V.i). Ce choix de 5 à 10 min de traitement fait pour l'étude de la mouillabilité et des contraintes d'adhérence, ne permet donc pas de déceler des variations significatives dans les propriétés de surface.

Afin de mieux mettre en évidence les évolutions de la chimie de surface, les proportions relatives des composantes des spectres haute résolution du pic C 1s sont étudiées, dans un premier temps en fonction du temps d'exposition (Fig. 78).

Les composantes $\underline{\text{C}}\text{-O-C}$ et $\underline{\text{C}}\text{OO}$ augmentent dès l'exposition au plasma respectivement de 17 à 23 % et de 1,5 à 5,5 % puis restent constantes pour des temps d'exposition supérieurs à 2 min. La composante $\underline{\text{C}}=\text{O}$ n'évolue par contre que très peu (3,6 à 4,7 %) en fonction du temps d'exposition. Ceci valide l'observation faite sur l'évolution du rapport O/C présentant également une dépendance de type hyperbolique du temps d'exposition. L'analyse détaillée de ces évolutions semble indiquer

que ce sont donc ici les fonctions $\underline{C-O-C}$ et \underline{COO} , qui définissent de manière prépondérante la valeur du rapport O/C en fonction du temps d'exposition. De plus, dans la partie croissante de la courbe, une mesure d'angles de contact a été faite : pour un traitement de 30 s, une valeur de $74 \pm 1 \text{ mJ/m}^2$ a été calculée. Cette valeur est bien significativement inférieure aux valeurs obtenues (autour de 81 mJ/m^2) pour des traitements plus longs ($\geq 5 \text{ min}$) lors de l'étude de la mouillabilité, au point III.ii.1. Ce résultat prouve que le plasma à basse pression étudié ici est efficace et permet un traitement optimal pour des temps d'exposition de plus de 30 s.

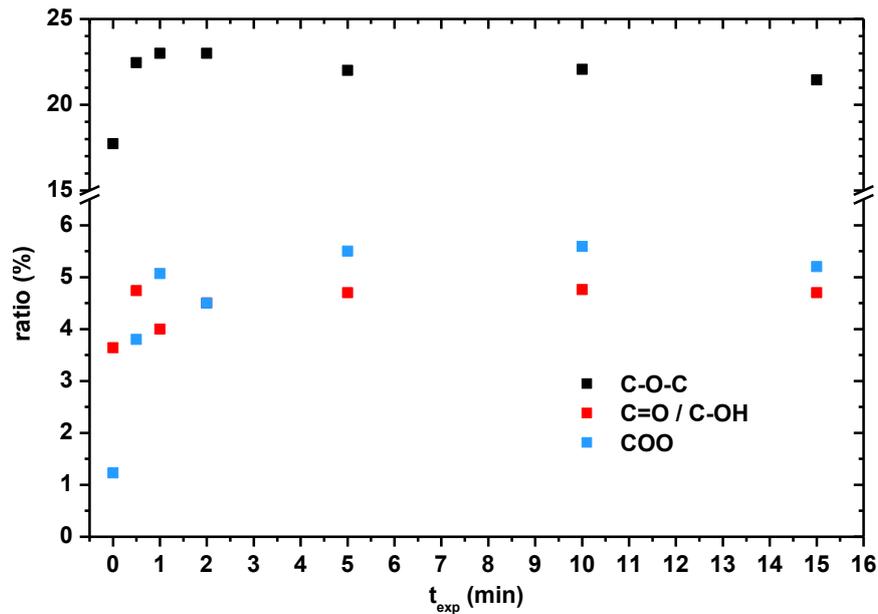


Fig. 78. Evolution du rapport des composantes du pic C1s en fonction du temps d'exposition au plasma O₂ pur, pour d = 0 cm et P = 1500 W ; p = 0,3 Pa.

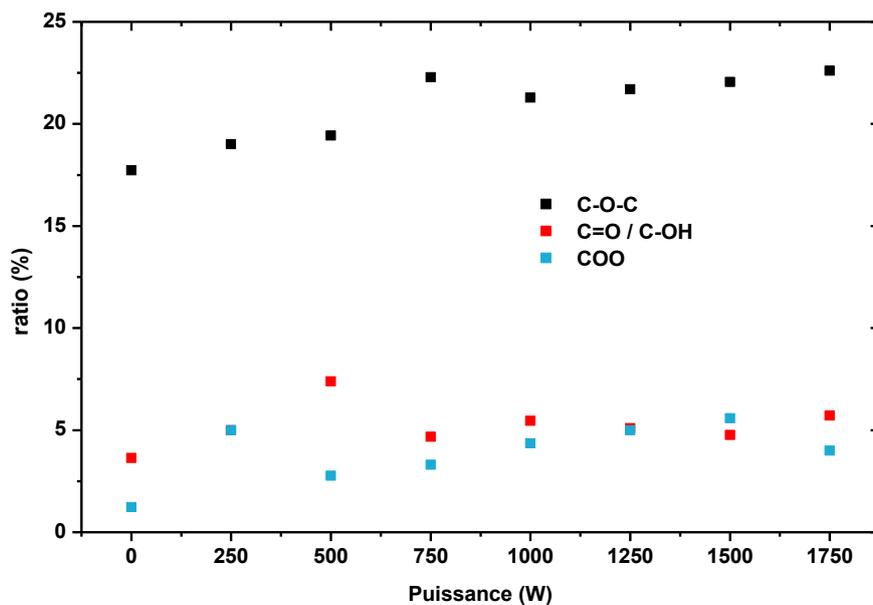


Fig. 79. Evolution des composantes du C 1s en fonction de la puissance dissipée dans un plasma O₂ pur, pour d = 0 cm et t = 10 min ; p = 0,3 Pa.

En fonction de la puissance, la Fig. 79 montre l'augmentation de la composante $\underline{\text{C}}\text{-O-C}$ de 17 à 23 %, alors que les proportions des composantes $\underline{\text{C}}=\text{O}$ et $\underline{\text{C}}\text{OO}$ varient peu ; la proportion de la composante $\underline{\text{C}}=\text{O}$ augmentant le moins. Au regard des résultats de la Fig. 76, nous pouvons conclure que le rapport O/C est principalement décrit par l'évolution de la proportion en $\underline{\text{C}}\text{OO}$ et $\underline{\text{C}}\text{-O-C}$. L'augmentation initiale forte du rapport O/C de l'échantillon brut à un échantillon traité sous 250 W pourrait correspondre à l'oxydation rapide de la surface sous forme de fonctions COO, qui augmente de 1,2 à 5,0 % et qui contribue doublement au rapport O/C (2 atomes d'O par atome de C). L'évolution linéaire observée de ce rapport O/C (Fig. 76) est ainsi exclusivement dépendante de la proportion de $\underline{\text{C}}\text{-O-C}$ greffée en surface, dont l'évolution semble quasi-linéaire en fonction de la puissance, de 250 à 1750 W.

Cette étude détaillée de la chimie de surface a permis de mieux comprendre pourquoi les énergies libres et les contraintes d'adhérence sont maximales et constantes (respectivement 81 mJ/m² et jusqu'à environ 5 MPa), par la mise en évidence d'une fonctionnalisation importante et rapide de la surface. La partie qui suit détaille les effets chimiques par le plasma sur la composition fonctionnelle de la surface dans les mêmes conditions expérimentales. L'effet de la composition gazeuse Ar/O₂ sur la chimie de la surface est donc suivi par XPS pour différentes puissances (Fig. 80 et Fig. 81).

La Fig. 80 et la Fig. 81 montrent les évolutions des composantes du carbone C 1s pour respectivement une puissance de 1000 et 1500 W en fonction de la proportion de dioxygène introduit pour un plasma Ar/O₂. Dans le cas d'un plasma Ar pur pour respectivement 1000 et 1500 W, la composante $\underline{\text{C}}\text{-O-C}$ augmente de 17,7% (PEEK témoin) à 20,3 et 18,2 % ; la proportion en $\underline{\text{C}}=\text{O}$ augmente de 3,6 % (PEEK témoin) à 4,7 et 10,4 % ; et la proportion de la composante $\underline{\text{C}}\text{OO}$ varie de 1,2 % (PEEK témoin) à 3,3 et 0,1 %. Dès l'introduction d'oxygène, les proportions de ces composantes varient par rapport au plasma Ar pur, mais restent ensuite constantes en fonction de la proportion en dioxygène introduit. On mesure ainsi pour $\underline{\text{C}}\text{-O-C}$ un plateau à 21 % (1000 W) et 22 % (1500 W), pour la composante $\underline{\text{C}}=\text{O}$ 5,5 % (1000 W) et 5,8 % (1500 W), et pour la composante $\underline{\text{C}}\text{OO}$ 4,3 % (1000 W) et 5,3 % (1500 W). Cette invariance des proportions des différentes composantes en fonction de la concentration en dioxygène introduit pourrait s'expliquer par la saturation de la fonctionnalisation dans ces conditions, comme déjà discuté précédemment.

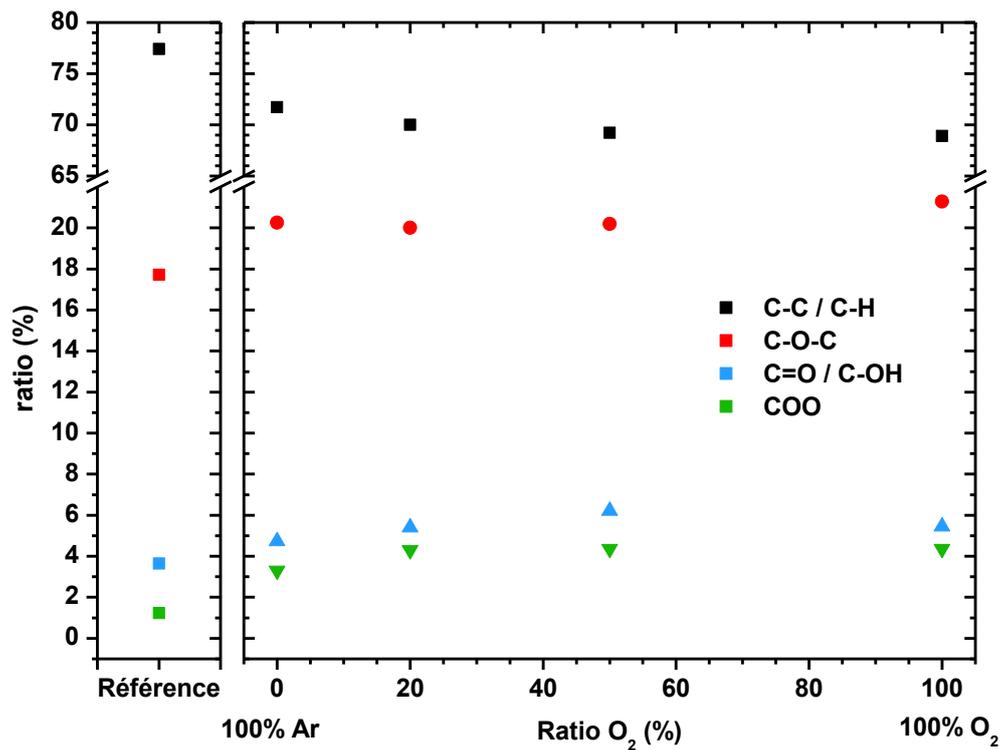


Fig. 80. Evolution des composantes du pic C1s en fonction de la concentration en oxygène dans un mélange Ar/O₂, pour P = 1000W pour d = 0 cm et t = 10 min ; p = 0,25 Pa.

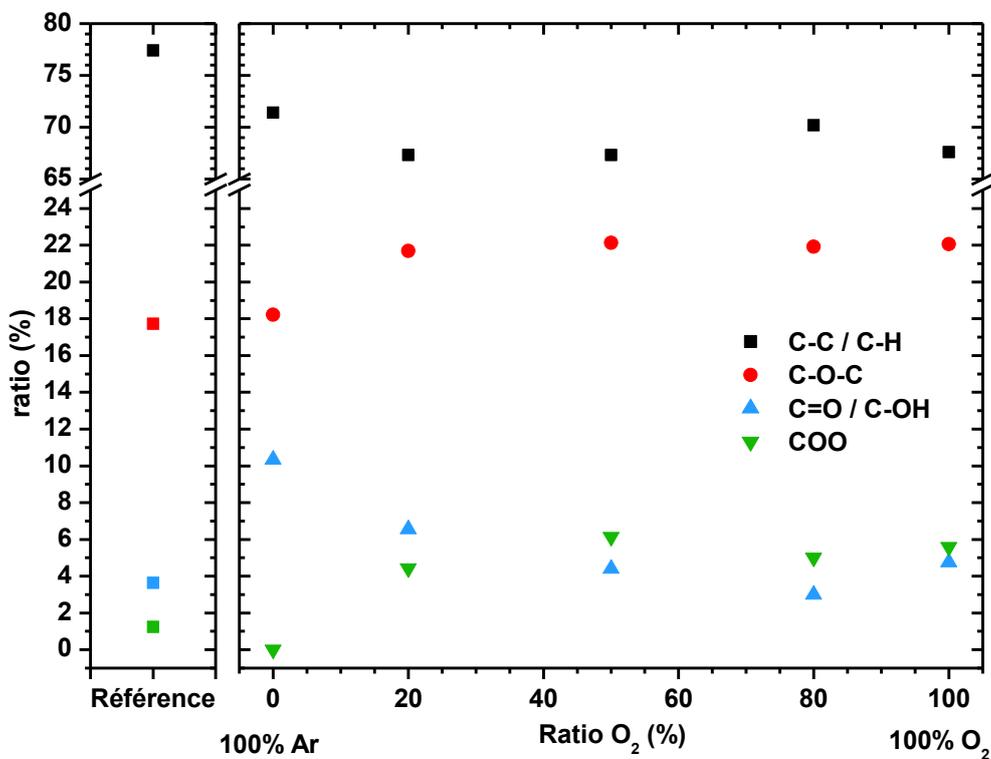


Fig. 81. Evolution des composantes du pic C 1s en fonction de la concentration en oxygène dans un mélange Ar/O₂, pour P = 1500W, d = 0 cm, et t = 10 min ; p = 0,25 Pa.

Une analyse plus détaillée des composantes à 100% d'Ar montre que (i) pour 1000 W, les proportions en $\underline{\text{C}}=\text{O}$ et $\underline{\text{C}}\text{OO}$ sont inférieures aux proportions obtenues dans les mélanges d'oxygène (respectivement 4,7 % vs 5,5 % et 3,3 % vs 4,3 %). Ce type de variation a été montrée par De Geyter^[182], qui observe une plus faible efficacité d'un plasma de gaz noble à oxyder la surface qu'un plasma d'oxygène. (ii) pour 1500 W, une forte augmentation de la proportion de la composante $\underline{\text{C}}=\text{O}$ (10,4 %), induit une proportion relative plus faible en $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$ et $\underline{\text{C}}\text{OO}$ (respectivement 18,2 et 0,1 %). Cette augmentation plus importante de la composante $\text{C}=\text{O}$ peut en fait être attribuée à la formation de fonctions phénols, issues de la post-oxydation. En effet, la formation de radicaux libres sur la surface dans le cas du plasma Ar permet le greffage d'hydroxyles (par réaction avec l'humidité ambiante), formant ainsi des phénols. La formation d'alcool phénolique pourrait ainsi expliquer la valeur élevée de l'énergie de surface calculée pour des surfaces traitées par un plasma Ar, mais présentant des contraintes d'adhérence plus faibles. En tous cas, ces observations montrent une proportion globale en fonctions oxydées inférieure à celle obtenue pour les mélanges d'oxygène. Cela confirme les hypothèses émises pour de l'évolution du rapport O/C en fonction de la concentration en dioxygène illustrée à la Fig. 73, pour laquelle ce rapport était supérieur dès son l'injection d'O₂. Dans ce cas, nous avons supposé un nombre de sites réactifs moins importants par la réticulation des chaînes polymères via recombinaison des radicaux libres formés par le plasma de gaz noble.

La détermination et la semi-quantification des fonctions greffées par le traitement plasma oxydatif ayant été faite, l'analyse peut s'étendre aux plasmas contenant du diazote (Fig. 82, Fig. 83).

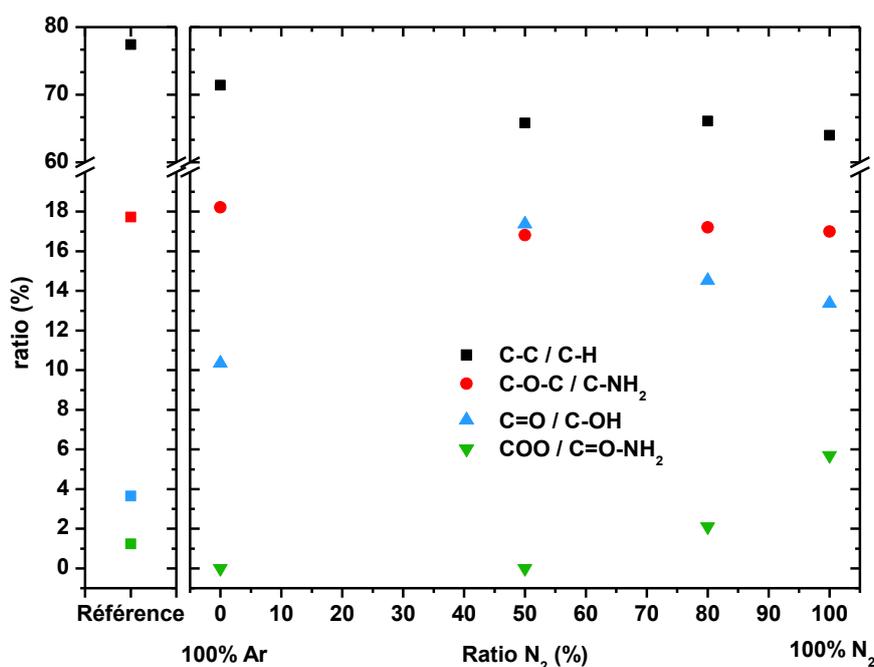


Fig. 82. Evolution des composantes du pic C 1s en fonction de la concentration en azote dans un mélange Ar/N₂, pour P = 1500W, d = 0 cm et t = 10 min ; p = 0,25 Pa.

Dans le cas d'un mélange Ar/N₂ (Fig. 82), la proportion de la composante $\underline{C-O-C/C-N}$ reste constante autour de valeurs proches de 18 % en fonction de la proportion en diazote. La proportion de $\underline{C=O}$ passe par un maximum pour environ 50 % de diazote pour diminuer faiblement en raison de l'augmentation relative de la proportion de la composante $\underline{COO/O=C-N}$. L'absence d'évolution de la composante $\underline{C-O-C/C-N}$ pourrait indiquer une compétition dans la formation des amines et des éthers, en faveur des amines lorsque la concentration en azote augmente. Or, comme le rapport O/C (Fig. 74) n'évolue pas en fonction de la proportion de N₂ introduit, la perte d'oxygène atomique par la diminution de la contribution des éthers est contrebalancée par l'apparition d'autres fonctions oxygénées. Ces fonctions oxygénées sont principalement les amides et fonctions du type COO. Les cétones et les alcools peuvent également contribuer à l'oxydation de la surface, mais dans une moindre mesure, comme le laisse supposer la diminution de la proportion en leur composante en fonction de la proportion de N₂ introduit. Leur formation est cependant possible par les mécanismes de post-oxydation déjà décrit avant, le diazote induisant les mêmes processus réactionnels oxydants en surface que l'argon^[181].

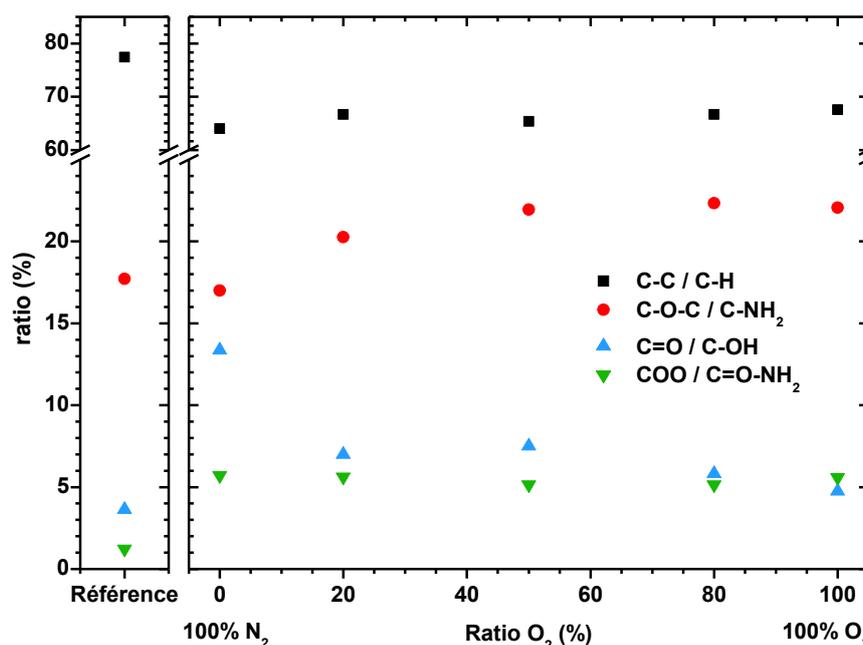


Fig. 83. Evolution des composantes du pic C 1s en fonction de la concentration en azote dans un mélange N₂/O₂, pour P = 1500 W, d = 0 cm et t = 10 min ; p = 0,3 Pa.

Dans le cas du mélange N₂/O₂ (Fig. 83), la proportion de la composante $\underline{C-O-C}$ augmente pour des concentrations croissantes en dioxygène dans le plasma, de 17,0 à 22,1 %, alors que les composantes $\underline{C=O/C-OH}$ et $\underline{COO/O=C-N}$ varient peu en fonction de la proportion en dioxygène (respectivement autour de valeurs proches de 6 et 5 %). La comparaison de ces évolutions avec les évolutions des rapports élémentaires présentées à la Fig. 75 semble confirmer l'hypothèse faite lors

de l'analyse de cette dernière. Dans ces conditions de mélange, on observait (Fig. 75) une décroissance linéaire du taux d'azote atomique greffé, et une croissance linéaire du taux d'oxygène atomique greffé, en fonction de la concentration en O_2 introduit dans le mélange N_2/O_2 . Ces évolutions supposaient une compétition dans les formations des fonctions de l'azote et de l'oxygène. En effet, la compétition entre la formation d'amines et d'éthers semble ici être en faveur de la formation d'éther lorsque la concentration en oxygène augmente. Dans une moindre mesure, il est probable qu'il existe également une compétition entre la formation d'amides et des fonctions du type COO, en faveur de ces dernières pour des concentrations en dioxygène croissantes. Cette tendance pourrait donc ainsi expliquer les évolutions linéaires de pentes opposées des rapports O/C et N/C observées sur la Fig. 75. L'absence de variations marquées des différentes composantes, et plus particulièrement dans la composante $C=O$ en fonction de la proportion en O_2 , peut s'expliquer par la diminution de la densité du plasma dès l'ajout de dioxygène, par une diminution de la température électronique et donc du taux d'ionisation ; le pic de concentration de ce groupe fonctionnel observé à 100 % de diazote ayant été attribué aux phénomènes de post-oxydation de la surface, assez efficace pour les plasmas N_2 .

Cette étude de la chimie nous montre ici l'efficacité du plasma à greffer des fonctions chimiques sur la surface du polymère, notamment des fonctions d'oxygène pour les plasmas oxydants (Ar , O_2) et d'autres, principalement amines et amides, lorsque de l'azote est injecté. Il a été montré que (i) les plasmas d'azote ou d'argon pur, induisent des phénomènes de post-oxydation permettant une augmentation de la proportion en oxygène greffé en surface, et permettent également la formation de phénols. (ii) Les plasmas d'oxygène montrent l'efficacité la plus importante dans la formation de fonctions oxydées, malgré une saturation rapide de l'effet. Cette saturation peut être attribuée à une diminution de la densité électronique du plasma pour des concentrations croissantes en dioxygène injecté dans le réacteur, ou à la saturation des sites réactionnels en surface pour ce plasma. (iii) Les plasmas de diazote permettent une chimie plus riche à la surface, principalement par la formation d'amines et d'amides, en plus des fonctions oxygénées observées pour les plasmas Ar ou O_2 . (iv) le traitement de la surface par ce type de plasma est très rapide – il sature dans la première minute du traitement – et est caractérisé par une efficacité proportionnelle à la puissance. Dans le cas de plasma d'oxygène, le traitement de la surface semble indiquer que les fonctions qui sont le plus prépondérantes dans le taux d'oxydation (représenté par le rapport O/C) sont les fonctions du type éther et COO. Ayant ainsi étudié l'influence des paramètres plasma sur les propriétés de surface, nous pouvons étudier le rôle de cette chimie de surface modifiée sur les propriétés d'adhérence et de mouillabilité de la surface du PEEK.

III.ii.4 Corrélation des propriétés de surface

Dans une stratégie d'analyse de résultats identique à celle considérée pour le plasma atmosphérique, nous vérifions un premier temps la relation entre la contrainte d'adhérence mesurée et l'énergie de surface calculée dans les mêmes conditions plasmas ; l'ensemble des données est issu des études précédentes de mouillabilité et d'adhérence. Ensuite, nous corrélons l'énergie libre à la composition chimique, et les contraintes d'adhérence des couches minces métalliques en fonction de cette même chimie. L'objectif final est de pouvoir décrire l'interdépendance de ces trois caractéristiques de surface en les corrélant ensemble.

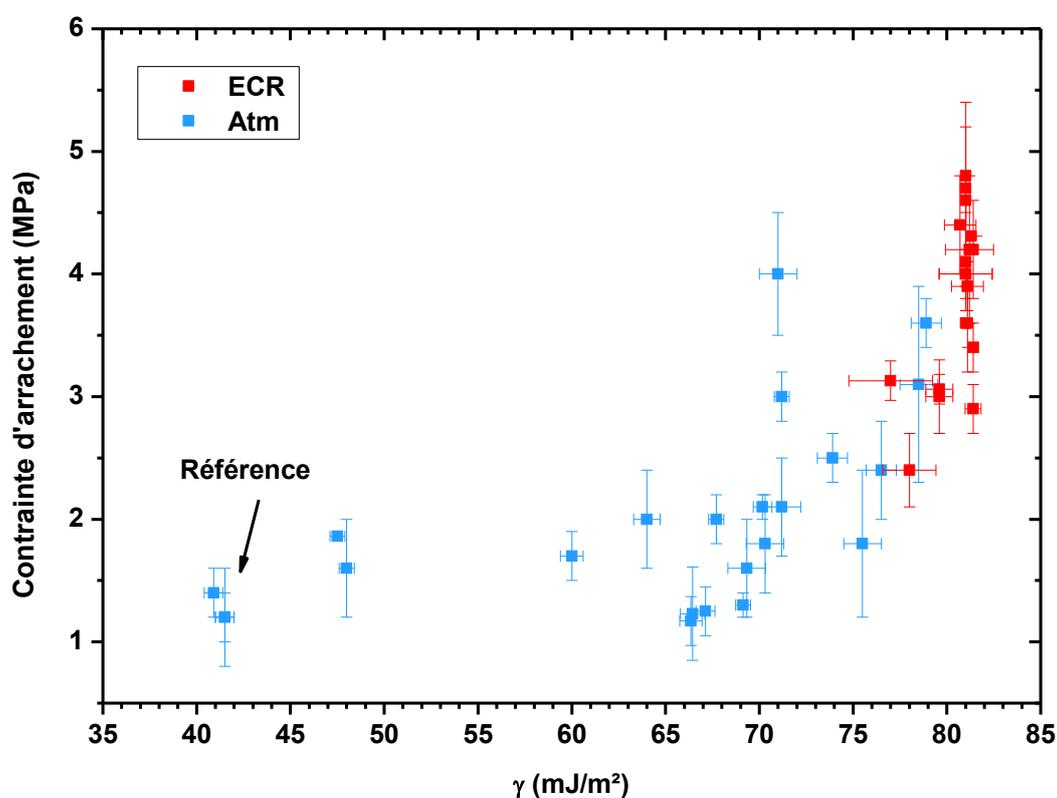


Fig. 84. Evolution de la contrainte d'adhérence d'une couche mince Al en fonction de l'énergie de surface, pour le plasma à pression atmosphérique (bleu) et basse pression (rouge) ; chaque point correspond à la mesure de la contrainte d'adhérence et de l'énergie de surface correspondante dans les mêmes conditions plasma.

L'évolution de la contrainte d'adhérence (Fig. 84) suit deux tendances : pour des énergies de surface de 75 à 80 mJ/m^2 , la contrainte d'adhérence augmente d'environ 2,5 à 3,5 MPa, dans la continuité des valeurs obtenues pour le plasma atmosphérique, pour lesquelles les données étaient comprises entre 65 et 80 mJ/m^2 et 1,5 à 4,0 MPa (Fig. 54). Ensuite, pour des énergies de surface proches de 81 mJ/m^2 , la tendance proportionnelle semble diverger, comme le montre l'augmentation progressive des contraintes pour des énergies libres de surface identiques. Cette

divergence pourrait être expliquée par la saturation des angles de contacts, dont les valeurs avoisinent 0° , quel que soit le traitement. Cette saturation induit une énergie de surface maximale qui n'évolue plus en fonction des paramètres expérimentaux du traitement, alors qu'ils peuvent encore influencer l'adhérence. Il est intéressant de noter que pour ce domaine de valeurs, toutes les ruptures sont adhésives, même pour des contraintes d'adhérence proches de 5 MPa, alors que nous avons observé des ruptures cohésives par plasma atmosphérique, lorsque la contrainte d'adhérence augmentait (Fig. 54). Cette évolution du mode de rupture avait été attribuée à l'augmentation rapide de la température à la surface du matériau pendant l'exposition au plasma atmosphérique, causant un choc thermique et dégradant ainsi thermiquement le matériau. Bien qu'il n'ait pas été possible de la mesurer, nous pouvons supposer que la température d'un plasma basse pression augmenterait plus progressivement au cours du traitement, réduisant l'intensité du choc thermique. Pour vérifier cette hypothèse, une expérience a été menée dans le cas du traitement par plasma à pression atmosphérique. Les échantillons ont été chauffés à 90°C pendant une heure avant le traitement, selon les mêmes conditions plasma pour lesquelles la rupture du substrat avait été observée. Bien que les contraintes d'adhérence n'aient pas varié de manière significative (autour de 3,6 MPa), toutes les ruptures étaient adhésives. Ceci montre que préchauffer la surface graduellement à une température du même ordre que celle mesurée sur la surface durant le traitement (*confer* III.i.1) permet d'empêcher la rupture du substrat lors de la mesure d'adhérence par plots collés. La fragilisation de la surface (par dégradation des propriétés mécaniques induite par effet thermique) dépend donc plus de la vitesse de chauffe que de la température absolue en surface. Dans le cas du plasma basse pression, cet accroissement de température est donc probablement plus lent. Les propriétés mécaniques de la surface n'étant ainsi pas altérées, il n'est pas étonnant d'observer un mode de rupture adhésif pour toutes les expériences réalisées dans cette étude.^[21]

La saturation rapide de l'énergie libre autour de 81 mJ/m^2 , et de la chimie de surface par l'évolution asymptotique du rapport O/C et des composantes C 1s rend difficile la mise en place d'une étude paramétrique afin de vérifier leur interdépendance. La saturation rapide de la fonctionnalisation souvent observée dans la littérature^[2,4,10] limite la portée de l'interprétation. Cette saturation rapide de l'effet chimique est mieux mise en évidence sur la Fig. 85.

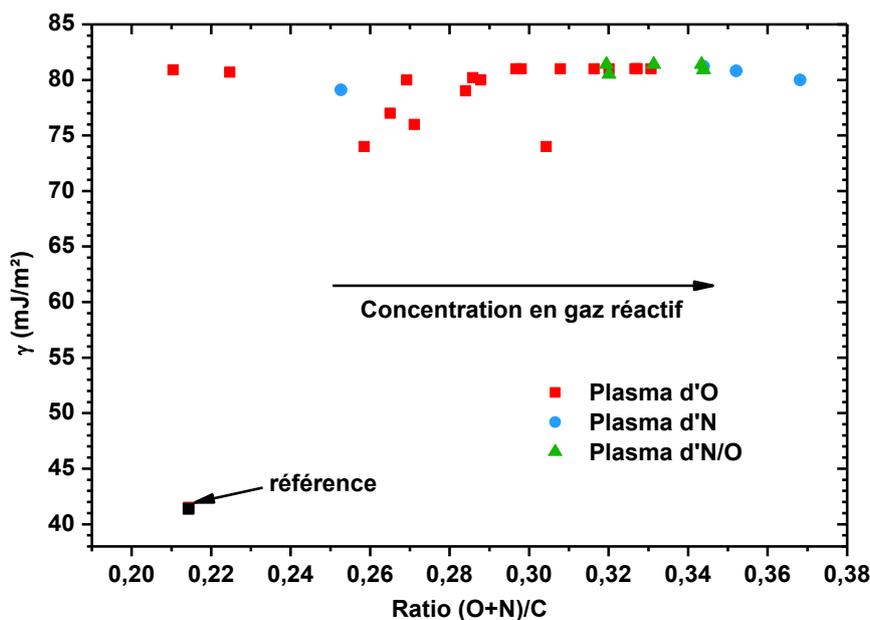


Fig. 85. Evolution de l'énergie de surface en fonction du rapport (O+N)/C pour les différents mélanges de gaz considérés.

La Fig. 85 montre l'évolution de l'énergie de surface, en fonction des rapports (O+N)/C pour toutes les conditions plasmas étudiées dans l'ensemble des mélanges Ar/O₂, Ar/N₂ et N₂/O₂. Dans le cas des plasmas Ar/O₂, le rapport (O+N)/C est égal au rapport O/C puisqu'aucune trace d'azote greffé n'avait été détectée pour ce mélange. Ce rapport augmente avec la proportion en gaz réactif injecté dans le réacteur. L'énergie de surface en fonction du rapport (O+N)/C semble indépendante de ce rapport, quels que soient le mélange gazeux ou la condition plasma étudiée. Cette invariance illustre bien la saturation du mouillage, alors que l'XPS révèle une chimie riche apportée aux surfaces fonctionnalisées, dépendante des conditions plasmas. Cette disparité dans les évolutions pourrait être due à la profondeur d'analyse des deux méthodes. En effet, la mouillabilité est représentative de l'extrême surface, tandis que l'XPS présente une profondeur d'analyse de l'ordre de 10 nm. Si l'XPS permet de mettre en évidence des modifications de la surface malgré un résultat moyenné sur toute la profondeur d'analyse, c'est que (i) cette modification de la surface est significative et donc très marquée, ou (ii) pour ce type de plasmas, la portée de la fonctionnalisation s'étend sur une certaine profondeur sous la surface, et être détectée par XPS. Or, les fonctions chimiques greffées sont idéales pour l'amélioration de la mouillabilité puisque permettant des interactions favorables avec les deux liquides étalons utilisés. L'efficacité importante du traitement, vérifiée même pour des puissances minimales et des temps d'exposition faible, ne permet donc pas d'étudier systématiquement l'interdépendance des propriétés chimiques et thermodynamiques des surfaces traitées du PEEK. C'est pourquoi cette partie ne sera pas discutée, par manque de variation significative dans les tendances. L'étude portera donc directement sur la corrélation entre la chimie et les propriétés d'adhérence de la surface.

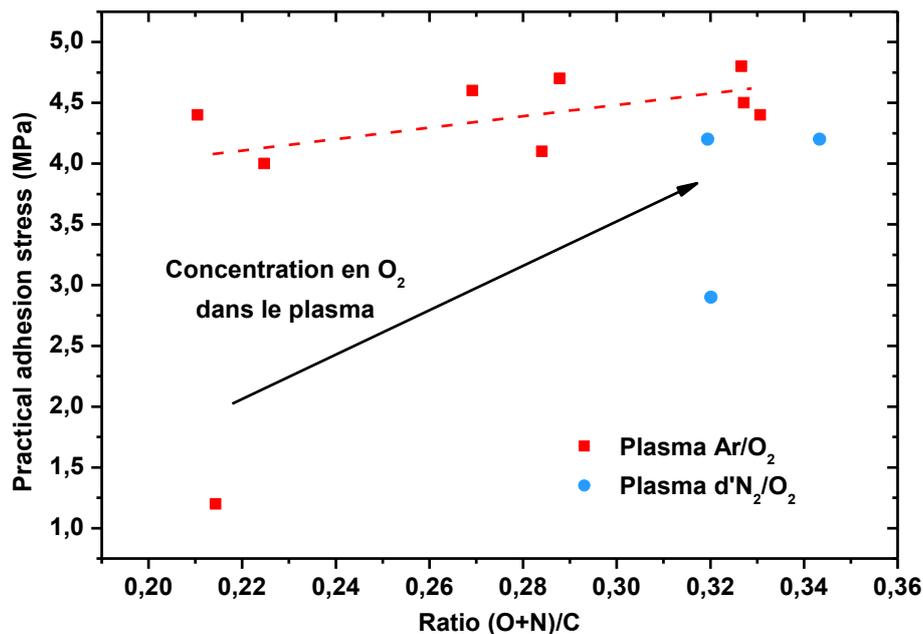


Fig. 86. Evolution de la contrainte d'adhérence en fonction du rapport (O+N)/C pour les différents mélanges de gaz considérés.

La Fig. 86 montre ainsi l'évolution de la contrainte d'adhérence (i), en fonction du rapport (O+N)/C, de $4,1 \pm 0,4$ MPa à $4,8 \pm 0,2$ MPa pour les échantillons traités sous plasma Ar/O₂ (rouge), et (ii) l'augmentation de la contrainte d'adhérence pour les plasmas N₂/O₂ de $2,9 \pm 0,4$ à $4,2 \pm 0,1$ MPa (bleu). Dans le cas Ar/O₂, l'évolution linéaire de la contrainte d'adhérence en fonction du rapport (O+N)/C, qui équivaut ici au rapport O/C, montre donc bien un type de corrélation identique à celle observée pour le système à pression atmosphérique, entre la contrainte d'adhérence et l'oxydation de la surface. Par contre, l'augmentation initiale à partir d'une surface témoin ($1,2 \pm 0,4$ MPa) à environ 4 MPa dès le traitement par plasma, même pour des rapports O/C faibles, n'était pas aussi marquée pour le système à pression atmosphérique. Cette augmentation, qui témoigne encore de l'efficacité plus importante du traitement pas plasma basse pression, ne peut être expliquée uniquement par les rapports élémentaires. Pour le plasma du mélange de diazote-dioxygène, la contrainte d'adhérence la plus basse (2,9 MPa) correspond au plasma de diazote pur ; la contrainte augmente ensuite à des valeurs avoisinant les 4,5 MPa quel que soit la proportion de dioxygène introduit. D'une part, cette évolution confirme que la saturation du traitement lorsque la concentration en dioxygène augmente peut être attribuée à une diminution de la température électronique du plasma. D'autre part, cette évolution montre que les fonctions azotées (amines et amides) forment des liaisons moins fortes avec les atomes métalliques, induisant une adhérence plus faible du revêtement.

Pour pouvoir mieux identifier le rôle de la chimie sur les propriétés d'adhérence des revêtements, la même analyse est réalisée, avec les composantes du spectre haute résolution du C 1s. La Fig. 87 montre que l'augmentation de la contrainte d'adhérence, de la référence ($1,2 \pm 0,4$ MPa) aux surfaces traitées (de 4,1 à 4,8 MPa) augmente lorsque la concentration en groupements de type C=O et COO augmente, et lorsque la concentration en C-O-C et C-C/C-H diminue. Cette observation est en adéquation avec celle faite pour les plasmas atmosphériques, pour lesquels la contrainte d'adhérence augmentait avec les fonctions très polaires (C=O et COO). Les fonctions éthers, pour lesquelles la contribution à l'adhérence par des interactions chimiques était ambiguë dans l'étude du système à pression atmosphérique, est ici plus claire : l'augmentation générale des contraintes, alors que la proportion en C-O-C diminue par rapport à la référence, montre que ce groupement n'est pas la fonction chimique qui influence l'adhésion d'atomes métalliques, et donc l'adhérence du revêtement.

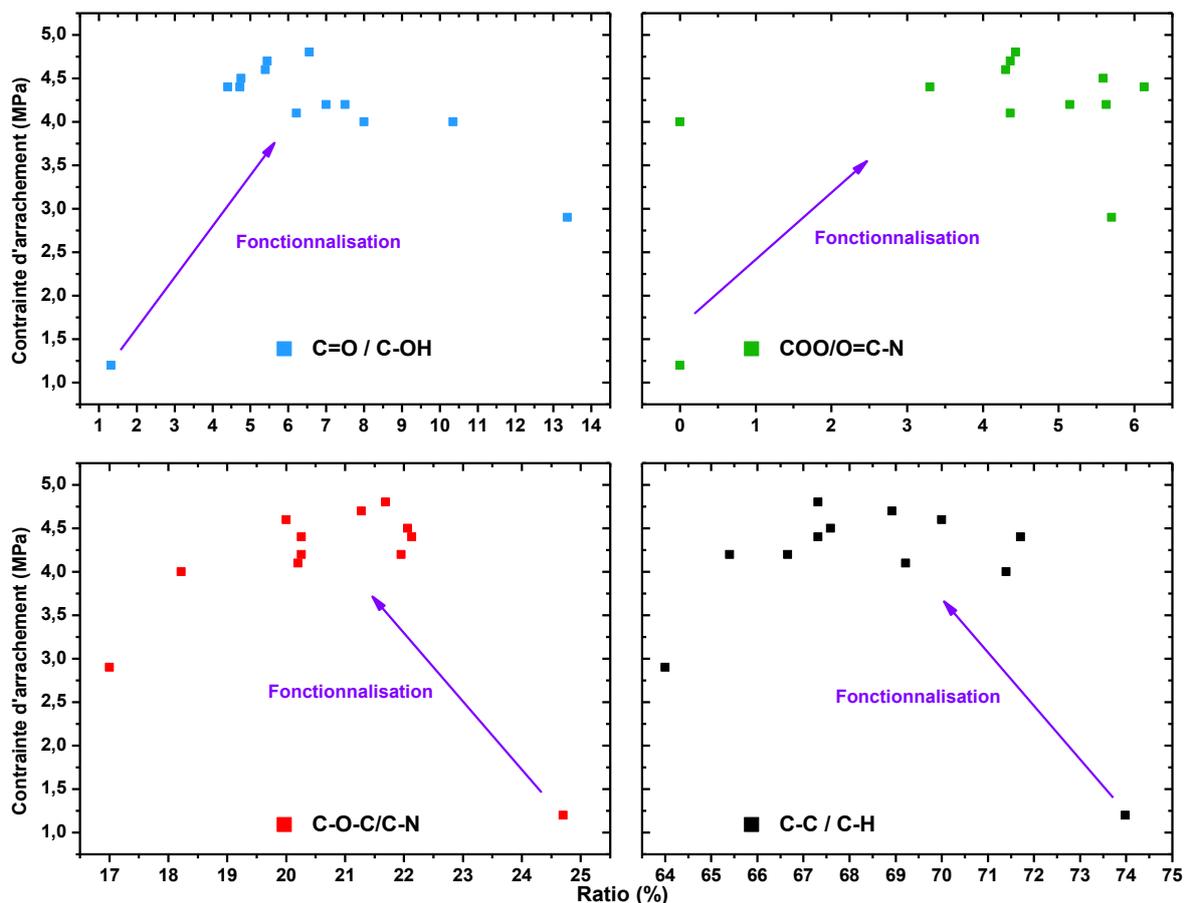


Fig. 87. Evolution de la contrainte d'adhérence en fonction du rapport des composantes du spectre haute résolution C 1s pour les différents mélanges de gaz considérés. Bleu : C=O/C-OH ; vert : COO/O=C-N ; rouge : C-O-C/C-N ; noir : C-C/C-H

Il est intéressant de remarquer ici que l'intervalle de variation des différentes composantes est plus restreint que pour le plasma atmosphérique, notamment dans le cas des fonctions polaires C=O et COO. Ceci semble donc indiquer que l'oxydation est plus efficace dans le cas du plasma atmosphérique. Néanmoins, les contraintes d'adhérence sont plus importantes dans le cas du plasma basse pression. Ceci signifierait que le plasma à basse pression permettrait une meilleure accroche des revêtements métalliques, malgré une oxydation de la surface moins importante en termes de groupements favorables à l'adhérence (C=O et COO). Or, l'ensemble des intervalles de variation des différentes composantes sont au plus aussi larges que les domaines dans lesquels nous observons une rupture adhésive pour le plasma atmosphérique (*confer III.i.5*). Ceci pourrait montrer l'influence importante de la dégradation thermique du matériau, plus limitée lors d'un traitement plasma basse pression pour lequel toutes les ruptures sont adhésives, du fait de l'absence de choc thermique. L'évolution de la rupture vers un mode cohésif se répercuterait donc sur la tenue de tout l'assemblage^[185]. Les contraintes d'adhérences importantes (proches de 4,0 MPa) mesurées dans le cas des traitements par plasma atmosphérique semblent donc atteindre de tels niveaux grâce à l'oxydation de la surface plus efficace que le plasma sous vide, mais subit une limitation importante de la tenue de l'assemblage par une dégradation thermique de la surface.

Cette étude nous révèle donc que le plasma ECR basse pression induit une fonctionnalisation rapide et saturante de la surface même lors de l'utilisation d'argon ou de diazote, mais plus restreintes en termes de concentration en fonctions polaires que pour le plasma atmosphérique. Cette étude montre que les fonctions greffées sur la surface contribuent toutes à l'amélioration du mouillage du polymère, comme le montre la saturation de l'énergie libre de surface, quelles que soient les conditions plasma. L'amélioration de l'adhérence des revêtements métalliques est cependant plus nuancée et montre d'une part qu'elle est dépendante de la fraction de dioxygène introduit, moins de celle de diazote. D'autre part, les mécanismes responsables de l'amélioration de l'adhérence sont communs aux deux plasmas. En effet, dans les deux cas, la proportion en fonctions polaires (C=O et COO) est le paramètre le plus déterminant dans l'augmentation de l'adhérence par formation de liaisons à l'interface des couches minces métalliques et du polymère. Cette similitude s'arrête cependant aux tendances observées : la chimie de la surface à elle seule ne suffit pas à expliquer comment un revêtement métallique adhère à la surface. La prise en compte de la mécanique de la rupture est tout autant nécessaire, et permet d'expliquer la divergence observée entre les contraintes d'adhérence observées pour les deux types de plasma étudiés. En effet, la fragilisation de la surface par un choc thermique induit des mécanismes de rupture différents, ce qui induit de ce fait des niveaux d'adhérence différents.

III.iii Étude du vieillissement : rôle de l'eau sur le vieillissement des échantillons

Le traitement chimique des surfaces n'est pas durable dans le temps et disparaît après la fonctionnalisation. Les mécanismes de cette perte de l'effet du traitement dépend du matériau traité, mais reste observée pour divers types de substrats^[139,142,186,187]. La fonctionnalisation chimique de la surface par plasma n'est pas une exception et subit également cette disparition de propriétés modifiées. Ce phénomène induit la disparition des fonctions actives en surfaces, parfois totale, et induit une perte des propriétés de mouillage et de potentiel d'adhésion, vis-à-vis de revêtements ou d'adhésifs.^[141] La fonctionnalisation du PEEK est également sujette au phénomène de vieillissement, comme déjà reporté par ailleurs^[69,143].

Après le traitement par plasma atmosphérique, les échantillons de PEEK ont été conservés dans différentes conditions pendant une semaine (Fig. 88) : (i) dans un environnement ambiant, c'est-à-dire sans contrôle des conditions de température et d'humidité relative (%HR) (mesurées autour de valeurs de respectivement 20 °C et 60 %HR), (ii) dans une atmosphère saturée d'eau à température ambiante, (iii) dans une atmosphère sèche (15 %HR), et (iv) dans un vide primaire sec (10 kPa, 15% HR). La Fig. 88 montre l'évolution des énergies de surface en fonction du temps d'exposition dans ces conditions de stockage. Les valeurs moyennes des conditions sèches (atmosphère sèche et vide sec), et des conditions humides (condition ambiante et à saturation d'eau) sont approchées par une fonction décroissante.

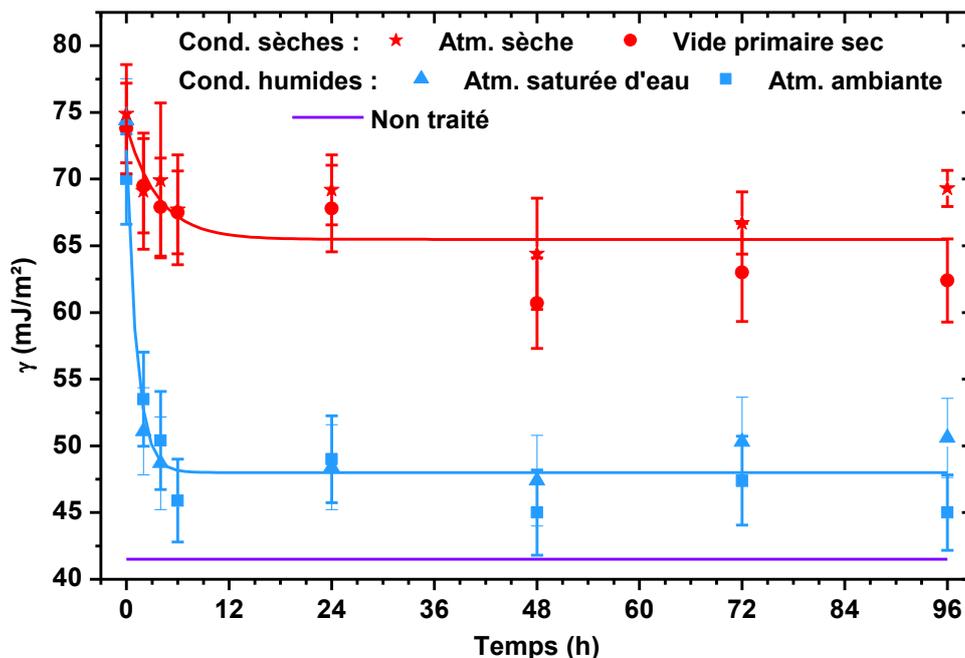


Fig. 88. Evolution de l'énergie de surface en fonction du temps de stockage pour différentes conditions de stockage ; les conditions du traitement plasma sont $v = 50$ mm/s, distance torche – surface de 2 cm et pour 2 scans.

Sur les 6 premières heures de stockage l'énergie de surface diminue de 75 MJ/m^2 à 48 MJ/m^2 pour les conditions humides alors qu'elle ne diminue que de 75 MJ/m^2 à 65 MJ/m^2 pour les conditions sèches. Les conditions humides (à l'atmosphère et à saturation d'eau) ne sont pas discriminables au vu des barres d'erreur ; la même observation peut être faite pour les deux conditions sèches (atmosphère sèche et vide sec). Au-delà de 6 heures, l'énergie de surface reste constante à des niveaux respectifs de 48 et 65 MJ/m^2 . Dans les conditions humides, le palier atteint pour les valeurs des énergies de surfaces (48 MJ/m^2) indique que la surface revient à ses propriétés d'origine ($41,5 \text{ MJ/m}^2$). Malgré une décroissance initiale, cet effet n'est pas observé pour le stockage en condition sèches. L'humidité relative ambiante est le principal paramètre dans le processus de perte d'activation chimique ; les autres conditions de stockage semblent peu ou pas influentes sur le vieillissement. L'influence de l'humidité sur le vieillissement pourrait s'expliquer par l'eau adsorbée sur les surfaces, cette dernière jouant le rôle de plastifiant pour certains polymères^[131] favorisant ainsi les réorganisations de surface par rotation de conformation et reptation des chaînes polymères et des groupes pendants vers le cœur du matériau. Ce phénomène de réorganisation de la matrice polymère, de la surface vers le cœur du matériau diminue l'énergie de surface, jusqu'à revenir à sa valeur initiale en fonction du temps. En effet, il est montré que l'augmentation de l'énergie interfaciale entre l'environnement et la surface par la fonctionnalisation des chaînes polymères au voisinage de la surface du matériau, induit une déstabilisation du système ; celle-ci favorise les réorganisations de surfaces pour stabiliser le système. Par ailleurs, plus la différence entre l'énergie de surface avant et après traitement est importante, plus la déstabilisation est critique,^[130] favorisant davantage la réorganisation de surface vers une relaxation du système. Il est important de noter ici que la cinétique du vieillissement semble identique pour toutes les conditions de stockage, comme le montre la décroissance des énergies libre sur les 6 premières heures de vieillissement, indiquant l'importance des propriétés physicochimiques du polymère telles que la température de transition vitreuse (T_g)^[132], le taux de cristallinité^[133] ou le taux de réticulation^[134]. Le modèle proposé par Mortazavi^[136] explique ce phénomène de réorganisation avec une dépendance de la cinétique du vieillissement sur de telles propriétés physicochimiques. Cette décroissance de la fonctionnalisation observée ici en 6 heures peut donc être propre au PEEK, et plus particulièrement de la différence entre sa T_g (température de transition vitreuse) et la température de stockage.^[132] En conclusion, la méthode la plus aisée pour conserver cette activation de surface serait de stocker les échantillons dans une atmosphère sèche.

Pour vérifier la stabilité des propriétés de surfaces fonctionnalisées sur une plus longue durée dans des conditions sèches, un vieillissement de 10 semaines a été réalisé (Fig. 89).

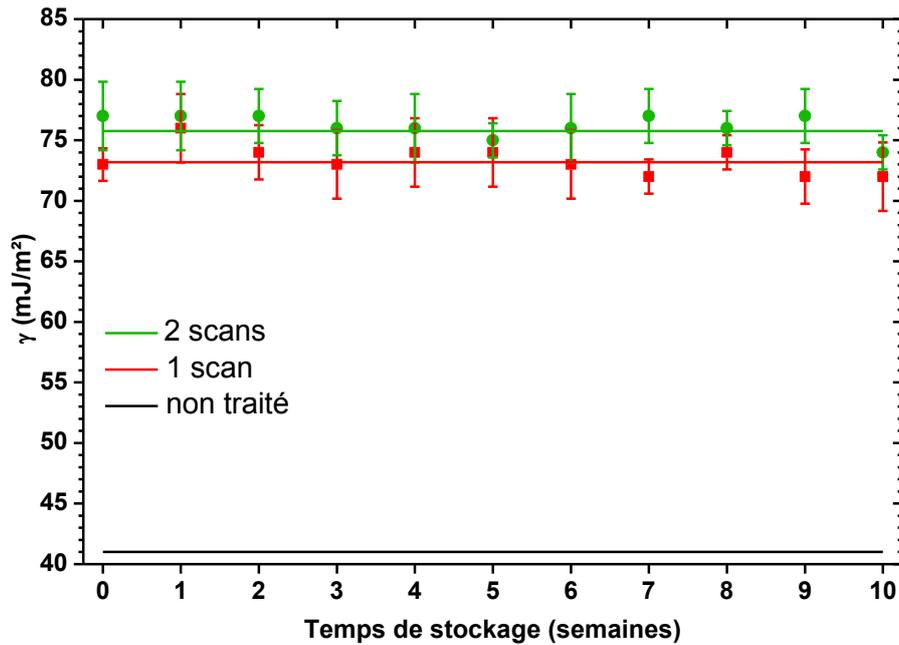


Fig. 89. Evolution de l'énergie libre de surface en fonction du temps de stockage dans une atmosphère sèche (15 %HR) et pour 1 et 2 scans du plasma. Les conditions de traitement sont : vitesse de scan de 50 mm/s et une distance torche – surface de 2 cm.

Une invariance de l'énergie libre en fonction du temps de stockage dans une atmosphère sèche (15 %HR), pour des valeurs moyennes de 73 et 76 mJ/m² pour respectivement 1 et 2 scans est observée (Fig. 89). La différence observée dans les énergies libres est attribuée à la désorption d'eau consécutive aux différents passages, les échantillons n'étant pas pré-séchés pour cette étude (*confer* discussion relative à la Fig. 40). La stabilité de l'énergie libre de surface, même après 10 semaines de stockage, montre qu'il est donc possible de maintenir longtemps – au moins 2 mois – les propriétés de mouillage de la surface du PEEK par le stockage après traitement dans des conditions suffisamment sèches pour éviter les phénomènes de réorganisations de surface liés à l'eau adsorbée.

La corrélation dans les évolutions des énergies de surface et des contraintes d'adhérence observée précédemment devrait elle aussi dépendre des conditions de stockage. La dépendance des contraintes d'adhérence des films minces métalliques déposés sur les surfaces activées, après une période de plusieurs semaines de stockage dans une atmosphère sèche est reportée en Fig. 90. La figure montre que l'énergie libre de surface et la contrainte d'adhérence restent toutes les deux constantes après deux mois de stockage dans une atmosphère sèche (15 % HR). L'énergie libre de surface reste constante autour de valeurs supérieures à 70 mJ/m² (73 mJ/m² pour 1 scan et 77 mJ/m² pour 2 scans) ; la contrainte d'adhérence est constante autour de 4 MPa, mais il est difficile de distinguer dans ce cas une différence en fonction du nombre de scans. Cette étude confirme que la fonctionnalisation peut être maintenue pendant plusieurs mois de stockage dans des conditions sèches. En effet, le stockage en conditions sèches permet de conserver la mouillabilité et le potentiel

d'adhérence de la surface après traitement, comme en témoignent les valeurs importantes et constantes des énergies libres de surface et des contraintes d'adhérence. Les propriétés d'adhérence sont donc ainsi également corrélées à la mouillabilité au travers des phénomènes de vieillissement. Cette étude montre que le taux d'humidité dans l'atmosphère est le paramètre le plus important, sinon le seul, à considérer pour le stockage des matériaux traités pour la conservation des propriétés de surfaces activées. Pour des applications industrielles, la durée séparant la fonctionnalisation par plasma de l'application d'un revêtement (le temps d'ouverture) peut donc être critique en environnement non contrôlé.

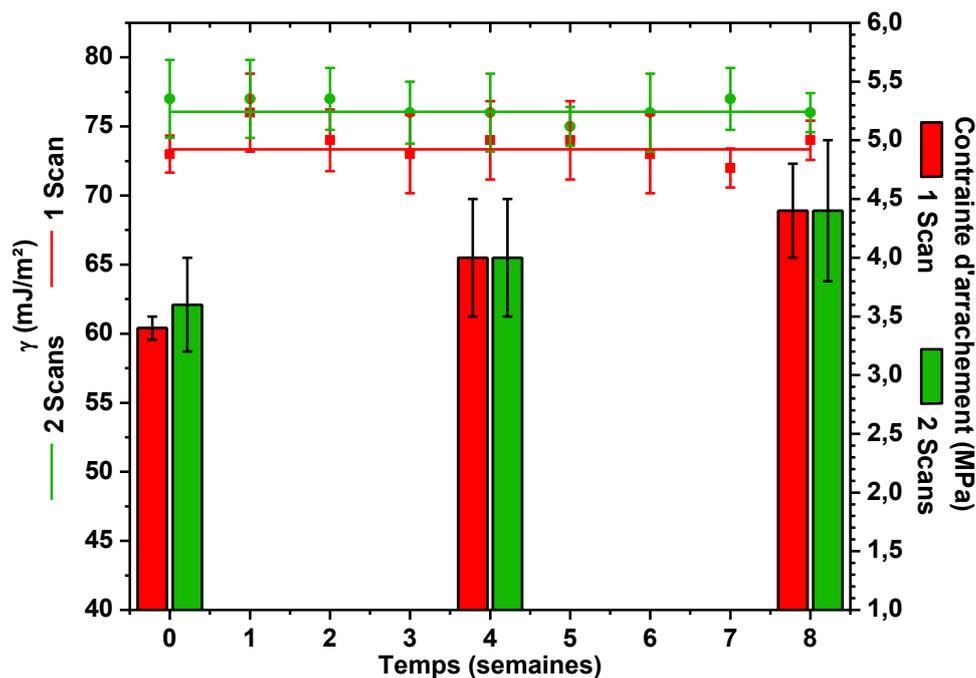


Fig. 90. Evolution de la contrainte d'adhérence (colonnes) en fonction du temps de stockage dans une atmosphère sèche (15 %HR) et pour 1 et 2 scans du plasma. Les conditions de traitement sont : vitesse de scan de 50 mm/s et une distance torche – surface de 2 cm. Pour référence, l'évolution de l'énergie libre de surface de la Fig. 89 est représentée (lignes).

Chapitre IV :
Étude de l'influence de la topographie de la surface du PEEK sur l'adhérence d'aluminium

Nous étudions dans cette partie le rôle d'une texturation de surface par laser sur les propriétés d'adhérence du PEEK. Cette étude est présentée en deux parties : dans une première partie, nous étudions l'interaction du laser avec la surface du PEEK en mode statique, puis en mode dynamique. La description des phénomènes d'ablation par le mode statique permet de mieux comprendre les textures complexes obtenues suivant la définition des motifs considérés en mode dynamique. La deuxième partie de cette étude concerne ainsi l'influence des géométries de motifs sur les propriétés d'adhérence, en tenant compte de l'étude de l'interaction du rayonnement laser et de la surface.

IV.i.1 Étude de l'interaction LASER-PEEK

Cette partie de l'étude de la texturation par laser a pour but de décrire l'interaction du rayonnement laser avec la surface du PEEK et de mettre en évidence tous les phénomènes physicochimiques se déroulant à la surface du matériau. La caractérisation des ces phénomènes permet d'expliquer le mode de formation des structures texturées et de mieux comprendre les résultats d'amélioration de l'adhésion par la gravure de structures de géométries définies. Dans un premier temps, nous étudions l'ablation dans un mode statique, c'est-à-dire pour laquelle le laser ne se déplace pas et induisant ainsi la formation de cavités circulaires ponctuelles – qu'on qualifiera de trous par simplicité. La seconde partie se réfère à l'ablation dans un mode dynamique : le laser se déplace le long de la surface de manière à ce que chaque tir du laser chevauche le précédent, suffisamment proche pour considérer le tracé gravé comme continu (la distance entre deux centres de cavités circulaires doit être inférieure au diamètre du spot laser). Les propriétés du matériau ainsi traité seront également étudiées dans une troisième partie.

IV.i.1.a) Etude de l'ablation en mode statique.

Les caractéristiques du laser, ainsi que les variables étudiées dans cette expérience sont reportées dans le Tableau 11. Ce laser, d'impulsion femtoseconde, permet d'accumuler une forte densité d'énergie sur un laps de temps plus court que les phénomènes de dissipation thermique dans le matériau, limitant la fusion locale de la surface.

Tableau 11. Etude de l'ablation en mode statique : paramètres du laser

Laser : $\lambda = 1026 \text{ nm}$; $t = 224 \text{ fs}$; $\varnothing \text{ spot} = 40 \mu\text{m}$	
Variables :	
Puissance (P, [W])	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
Fréquence (v, [kHz])	50 et 610
Nombre de tirs	1, 2, 5, 10

Une analyse systématique de l'influence de la puissance, du nombre de tirs et de leur fréquence sur la géométrie du trou ablaté a donc été réalisée. Des exemples typiques de trous obtenus en mode statique sont représentés sur la Fig. 91.

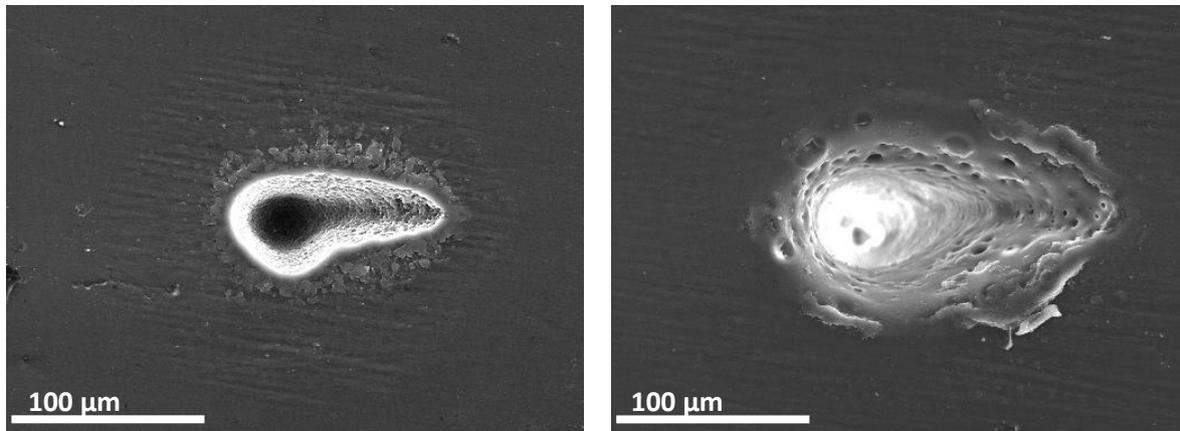


Fig. 91. Impacts lasers ponctuels pour $P = 5 \text{ W}$, $\nu = 50 \text{ kHz}$. Gauche : 1 tir, droite : 10 tirs. Grossissement $\times 400$.

Ces clichés montrent que la géométrie du trou n'est pas influencée par le nombre de tirs ; cette observation est également valable pour le reste des paramètres du laser. La taille moyenne d'un trou est de l'ordre de $40 \mu\text{m}$ dans le plan de la surface ; leur forme évasée implique que la dimension du fond du trou est de l'ordre de $30 \mu\text{m}$. Cependant, ces trous présentent une forme dissymétrique ellipsoïde, qui pourrait être expliquée par le trajet optique du faisceau infrarouge. En effet, le faisceau laser est balayé sur la surface par un jeu de lentilles qui produit une inclinaison du faisceau incident pouvant produire ces formes. Cette hypothèse se justifie par le fait que la partie allongée et plus diffuse du trou (sur la Fig. 91, sur la droite du trou) est orientée du côté du point de référence du faisceau laser ; ce point de référence correspond à la position où le faisceau est normal par rapport à la surface et à partir duquel la distance du point focal est optimisée. La nuance de gris de l'image du cliché de microscopie électronique, se décalant vers le blanc pour un nombre de tirs supérieur, indique un effet d'accumulation de charges électroniques à la surface plus importante. Cet effet de charge de la surface, induit par la faible conductivité du PEEK, est attribué à une profondeur du trou plus importante lorsque le nombre de tirs augmente. Un changement de mise au point nous permet d'étudier en détail le fond de l'impact laser. Des clichés obtenus sont représentés sur la Fig. 92. L'aspect du fond du trou montre l'apparition d'une texture aléatoire secondaire dont la morphologie est indépendante des paramètres laser. Cette structure aléatoire peut-être due à la perturbation du laser par des impuretés présentes dans le polymère (charges, ou résidus de catalyseur de synthèse) et dont les absorptions sont différentes de celle de la matrice, ou par des phénomènes de recristallisation suite à une fusion locale dans la proximité de l'impact laser.^[105] L'utilisation d'un laser infrarouge s'accompagne de phénomènes thermiques toujours présents, pouvant induire une moins bonne résolution de la gravure que dans le cas de lasers UV du fait de phénomènes de diffusion thermique.^[108]

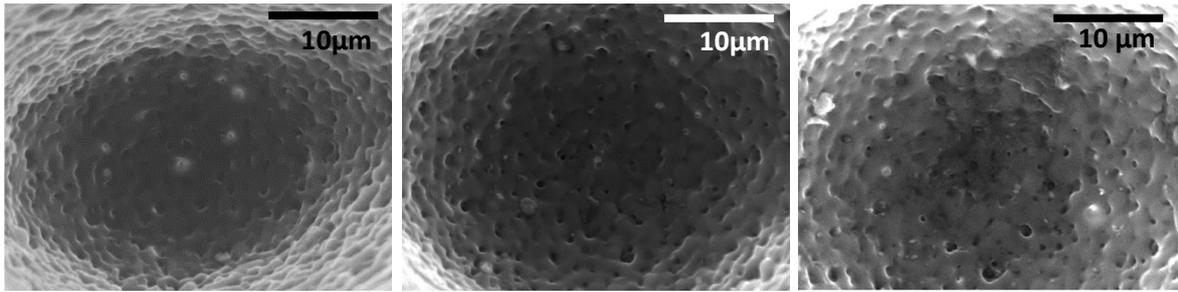


Fig. 92. Impacts laser ponctuel pour 2 tirs, $v = 50$ kHz. Gauche : $P = 2$ W ; centre $P = 5$ W ; droite $P = 8$ W. grossissement $\times 3000$.

Ces impacts laser sont de plus caractérisés par deux zones distinctes (Fig. 93) : le trou ablaté lui-même et une zone diffuse autour du trou, la zone affectée thermiquement (ZAT) ; cette zone est caractérisée par une structure périodique parallèle à l'axe de grande dimension (longueur) du trou. Ces rides (ou « ripples ») désignées sur le cliché en rouge sur la Fig. 93 sont attribuées à un effet thermique dû à l'absorption du polymère à la longueur d'onde correspondant au domaine IR, structures par ailleurs observées par Serafetinides & al^[112].

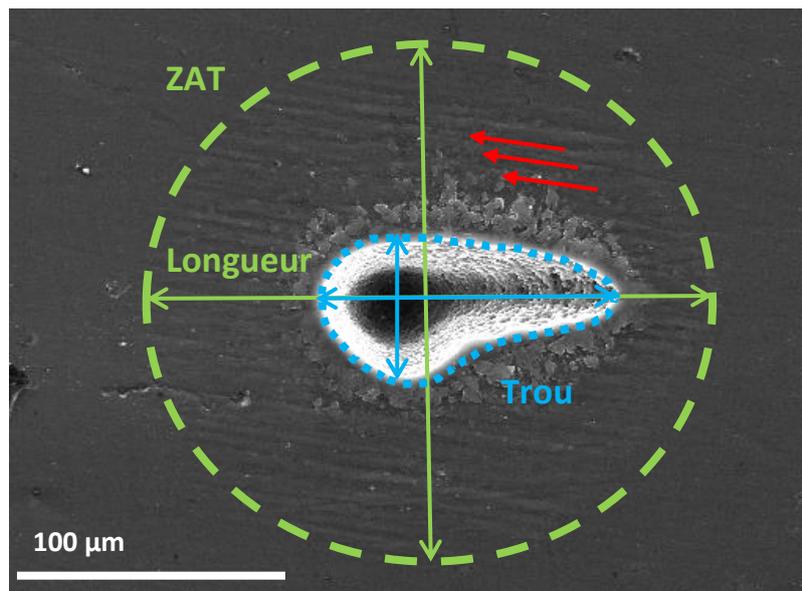


Fig. 93. Représentation des différentes zones étudiées : le trou au centre (bleu), la ZAT (vert) et les rides (rouge).

La microscopie électronique permet de suivre l'évolution des dimensions du trou et de la ZAT en fonction des paramètres du laser (Fig. 94). Pour faciliter l'interprétation, la dissymétrie des géométries induite par l'inclinaison du laser a été négligée ; les dimensions rapportées sont les dimensions les plus petites mesurées (perpendiculaires à l'axe de grandes dimensions de la Fig. 93). Le choix de présenter l'évolution des petites dimensions se justifie par le fait que ces dimensions correspondent à celles obtenues dans le cas d'un trou circulaire. L'ensemble des grandes dimensions des trous et ZAT suivent la même tendance et ne sont pas montrées pour plus de clarté.

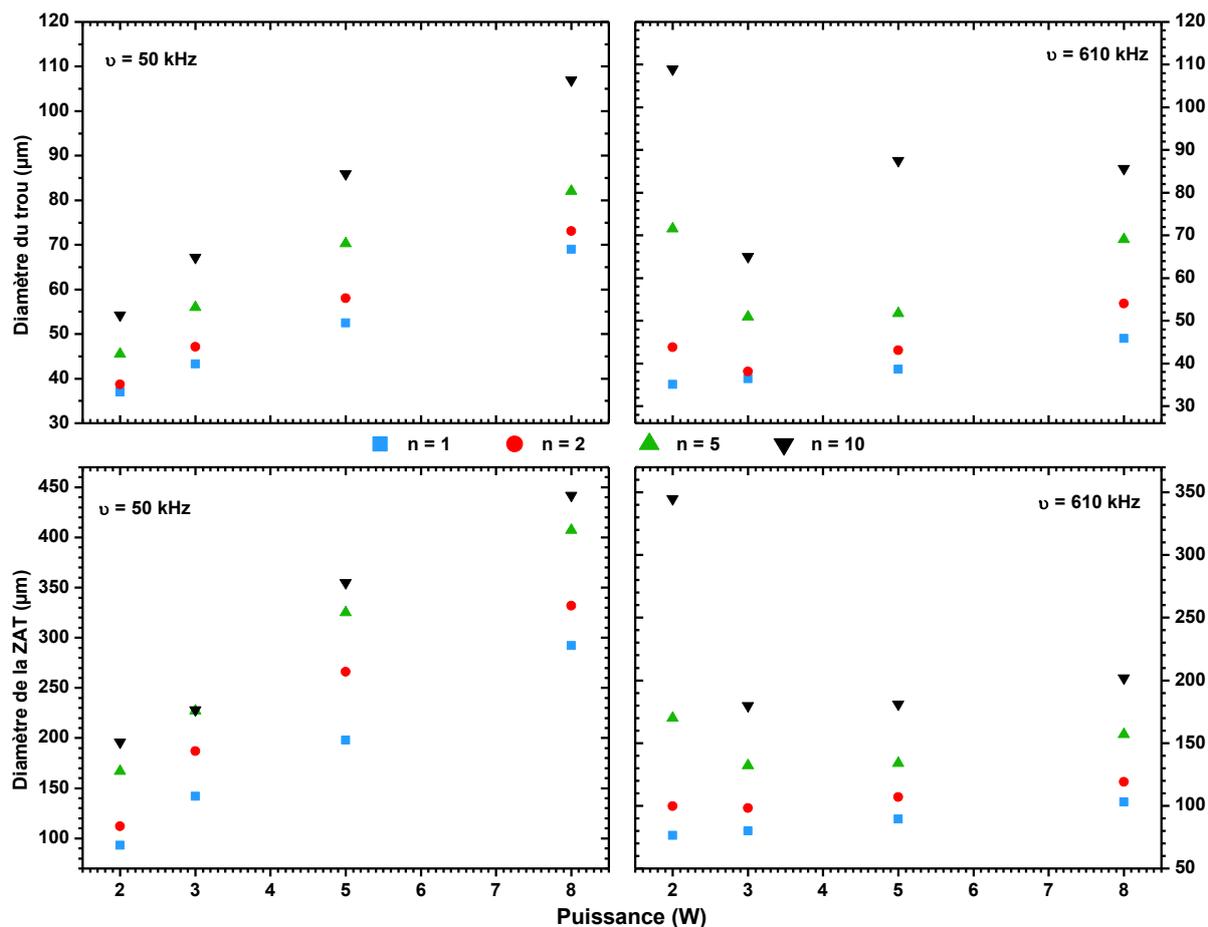


Fig. 94. Evolution du diamètre du trou (haut) et du diamètre de la zone thermique (bas) en fonction de la puissance du laser, pour différents nombres de tirs et fréquences de tirs.

Les mesures des petites dimensions sont reportées sur la Fig. 94 et montrent une augmentation linéaire du diamètre du trou et de la zone thermiquement affectée en fonction de la puissance, quels que soient la fréquence et le nombre de tirs. L'évolution est cependant plus marquée dans le cas de la fréquence de 50 kHz. Ces dimensions augmentent également avec le nombre de tirs. Cependant, deux différences sont observables en fonction de la fréquence des tirs : (i) les dimensions obtenues, aussi bien pour le diamètre des trous que pour la zone thermiquement affectée, sont globalement supérieures pour les tirs à 50 kHz que pour les tirs à 610 kHz : elles varient de 60 μm à 150 μm et de 45 μm à 130 μm pour les trous, et de 100 μm à 450 μm et de 80 μm à 350 μm pour les ZAT ; (ii) pour 610 kHz, les tirs à $P = 2$ W induisent des dimensions supérieures à celles obtenues à $P > 2$ W, alors que l'évolution linéaire est conservée sur tout l'intervalle de puissance pour 50 kHz.

L'augmentation de la fréquence permet de diminuer la dimension des structures et de diminuer l'impact thermique sur le matériau. En effet, l'impulsion laser de l'ordre de la femtoseconde a l'avantage d'une part de diminuer l'accumulation thermique et d'autre part de

permettre l'ablation photochimique par un processus d'absorption multi-photonique^[115]. La diminution de la fréquence entre les tirs engendrerait une relaxation des électrons excités promus dans un niveau d'énergie virtuel, avant leurs transitions jusqu'aux niveaux anti-liants. Ce phénomène induirait une dissipation de l'énergie accumulée sous forme de phonons^[116] ou modes de rotations/vibrations, et donc une augmentation de la température. Les processus d'ablation évolueraient donc du mode d'ablation photochimique (multi-photonique) vers un mode de vaporisation thermique (mode photo-thermique).^[188] La diminution observée de l'échelle des structures à 610 kHz pour des $P > 2$ W pourrait indiquer qu'une puissance trop faible, malgré une fréquence importante, induit un nombre de photons par unité de surface réduit, et donc diminue la probabilité d'excitation multi-photon. Dans cette condition de fréquence de tirs, il existe donc une puissance critique en dessous de laquelle les phénomènes photo-thermiques sont majoritaires. Il faut noter que l'augmentation des dimensions des structures avec la puissance implique que la résolution du motif gravé diminue, cet effet étant plus marqué pour les basses fréquences de tirs. Cette perte de résolution induit des variations dans les dimensions des structures en fonction des paramètres expérimentaux.

La définition du mode d'ablation selon un tir ponctuel nous permet de mettre en évidence une ablation favorisée par la puissance du laser et par le nombre de tirs superposés. Cependant, des effets thermiques sont encore observés malgré l'ablation par impulsions femtoseconde. Cet effet thermique indésirable est cependant atténué par une augmentation de la fréquence de tirs, et dans une moindre mesure par l'augmentation de puissance, permettant de favoriser les effets photochimiques multi-photoniques.

IV.i.1.b) Etude de l'ablation en mode dynamique.

Comme le tir laser n'est pas continu, mais pulsé, la gravure de lignes nécessite la production de tirs successifs se chevauchant. Si la distance entre deux tirs est significativement plus faible que le diamètre de l'impact laser, la gravure peut être considérée comme continue. La caractérisation de ces successions d'impacts selon des lignes permettra de mieux comprendre ensuite les caractéristiques des motifs définis pour l'étude de l'adhérence. Les différents paramètres étudiés ici sont reportés dans le Tableau 12.

Tableau 12. Etude de l'ablation en mode dynamique : paramètres du laser

Laser : $\lambda = 1026$ nm ; $t = 224$ fs ; \varnothing spot = 40 μm	
P(W)	2, 5, 8
v (kHz)	100
Distance entre deux tirs, d (μm)	5, 10, 20, 30

Un exemple de ligne obtenue dans de telles conditions est représenté sur la Fig. 95. Ce cliché MEB montre bien que si la distance entre les tirs est inférieure à la taille du spot laser, la ligne apparaît comme continue. Ainsi, en fonction des conditions expérimentales, chaque élément de surface unitaire sera exposé entre 5 et 10 fois à l'impact laser. D'autre part, sur ce cliché, est observé un contraste plus clair sur le bord (ici, à gauche) de la ligne. Ceci est significatif de l'apparition d'un amas de matière attribuable au redépôt de la matière ablatée ou au fluage des phases fondues par les effets thermiques vers l'extérieur de la ligne. Cet amas apparaissant plus clairement d'un côté de la ligne montre que celle-ci est légèrement dissymétrique par rapport à l'axe de déplacement du laser, attribuable à l'inclinaison du faisceau comme observée dans le cas du mode statique (Fig. 93). De plus, le fond de la ligne présente une structure rugueuse à plus petite échelle que la ligne sur toute sa longueur ; la dimension de cette rugosité de plus petite échelle a été mesurée autour de 5 μm .

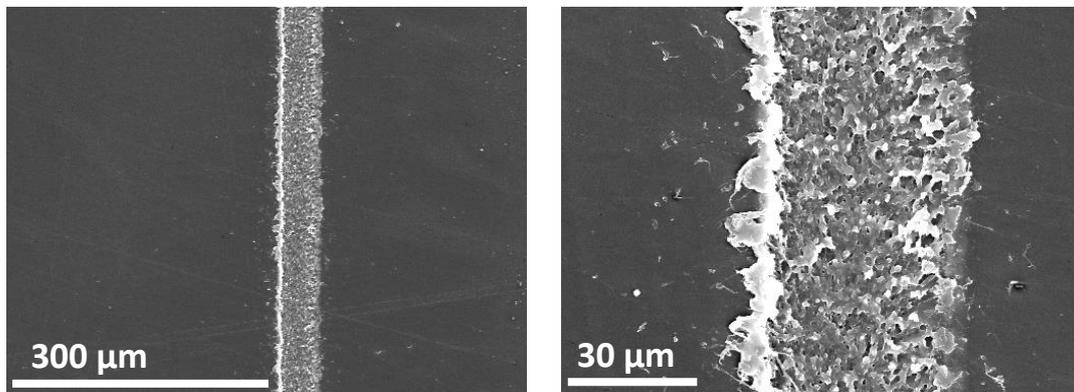


Fig. 95. Ligne continue gravée pour $P = 2 \text{ W}$, $\nu = 100 \text{ kHz}$ et $d = 5 \mu\text{m}$; gauche grossissement $\times 200$; droite grossissement $\times 1000$.

Des acquisitions de profils par profilométrie mécanique, perpendiculaires à ces lignes, ont été réalisées et comparées à une image MEB d'une coupe transversale d'un échantillon gravé (Fig. 96). La ligne gravée est caractérisée par une largeur de plusieurs dizaines de microns (dans cet exemple : 35 μm), ce qui est du même ordre de grandeur que les diamètres des trous mesurés en mode statique. De plus, une profondeur maximale par rapport à la surface de quelques microns peut être mesurée. Ces dimensions ont pu être validées par des mesures effectuées directement sur les clichés MEB par une coupe transversale aux lignes, dont un exemple est montré sur la Fig. 96, à droite. Le profil est mis en évidence par un dépôt métallique Au/Pd et apparaît en contraste plus clair sur le cliché. Ce profil se caractérise de part et d'autres de la ligne gravée par deux amas d'environ 1,5 et 0,7 μm de large, que nous attribuons au redépôt ou au fluage. Leurs hauteurs respectives différentes illustrent bien la dissymétrie du phénomène d'ablation comme expliqué pour la Fig. 95 ; l'amas le plus grand est donc associé à la zone de contraste la plus claire de la Fig. 95. L'influence des paramètres laser sur les dimensions des lignes gravées a donc pu être analysée pour 5 profils.

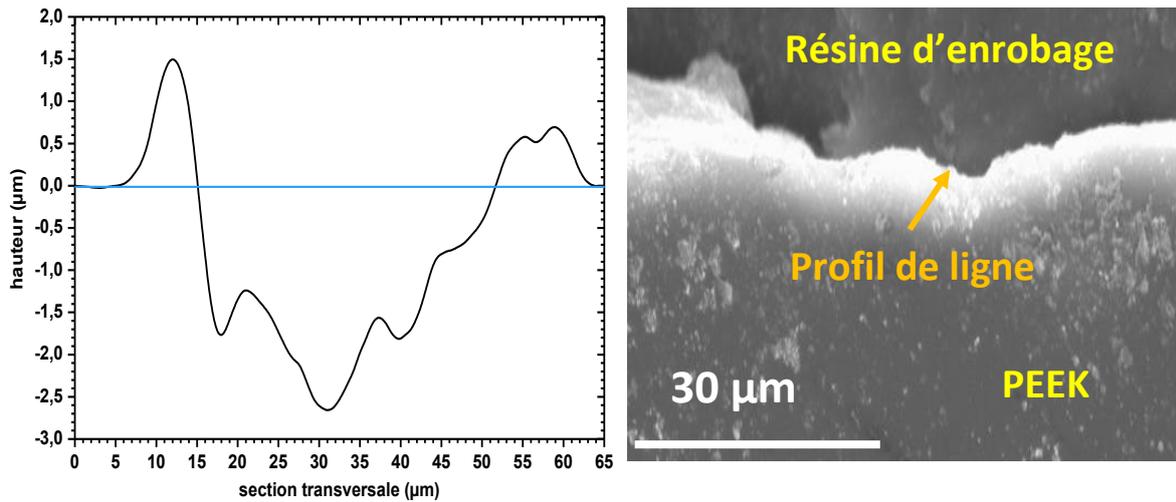


Fig. 96. Profil d'une ligne gravée pour $P = 2 \text{ W}$ et une distance entre deux tirs de $5 \mu\text{m}$. La ligne bleue correspond au niveau de la surface du PEEK non texturé (gauche) ; la coupe transversale de la ligne est présentée à droite.

Ainsi, la profondeur de la ligne (Fig. 97) décroît de manière asymptotique en fonction de la distance entre deux tirs, de $5,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$, $4,1 \pm 0,4 \mu\text{m}$ et $2,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ pour respectivement 8, 5 et 2 W à des valeurs proches de $0,5 \mu\text{m}$; elle semble également croître avec la puissance, notamment pour des distances entre les tirs de $5 \mu\text{m}$. Cette évolution est cohérente avec l'observation faite lors de l'étude en mode statique. Pour des distances entre les tirs supérieures à $20 \mu\text{m}$, le recouvrement n'est plus suffisant pour observer une ablation de la matière efficace ; l'influence de la puissance, plus marquée pour des distances entre les tirs de $5 \mu\text{m}$, semble être confirmée ici : la profondeur augmente avec la puissance, témoignant d'une quantité de matière ablatée croissante avec cette dernière.

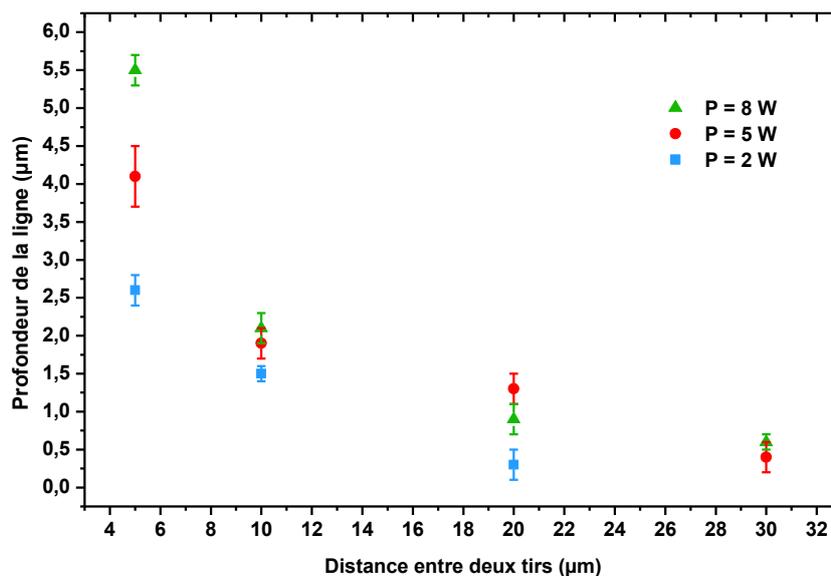


Fig. 97. Evolution de la profondeur de la ligne gravée en fonction de la distance entre les tirs, pour différentes puissances.

Quant à la largeur des lignes, elle décroît en fonction de la distance entre deux tirs (Fig. 98). Un plafond est donc rapidement atteint pour les trois conditions de puissance : les valeurs de largeurs tendent vers 19 ± 5 , 33 ± 6 et $40 \pm 10 \mu\text{m}$, pour respectivement 2, 5 et 8 W et pour des distances entre les tirs supérieures ou égales à $10 \mu\text{m}$. Seules les largeurs à $5 \mu\text{m}$ de distance entre les impacts laser sont supérieures (36 ± 3 , 49 ± 2 et $58 \pm 2 \mu\text{m}$ pour respectivement 2, 5 et 8 W). Il faut noter ici que la forte dispersion observée pour les distances croissantes entre les tirs est due à la difficulté de mesurer un profil, étant donné que les lignes correspondantes ne peuvent plus être considérées comme continues. Cette légère diminution de la largeur de la ligne semble cohérente avec l'observation faite pour les tirs ponctuels (Fig. 94). Comme pour la profondeur (Fig. 97), une augmentation de la puissance induit un accroissement de la largeur.

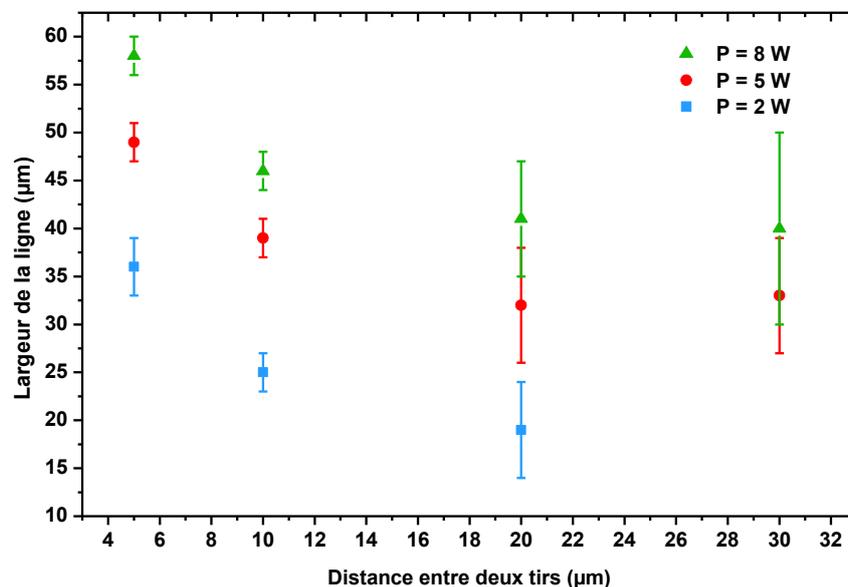


Fig. 98. Evolution de la largeur de la ligne gravée en fonction de la distance entre les tirs, pour différentes puissances.

Il faut noter que les dimensions des amas situés aux bords des lignes augmentent avec la puissance et le nombre de tirs, ce qui confirme une fois de plus que la quantité de matière déplacée (redépôts ou fluage de phases fondues) augmente avec ces paramètres.

D'une part, l'augmentation de puissance induit un accroissement dans les dimensions (largeur et profondeur) des lignes, par accroissement de la quantité de matière ablatée. L'éloignement spatial des tirs laser successifs diminue ces dimensions, avec un effet plus marqué sur la profondeur de la ligne. Le chevauchement des tirs influence donc très peu la largeur de la zone ablatée, mais permet l'érosion de davantage de matière par unité de surface. D'autre part, la structure rugueuse observée au fond des trous, dont l'apparition est attribuée à des phénomènes de redépôt de matière ablatée ou de fluage de phases fondues qui recristallisent, est également présente dans le fond de ces lignes gravées.

IV.i.1.c) Mise en évidence d'une texture de seconde échelle

Le recours à un laser IR à impulsion femtoseconde pour graver le PEEK a montré l'apparition d'une texture aléatoire secondaire, observée dans le fond des trous gravés en mode statique et dans le fond des lignes gravées en mode dynamique. Dans l'optique d'une amélioration de l'adhérence, l'ancrage mécanique d'un revêtement métallique peut être favorisé par cette structure fine. Pour étudier l'influence des paramètres laser sur cette structure fine, en évitant toute contribution d'une géométrie d'échelle supérieure, la surface du PEEK est donc complètement ablatée grâce à la gravure de lignes se chevauchant complètement, de façon à obtenir une surface texturée isotrope. Les conditions expérimentales du laser sont reportées dans le Tableau 13.

Tableau 13. Etude de la formation de la structure aléatoire secondaire : paramètres du laser

Laser : $\lambda = 1026 \text{ nm}$; $t = 224 \text{ fs}$; $\varnothing \text{ spot} = 40 \mu\text{m}$	
Variables :	
P(W)	2, 5, 8
v (kHz)	100
d (μm)	5
Distance entre deux lignes, D (μm)	15

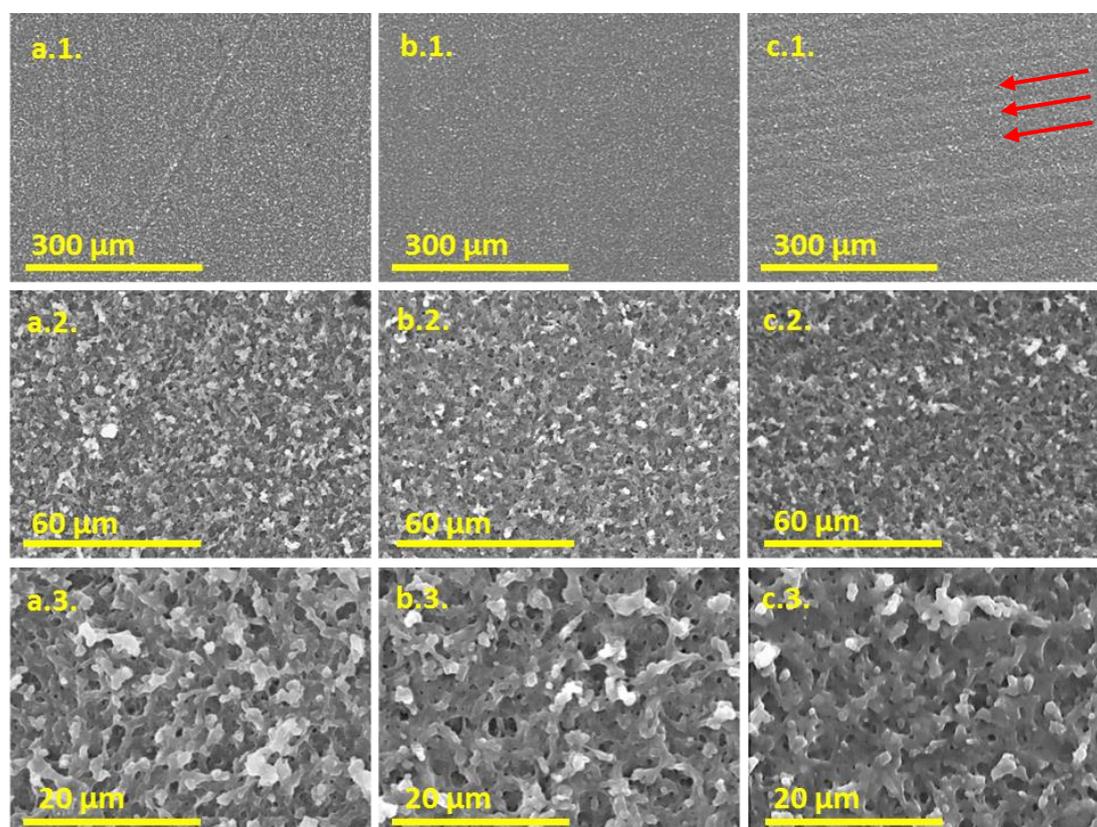


Fig. 99. Surfaces isotropes ablatées pour P = 2, 5 et 8 W (respectivement a, b et c) ; grossissement x200, x1000 et x3000 respectivement .1, .2, .3.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (Fig. 99) montrent bien la structure aléatoire secondaire attendue, dont la morphologie ne semble pas être influencée par la puissance du laser. Les amas de matière apparents présentent une dimension moyenne de l'ordre de 5 μm . Une puissance de 8 W (cliché c.1.) donne lieu à un motif avec la formation de vallées profondes (mises en évidence par les flèches rouges), conforté par la mesure de rugosité : à 8 W, R_a est de 440 ± 40 nm contre 350 ± 40 , 370 ± 20 nm pour respectivement 2 et 5 W. L'influence de cette rugosité sur les propriétés d'adhérence sera étudiée plus tard (Fig. 106).

IV.i.2 Définition d'un motif de texturation pour améliorer l'adhérence

Pour déterminer l'influence d'une texture sur les propriétés d'adhérence, nous étudions l'effet d'une géométrie sur les contraintes d'adhérence de couches minces métalliques. Ces géométries sont définies par des motifs constitués des lignes gravées et réparties sur la surface.

IV.i.2.a) Caractérisation d'une géométrie triangulaire

La texture définie pour cette étude est une géométrie de type triangle équilatéral. Le choix de cette géométrie se justifie par la possibilité d'optimiser au mieux la densité de la texture par unité d'aire. L'ordre de symétrie du triangle équilatéral permet quant à lui de limiter les effets d'anisotropie qui pourraient induire une directionnalité de la structure (effet « feuille de riz »^[189,190]). L'obtention de ces triangles est possible par le croisement des lignes selon un angle de 60°. Les dimensions de ces triangles sont dépendantes de la longueur de leurs arrêtes, équivalent à la distance séparant deux lignes parallèles. L'effet du rapprochement spatial des tirs au sein d'une même ligne est également étudié. La synthèse des paramètres expérimentaux est rapportée dans le Tableau 14 et un exemple de triangles obtenus est représenté sur la Fig. 100.

Tableau 14. Etude de l'ablation selon des motifs triangulaires : paramètres du laser et dimensions des motifs

Laser : $\lambda = 1026$ nm ; t = 224 fs ; \varnothing spot = 40 μm	
Variables :	
P(W)	5
v (kHz)	100
d (μm)	5, 10, 20, 30, 60
Longueur du côté du triangle, L (μm)	20, 60, 100, 180

Les triangles (Fig. 100) sont de 180, 100 et 60 μm de côté ; les longueurs paramétrées ont été validées en mesurant à partir du centre de la ligne (correspondant au centre du spot laser). Les dimensions mesurées présentent un écart par rapport aux longueurs paramétrées d'au plus 2 μm . La régularité du motif est conservée sur toute la surface texturée ce qui permet de supposer l'absence de perturbations liées à une anisotropie de la texturation.

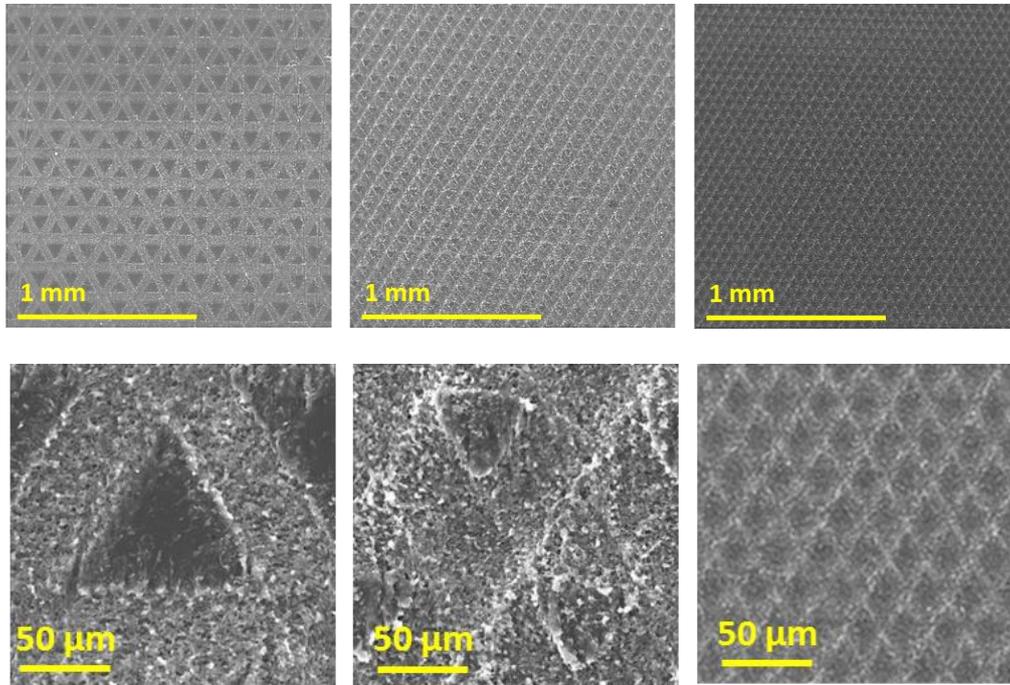


Fig. 100. Textures triangulaires. $P = 5 \text{ W}$, $d = 10$; grossissements : $\times 50$ (haut) ; $\times 200$ (bas). Gauche : $L = 180 \mu\text{m}$; centre : $L = 100 \mu\text{m}$; droite : $L = 60 \mu\text{m}$.

Cependant, la caractérisation de l'aspect de la surface à plus fort grossissement montre une densification de la texture aléatoire secondaire lorsque la taille des triangles diminue. En effet, cette structure habituellement confinée dans le fond des lignes recouvre une partie du triangle par l'extérieur ; la diminution des dimensions des triangles augmente le taux de couverture de ces derniers par la structure. La densité de cette structure augmente donc avec la diminution de la taille des triangles, et également avec la diminution de la distance entre deux tirs laser successifs. Cet effet est illustré sur la Fig. 101.

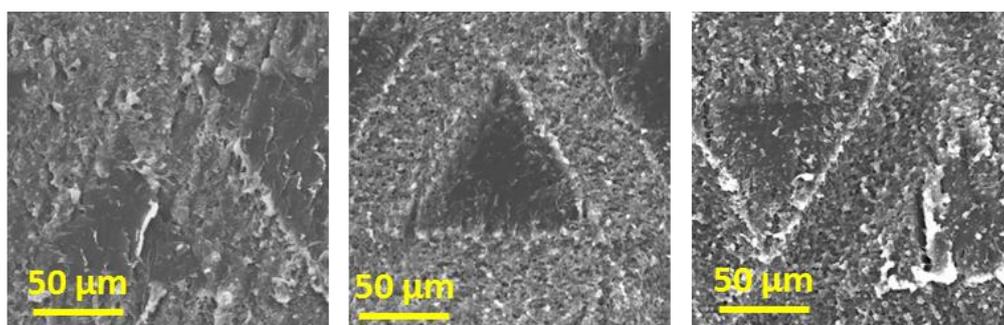


Fig. 101. Morphologie des triangles en fonction de d ; $L = 180 \mu\text{m}$. Grossissement $\times 200$; $d = 20, 10$ et $5 \mu\text{m}$ (de gauche à droite).

La Fig. 101 montre la morphologie de la surface dans des conditions définies pour graver des triangles de $180\ \mu\text{m}$ de côté. Ces figures montrent que le rapprochement des tirs successifs (la distance [d] entre deux tirs diminue) favorise l'apparition de la structure aléatoire secondaire, rendant plus difficile la définition des bords des triangles. Cet effet devient critique pour des triangles plus petits : dans le cas de triangles de $20\ \mu\text{m}$ de côté (Fig. 102), avec une distance d'impact de $20\ \mu\text{m}$, il n'est quasiment plus possible de discerner les triangles. Pour des motifs aussi denses, il n'est plus possible d'observer de texturation (à savoir le motif triangulaire régulier et répété) ; seule la structure aléatoire secondaire est observable sur toute la surface identique à celle observée dans l'étude des surfaces complètement texturées de la section IV.i.1.c).

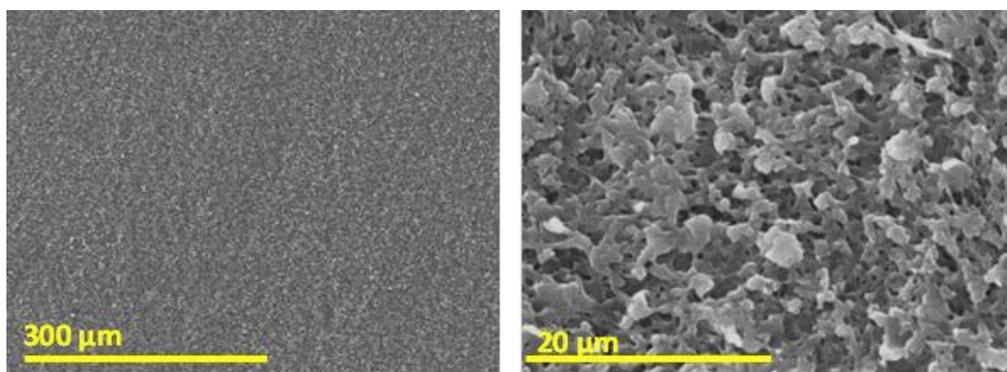


Fig. 102. Morphologie de la surface pour des conditions laser définies pour des triangles de $L = 20\ \mu\text{m}$ et $d = 20\ \mu\text{m}$. Grossissement $\times 200$ et $\times 3000$ respectivement à gauche et à droite.

L'étude de la morphologie des textures montre que les motifs recherchés (triangles équilatéraux) sont isotropes, et que les dimensions mesurées correspondent à celles définies. Leur gravure effectuée grâce au croisement de lignes donne lieu à une morphologie de plus petite échelle, au fond des lignes ablatées, mais aussi le long des arrêtes, similaire à celles observées au fond des lignes dans l'étude de la gravure en mode dynamique (point IV.i.1.b)). Une augmentation du nombre de tirs le long de la ligne, ou du nombre de motifs par aire de surface favorise la formation de cette morphologie rugueuse. Une trop forte diminution de la dimension du motif aboutit ainsi à la disparition de la texture géométrique souhaitée, au profit d'une couverture totale et uniforme de la surface par cette texture aléatoire secondaire. Il est donc nécessaire de tenir compte de ce taux de couverture croissant pour l'étude de l'adhérence des revêtements métalliques.

IV.i.2.b) Étude de l'influence de la géométrie triangulaire sur l'adhérence

L'influence de la texture géométrique définie et de la structure aléatoire secondaire produite sur les surfaces de PEEK sur l'adhérence de revêtements métalliques est analysée ici. Comme montré

lors de l'étude précédente, la diminution des dimensions du motif triangulaire induit une couverture de plus en plus importante de la surface par la structure aléatoire secondaire. C'est pourquoi l'adhérence de revêtements métalliques sur les surfaces uniformément texturées (*confer* IV.i.1.c), sera étudiée en plus de l'effet des paramètres géométriques des textures triangulaires.

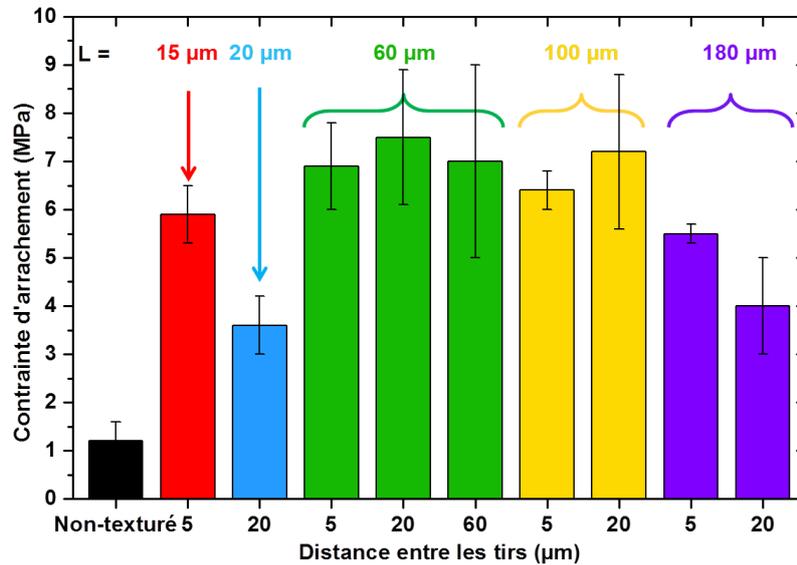


Fig. 103. Contraintes d'adhérence pour les différentes géométries de triangle, en fonction de L et de d.

La Fig. 103 montre l'évolution des contraintes d'adhérence en fonction des dimensions triangulaires et de la distance d'impact entre les tirs. La contrainte d'adhérence augmente de $1,2 \pm 0,4$ MPa (PEEK témoin) à des valeurs comprises entre $3,6 \pm 0,6$ et $7,5 \pm 1,4$ MPa (respectivement $L = 20 \mu\text{m}$, $d = 20 \mu\text{m}$ et $L = 60 \mu\text{m}$, $d = 20 \mu\text{m}$). Les motifs triangulaires dont les côtés mesurent $60 \mu\text{m}$ semblent être optimaux pour l'augmentation de l'adhérence des couches minces métalliques. La variation de la distance entre les tirs ne donne pas de variation significative dans les contraintes d'adhérence mesurées. La contribution de la structure aléatoire secondaire n'est pas visible directement sur ces résultats, puisque sa présence dépend des différents paramètres géométriques, tous variés systématiquement dans cette étude.

Il est donc difficile d'interpréter en l'état les variations des contraintes d'adhérence par rapport à de simples considérations géométriques, où n'est prise en compte que la dimension des triangles. Par ailleurs, la diminution de la distance entre les impacts des tirs s'accompagne d'une augmentation de la profondeur des lignes formant cette texture. Aucune considération de la surface, dans les trois dimensions, n'est faite jusqu'ici. Or, une information sur la topographie pourrait faciliter la compréhension des variations des contraintes, et pourrait s'appliquer à d'autres géométries. C'est pourquoi un calcul de surface spécifique a été réalisé pour tenir compte des variations de profondeur des zones ablatées, mais également de la densité des motifs, par la variation des échelles relatives des différents triangles texturés.

Nous avons donc développé un modèle semi-empirique de surface spécifique. Pour une aire de maille unitaire infiniment périodique (Fig. 104 a), nous calculons la somme de toutes les surfaces apparentes de la texture. Les dimensions des différentes distances nécessaires à l'élaboration de ce modèle géométrique ont été (i) mesurées par profilométrie sur les surfaces ou lignes ablatées, (ii) mesurées dans le plan grâce aux analyses de microscopie électronique, ou (iii) rapportées sur des longueurs définies initialement pour les paramètres géométriques. Pour faciliter le calcul, nous faisons l'approximation de considérer le profil gaussien de la ligne gravée comme une tranchée de plans orthogonaux. Cette approximation est schématisée sur la Fig. 104 b.

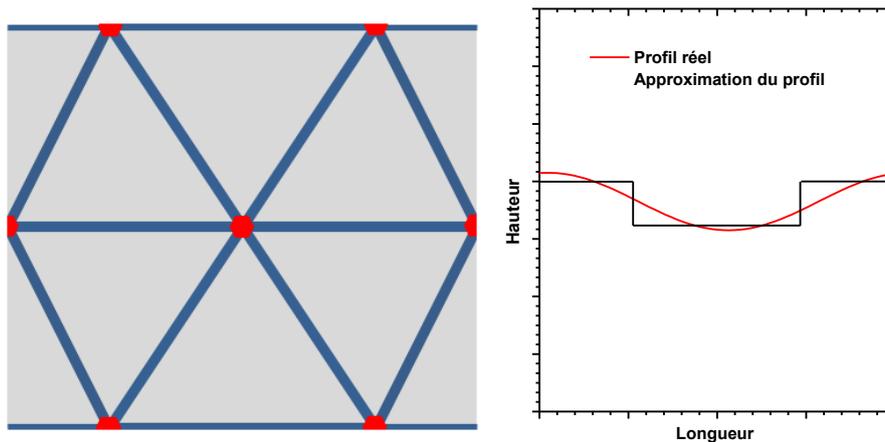


Fig. 104. a) Maille unitaire considérée dans le calcul de surface spécifique ; b) approximation du profil d'une ligne par une succession de plans orthogonaux.

Le calcul de surface spécifique nécessite donc d'une part de calculer l'aire (A) de la maille unitaire du motif ou aire apparente, et d'autre part la surface développée (S), correspondant à la somme de toutes les surfaces apparues grâce à la texture. Ainsi, nous avons, pour l'aire apparente :

$$A = a * b \quad \text{Equation 18}$$

Avec a et b , respectivement la longueur et la largeur de la maille unitaire. En considérant L , la longueur des côtés des triangles, on a :

$$\begin{aligned} a &= 2 * L \\ b &= 2 L \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \end{aligned} \quad \text{Equation 19}$$

La surface développée se calcule selon :

$$S = 8 * S_0 + \frac{3}{2}(S_1 + P_1) + \frac{1}{2}(S_2 + P_2) \quad \text{Equation 20}$$

Avec S_0 l'aire réelle d'un triangle, S_1 et S_2 les surfaces dans le plan, respectivement des lignes, et des zones hexagonales d'intersection des lignes ; ces zones d'intersection sont trois fois plus profondes que les lignes puisqu'elles correspondent aux endroits où le laser a gravé trois fois la surface. P_1 et P_2 sont les surfaces des plans latéraux (parois) des lignes et des zones d'intersections ; il s'agit des plans verticaux représentés sur la Fig. 104 b. Les zones d'intersections sont considérées comme des hexagones réguliers ; les plans latéraux sont tous considérés comme des rectangles. Ainsi, par les mesures des profondeurs (p) des lignes mesurées par profilométrie, et du rayon moyen théorique du spot laser (r), on a :

$$S_1 = 2 L * r \quad \text{Equation 21}$$

$$S_2 = 2 \sin(\pi) r^2 \quad \text{Equation 22}$$

$$L_1 = p * L \quad \text{Equation 23}$$

$$L_2 = 6 * r * p \quad \text{Equation 24}$$

Comme le centre de la ligne gravée correspond au centre du spot laser, la longueur réelle d'une arête d'un triangle non-texturé est inférieure à L . On notera L' , la longueur réelle de l'arête d'un triangle non gravé. Ainsi :

$$L' = L - 2 \frac{r}{\sin\left(\frac{\pi}{3}\right)} \quad \text{Equation 25}$$

Et donc, la surface réelle du triangle vaut :

$$S_0 = \frac{(L')^2}{2} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \quad \text{Equation 26}$$

Ainsi, de l'Equation 18 et de l'Equation 20, on peut calculer le rapport des surfaces développées par les surfaces apparentes, R :

$$R = \frac{S}{A} \quad \text{Equation 27}$$

Selon ces équations, il est possible de calculer les surfaces développées des surfaces texturées. L'analyse suivante (Fig. 105) montre ainsi l'évolution de la contrainte d'adhérence des couches minces en fonction de R , chacune correspondant aux différentes géométries des triangles, en fonction de L et d .

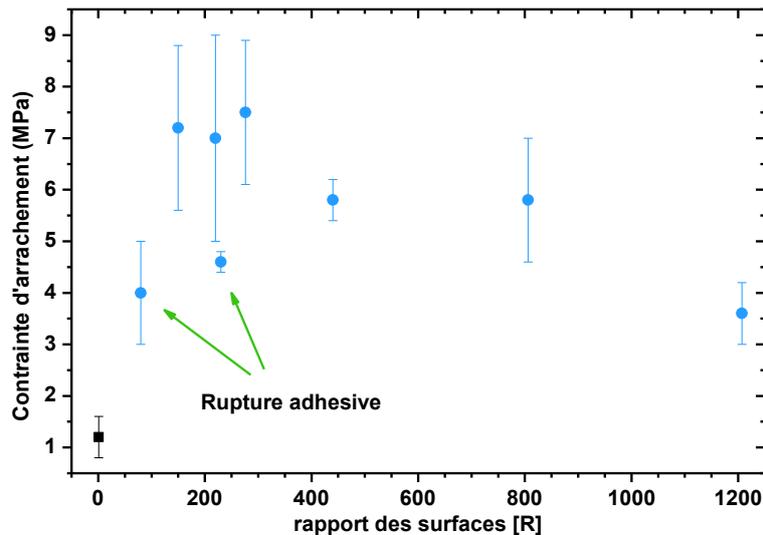


Fig. 105. Evolution de la contrainte d'adhérence en fonction du rapport des aires (R). La référence (noir) est considérée avec R = 1.

La contrainte d'adhérence augmente ainsi de $4,0 \pm 1,0$ MPa à $7,5 \pm 1,4$ MPa pour des R de 80 à 280, et elle diminue ensuite jusqu'à $3,6 \pm 0,6$ MPa pour un rapport des aires (R) de 1200. Il est important de remarquer que seules 2 conditions de texturation ont présenté un mode de rupture adhésive (triangles de $180 \mu\text{m}$, σ_{adh} mesurées de $4,0 \pm 1,0$ et $4,6 \pm 0,2$ MPa). Tous les autres échantillons ont montré un mode de rupture cohésive dans le PEEK, pour des surfaces spécifiques (R) plus importantes, quelles que soient les contraintes d'adhérence mesurées.

Une augmentation de la surface spécifique implique une augmentation de la rugosité, et favoriserait donc l'ancrage mécanique du revêtement ; la contrainte d'adhérence augmente très vite avec R, jusqu'à des valeurs de R d'environ 300. Le mode de rupture évolue également rapidement vers un mode cohésif mixte avec rupture du substrat. Au-delà de $R = 400$, la contrainte d'adhérence diminue. Cette évolution selon deux tendances opposées autour d'une valeur critique de $R (\approx 400)$ montre qu'une augmentation de la rugosité favorise l'ancrage mécanique comme déjà reporté^[92,126,191], mais qu'un autre phénomène lié à cette augmentation de rugosité limite, voire dégrade la tenue mécanique de l'assemblage. Cette limitation de la contrainte d'adhérence lorsque le substrat de PEEK se fracture avant l'interface peut trouver plusieurs origines :

1. Cette limitation avait été observée dans l'étude du plasma à pression atmosphérique. La dégradation thermique du matériau par la montée rapide en température en surface pendant le traitement avait impliqué ce type de comportement de l'assemblage. Nous pourrions donc supposer un phénomène semblable ici, de dégradation thermique de la surface. Cette dégradation thermique peut être causée par l'interaction avec le rayonnement infrarouge qui induit une augmentation de la température locale et cause un choc thermique, sur une plus petite échelle que pour le plasma

atmosphérique ; cette hypothèse expliquerait par ailleurs l'apparition de la structure aléatoire secondaire par des phénomènes de fluages et fusion suivies de recristallisation.

2. L'ablation de matière, suivi de son redépôt partiel, entraîne la formation d'une couche de faible cohésion en surface du PEEK, provoquant une minimisation de l'adhérence interfaciale.

3. L'augmentation de la rugosité, par la densification des textures, induirait un changement dans les dissipations de contraintes d'adhérence vers le cœur du matériau. Une concentration de contrainte locale pourrait dépasser la résistance mécanique du PEEK et causer sa rupture.

Bien que ces trois phénomènes soient en fait concomitants, la formation d'une couche de faible cohésion semble la cause la plus probable. En effet, l'étude de la géométrie des structures au point IV.i.2.a) avait montré un taux de couverture plus important à mesure que la taille des triangles gravés diminuait. Pour vérifier cette hypothèse, une analyse des adhérences de couches minces a été réalisée sur les surfaces texturées complètement (surface entièrement couverte de la structure aléatoire secondaire, Fig. 99).

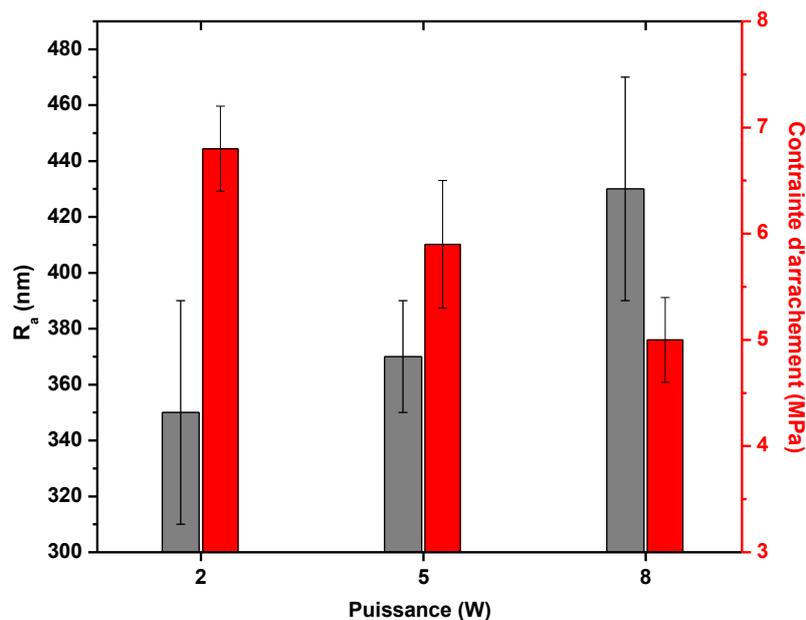


Fig. 106. Evolution de R_a (gris) et de la contrainte d'adhérence (rouge) en fonction de la puissance du laser, pour une surface complètement texturée par la structure secondaire.

La Fig. 106 montre que la rugosité (R_a) n'augmente significativement que pour une puissance de 8 W ; cette augmentation de la rugosité, discutée au point IV.i.1.c), avait été attribuée à la présence de vallées profondes parallèles aux lignes ablatées superposées, définies pour obtenir cette rugosité. La contrainte d'adhérence semble quant à elle diminuer linéairement en fonction de la puissance, de $6,8 \pm 0,4$, à $5,9 \pm 0,6$ et à $5,0 \pm 0,4$ MPa pour respectivement 2, 5 et 8 W. Ceci implique que la contrainte d'adhérence diminue indépendamment de R_a . Comme nous n'avons pas observé

de changement dans la morphologie de la surface en fonction de P , et si nous négligeons la contribution de l'artefact lié aux lignes ablatées, nous pouvons supposer que la contrainte d'adhérence dans ce cas est indépendante de la rugosité. Or, nous avons observé lors de l'étude en mode statique et dynamique (*confer* IV.i.1) que l'augmentation de puissance augmente la profondeur des structures, et donc augmente la quantité de matière ablatée. La couche de redépôt s'épaissit donc de cette manière, avec la puissance ; ce redépôt forme alors probablement une couche de faible cohésion, fragilisant l'extrême surface du polymère. Ceci permet d'expliquer les contraintes faibles observées pour les structures denses (R élevés), pour lesquelles la couverture de la surface par ce redépôt devient critique, et s'épaissit lorsque la puissance ou la surface spécifique augmente.

Cette étude de l'ablation laser des surfaces du PEEK a permis dans un premier temps de caractériser l'interaction d'un laser IR femtoseconde avec le PEEK. Une étude détaillée en mode statique, puis dynamique, a montré une augmentation de la largeur des structures, mais également de leur profondeur, en fonction de la puissance du laser et de la superposition des tirs. Ces paramètres favorisent donc les phénomènes d'ablation, augmentant ainsi la quantité de matière vaporisée. Cette étude a montré cependant l'apparition d'une texture aléatoire, d'échelle inférieure à celle gravée, provenant des phénomènes thermiques en surface, et plus particulièrement dans ce cas des redépôts de matière. Ensuite, cette étude a montré une nette amélioration de l'adhérence des couches minces métalliques. Cependant, la gravure de textures de dimensions plus petites, qui induit une augmentation de la surface spécifique, n'a pas présenté une optimisation de l'adhérence. En effet, une augmentation de la densité des motifs induit un taux de couverture par la structure aléatoire secondaire plus important. Cette couche redéposée forme une couche de faible cohésion, fragilisant le substrat polymère et limitant ainsi la tenue mécanique de l'assemblage, malgré une augmentation significative de la rugosité et de la surface spécifique (R). Le modèle simple développé en tenant compte de critères purement géométriques n'est pas suffisant pour expliquer tous les phénomènes d'adhérence étudiés ici. Un modèle physique plus complexe tenant compte de la fragilisation des surfaces causée par différents phénomènes mis en évidence dans cette étude est donc nécessaire.

Chapitre V :
Étude de l'influence de la physicochimie et de
la texturation de surface sur l'adhérence et
modélisation mécanique

V.i Étude de l'influence concomitante de la chimie et de la texture sur l'adhérence métal-PEEK

Nous avons mis en évidence les effets d'une fonctionnalisation chimique par des procédés plasma. Plus particulièrement, le plasma sous vide a permis d'apporter une chimie de surface favorable à l'adhérence d'un revêtement métallique sur le substrat de PEEK. Nous avons également mis en évidence l'effet d'une texture par gravure laser permettant d'améliorer significativement l'adhérence du film mince sur le substrat. Le but de cette étude est de pouvoir corrélérer la chimie de surface modifiée et en même temps texturée aux propriétés d'adhérence de l'assemblage d'intérêt. La fonctionnalisation couplée à la texturation en une étape est possible par le traitement par plasma sous vide, en soumettant la surface à un flux d'espèces neutres activées permettant la modification de la chimie, et à un flux d'ions permettant la texturation.

Pour induire ces phénomènes de bombardement ionique, différentes conditions de polarisation du substrat ont été étudiées, pour différents mélanges gazeux. En vue d'assurer un bombardement efficace de la surface, les échantillons ont été placés le plus près possible de la décharge ($d = 0$ cm *confer* Fig. 15, chapitre II.iii) ; un traitement de 15 min a été nécessaire pour induire une texturation significative de la surface du polymère. Un exemple de textures obtenues est présenté sur la Fig. 107.

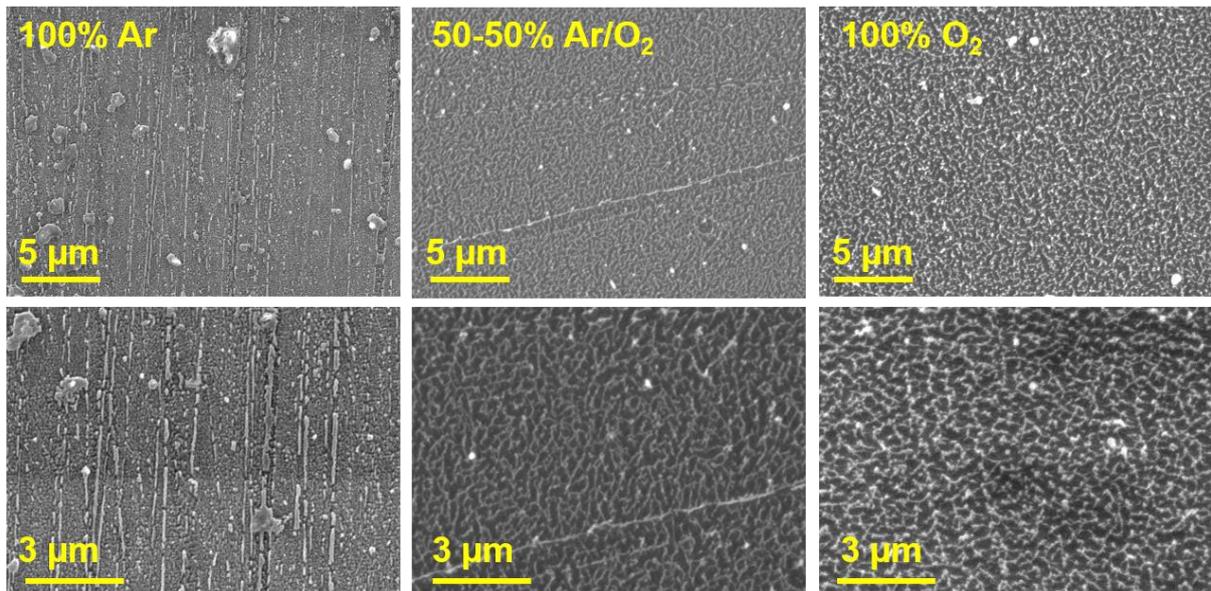


Fig. 107. Clichés de MEB des surfaces texturées par plasma basse pression ECR, en fonction de la composition gazeuse. $P = 1500$ W, $d = 0$ cm, $t = 15$ min, $U_s = -200$ V. grossissements x500 et x1000 respectivement haut et bas.

Ces clichés montrent que deux types de structures ont pu être obtenus par la polarisation du substrat, en fonction de la composition gazeuse. Les structures obtenues dans un plasma d'argon pur présentent une directionnalité ; l'ajout de dioxygène dans le mélange induit l'apparition d'une morphologie plus isotrope. L'augmentation de la concentration en dioxygène ne semble pas induire de modifications dans les morphologies observées. Ces structures fines en îlots mesurent entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres, correspondant aux dimensions déjà reportées pour ce type de traitement^[79].

Dans le cas de plasmas O₂, la morphologie isotrope suppose que le processus de texturation chimique est inhomogène. L'inhomogénéité observée est attribuée à une érosion préférentielle des zones amorphes du polymère, permettant la conservation de cristallites en relief sur la surface^[35,58], les phases cristallines et amorphes présentant des différences de réactivité chimique^[192,193] et de résistance à la pulvérisation induite par le bombardement ionique. Dans le cas d'un traitement plasma O₂, les zones amorphes sont dégradées chimiquement, permettant à la matière d'être éjectée de la surface par le bombardement ionique, ou par une oxydation totale en composés volatils de faible masse moléculaire^[35] ; cette matière peut également diffuser jusqu'aux zones cristallines et s'y lier chimiquement.^[63] En effet, Liston^[35] montre que ces composés de faibles masses molaires non volatils peuvent être stabilisés et reliés de manière covalente à la surface grâce à l'émission UV du plasma.

La différence significative de la morphologie observée entre des structures obtenues par l'exposition au plasma d'argon, et aux plasmas de dioxygène en proportion variable, peut s'expliquer par un mécanisme différent de texturation. En effet, une mise en évidence d'une différence de température électronique avait déjà été faite lors de l'étude de l'effet chimique exclusif du plasma ECR (chapitre III.ii) ; un plasma Ar pur est donc plus dense en espèces actives, et particulièrement en ions. Le bombardement ionique est ainsi plus intense pour un plasma d'argon pur que pour un mélange contenant du dioxygène : la pulvérisation ionique de la phase amorphe est ici le mécanisme prépondérant. L'interaction de ces ions avec la surface induit également une augmentation de la température. Une fusion des structures pourrait ainsi avoir lieu dans ces conditions de température plus élevées. L'apparition de structures linéaires serait causée par la fusion de structures adjacentes, suivant une direction préférentielle peut être causée par l'histoire thermique lors de la mise en œuvre du PEEK, ou au polissage de l'échantillon. Cette étude suppose que dans les premiers instants de la texturation, la morphologie de la texture apportée par le bombardement des ions Ar⁺ pourrait être sensiblement identique à celle obtenue dans le cas de traitements plasma O₂. L'augmentation de la température induirait cependant une fusion de ces structures, et des réorganisations de surface, dont la directionnalité dépend du mode de préparation du matériau.

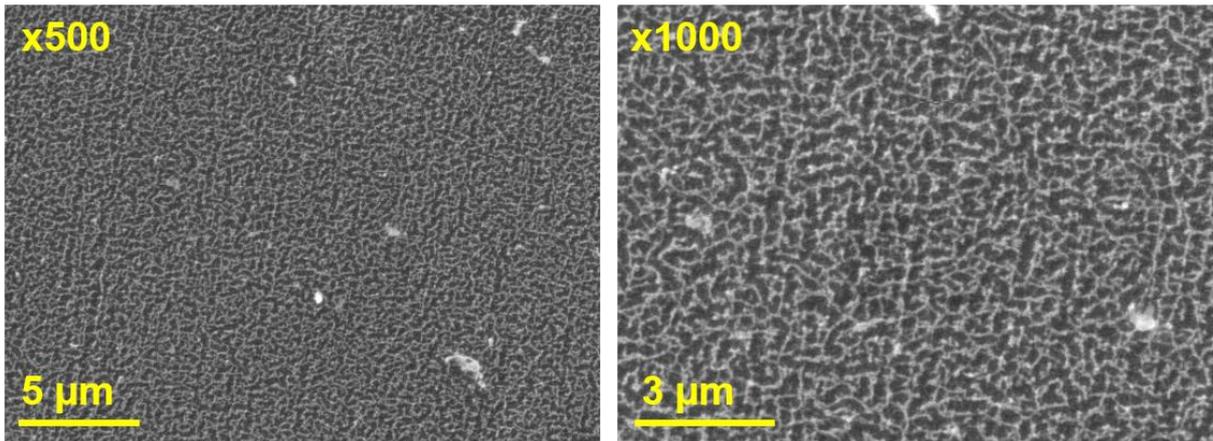


Fig. 108. Clichés MEB des surfaces texturées par plasma basse pression ECR. $P = 1500 \text{ W}$, $d = 0 \text{ cm}$, $t = 15 \text{ min}$, $U_s = -300 \text{ V}$, 50-50 % Ar-O₂. Grossissements x500 et x1000 respectivement gauche et droite.

Dans le cas d'un plasma contenant du dioxygène, la morphologie de la surface texturée ne présente pas de changement significatif avec la modification de la tension de polarisation (Fig. 108) ; les dimensions mesurées ne présentent pas non plus d'évolution en fonction de la tension appliquée. Cette indépendance de la morphologie par rapport à la tension au substrat est observée pour toutes les conditions de mélanges gazeux étudiées. La différence de morphologie entre les traitements par plasma d'argon et de mélanges contenant du dioxygène est également conservée.

Par opposition, dans le cas d'un plasma Ar pur, la fusion de la surface observée est plus importante pour une tension au substrat de -300 V . Des traces de décharges électriques thermiques ont pu être observées sur la surface. Le développement de telles décharges est favorisé par le caractère isolant du matériau. Ce phénomène confirme la plus haute densité en ions dans la phase plasma Ar, et implique un bombardement plus intense lorsque la tension augmente.

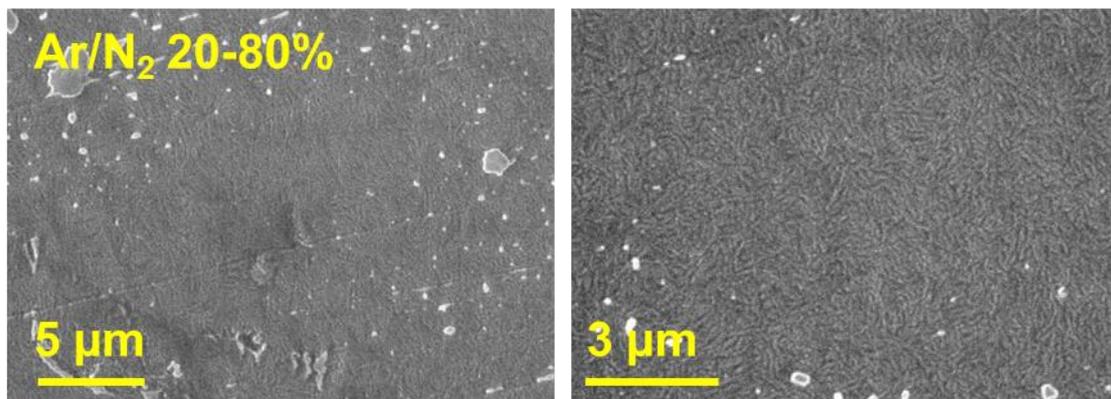


Fig. 109. Surfaces texturées par plasma basse pression ECR. $P = 1500 \text{ W}$, $d = 0 \text{ cm}$, $t = 15 \text{ min}$, $U_s = -200 \text{ V}$, 20-80 % Ar-N₂. Grossissements x10000 et x20000 respectivement gauche et droite.

La morphologie de la surface pour un traitement par plasma contenant du diazote (Fig. 109) est ici différente des cas observés pour les plasmas Ar et O₂. Cette différence de morphologie pourrait s'expliquer par un mode de texturation également différent. D'une part, le taux d'ionisation est plus important dans des plasmas N₂ que O₂, mais néanmoins inférieur au plasma Ar.^[174,175] Un bombardement ionique serait dans ce cas non négligeable, mais d'une intensité plus limitée que dans le cas d'un plasma Ar pur, limitant les effets thermiques. D'autre part, structure isotrope est semblable à celle observée pour le dioxygène. La dégradation chimique préférentielle des zones amorphes par des plasmas de diazote a en effet déjà été reportée^[63,194], mais est moins efficace que dans le cas de plasma O₂^[56,62]. Les dimensions de cette structure (Fig. 109) sont inférieures à celles observées pour des plasmas de dioxygène ou d'Ar pur, ce qui pourrait s'expliquer par une érosion chimique et/ou ionique moins efficace par traitement par plasma de diazote que de dioxygène.^[58,131,181,195]

De ces observations, on peut supposer que dans le cas de plasma Ar, la texturation est principalement due à la pulvérisation de matière par le bombardement ionique ; des effets thermiques induiraient la fusion et la restructuration de la surface. Dans le cas de plasmas contenant du diazote, un bombardement ionique est toujours observable, mais cependant moins intense, limitant les phénomènes thermiques. Une dégradation chimique de la surface a également lieu en même temps, érodant préférentiellement les phases amorphes du matériau. Des plasmas O₂ sont quant à eux pas suffisamment dense pour profiter d'un bombardement ionique efficace. La texturation dans ce type de plasma sera donc principalement due à la dégradation chimique du polymère en composés volatils ou diffusant vers les zones cristallines.

Ayant caractérisé la morphologie de ces textures, on peut en étudier l'effet sur les contraintes d'adhérence (Fig. 110). Celle-ci augmente de 1,2 (témoin) jusqu'à environ 5 MPa pour un plasma 100 % Ar, et à des valeurs proches de 8 MPa avec l'ajout de dioxygène. La contrainte d'adhérence évolue cependant très peu en fonction de la concentration en dioxygène dans le plasma. Elle semble également indépendante de la tension appliquée sur le substrat, quelle que soit la concentration de dioxygène. Seule une diminution de la contrainte est observée pour des tensions croissantes, pour 100 % Ar : elle diminue de $5,3 \pm 0,6$ MPa (-100 V) à $4,7 \pm 0,4$ MPa (-200 V), jusqu'à $3,8 \pm 0,2$ MPa (-300 V). L'évolution globale est identique à celle observée pour le plasma non texturant (chapitre III.ii.2), où nous observions une indépendance de la contrainte d'adhérence par rapport à la concentration en dioxygène ; seule une atmosphère d'argon pur montrait une adhérence significativement plus faible que pour les plasmas de gaz réactifs. Cependant, les contraintes d'adhérence mesurées dans cette étude sont supérieures de 2 MPa à celles mesurées pour les surfaces traitées non texturées, ce qui laisse supposer une amélioration de l'adhérence par un ancrage mécanique de la couche mince métallique dans la structure.

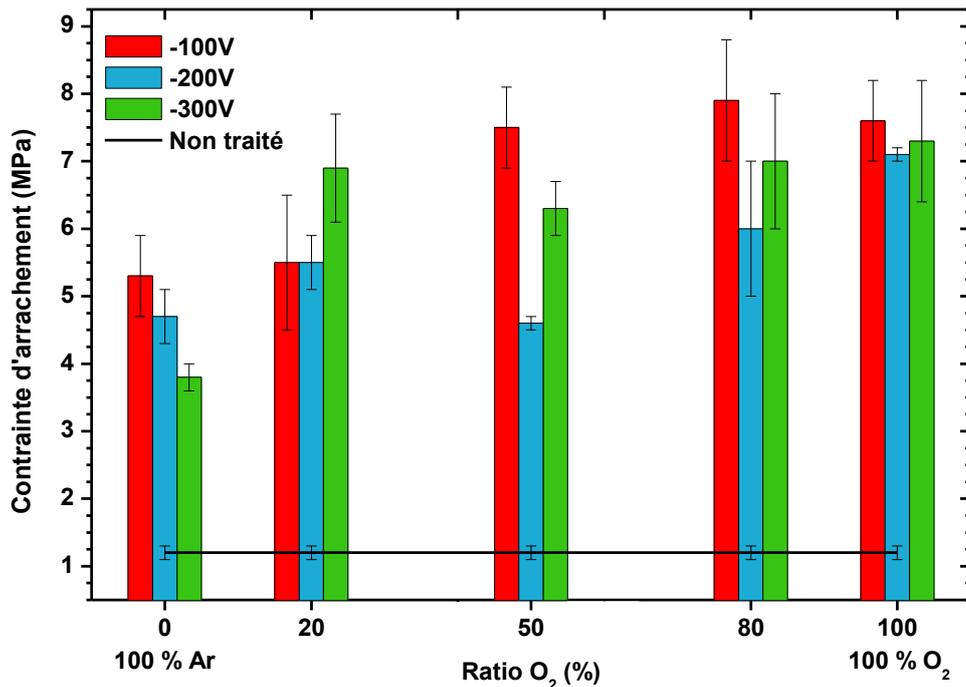


Fig. 110. Evolution de la contrainte d'adhérence d'une couche mince d'aluminium en fonction de la proportion en O₂ (Ar/O₂), et pour différentes tensions au substrat. P = 1500 W, t = 15 min, d = 0 cm.

La décroissance des contraintes observée pour le plasma d'argon en fonction de la tension appliquée au substrat pourrait s'expliquer par les phénomènes de fusions observés. En effet, l'augmentation de tension s'accompagne d'un accroissement de la température de la surface, ce qui pourrait indiquer une fragilisation de l'assemblage, comme cela avait été observé pour le plasma atmosphérique. Dans un plasma Ar plus riche en ions, l'augmentation de la tension intensifie le bombardement et donc induit une intensification des phénomènes thermiques. Ceci pourrait expliquer pourquoi la rupture évolue du mode adhésif à cohésif, jusqu'à la rupture du PEEK lorsque la tension augmente.

Lors de l'ajout de dioxygène, les ruptures cohésives dans la couche métallique et dans le substrat sont observables, mais leurs modes sont aléatoires par rapport aux conditions expérimentales. Contrairement au plasma Ar, le mode de rupture n'est pas uniquement dépendant de la tension appliquée. On peut supposer que l'intensité du bombardement ionique ne varie pas sensiblement en fonction de la tension, ce qui limite les effets thermiques à la surface. Il est difficile d'identifier précisément les causes possibles du mode de rupture observé, qu'il est possible d'attribuer à différents phénomènes : la gravure sélective du dioxygène pourrait induire la formation de composés de faibles masse molaire formant une couche de faible cohésion^[24,28,177], diminuant ainsi la tenue mécanique de l'assemblage^[21]. L'apparition de la texture pourrait également induire des concentrations de contraintes d'adhérence, confinées dans des domaines réduits et induisant des contraintes locales supérieures au seuil de rupture du matériau.

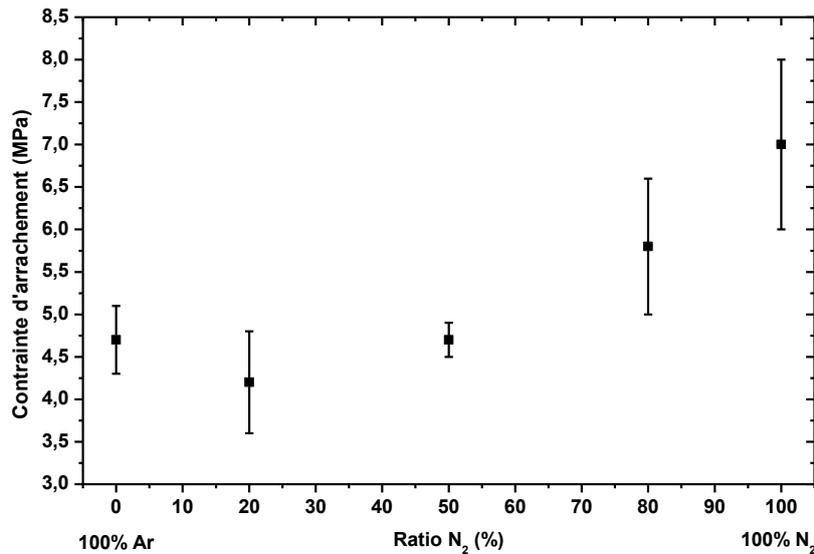


Fig. 111. Evolution de la contraite d'arrachement d'une couche mince d'aluminium en fonction de la proportion en N₂ (Ar/N₂). P = 1500 W, t = 15 min, d = 0 cm, U_s = - 200 V.

Dans le cas d'un plasma Ar/N₂ (Fig. 111), la contraite d'adhérence reste constante autour de 4,5 MPa jusqu'à 50 % d'azote injecté ; elle augmente ensuite pour atteindre 7 ± 1 MPa dans le cas d'un plasma N₂ pur. L'ensemble des essais d'adhérence pour des substrats traités dans un mélange d'Ar/N₂ ont présenté une rupture adhésive. L'augmentation de la contraite d'adhérence à concentrations de diazote élevées (> 50 %) jusqu'à 7 MPa, est du même ordre de grandeur que les contraintes obtenues pour des plasmas dioxygène (Fig. 110).

Cette observation est différente des résultats obtenus pour les traitements basse pression sans polarisation, où la contraite mesurée était de 2 MPa supérieure pour des traitements plasmas O₂ que pour N₂. Cette différence avait été attribuée à la fonctionnalisation chimique par plasma O₂ plus favorable à l'adhérence, par la formation de liaisons chimiques plus fortes. La raison de la similitude observée dans les contraintes d'adhérence dans les traitements par plasma N₂ ou O₂ texturants peut être exprimée par l'observation des modes de rupture. En effet, les dimensions plus faibles de la structure obtenue par plasma N₂ pourraient diminuer les concentrations de contraintes, et donc réduire les risques de rupture des matériaux. La rupture cohésive dans le cas de plasmas O₂ limiterait donc les contraintes maximales atteignables lors du test du plot collé.

Pour mieux visualiser comment la fonctionnalisation chimique et la texturation influencent simultanément les propriétés d'adhérence, l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude sont comparés à ceux des chapitres précédents sur la Fig. 112.

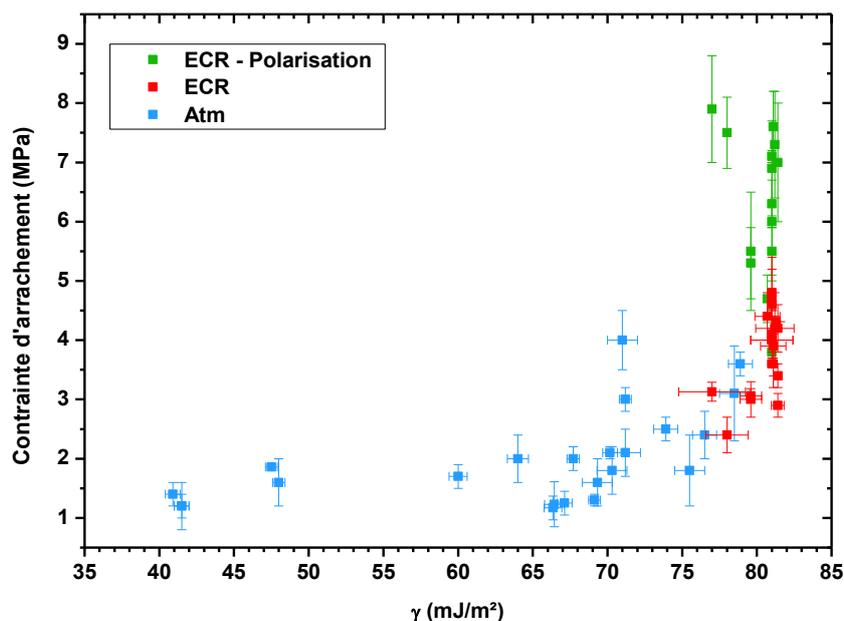


Fig. 112. Evolution de la contrainte d'adhérence (couche mince d'Al) en fonction de l'énergie libre de surface pour les différents plasmas étudiés.

La Fig. 112 montre l'évolution des contraintes d'adhérence des couches minces d'aluminium en fonction de l'énergie libre de surface pour tous les plasmas étudiés. Sur ce graphique, les résultats relatifs au plasma basse pression permettant la formation d'une texture en surface sont comparés aux résultats des traitements non texturants [plasma atmosphérique (Fig. 54) et plasma basse pression sans polarisation (Fig. 84)]. Comme la mesure d'angles de contacts statiques n'a pas de sens pour des surfaces texturées, les valeurs des énergies de surface considérées pour le plasma texturant sont issues de l'étude du plasma non texturant du point III.ii.4, pour des conditions expérimentales équivalentes (puissance, pression, distance plasma – surface et composition gazeuse). Nous faisons ici l'approximation que l'énergie de surface qu'on mesurerait pour une surface texturée serait sensiblement identique à celle obtenue dans le cas d'une surface plane, du fait de la saturation du mouillage de la surface. Cette approximation permet de mettre en évidence l'effet de la texture additionnée à la fonctionnalisation chimique. Le domaine de variation des contraintes d'adhérence mesurées a augmenté d'un intervalle de 2,5 à 5 MPa (surfaces non texturées) à un intervalle de 4 à 8 MPa (surfaces texturées). Cette augmentation de la contrainte d'adhérence par un facteur multiplicatif de 1,6 montre donc bien ici l'effet cumulé de la texture et de la fonctionnalisation chimique de la surface.

Ce travail a montré néanmoins que l'évolution du mode de rupture était dépendante du type de traitement et dépendante des conditions expérimentales. De manière générale, une rupture non adhésive a lieu lorsque la force d'arrachement n'est plus répartie uniformément sur la surface ; son accumulation en un point faible induit le développement d'une contrainte locale importante. Cette

accumulation de contrainte sur l'assemblage induit ainsi une fissure se propageant au travers de l'interface, puis une destruction du revêtement ou du substrat. Cette rupture peut être facilitée par (i) une texture de surface, (ii) la formation d'une couche de faible cohésion, formée de matière non solidaire de la surface et (iii) par la fragilisation et la modification des propriétés mécaniques de l'un des matériaux constitutifs de l'assemblage, par un choc thermique par exemple. La façon dont se propage la fissure dans le test de traction dépend donc des propriétés de l'assemblage et de ses constituants, mais également de la topographie de la surface. Un modèle mécanique a donc été développé pour mieux décrire cette rupture de l'assemblage.

V.ii Approche du mécanisme de la rupture par un modèle mécanique

Pour décrire la rupture et établir les causes des différents modes de propagation de fissure observés dans nos expérimentations, un code de calcul par éléments finis (ABAQUS) a été développé pour établir un modèle mécanique de l'assemblage étudié dans ce travail. Ce modèle a l'avantage de présenter des temps de calculs relativement rapides et est idéal pour la description de solides. Il permet la modélisation de l'évolution d'une interface, de l'adhésion, voire de la cohésion dans un assemblage.^[196-198] L'intérêt est de pouvoir déterminer et de décrire les mécanismes de la rupture. Plus particulièrement, l'observation des faciès de rupture a permis de différencier des ruptures purement adhésives de ruptures cohésives. Ce modèle doit nous permettre de comprendre comment l'application d'une contrainte uniaxiale lors du test de plot collé peut provoquer ces ruptures cohésives dans le substrat ou le revêtement.

Ce type de modèle numérique nécessite la considération de nombreux paramètres décrivant les matériaux, leurs interactions, et le type de lois mécaniques injectées. Pour simplifier ce modèle, des approximations ont été nécessaires :

1. Les matériaux sont considérés comme purement élastiques, impliquant que leurs ruptures ne sont pas modélisées ;
2. La couche de colle époxy entre le plot d'aluminium et le revêtement n'a pas été incluse dans l'assemblage. Seul le plot d'aluminium est considéré, et considéré comme soudé au revêtement dans le modèle ABAQUS ;
3. Les propriétés mécaniques des matériaux sont issues des fiches techniques et correspondent au matériau massif ;
4. Le film mince d'aluminium déposé est modélisé ici par un cylindre de dimensions égales à celles du plot, au lieu de couvrir toute la surface du substrat. Nous avons en effet considéré pour tous les essais que la contribution du cisaillement à l'effort de traction est négligeable par rapport à l'arrachement, du fait de la faible épaisseur du film mince (1 μm) ;

En tenant compte de ces approximations, le modèle que nous avons défini permet la description de la dynamique des contraintes lors de la mesure d'adhérence par la méthode par plots collés.

Tableau 15. Propriétés mécaniques des différents matériaux constitutifs de l'assemblage du test du plot collé

	ν	E (GPa)	R_m (MPa)
Aluminium	0.3	62	50
PEEK	0.4	4	100

Les grandeurs mécaniques nécessaires à l'élaboration de ce modèle sont (i) E , le module d'Young, (ii) R_m , la résistance à la traction et (iii) ν , le coefficient de poisson ; elles sont reportées dans le Tableau 15.

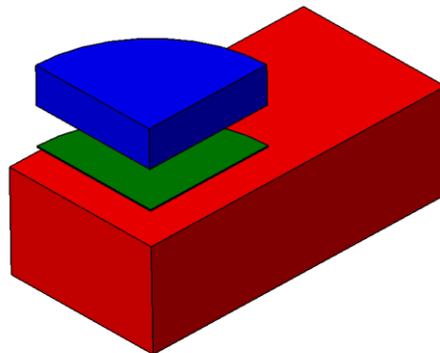


Fig. 113 Représentation schématique de l'assemblage du test du plot collé. Bleu : base du plot d'aluminium ; vert : couche mince d'aluminium ; rouge : substrat (PEEK).

L'assemblage du plot collé modélisé est représenté sur la Fig. 113. Pour limiter le temps de calcul, le modèle considère un quart de l'assemblage. L'assemblage complet peut être retrouvé par une opération de symétrie. La modélisation du revêtement d'aluminium par un cylindre permet de modéliser la rupture à l'interface film d'Al-PEEK, comme qualifiée et quantifiée par l'expérience du test de traction par plot collé. Dans un modèle purement élastique, une couche d'aluminium couvrant totalement le substrat se décollerait avec déformation, sans rupture. Un tel résultat serait évidemment impossible : la couche d'aluminium se rompt toujours le long du tour du plot, ce qui est vérifié expérimentalement lors du test du plot collé.

La définition du modèle nécessite la description des « conditions aux limites », qui sont des paramètres permettant l'optimisation du modèle, pour (i) réduire le temps de calcul, et (ii) définir les conditions qui permettent de s'approcher le plus de l'expérience du plot collé. Ces conditions aux limites sont représentées sur la Fig. 114.

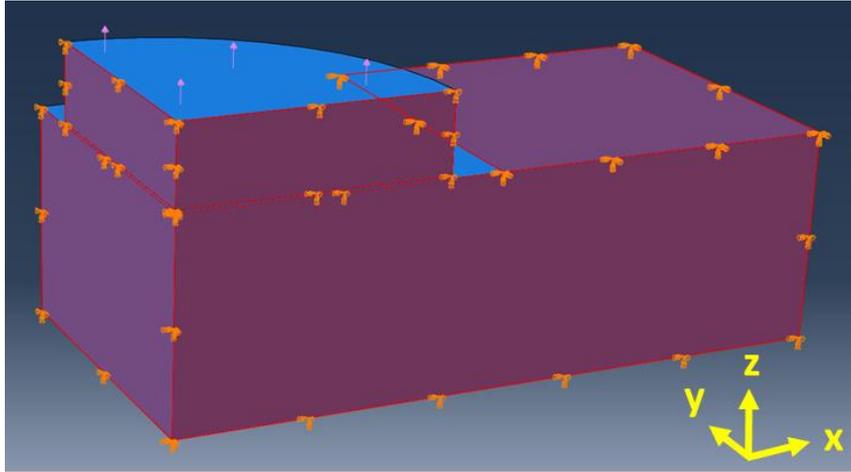


Fig. 114. Représentation schématique des conditions aux limites. Les faces en surbrillances sont celles pour lesquelles des conditions aux limites sont imposées.

La modélisation du quart de l'assemblage est possible grâce à la définition de plans de symétrie [dans le repère : plans (YZ) et (XZ)] perpendiculaires, dont l'intersection est la normale au centre du plot collé. En tenant compte de ce quart modélisant l'essai de traction, toutes les dimensions sont à l'échelle (le substrat de PEEK complet modélisé mesure 50 x 25 x 5 mm). Les autres conditions aux limites sont : la face du dessous du substrat, et une partie (rectangulaire) de la face du dessus, située à 3 mm du bord du plot, sont « encastrées ». Cet encastrement empêche le déplacement des zones concernées selon l'axe z, et les rotations dans le plan XY. Le reste des éléments est laissé libre pour permettre la modélisation des déformations des matériaux ; cette géométrie est simplifiée par rapport à l'expérience du plot collé, où le substrat est maintenu par la face supérieure par une plaque d'acier fixe percée d'un trou circulaire, et non carré, comme modélisé ici (Fig. 115). La traction est schématisée par une force normale appliquée uniformément sur toute la surface supérieure du plot collé (modélisé par un cylindre). La force normale appliquée croît linéairement à chaque étape jusqu'à une valeur maximale de 2000 N, qui correspond à la force mesurée expérimentalement lorsqu'une rupture cohésive du substrat polymère est observée. L'approximation de la modélisation du plot par un cylindre, en ayant négligé le tronc conique, se justifie par le fait que la forme du plot utilisé pour les mesures de contraintes permet une application de force uniformément répartie sur la surface échantillonnée.

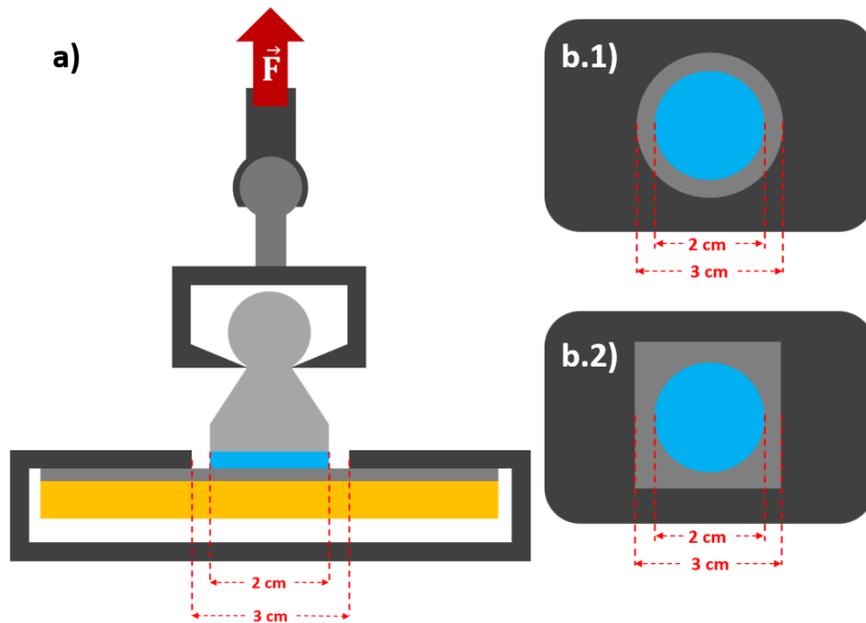


Fig. 115. Schéma de l'essai de plot collé ; a) : vue de côté ; b) : vue du dessus, b.1) dans le cas réel, b.2) tel que modélisé. La plaque d'encastrement de l'assemblage du dispositif expérimental a un trou circulaire de 3 cm de diamètre.

Le choix du type de maillage, ainsi que les dimensions des éléments le composant, est primordial dans l'optimisation du modèle. En effet, même si les conditions aux limites définies permettent de diminuer les temps de calcul, un équilibre dans la description du maillage doit tout autant être trouvé. Ses dimensions et le nombre d'éléments doit permettre de calculer des données cohérentes, tout en assurant un temps de calcul raisonnable. Le maillage sélectionné a été construit de manière à utiliser des éléments de géométrie hexaèdre (parallélépipède rectangle ; élément de type C3D8R) et est composé de 8 nœuds aux sommets de l'hexaèdre permettant la modélisation de la déformation, et une intégration réduite permettant la diminution du temps de calcul des contraintes dissipées dans l'élément. Pour ce modèle, le maillage du plot d'aluminium, de la couche mince d'aluminium et du substrat de PEEK sont composés respectivement de 9214, 9222 et 8022 éléments. Ce nombre est un compromis entre un temps de calcul réduit, et la modélisation donnant un résultat cohérent.

Pour décrire l'adhérence de revêtements sous ABAQUS, il est essentiel de définir le type des contacts entre les différents maillages modélisés. Dans le modèle exposé ici, deux types de contacts aux interfaces sont considérés : un contact des de type « connexions TIE » à l'interface plot-revêtement et le contact modélisé à l'interface revêtement Al - substrat de PEEK. La connexion TIE correspond à un contact dans lequel les éléments finis de part et d'autre de l'interface plot-revêtement sont soudés. La modélisation du comportement de l'interface Al - PEEK nécessite une loi décrivant son évolution, appelée « Loi de Traction-Séparation » proposée par Camanho^[199]. Une représentation schématique de l'assemblage et des types de contacts est présentée sur la Fig. 116.

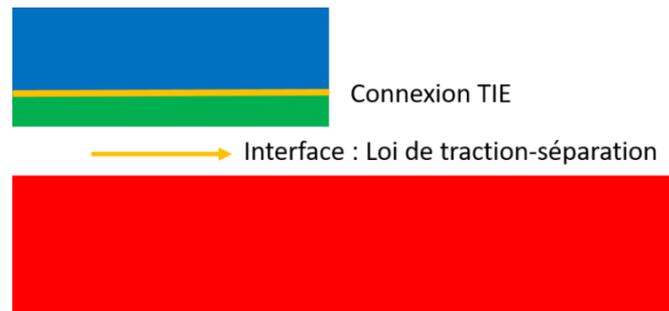


Fig. 116. Schéma des contacts décrivant le modèle. Bleu : plot d'Al ; Vert : couche mince d'Al ; Rouge : Substrat de PEEK.

D'une part, le plot d'aluminium et la couche mince métallique sont liés par la contrainte cinématique de type TIE, qui permet d'assurer la continuité dans les déplacements des nœuds des éléments correspondant au plot et au revêtement. Ainsi, les nœuds connectés à l'interface plot-revêtement sont contraints de suivre les mêmes déplacements. En effet, ce modèle a pour but de décrire la rupture à l'interface PEEK-revêtement métallique ; la « soudure » du plot au revêtement peut être considérée. D'autre part, la loi de traction-séparation est imposée à l'interface revêtement-substrat. Ce modèle est désigné pour ce type d'application, puisqu'il permet de modéliser un contact adhésif (formation de liaison après contact, par exemple), et est représentée sur la Fig. 117.

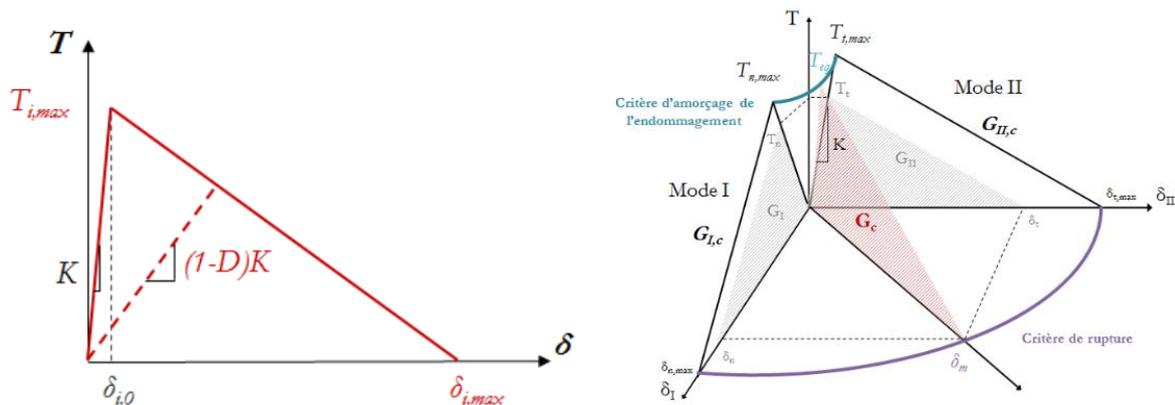


Fig. 117. Description du modèle cohésif bilinéaire. Gauche : loi de traction-séparation ; droite : loi de traction-séparation bilinéaire.

Cette loi fait intervenir la contrainte appliquée à l'interface (T). Cette contrainte ne décrit donc dans ce cas que les phénomènes interfaciaux, et n'est donc pas complètement représentative de la contrainte mesurée (σ_{adh}) par plot collé. La Fig. 117 (gauche) montre l'évolution de la contrainte selon une direction de sollicitation quelconque. Dans la partie croissante de la courbe, la contrainte T augmente linéairement avec le déplacement δ , avec une pente initiale K (constante d'élasticité caractéristique de l'interface). Dans cette phase, la déformation est élastique, et donc réversible. Lorsque la contrainte atteint une valeur critique ($T_{i,max}$), l'interface commence à s'endommager pour un déplacement égal à $\delta_{i,0}$. Le comportement de l'interface est décrit par la partie décroissante de la

courbe, qui illustre la déformation plastique de l'interface. Cette partie décroissante permet de définir D , la variable d'endommagement, qui représente le taux de déformation plastique. Pour $D = 0$, la déformation est élastique ; pour $D = 1$ la déformation est totale, le matériau ou l'interface se rompt dans le plan normal à la sollicitation. À la rupture ($D = 1$), le déplacement atteint sa valeur maximale $\delta_{i, \max}$. A cet instant, l'amorce de la fissure (ou la séparation de l'interface) a lieu. La loi de traction-séparation est directement injectée dans le code d'ABAQUS ; cette loi de type bilinéaire (Fig. 117, droite) exprime l'évolution des contraintes à l'interface selon une direction normale ($i=n$, mode I) et tangentielle ($i=t$, mode II) par rapport à la direction de sollicitation. La combinaison des deux descriptions des contraintes donne une résultante permettant la définition des critères de l'endommagement en fonction de la contrainte T et de l'énergie de séparation G . Il s'agit de l'énergie de séparation qu'il faut fournir pour propager la fissure d'une unité de surface ; $G_{i,c}$ correspond à l'intégrale de la courbe de la loi de traction-séparation. Dans le cas de la loi bilinéaire :

$$G_{i,c} = \frac{1}{2} T_{i,max} \times \delta_{i,max}$$

Ces paramètres (G et T) interviennent dans la définition des critères d'endommagement et de la rupture de l'interface ; pour cette étude, le critère d'endommagement est défini en tant que critère quadratique d'amorçage en contrainte, et le critère de rupture en critère linéaire en énergie.^[146,200]

$$\left(\frac{T_n}{T_{n,max}} \right)^2 + \left(\frac{T_t}{T_{t,max}} \right)^2 = 1$$

$$\left(\frac{G_I}{G_{c,I}} \right) + \left(\frac{G_{II}}{G_{c,II}} \right) = 1$$

Ce qui signifie que l'endommagement s'amorce ainsi lorsque le rapport maximal de la contrainte (normale et tangentielle) par la contrainte critique (normale et tangentielle) atteint une valeur de 1 ; de même, la propagation de la fissure intervient lorsque le taux de restitution de l'énergie atteint une valeur de 1.

Dans ces conditions, on peut modéliser le déplacement de tous les éléments considérés lors de l'application d'une force normale au plot. Dans notre cas d'intérêt, le déplacement selon l'axe z (parallèle à la direction de la force de traction) est le plus critique ; le résultat est présenté sur la Fig. 118.

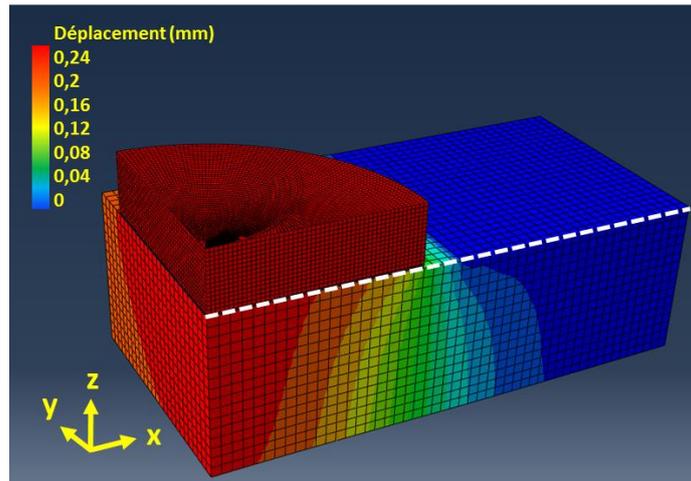


Fig. 118. Représentation du déplacement des éléments selon l'axe de traction (z).

Cette figure montre que chaque élément constituant le plot d'aluminium se déplace sur des amplitudes équivalentes. Le déplacement relatif entre chaque élément constituant le plot est faible, indiquant une déformation limitée du plot collé d'aluminium en comparaison du substrat. On peut considérer ici que le plot se déplace uniformément avec la force de traction appliquée. De plus, ce schéma montre que le substrat de PEEK est soumis à une déformation sur toute son épaisseur ; en effet, les éléments constituant le maillage du PEEK montrent une amplitude de déplacement supérieure sous le centre du plot que dans la zone encastree (sans déplacements). Pour mieux mettre en évidence cette déformation, une mesure du déplacement des éléments constitutifs de la surface du PEEK a été extraite, le long de la ligne en traits discontinus (Fig. 118). Le résultat du déplacement des éléments selon l'axe z en fonction de la position sur la ligne est représenté sur la Fig. 119.

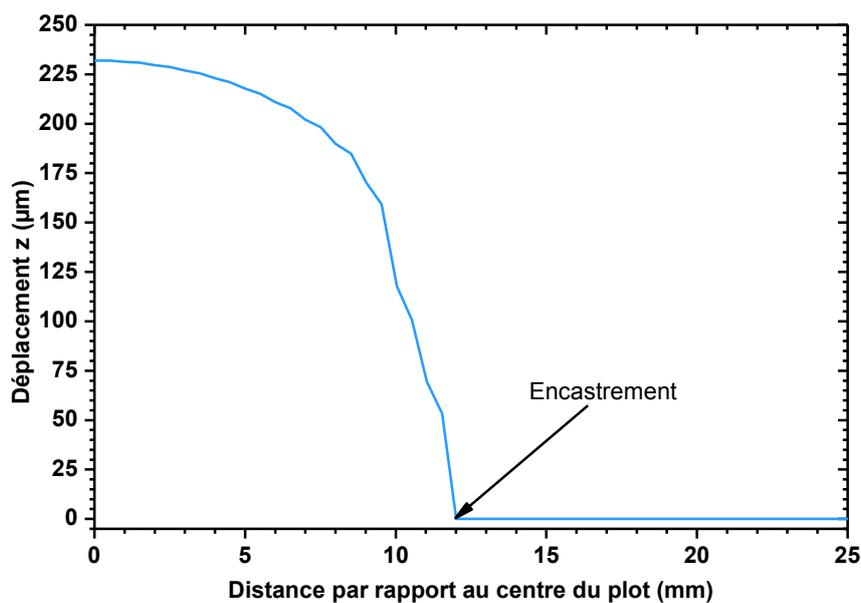


Fig. 119. Evolution du déplacement des éléments en fonction de la position latérale sur la face supérieure du substrat de PEEK.

Cette figure montre que le déplacement des éléments finis du substrat de PEEK est maximal (231 μm) pour la position correspondant au milieu du plot (origine du repère), et diminue rapidement jusqu'à 0 μm (déplacement nul) pour une distance de 1,2 cm par rapport à l'origine. Pour des distances latérales supérieures, le déplacement selon l'axe z reste constant à 0 μm du fait de l'encastrement imposé. Cette déformation dans le matériau montre qu'il est sensible à la sollicitation due à la force normale appliquée lors de l'essai du plot collé, et que cette déformation se propage au-delà de la zone échantillonnée : dans le plan de la surface, le déplacement selon l'axe z est observé pour des distances par rapport à l'origine de 1,2 cm, alors que le plot d'aluminium mesure 1 cm de rayon ; la portée de la déformation augmente en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, comme le montre la Fig. 118. En effet, si on mesure l'évolution du déplacement en fonction de la position latérale sur l'arête inférieure du substrat de PEEK, on obtient un profil en cloche, comme reporté sur la Fig. 120.

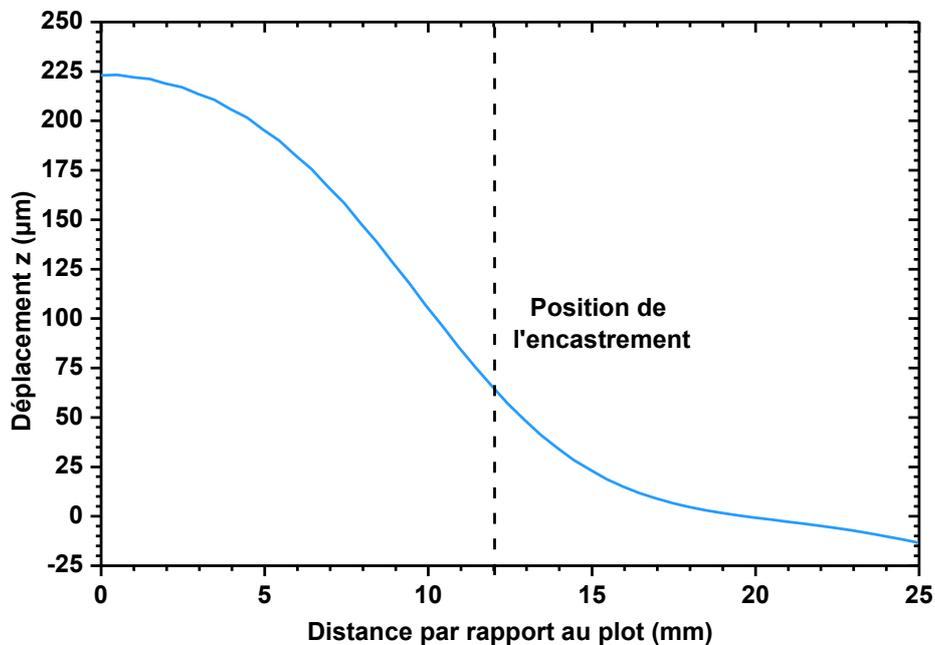


Fig. 120. Evolution du déplacement selon l'axe z des éléments de la face inférieure du substrat. L'origine correspond à la position du centre du plot collé.

Cette Fig. 120 montre un déplacement maximal de la face inférieure de 223 μm , sous le plot. À 1,5 cm du centre du plot collé, le déplacement mesuré est de 23,5 μm , alors qu'il était déjà mesuré comme nul sur la face supérieure (Fig. 119). Il faut noter que des déplacements négatifs pour des éléments proches du bord de l'échantillon (distance > 2 cm du centre du plot collé) pourraient témoigner d'une flexion du substrat lors de l'essai de traction. Ce déplacement inhomogène du substrat laisse supposer une réponse mécanique du polymère face à la sollicitation : une dissipation de l'énergie de la contrainte de traction dans le substrat devrait être observée. La Fig. 121 montre l'évolution des contraintes dans l'assemblage du plot collé.

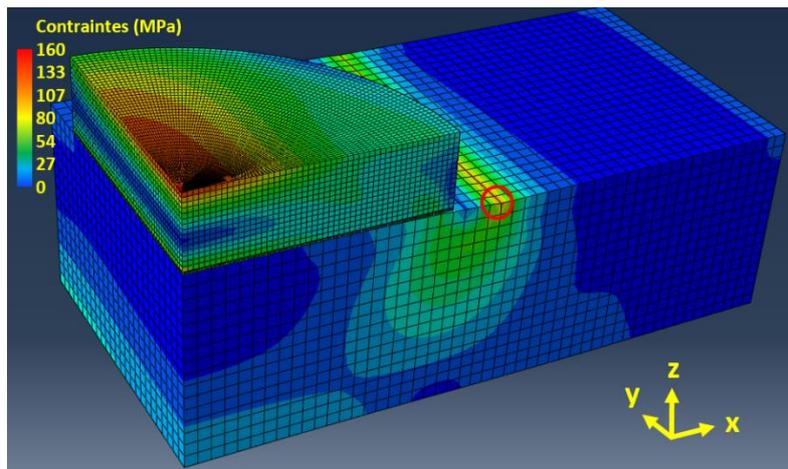


Fig. 121. Evolution des contraintes dans l'assemblage. La position de la contrainte maximale mesurée dans le substrat de PEEK est indiquée par un cercle rouge.

Cette figure montre que la contrainte appliquée sur le plot collé se transmet au travers de la couche d'aluminium jusqu'au substrat de PEEK ; une concentration de contrainte est observable dans le substrat à proximité du bord du plot, et se dissipe dans l'échantillon selon la forme d'une poire. Ceci montre que le profil de dissipation de contraintes est dépendant de la géométrie de l'assemblage et de la configuration du test du plot collé. En effet, la configuration du système définit la manière dont le substrat se déforme, et donc comment les contraintes se dissipent. Plus particulièrement dans le cas étudié ici, ce profil en forme de poire que suivent les contraintes est causé par l'encastrement de l'échantillon par la face supérieure, et induit le développement d'une contrainte locale importante au niveau de l'encastrement, au point le plus proche du plot collé. La mesure de cette contrainte donne une valeur de 129 MPa, supérieure à la valeur théorique de la résistance mécanique du PEEK (≈ 100 MPa). Ceci montre que pour de telles contraintes, une rupture du substrat devrait avoir lieu dans cette zone. La morphologie de la zone de dissipation de contraintes modélisée correspond en fait à celle observée expérimentalement. Un exemple est montré sur la Fig. 122.

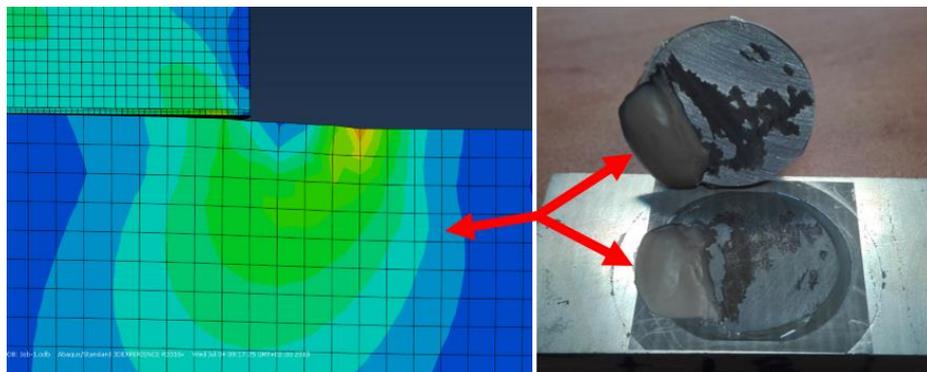


Fig. 122. Comparaison de la zone de dissipation de contrainte selon le modèle (gauche) et la partie de l'échantillon arrachée du substrat de PEEK pendant un essai de traction par plot collé (droite).

Dans le chapitre des plasmas atmosphériques (point III.i.5) et dans le chapitre des plasmas basse pression sous polarisation (point V.i), des ruptures cohésives du substrat avaient été observées. Toutes ces ruptures du substrat présentent la morphologie qui est présentée sur la photo de la Fig. 122.

Ce modèle permet de comprendre la morphologie de la partie arrachée du substrat après la rupture cohésive du PEEK. Dans ce cas, la contrainte appliquée n'est plus distribuée sur la surface échantillonnée, lorsque l'adhésion du revêtement atteint des niveaux suffisants. Le développement d'une concentration de contrainte a lieu à la surface de l'échantillon et se propage dans le substrat. Pour une force de traction critique, la contrainte accumulée en un point de la surface du PEEK peut dépasser sa résistance mécanique, et donc causer la rupture du polymère. Ce modèle indique également que la géométrie du système pendant l'essai de traction influence le mécanisme de la rupture, par la déformation de l'échantillon, et donc la dynamique de propagation des contraintes. Enfin, les propriétés mécaniques du substrat peuvent influencer les phénomènes décrits par ce modèle, puisque ce dernier montre que l'échantillon présente une réponse mécanique à la contrainte imposée ; une modification des propriétés mécaniques pourrait influencer la morphologie et la taille de la partie arrachée, ainsi que la contrainte à laquelle la rupture est observée. Ceci pourrait donc expliquer pourquoi les plasmas atmosphériques et les plasmas basse pression Ar sous polarisation induisent une rupture du substrat. En effet, dans ces conditions, le choc thermique que subit le substrat dégrade les propriétés du PEEK et favorise sa rupture selon le mécanisme modélisé dans cette partie.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de comprendre comment la fonctionnalisation plasma et l'ablation laser influencent les propriétés physico-chimiques de la surface du PEEK en vue de l'adhérence de revêtements métalliques déposés sur la surface. L'intérêt était de définir quelles modifications apportées à la surface sont nécessaires pour en améliorer la mouillabilité et l'adhérence. En ce sens, ce travail a d'abord séparé l'étude de l'influence de la chimie de surface de l'influence de la topographie sur ces propriétés, avant de mener une étude combinée.

La modification de la chimie de surface a été explorée par l'utilisation de deux types de traitements plasmas. Nous avons montré par XPS que les deux traitements induisent une oxydation efficace de la surface. L'augmentation significative de la concentration en groupements cétone (C=O) et acide/ester (COO) a été mise en évidence, tandis que la proportion de groupements éther (C-O-C) est restée relativement constante en fonction des conditions plasma. L'augmentation de la mouillabilité et de l'adhérence des revêtements métalliques a pu être corrélée à cette augmentation de la proportion en groupements polaires (C=O et COO). En effet, l'augmentation de la proportion en ces groupements induit une augmentation de la polarité de la surface, et ainsi l'augmentation de la composante polaire de l'énergie libre de surface. De plus, ces groupements chimiques peuvent constituer des ligands d'atomes métalliques, permettant l'amélioration de l'adhérence du revêtement via des interactions chimiques favorables. Ainsi, l'augmentation de la concentration en surface des groupements polaires permet une amélioration de la mouillabilité et de l'adhérence de la surface du PEEK.

Bien que les deux plasmas (à pression atmosphérique et à basse pression) induisent des mécanismes de fonctionnalisation de la surface semblables, des différences ont pu être observées. En premier lieu, l'application du plasma à pression atmosphérique a permis de mettre en évidence le rôle de l'eau adsorbée sur la surface du polymère, jouant le rôle d'écran à la fonctionnalisation. En effet, quelles que soient les conditions expérimentales, la fonctionnalisation avec un seul balayage de la torche n'atteint jamais l'efficacité du traitement obtenue par deux scans. Si la surface n'est pas préalablement pré-séchée, le premier scan a pour rôle principal d'éliminer l'eau adsorbée. Si elle est pré-séchée, un scan suffit à fonctionnaliser de manière optimale la surface. En second lieu, le plasma à basse pression a montré une meilleure efficacité à traiter la surface que le plasma à pression atmosphérique. Cette efficacité a été mise en évidence par la saturation rapide des énergies libres de surface, et par les contraintes d'adhérence supérieures à celles obtenues pour l'autre traitement par plasma. Cette différence d'efficacité est explicable par la plus forte densité et la plus grande variété en espèces activées réagissant avec la surface dans le cas du plasma à basse pression. En troisième lieu, la caractérisation de l'adhérence des revêtements métalliques a mis en évidence des modes de ruptures différents suivant quel traitement plasma est utilisé : dans le cas du plasma basse pression,

toutes les ruptures sont adhésives. Dans le cas du plasma atmosphérique, les ruptures ont évolué du mode adhésif, à un mode cohésif mixte avec rupture de la couche métallique, jusqu'à la rupture mixte avec fracture dans le substrat polymère. Cette différence a été attribuée à l'échauffement plus rapide de la surface dans le cas du plasma atmosphérique, provoquant un choc thermique et dégradant les propriétés mécaniques de la surface du matériau.

La modification de la topographie a été étudiée via l'ablation laser infrarouge femtoseconde. L'étude de l'interaction du rayonnement lumineux avec la surface a montré en mode statique une augmentation de la dimension des structures en fonction de la puissance du laser et du nombre de tirs. Cette étude a également montré des effets thermiques plus importants lorsque la fréquence de tir diminue, du fait d'une relaxation thermique à défaut de l'ablation de la matière. En mode dynamique, la texturation de lignes s'est accompagnée de la formation d'une structure secondaire aléatoire de plus petite échelle. Cette structure aléatoire se forme par le redépôt de matière vaporisée, et par cristallisation de la matière fondue déplacée par des phénomènes de fluage. La texturation de la surface selon des triangles équilatéraux de dimensions variables a montré une amélioration significative de l'adhésion de revêtements métalliques. Pour mieux décrire cette amélioration, un modèle purement géométrique a été proposé, lequel vise à corrélérer l'augmentation de l'adhérence à une augmentation de la surface développée apportée par la texture. Ce modèle, valable pour des textures peu denses, montre très vite une limitation lorsque les dimensions des triangles diminuent : l'adhérence diminue à mesure que la surface développée augmente. Dans ce cas, la proportion de la surface couverte par la texture secondaire aléatoire devient critique et engendre une fragilisation de la surface. Cette microstructure constituant en effet une couche de faible cohésion.

En ayant étudié séparément l'influence de la chimie puis celle de la topographie de la surface sur les propriétés d'adhérence, nous avons ensuite couplé ces deux modifications de surface par le traitement par plasma sous vide sous polarisation du substrat. Cette double modification de l'état de surface a montré une adhérence du revêtement métallique supérieure à celles obtenues dans toutes les autres études, témoin du rôle cumulatif de la topographie et de la fonctionnalisation de la surface. Cependant, la simple addition d'un mécanisme chimique (par la fonctionnalisation) et physique (par l'ancrage mécanique) n'est pas suffisant pour expliquer les valeurs d'adhérences obtenues, ni les mécanismes de la rupture observés. Nous avons remarqué tout au long de ce travail que divers phénomènes peuvent induire une fragilisation de la surface du substrat, se répercutant sur l'adhérence de l'assemblage. Dans notre cas, deux fragilisations ont été mises en évidence : par une augmentation rapide de la température à la surface, et par la couche de faible cohésion. L'augmentation de la température de surface a en effet pu être observée dans le cas du plasma

atmosphérique du fait de la température du gaz, et dans le cas du plasma sous vide d'argon sous polarisation, du fait d'un transfert d'énergie des ions à la surface. Quant à la couche de faible cohésion, elle a été observée dans le cas de la texturation laser, formée de la structure aléatoire. Pour comprendre comment cette fragilisation de la surface pourrait limiter la tenue mécanique de l'assemblage, un modèle numérique a été développé. Ce modèle a permis de mettre en évidence la dynamique de la propagation des contraintes au travers de l'interface. Dans le cas de forces de traction critiques (2000 N), la contrainte n'est plus uniformément répartie sur la surface échantillonnée, mais se concentre en un point de la surface. Cette contrainte locale peut dépasser la résistance mécanique du substrat et causer sa rupture.

Ce travail a donc montré comment la fonctionnalisation par plasma modifie la chimie de la surface du PEEK, et comment son ablation par procédé laser permet de définir une texture géométrique définie. Le contrôle de la chimie de la surface et de la topographie permet de mieux mettre en évidence comment celles-ci influencent la mouillabilité de la surface et l'adhérence de revêtement métalliques. Cependant, ce travail a montré que la description de l'adhérence par les seuls effets chimiques et topographiques n'est pas suffisante. En effet, au moyen d'un modèle mécanique, ce travail montre qu'il est primordial de prendre en compte les propriétés mécaniques des matériaux constitutifs de l'assemblage.

Toutefois, plusieurs interrogations persistent :

1. L'augmentation de la polarité de la surface permet d'expliquer l'amélioration de la mouillabilité et de l'adhérence. Or, deux fonctions polaires ont été greffées sur la surface : C=O et COO. En l'état, ce travail ne permet pas de connaître laquelle des deux fonctions est la plus favorable à l'adhérence. Pour y répondre, il existe deux possibilités : (i) Réaliser la même étude en fonctionnalisant sélectivement la surface avec chacune des deux fonctions, par un contrôle plus précis des conditions plasma par exemple ou (ii) appliquer une analyse statistique des données via un outil mathématique plus puissant, comme une analyse par composante principale (PCA). Cette seconde solution nécessiterait cependant la collecte d'un plus grand nombre de résultats significativement différents ;
2. Le modèle mécanique présenté dans ce travail a nécessité plusieurs approximations. L'amélioration de ce modèle serait donc de pouvoir mesurer les propriétés mécaniques des matériaux considérés. En effet, nous avons émis l'hypothèse que les propriétés mécaniques du substrat pouvaient être influencées par le traitement, sous forme d'un choc thermique par exemple. La prise en compte de l'évolution de ces propriétés permettrait d'appliquer ce modèle pour chaque cas expérimental observé.

L'injection de ces propriétés mesurées permettrait d'établir un modèle semi-empirique plus robuste et plus représentatif de la réalité. De plus, la précision de ce modèle serait améliorée si nous intégrions la déformation plastique des matériaux, permettant de modéliser leur rupture.

Bibliographie

- [1] E.A. Starke, J.T. Staley, Application of modern aluminum alloys to aircraft, *Prog. Aerosp. Sci.* 32 (1996) 131–172. doi:10.1016/0376-0421(95)00004-6.
- [2] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram, Adhesion of polymers, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 948–968. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007.
- [3] T.L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed., London, 1958.
- [4] A.J. Kinloch, The science of adhesion, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 2141–2166. doi:10.1007/BF00552302.
- [5] L. Kersey, V. Ebacher, V. Bazargan, R. Wang, B. Stoeber, The effect of adhesion promoter on the adhesion of PDMS to different substrate materials, *Lab Chip.* 9 (2009) 1002–1004. doi:10.1039/B813757A.
- [6] H. Krump, I. Hudec, M. Jaššo, E. Days, A.S. Luyt, Physical–morphological and chemical changes leading to an increase in adhesion between plasma treated polyester fibres and a rubber matrix, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4264–4278. doi:10.1016/j.apsusc.2005.07.003.
- [7] B. Willocq, R.K. Bose, F. Khelifa, S.J. Garcia, P. Dubois, J.-M. Raquez, Healing by the Joule effect of electrically conductive poly(ester-urethane)/carbon nanotube nanocomposites, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 4089–4097. doi:10.1039/C5TA09793B.
- [8] F.M. Fowkes, Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 2538–2541. doi:10.1021/j100806a008.
- [9] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philos. Trans. R. Soc. London.* 95 (1805) 65–87. doi:10.1098/rstl.1805.0005.
- [10] D.E. Packham, Surface energy, surface topography and adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.* 23 (2003) 437–448. doi:10.1016/S0143-7496(03)00068-X.
- [11] A. Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*, Gauthier-Villars, Paris, 1869.
- [12] F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, *Ind. Eng. Chem.* 56 (1964) 40–52. doi:10.1021/ie50660a008.
- [13] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747. doi:10.1002/app.1969.070130815.
- [14] C.J. Van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles, *Langmuir.* 4 (1988) 884–891. doi:10.1021/la00082a018.

- [15] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994. doi:10.1021/ie50320a024.
- [16] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546. doi:10.1039/tf9444000546.
- [17] A. Lafuma, D. Quéré, Superhydrophobic states, *Nat. Mater.* 2 (2003) 457–460. doi:10.1038/nmat924.
- [18] E.H. Andrews, A.J. Kinloch, Mechanics of Adhesive Failure. II, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 332 (1973) 401–414. doi:10.1098/rspa.1973.0033.
- [19] C.A. Brown, S. Siegmund, Fundamental scales of adhesion and area–scale fractal analysis, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 41 (2001) 1927–1933. doi:10.1016/S0890-6955(01)00057-8.
- [20] D.E. Packham, K. Bright, B.W. Malpass, Mechanical factors in the adhesion of polyethylene to aluminium, *J. Appl. Polym. Sci.* 18 (1974) 3237–3247. doi:10.1002/app.1974.070181105.
- [21] R.J. Good, Theory of “Cohesive” vs “Adhesive” Separation in an Adhering System, *J. Adhes.* 4 (1972) 133–154. doi:10.1080/00218467208072218.
- [22] S.S. Voyutskii, V.L. Vakula, The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion, *J. Appl. Polym. Sci.* 7 (1963) 475–491. doi:10.1002/app.1963.070070207.
- [23] B. V. Derjaguin, V.P. Smilga, Electronic Theory of Adhesion, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 4609–4616. doi:10.1063/1.1709192.
- [24] M. Gilliam, Polymer Surface Treatment and Coating Technologies, in: A.Y.C. Nee (Ed.), *Handb. Manuf. Eng. Technol.*, Springer London, London, 2013: pp. 1–23. doi:10.1007/978-1-4471-4976-7_20-3.
- [25] P. Blais, D.. Carlsson, G.. Csullog, D.. Wiles, The chromic acid etching of polyolefin surfaces, and adhesive bonding, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 636–649. doi:10.1016/0021-9797(74)90241-0.
- [26] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, R. Brynolf, P.J. Pigram, Exploring Molecular Changes at the Surface of Polypropylene after Accelerated Thermomolecular Adhesion Treatments, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 1505–1513. doi:10.1021/am1001376.
- [27] S. Farris, S. Pozzoli, S. La Vecchia, P. Biagioni, C.L. Bianchi, L. Piergiovanni, Mapping physicochemical surface modifications of flame-treated polypropylene, *Express Polym. Lett.* 8 (2014) 256–266. doi:10.3144/expresspolymlett.2014.29.
- [28] I. Mathieson, R.H. Bradley, Improved adhesion to polymers by UV/ozone surface oxidation, *Int.*

- J. Adhes. Adhes. 16 (1996) 29–31. doi:10.1016/0143-7496(96)88482-X.
- [29] B. Yameen, M. Álvarez, O. Azzaroni, U. Jonas, W. Knoll, Tailoring of Poly(ether ether ketone) Surface Properties via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Langmuir*. 25 (2009) 6214–6220. doi:10.1021/la900010z.
- [30] D.S. Wavhal, E.R. Fisher, Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization, *J. Memb. Sci.* 209 (2002) 255–269. doi:10.1016/S0376-7388(02)00352-6.
- [31] G. Le Dû, N. Celini, F. Bergaya, F. Poncin-Epaillard, RF plasma-polymerization of acetylene: Correlation between plasma diagnostics and deposit characteristics, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5815–5821. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.10.025.
- [32] D. Debarnot, T. Mérian, F. Poncin-Epaillard, Film Chemistry Control and Growth Kinetics of Pulsed Plasma-Polymerized Aniline, *Plasma Chem. Plasma Process.* 31 (2011) 217–231. doi:10.1007/s11090-010-9271-2.
- [33] M. Strobel, M.J. Walzak, J.M. Hill, A. Lin, E. Karbasheski, C.S. Lyons, A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces, *J. Adhes. Sci. Technol.* 9 (1995) 365–383. doi:10.1163/156856195X00554.
- [34] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, Wiley, New York, 1980.
- [35] E.M. Liston, L. Martinu, M.R. Wertheimer, Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 7 (1993) 1091–1127. doi:10.1163/156856193X00600.
- [36] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press INC. (LONDON), London, 1985.
- [37] U. Roland, F. Holzer, F.-D. Kopinke, Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma, *Catal. Today*. 73 (2002) 315–323. doi:10.1016/S0920-5861(02)00015-9.
- [38] S. Kado, Y. Sekine, T. Nozaki, K. Okazaki, Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion, *Catal. Today*. 89 (2004) 47–55. doi:10.1016/j.cattod.2003.11.036.
- [39] B.-O. Aronsson, J. Lausmaa, B. Kasemo, Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials, *J. Biomed. Mater. Res.* 35 (1997) 49–73. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199704)35:1<49::AID-JBM6>3.0.CO;2-M.
- [40] M.A. Baker, Plasma cleaning and the removal of carbon from metal surfaces, *Thin Solid Films*.

- 69 (1980) 359–368. doi:10.1016/0040-6090(80)90588-X.
- [41] M. Moisan, J. Barbeau, M.-C. Crevier, J. Pelletier, N. Philip, B. Saoudi, Plasma sterilization. Methods and mechanisms, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 349–358. doi:10.1351/pac200274030349.
- [42] R.H. Hansen, H. Schonhorn, A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* 4 (1966) 203–209. doi:10.1002/pol.1966.110040309.
- [43] V.M. Donnelly, A. Kornblit, Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 31 (2013) 050825. doi:10.1116/1.4819316.
- [44] M. Hudis, Surface crosslinking of polyethylene using a hydrogen glow discharge, *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 2397–2415. doi:10.1002/app.1972.070160918.
- [45] C. Borcia, G. Borcia, N. Dumitrascu, Surface treatment of polymers by plasma and UV radiation, *Rom. Reports Phys.* 56 (2011) 224–232.
- [46] F. Massines, G. Gouda, A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 31 (1998) 3411–3420. doi:10.1088/0022-3727/31/24/003.
- [47] M.J. Shenton, G.C. Stevens, N.P. Wright, X. Duan, Chemical-surface modification of polymers using atmospheric pressure nonequilibrium plasmas and comparisons with vacuum plasmas, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 40 (2002) 95–109. doi:10.1002/pola.10056.
- [48] A. Dupuis, T.H. Ho, A. Fahs, A. Lafabrier, G. Louarn, J. Bacharouche, A. Airoudj, E. Aragon, J.-F. Chailan, Improving adhesion of powder coating on PEEK composite: Influence of atmospheric plasma parameters, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1196–1204. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.148.
- [49] R. Wolf, A.C. Sparavigna, Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion, *Engineering.* 02 (2010) 397–402. doi:10.4236/eng.2010.26052.
- [50] F. Poncin-Epaillard, B. Chevet, J.-C. Brosse, Modification of isotactic poly(propylene) with a nitrogen plasma; differences in comparison to the treatment with a carbon dioxide plasma, *Die Makromol. Chemie.* 192 (1991) 1589–1599. doi:10.1002/macp.1991.021920712.
- [51] N. Vandencastele, Etude du rôle des espèces constitutives d'un plasma pour la fonctionnalisation de surfaces polymériques, Université Libre de Bruxelles - Faculté des Sciences, 2008.
- [52] M. Donegan, V. Milosavljević, D.P. Dowling, Activation of PET Using an RF Atmospheric Plasma

- System, *Plasma Chem. Plasma Process.* 33 (2013) 941–957. doi:10.1007/s11090-013-9474-4.
- [53] D.M. Svirachev, N. a Tabaliiov, *Plasma Treatment of Polymer Surfaces in Different Gases*, *Bulg. J. Phys.* 32 (2005) 22–33.
- [54] M.R. Wertheimer, A.C. Fozza, A. Holländer, *Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation*, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 151 (1999) 65–75. doi:10.1016/S0168-583X(99)00073-7.
- [55] F.D. Egitto, L.J. Matienzo, *Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement*, *IBM J. Res. Dev.* 38 (1994) 423–439. doi:10.1147/rd.384.0423.
- [56] D.M. Choi, C.K. Park, K. Cho, C.E. Park, *Adhesion improvement of epoxy resin/polyethylene joints by plasma treatment of polyethylene*, *Polymer (Guildf).* 38 (1997) 6243–6249. doi:10.1016/S0032-3861(97)00175-4.
- [57] J.E. Klemberg-Sapieha, O.M. Küttel, L. Martinu, M.R. Wertheimer, *Dual-frequency N₂ and NH₃ plasma modification of polyethylene and polyimide*, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 9 (1991) 2975–2981. doi:10.1116/1.577158.
- [58] K.L.L. Mittal, M. Thomas, *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers: Relevance to Adhesion*, Wiley, 2013.
- [59] T. Williams, H. Yu, R. Woo, *Atmospheric Pressure Plasma as a Method for Improving Adhesive Bonding*, *Aerosp. Mater. Process. LLC.* (2014).
- [60] S.A. Rich, T. Dufour, P. Leroy, L. Nittler, J.J. Pireaux, F. Reniers, *Low-density polyethylene films treated by an atmospheric Ar–O₂ post-discharge: functionalization, etching, degradation and partial recovery of the native wettability state*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47 (2014) 065203. doi:10.1088/0022-3727/47/6/065203.
- [61] G. Borcia, N. Dumitrascu, G. Popa, *Influence of helium-dielectric barrier discharge treatments on the adhesion properties of polyamide-6 surfaces*, *Surf. Coatings Technol.* 197 (2005) 316–321. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.01.104.
- [62] A. Vesel, I. Junkar, U. Cvelbar, J. Kovac, M. Mozetic, *Surface modification of polyester by oxygen- and nitrogen-plasma treatment*, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 1444–1453. doi:10.1002/sia.2923.
- [63] G. Borcia, A. Chipper, I. Rusu, *Using a He + N₂ dielectric barrier discharge for the modification of polymer surface properties*, *Plasma Sources Sci. Technol.* 15 (2006) 849–857. doi:10.1088/0963-0252/15/4/031.

- [64] J. Winter, R. Brandenburg, K.-D. Weltmann, Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions, *Plasma Sources Sci. Technol.* 24 (2015) 064001. doi:10.1088/0963-0252/24/6/064001.
- [65] A. Fridman, A. Chirokov, A. Gutsol, Non-thermal atmospheric pressure discharges, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 38 (2005) R1–R24. doi:10.1088/0022-3727/38/2/R01.
- [66] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 61 (2006) 2–30. doi:10.1016/j.sab.2005.10.003.
- [67] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 47 (2009) 22805. doi:10.1051/epjap/2009064.
- [68] G.B. Rusu, I. Topala, C. Borcia, N. Dumitrascu, G. Borcia, Effects of Atmospheric-Pressure Plasma Treatment on the Processes Involved in Fabrics Dyeing, *Plasma Chem. Plasma Process.* 36 (2016) 341–354. doi:10.1007/s11090-015-9655-4.
- [69] D. Rymuszka, K. Terpiłowski, P. Borowski, L. Holysz, Time-dependent changes of surface properties of polyether ether ketone caused by air plasma treatment, *Polym. Int.* 65 (2016) 827–834. doi:10.1002/pi.5141.
- [70] N. Balcon, A. Aanesland, R. Boswell, Pulsed RF discharges, glow and filamentary mode at atmospheric pressure in argon, *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 (2007) 217–225. doi:10.1088/0963-0252/16/2/002.
- [71] R. Shrestha, D.P. Subedi, Experimental Study of an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge and PET Surface Modification, *Int. J. Eng. Res. Appl.* 5 (2015) 41–45.
- [72] C. Liu, N. Cui, N.M. Brown, B.J. Meenan, Effects of DBD plasma operating parameters on the polymer surface modification, *Surf. Coatings Technol.* 185 (2004) 311–320. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.01.024.
- [73] S.Y. Moon, W. Choe, H.S. Uhm, Y.S. Hwang, J.J. Choi, Characteristics of an atmospheric microwave-induced plasma generated in ambient air by an argon discharge excited in an open-ended dielectric discharge tube, *Phys. Plasmas.* 9 (2002) 4045–4051. doi:10.1063/1.1495872.
- [74] N. Vandencastele, D. Merche, F. Reniers, XPS and contact angle study of N₂ and O₂ plasma-modified PTFE, PVDF and PVF surfaces, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 526–530. doi:10.1002/sia.2255.

- [75] N. Bhatnagar, S. Jha, S. Bhowmik, G. Gupta, J.B. Moon, C.G. Kim, Physico-chemical characteristics of high performance polymer modified by low and atmospheric pressure plasma, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 48 (2012) 117–126. doi:10.3103/S1068375512020032.
- [76] S. Zhang, F. Awaja, N. James, D.R. McKenzie, A.J. Ruys, Autohesion of plasma treated semi-crystalline PEEK: Comparative study of argon, nitrogen and oxygen treatments, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 374 (2011) 88–95. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.11.013.
- [77] S. Bhowmik, T. Chaki, S. Ray, F. Hoffman, L. Dorn, Experimental investigation into the effect of DC glow discharge pretreatment of HDPE on tensile lap shear strength, *Int. J. Adhes. Adhes.* 24 (2004) 461–470. doi:10.1016/j.ijadhadh.2003.11.010.
- [78] R. Foerch, N.S. McIntyre, R.N.S. Sodhi, D.H. Hunter, Nitrogen plasma treatment of polyethylene and polystyrene in a remote plasma reactor, *J. Appl. Polym. Sci.* 40 (1990) 1903–1915. doi:10.1002/app.1990.070401109.
- [79] F. Palumbo, R. Di Mundo, D. Cappelluti, R. D’Agostino, SuperHydrophobic and SuperHydrophilic Polycarbonate by Tailoring Chemistry and Nano-texture with Plasma Processing, *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 118–126. doi:10.1002/ppap.201000098.
- [80] C. Lambaré, P.-Y. Tessier, F. Poncin-Epaillard, D. Debarnot, Plasma functionalization and etching for enhancing metal adhesion onto polymeric substrates, *RSC Adv.* 5 (2015) 62348–62357. doi:10.1039/C5RA08844E.
- [81] R. Di Mundo, V. De Benedictis, F. Palumbo, R. D’Agostino, Fluorocarbon plasmas for nanotexturing of polymers: A route to water-repellent antireflective surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 5461–5465. doi:10.1016/j.apsusc.2008.09.020.
- [82] A. Milella, R. Di Mundo, F. Palumbo, P. Favia, F. Fracassi, R. D’Agostino, Plasma Nanostructuring of Polymers: Different Routes to Superhydrophobicity, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) 460–466. doi:10.1002/ppap.200930011.
- [83] K. Ellinas, K. Tsougeni, P.S. Petrou, G. Boulousis, D. Tsoukleris, E. Pavlatou, A. Tserepi, S.E. Kakabakos, E. Gogolides, Three-dimensional plasma micro–nanotextured cyclo-olefin-polymer surfaces for biomolecule immobilization and environmentally stable superhydrophobic and superoleophobic behavior, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 394–403. doi:10.1016/j.cej.2016.04.137.
- [84] K. Tsougeni, D. Papageorgiou, A. Tserepi, E. Gogolides, “Smart” polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving, *Lab Chip.* 10 (2010) 462–469. doi:10.1039/B916566E.
- [85] S. Hsieh, Y.-A. Cheng, C.-W. Hsieh, Y. Liu, Plasma induced patterning of polydimethylsiloxane

- surfaces, *Mater. Sci. Eng. B.* 156 (2009) 18–23. doi:10.1016/j.mseb.2008.10.036.
- [86] K. Ellinas, S.P. Pujari, D.A. Dragatogiannis, C.A. Charitidis, A. Tserepi, H. Zuilhof, E. Gogolides, Plasma Micro-Nanotextured, Scratch, Water and Hexadecane Resistant, Superhydrophobic, and Superamphiphobic Polymeric Surfaces with Perfluorinated Monolayers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 6510–6524. doi:10.1021/am5000432.
- [87] E. Gogolides, V. Constantoudis, G. Kokkoris, D. Kontziampasis, K. Tsougeni, G. Boulousis, M. Vlachopoulou, A. Tserepi, Controlling roughness: from etching to nanotexturing and plasma-directed organization on organic and inorganic materials, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 174021. doi:10.1088/0022-3727/44/17/174021.
- [88] J. Lawrence, L. Li, Modification of the wettability characteristics of polymethyl methacrylate (PMMA) by means of CO₂, Nd:YAG, excimer and high power diode laser radiation, *Mater. Sci. Eng. A.* 303 (2001) 142–149. doi:10.1016/S0921-5093(00)01851-7.
- [89] D.L. Pugmire, E.A. Waddell, R. Haasch, M.J. Tarlov, L.E. Locascio, Surface Characterization of Laser-Ablated Polymers Used for Microfluidics, *Anal. Chem.* 74 (2002) 871–878. doi:10.1021/ac011026r.
- [90] H. Pazokian, A. Selimis, J. Barzin, S. Jelvani, M. Mollabashi, C. Fotakis, E. Stratakis, Tailoring the wetting properties of polymers from highly hydrophilic to superhydrophobic using UV laser pulses, *J. Micromechanics Microengineering.* 22 (2012) 035001. doi:10.1088/0960-1317/22/3/035001.
- [91] Q. Du, J. Liu, L. Guo, M. Lv, X. Zeng, Tailoring the surface wettability of polyimide by UV laser direct texturing in different gas atmospheres, *Mater. Des.* 104 (2016) 134–140. doi:10.1016/j.matdes.2016.05.008.
- [92] P. Molitor, V. Barron, T. Young, Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review, *Int. J. Adhes. Adhes.* 21 (2001) 129–136. doi:10.1016/S0143-7496(00)00044-0.
- [93] M.D. Shirk, *Ablation of Diamond and Graphite With Experimental Verification*, Iowa State University, 1999.
- [94] Y. Kawamura, K. Toyoda, S. Namba, Effective deep ultraviolet photoetching of polymethyl methacrylate by an excimer laser, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 374–375. doi:10.1063/1.93108.
- [95] R. Srinivasan, V. Mayne-Banton, Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far-ultraviolet excimer laser radiation, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 576–578. doi:10.1063/1.93601.

- [96] S.I. Anisimov, N.M. Bityurin, B.S. Luk'yanchuk, Models for Laser Ablation, in: Photo-Excited Process. Diagnostics Appl., Kluwer Academic Publishers, Boston, 2003: pp. 121–159. doi:10.1007/1-4020-2610-2_5.
- [97] B.J. Garrison, R. Srinivasan, Laser ablation of organic polymers: Microscopic models for photochemical and thermal processes, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 2909–2914. doi:10.1063/1.335230.
- [98] S. Lazare, V. Granier, Ultraviolet Laser Photoablation of Polymers: A Review and Recent Results, *Laser Chem.* 10 (1989) 25–40. doi:10.1155/1989/18750.
- [99] S. Chen, V. V Kancharla, Y. Lu, Laser-based microscale patterning of biodegradable polymers for biomedical applications, *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 18 (2003) 457–468.
- [100] M.A. Roberts, J.S. Rossier, P. Bercier, H. Girault, UV Laser Machined Polymer Substrates for the Development of Microdiagnostic Systems, *Anal. Chem.* 69 (1997) 2035–2042. doi:10.1021/ac961038q.
- [101] S.S. Zakariyah, *Micromachining Techniques for Fabrication of Micro and Nano Structures*, InTech, 2012. doi:10.5772/1364.
- [102] T. Lippert, C. David, M. Hauer, A. Wokaun, J. Robert, O. Nuyken, C. Phipps, Polymers for UV and near-IR irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 145 (2001) 87–92. doi:10.1016/S1010-6030(01)00557-3.
- [103] Q. Xia, C. Keimel, H. Ge, Z. Yu, W. Wu, S.Y. Chou, Ultrafast patterning of nanostructures in polymers using laser assisted nanoimprint lithography, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4417–4419. doi:10.1063/1.1630162.
- [104] A.F. Lasagni, D.F. Acevedo, C.A. Barbero, F. Mücklich, One-Step Production of Organized Surface Architectures on Polymeric Materials by Direct Laser Interference Patterning, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 99–103. doi:10.1002/adem.200600171.
- [105] T. Lippert, UV Laser Ablation of Polymers: From Structuring to Thin Film Deposition, in: *Laser-Surface Interact. New Mater. Prod.*, 2010: pp. 141–175. doi:10.1007/978-3-642-03307-0_7.
- [106] M.R. Hauer, *Laser ablation of polymers studied by time resolved methods*, Swiss federal institute of technology Zurich, 2004.
- [107] T. Lippert, J. Dickinson, M. Hauer, G. Kopitkovas, S. Langford, H. Masuhara, O. Nuyken, J. Robert, H. Salmio, T. Tada, K. Tomita, A. Wokaun, Polymers designed for laser ablation-influence of photochemical properties, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 746–756.

doi:10.1016/S0169-4332(02)00404-X.

- [108] T. Lippert, Interaction of Photons with Polymers: From Surface Modification to Ablation, Plasma Process. Polym. 2 (2005) 525–546. doi:10.1002/ppap.200500036.
- [109] T. Lippert, A. Yabe, A. Wokaun, Laser Ablation of Doped Polymer Systems, Adv. Mater. 9 (1997) 105–119. doi:10.1002/adma.19970090203.
- [110] N. Arnold, N. Bityurin, Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers, Indo-Pacific J. Phenomenol. 2 (2002) 1–14 Retrieved 3 March 2005, from <http://www.ipjp>. doi:10.1007/s003399900051.
- [111] S. Küper, M. Stuke, Ablation of polytetrafluoroethylene (Teflon) with femtosecond UV excimer laser pulses, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 4–6. doi:10.1063/1.100831.
- [112] A.A. Serafetinides, M.I. Makropoulou, C.D. Skordoulis, A.K. Kar, Ultra-short pulsed laser ablation of polymers, Appl. Surf. Sci. 180 (2001) 42–56. doi:10.1016/S0169-4332(01)00324-5.
- [113] S.I. Bozhevolnyi, I. V. Potemkin, Dynamics of ablation of polymethyl methacrylate films by near ultraviolet light of an Ar + laser, J. Phys. D. Appl. Phys. 27 (1994) 19–24. doi:10.1088/0022-3727/27/1/003.
- [114] P.E. Dyer, R. Srinivasan, Nanosecond photoacoustic studies on ultraviolet laser ablation of organic polymers, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 445–447. doi:10.1063/1.96526.
- [115] B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry, Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics, Phys. Rev. B. 53 (1996) 1749–1761. doi:10.1103/PhysRevB.53.1749.
- [116] C. Momma, S. Nolte, B. N. Chichkov, F. v. Alvensleben, A. Tünnermann, Precise laser ablation with ultrashort pulses, Appl. Surf. Sci. 109–110 (1997) 15–19. doi:10.1016/S0169-4332(96)00613-7.
- [117] J.S. Rossier, P. Bercier, A. Schwarz, S. Loridant, H.H. Girault, Topography, Crystallinity and Wettability of Photoablated PET Surfaces, Langmuir. 15 (1999) 5173–5178. doi:10.1021/la9809877.
- [118] V. Belaud, S. Valette, G. Stremmsdoerfer, M. Bigerelle, S. Benayoun, Wettability versus roughness: Multi-scales approach, Tribol. Int. 82 (2015) 343–349. doi:10.1016/j.triboint.2014.07.002.
- [119] Y. He, C. Jiang, H. Yin, W. Yuan, Tailoring the wettability of patterned silicon surfaces with dual-scale pillars: From hydrophilicity to superhydrophobicity, Appl. Surf. Sci. 257 (2011)

- 7689–7692. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.009.
- [120] F. Chen, D. Zhang, Q. Yang, J. Yong, G. Du, J. Si, F. Yun, X. Hou, Bioinspired Wetting Surface via Laser Microfabrication, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 6777–6792. doi:10.1021/am401677z.
- [121] J.Y. Chung, J.P. Youngblood, C.M. Stafford, Anisotropic wetting on tunable micro-wrinkled surfaces, *Soft Matter*. 3 (2007) 1163. doi:10.1039/b705112c.
- [122] D. Martina, C. Creton, P. Damman, M. Jeusette, A. Lindner, Adhesion of soft viscoelastic adhesives on periodic rough surfaces, *Soft Matter*. 8 (2012) 5350–5357. doi:10.1039/c2sm07059f.
- [123] T. Sugihara, T. Enomoto, Development of a cutting tool with a nano/micro-textured surface—Improvement of anti-adhesive effect by considering the texture patterns, *Precis. Eng.* 33 (2009) 425–429. doi:10.1016/j.precisioneng.2008.11.004.
- [124] W.-S. Kim, I.-H. Yun, J.-J. Lee, H.-T. Jung, Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymer–metal interfaces using micro-patterned surface topography, *Int. J. Adhes. Adhes.* 30 (2010) 408–417. doi:10.1016/j.ijadhadh.2010.05.004.
- [125] Y.C. Jung, B. Bhushan, Contact angle, adhesion and friction properties of micro-and nanopatterned polymers for superhydrophobicity, *Nanotechnology*. 17 (2006) 4970–4980. doi:10.1088/0957-4484/17/19/033.
- [126] R. Kromer, S. Costil, J. Cormier, D. Courapied, L. Berthe, P. Peyre, M. Boustie, Laser surface patterning to enhance adhesion of plasma sprayed coatings, *Surf. Coatings Technol.* 278 (2015) 171–182. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.07.022.
- [127] H. Qi, T. Chen, L. Yao, T. Zuo, Hydrophilicity modification of poly(methyl methacrylate) by excimer laser ablation and irradiation, *Microfluid. Nanofluidics*. 5 (2008) 139–143. doi:10.1007/s10404-007-0234-8.
- [128] W. Lee, M.K. Jin, W.C. Yoo, J.K. Lee, Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability, *Langmuir*. 20 (2004) 7665–7669. doi:10.1021/la049411+.
- [129] M.J. Owen, T.M. Gentle, T. Orbeck, D.E. Williams, Dynamic Wettability of Hydrophobic Polymers, in: *Polym. Surf. Dyn.*, Springer US, Boston, MA, 1988: pp. 101–110. doi:10.1007/978-1-4684-1291-8_7.
- [130] R.A. Lawton, C.R. Price, A.F. Runge, W.J. Doherty, S.S. Saavedra, Air plasma treatment of

- submicron thick PDMS polymer films: effect of oxidation time and storage conditions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 253 (2005) 213–215. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.11.010.
- [131] C.C. Dupont-Gillain, Y. Adriaensen, S. Derclaye, P.G. Rouxhet, Plasma-Oxidized Polystyrene: Wetting Properties and Surface Reconstruction, *Langmuir*. 16 (2000) 8194–8200. doi:10.1021/la000326l.
- [132] H. Lim, Y. Lee, S. Han, J. Cho, K.-J. Kim, Surface treatment and characterization of PMMA, PHEMA, and PHPMA, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 19 (2001) 1490–1496. doi:10.1116/1.1382650.
- [133] I. Novák, Š. Florián, Investigation of long-term hydrophobic recovery of plasma modified polypropylene, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 2033–2036. doi:10.1023/B:JMSS.0000017765.69441.dd.
- [134] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 7847–7854. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.018.
- [135] H. Hillborg, M. Sandelin, U.W. Gedde, Hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane after exposure to partial discharges as a function of crosslink density, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 7349–7362. doi:10.1016/S0032-3861(01)00202-6.
- [136] M. Mortazavi, M. Nosonovsky, A model for diffusion-driven hydrophobic recovery in plasma treated polymers, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6876–6883. doi:10.1016/j.apsusc.2012.03.122.
- [137] E. Bormashenko, G. Chaniel, R. Grynyov, Towards understanding hydrophobic recovery of plasma treated polymers: Storing in high polarity liquids suppresses hydrophobic recovery, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 549–553. doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.078.
- [138] M.J. Perez-Roldan, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Processing of plasma-modified and polymer-grafted hydrophilic PET surfaces, and study of their aging and bioadhesive properties, *RSC Adv.* 4 (2014) 31409–31415. doi:10.1039/C4RA05691D.
- [139] J. Nakamatsu, L.F. Delgado-Aparicio, R. Da Silva, F. Soberon, Ageing of plasma-treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces, *J. Adhes. Sci. Technol.* 13 (1999) 753–761. doi:10.1163/156856199X00983.
- [140] D.O.H. Teare, C. Ton-That, R.H. Bradley, Surface characterization and ageing of ultraviolet-ozone-treated polymers using atomic force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy, *Surf. Interface Anal.* 29 (2000) 276–283. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(200004)29:4<276::AID-SIA740>3.0.CO;2-P.

- [141] A. Jordá-Vilaplana, L. Sánchez-Nácher, D. García-Sanoguera, A. Carbonell, J.M. Ferri, Effects of aging on the adhesive properties of poly(lactic acid) by atmospheric air plasma treatment, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) n/a-n/a. doi:10.1002/app.43040.
- [142] D. Bodas, C. Khan-Malek, Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation, *Sensors Actuators B Chem.* 123 (2007) 368–373. doi:10.1016/j.snb.2006.08.037.
- [143] W.J. Brennan, W.J. Feast, H.S. Munro, S.A. Walker, Investigation of the ageing of plasma oxidized PEEK, *Polymer (Guildf)*. 32 (1991) 1527–1530. doi:10.1016/0032-3861(91)90436-M.
- [144] K.L. Mittal, Adhesion Measurement of Thin Films, *Electrocompon. Sci. Technol.* 3 (1976) 21–42. doi:10.1155/APEC.3.21.
- [145] H.S. Costa-Mattos, A.H. Monteiro, E.M. Sampaio, Modelling the strength of bonded butt-joints, *Compos. Part B Eng.* 41 (2010) 654–662. doi:10.1016/j.compositesb.2010.09.002.
- [146] M. Lee, C.H. Wang, E. Yeo, Effects of adherend thickness and taper on adhesive bond strength measured by portable pull-off tests, *Int. J. Adhes. Adhes.* 44 (2013) 259–268. doi:10.1016/j.ijadhadh.2013.03.014.
- [147] M. Lee, E. Yeo, M. Blacklock, M. Janardhana, S. Feih, C.H. Wang, Predicting the strength of adhesively bonded joints of variable thickness using a cohesive element approach, *Int. J. Adhes. Adhes.* 58 (2015) 44–52. doi:10.1016/j.ijadhadh.2015.01.006.
- [148] S. Genty, J.-B. Sauvage, P. Tingaut, M. Aufray, Experimental and statistical study of three adherence tests for an epoxy-amine/aluminum alloy system: Pull-Off, Single Lap Joint and Three-Point Bending tests, *Int. J. Adhes. Adhes.* 79 (2017) 50–58. doi:10.1016/j.ijadhadh.2017.09.004.
- [149] M.P.K. Turunen, P. Marjamäki, M. Paajanen, J. Lahtinen, J.K. Kivilahti, Pull-off test in the assessment of adhesion at printed wiring board metallisation/epoxy interface, *Microelectron. Reliab.* 44 (2004) 993–1007. doi:10.1016/j.microrel.2004.01.001.
- [150] J.F. Coulon, N. Tournerie, H. Maillard, Adhesion enhancement of Al coatings on carbon/epoxy composite surfaces by atmospheric plasma, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 843–850. doi:10.1016/j.apsusc.2013.07.028.
- [151] D. Briggs, G. Beamson, High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database (Beamson, G.; Briggs, D.), *J. Chem. Educ.* 70 (1993) A25. doi:10.1021/ed070pA25.5.
- [152] J.M. Chalmers, N.J. Everall, K. Hewitson, M. a. Chesters, M. Pearson, A. Grady, B. Ruzicka,

- Fourier transform infrared microscopy: some advances in techniques for characterisation and structure–property elucidations of industrial material†, *Analyst*. 123 (1998) 579–586. doi:10.1039/a707070e.
- [153] Z. El-Qoubaa, R. Othman, Strain rate sensitivity of polyetheretherketone’s compressive yield stress at low and high temperatures, *Mech. Mater.* 95 (2016) 15–27. doi:10.1016/j.mechmat.2015.12.008.
- [154] P.J. Rae, E.N. Brown, E.B. Orlor, The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 598–615. doi:10.1016/j.polymer.2006.11.032.
- [155] S. Hamdan, G.M. Swallowe, Crystallinity in PEEK and PEK after mechanical testing and its dependence on strain rate and temperature, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 699–705. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(199603)34:4<699::AID-POLB10>3.0.CO;2-C.
- [156] S.M. Kurtz, *PEEK Biomaterials Handbook*, Elsevier, 2012. doi:10.1016/C2010-0-66334-6.
- [157] M.A. Martinez, J. Abenojar, N. Encinas, Polyolefinic Surface Activation by Low and Atmospheric Pressure Plasma Treatments, *Mater. Sci. Forum.* 805 (2014) 149–154. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.805.149.
- [158] E.J. Chibowski, Surface free energy and wettability of silyl layers on silicon determined from contact angle hysteresis, *Adv. Colloid Interface Sci.* 113 (2005) 121–131. doi:10.1016/j.cis.2005.01.005.
- [159] S.W. Lasoski, W.H. Cobbs, Moisture permeability of polymers. I. Role of crystallinity and orientation, *J. Polym. Sci.* 36 (1959) 21–33. doi:10.1002/pol.1959.1203613003.
- [160] M.J. Goldberg, J.G. Clabes, C.A. Kovac, Metal–polymer chemistry. II. Chromium–polyimide interface reactions and related organometallic chemistry, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 6 (1988) 991–996. doi:10.1116/1.575006.
- [161] P.H. Kasai, P.M. Jones, Aluminum Dicarbonyl: Matrix Isolation ESR Study, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8018–8020. doi:10.1021/ja00338a003.
- [162] C. Xu, L. Manceron, J.P. Perchard, Infrared spectra of aluminium carbonyl complexes in solid argon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 1291. doi:10.1039/ft9938901291.
- [163] M.T. Rodgers, P.B. Armentrout, Noncovalent metal-ligand bond energies as studied by threshold collision-induced dissociation, *Mass Spectrom. Rev.* 19 (2000) 215–247. doi:10.1002/1098-2787(200007)19:4<215::AID-MAS2>3.0.CO;2-X.

- [164] V. Balaji, K.K. Sunil, K.D. Jordan, Theoretical investigation of the structure and stability of AlCO and Al(CO)₂ and their cations, *Chem. Phys. Lett.* 136 (1987) 309–313. doi:10.1016/0009-2614(87)80257-9.
- [165] F. Meyer, Y. Chen, P.B. Armentrout, Sequential Bond Energies of Cu(CO)_x⁺ and Ag(CO)_x⁺ (x = 1-4), *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 4071–4081. doi:10.1021/ja00119a023.
- [166] D. Shukla, Y.S. Negi, J. Sen Uppadhyaya, V. Kumar, Synthesis and Modification of Poly(ether ether ketone) and their Properties: A Review, *Polym. Rev.* 52 (2012) 189–228. doi:10.1080/15583724.2012.668151.
- [167] I. a Kossyi, a Y. Kostinsky, a a Matveyev, V.P. Silakov, Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures, *Plasma Sources Sci. Technol.* 1 (1992) 207–220. doi:10.1088/0963-0252/1/3/011.
- [168] T. Shao, C. Zhang, K. Long, D. Zhang, J. Wang, P. Yan, Y. Zhou, Surface modification of polyimide films using unipolar nanosecond-pulse DBD in atmospheric air, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3888–3894. doi:10.1016/j.apsusc.2010.01.045.
- [169] Y. Zhao, C. Zhang, X. Shao, Y. Wang, Y. Qiu, Effect of Atmospheric Plasma Treatment on Carbon Fiber/Epoxy Interfacial Adhesion, *J. Adhes. Sci. Technol.* 25 (2011) 2897–2908. doi:10.1163/016942411X576572.
- [170] V. Prisyazhnyi, M. Stupavská, J. Ráhel, C. Kleber, M. Černák, L.D. Rafailović, A comparison of chemical and atmospheric plasma assisted copper plating on carbon fiber reinforced epoxy polymer surfaces, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 1082–1089. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.07.026.
- [171] R.M. France, R.D. Short, Plasma Treatment of Polymers: The Effects of Energy Transfer from an Argon Plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene, and Polypropylene. A High-Energy Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study, *Langmuir.* 14 (1998) 4827–4835. doi:10.1021/la9713053.
- [172] J. López-García, F. Bílek, M. Lehocký, I. Junkar, M. Mozetič, M. Sowe, Enhanced printability of polyethylene through air plasma treatment, *Vacuum.* 95 (2013) 43–49. doi:10.1016/j.vacuum.2013.02.008.
- [173] J. Chai, F. Lu, B. Li, D.Y. Kwok, Wettability Interpretation of Oxygen Plasma Modified Poly(methyl methacrylate), *Langmuir.* 20 (2004) 10919–10927. doi:10.1021/la048947s.
- [174] S. Espinho, S. Hofmann, J.M. Palomares, S. Nijdam, The influence of the Ar/O₂ ratio on the electron density and electron temperature in microwave discharges, *Plasma Sources Sci.*

- Technol. 26 (2017) 105008. doi:10.1088/1361-6595/aa8d04.
- [175] E.I. Toader, Experimental electron energy distribution functions in argon, nitrogen and oxygen high-density and low-pressure reflex and microwave plasma sources, *Plasma Sources Sci. Technol.* 13 (2004) 646–653. doi:10.1088/0963-0252/13/4/013.
- [176] N. Inagaki, S. Tasaka, T. Horiuchi, R. Suyama, Surface modification of poly(aryl ether ether ketone) film by remote oxygen plasma, *J. Appl. Polym. Sci.* 68 (1998) 271–279. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980411)68:2<271::AID-APP9>3.0.CO;2-N.
- [177] N. Inagaki, S. Tasaka, K. Hibi, Improved adhesion between plasma-treated polyimide film and evaporated copper, *J. Adhes. Sci. Technol.* 8 (1994) 395–410. doi:10.1163/156856194X00302.
- [178] P.S. Bagus, K. Hermann, C.W. Bauschlicher, A new analysis of charge transfer and polarization for ligand–metal bonding: Model studies of Al 4 CO and Al 4 NH 3, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4378–4386. doi:10.1063/1.447215.
- [179] M.-J. Wang, Y.-I. Chang, F. Poncin-Epaillard, Acid and basic functionalities of nitrogen and carbon dioxide plasma-treated polystyrene, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 348–355. doi:10.1002/sia.2029.
- [180] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 1021–1027. doi:10.1016/0008-6223(95)00030-H.
- [181] R. Morent, N. De Geyter, L. Gengembre, C. Leys, E. Payen, S. Van Vlierberghe, E. Schacht, Surface treatment of a polypropylene film with a nitrogen DBD at medium pressure, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 43 (2008) 289–294. doi:10.1051/epjap:2008076.
- [182] N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 7066–7075. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.01.008.
- [183] N. Vandecasteele, F. Reniers, Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 178–179 (2010) 394–408. doi:10.1016/j.elspec.2009.12.003.
- [184] K. Navaneetha Pandiyaraj, V. Selvarajan, R.R. Deshmukh, C. Gao, Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma, *Vacuum.* 83 (2008) 332–339. doi:10.1016/j.vacuum.2008.05.032.
- [185] R.J. Good, Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 1269–1302. doi:10.1163/156856192X00629.

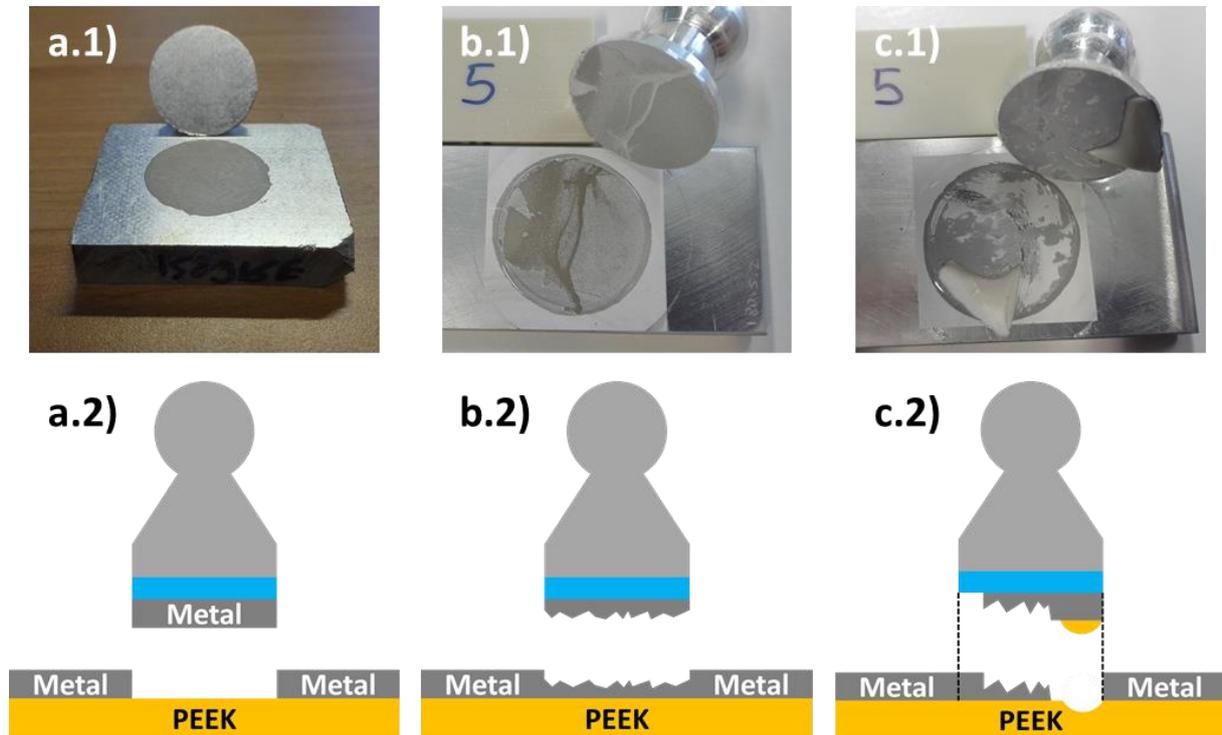
- [186] M. Pykönen, H. Sundqvist, O.-V. Kaukonen, M. Tuominen, J. Lahti, P. Fardim, M. Toivakka, Ageing effect in atmospheric plasma activation of paper substrates, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 3777–3786. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.01.035.
- [187] U. König, M. Nitschke, M. Pilz, F. Simon, C. Arnhold, C. Werner, Stability and ageing of plasma treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 25 (2002) 313–324. doi:10.1016/S0927-7765(01)00333-2.
- [188] N. Arnold, N. Bityurin, Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 68 (1999) 615–625. doi:10.1007/s003390050950.
- [189] D. Zhang, F. Chen, Q. Yang, J. Si, X. Hou, Mutual wetting transition between isotropic and anisotropic on directional structures fabricated by femtosecond laser, *Soft Matter.* 7 (2011) 8337. doi:10.1039/c1sm05649b.
- [190] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1857–1860. doi:10.1002/adma.200290020.
- [191] W. Knapp, V. Gillet, B. Courant, E. Aubignat, S. Costil, C. Langlade, Enhancement of low pressure cold sprayed copper coating adhesion by laser texturing on aluminum substrates, in: S. Kaierle, S.W. Heinemann (Eds.), *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, 2017: p. 100970P. doi:10.1117/12.2250870.
- [192] F. Poncin-Epaillard, J.M. Herry, P. Marmey, G. Legeay, D. Debarnot, M.N. Bellon-Fontaine, Elaboration of highly hydrophobic polymeric surface — a potential strategy to reduce the adhesion of pathogenic bacteria?, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 1152–1161. doi:10.1016/j.msec.2012.12.020.
- [193] K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization - A Review, *Plasma Process. Polym.* 3 (2006) 392–418. doi:10.1002/ppap.200600021.
- [194] N. Inagaki, K. Narushim, N. Tuchida, K. Miyazaki, Surface characterization of plasma-modified poly(ethylene terephthalate) film surfaces, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 3727–3740. doi:10.1002/polb.20234.
- [195] J.M. Grace, L.J. Gerenser, Plasma Treatment of Polymers, *J. Dispers. Sci. Technol.* 24 (2003) 305–341. doi:10.1081/DIS-120021793.
- [196] N.E. Jansson, Y. Leterrier, L. Medico, J.-A.E. Månson, Calculation of adhesive and cohesive fracture toughness of a thin brittle coating on a polymer substrate, *Thin Solid Films.* 515

(2006) 2097–2105. doi:10.1016/j.tsf.2006.07.012.

- [197] S. Tarasovs, J. Andersons, Y. Leterrier, Estimation of interfacial fracture toughness based on progressive edge delamination of a thin transparent coating on a polymer substrate, *Acta Mater.* 58 (2010) 2948–2956. doi:10.1016/j.actamat.2010.01.023.
- [198] J. Andersons, J. Modniks, Y. Leterrier, G. Tornare, P. Dumont, J.-A.E. Månson, Evaluation of toughness by finite fracture mechanics from crack onset strain of brittle coatings on polymers, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 49 (2008) 151–157. doi:10.1016/j.tafmec.2007.11.002.
- [199] P.P. Camanho, C.G. Davila, M.F. de Moura, Numerical Simulation of Mixed-Mode Progressive Delamination in Composite Materials, *J. Compos. Mater.* 37 (2003) 1415–1438. doi:10.1177/0021998303034505.
- [200] E. Pons, Propriétés d'adhérence de revêtements projetés plasma sur substrats fragiles : caractérisation et identification de lois d'interface par Modèles de Zones Cohésives, Université Joseph Fourier de Grenoble, 2016.

Annexes

Annexe 1 : Faciès de rupture



Faciès de rupture de l'interface de l'assemblage revêtement métallique-substrat de PEEK en a, b et c représentant respectivement la rupture adhésive, la rupture cohésive dans la couche métallique et la rupture au travers de l'interface jusqu'à rupture du PEEK, 1) obtenus expérimentalement et 2) schématiquement.

La rupture adhésive est caractérisée par une séparation nette du revêtement par rapport à la surface. Dans ce cas, la force mesurée à la rupture correspond bien à la contrainte d'adhérence du revêtement. Cette contrainte est une bonne représentation de la résistance mécanique de l'interface sur la surface échantillonnée.

La rupture cohésive est caractérisée par une propagation de la fracture dans l'un des deux matériaux constitutifs de l'assemblage ; le matériau dans lequel cette fracture se propage dépend des propriétés mécaniques, et de leurs valeurs relatives, des deux matériaux constituant cet assemblage. Dans cette étude, une rupture cohésive pure (seulement dans l'un des deux matériaux) s'est toujours initiée dans la couche mince métallique ; dans ce cas de figure, cela signifie que l'interface supporte mieux la contrainte d'adhérence que le métal lui-même. Il faut noter que cette rupture cohésive est rarement uniforme et qu'il est donc fréquent de ne pas l'observer sur l'entièreté de la surface échantillonnée.^[21] La fracture peut en effet se propager vers l'interface, induisant une rupture adhésive sur une portion de l'échantillonnage (rupture semi-cohésive). La surface effective est donc prise en compte pour le calcul de la contrainte d'adhérence avant rupture.

La rupture du polymère a également été observée dans cette étude ; il s'agit dans ce cas d'une rupture mixte, puisque la fracture se propage au travers de l'interface, impliquant donc souvent une combinaison des différents modes de ruptures dans tous les matériaux de l'assemblage. Une proportion variable de rupture adhésive à l'interface, et de fracture plus ou moins importante dans le substrat polymère et dans le film mince métallique peut être observée. Nous supposons ici une dissipation de l'énergie accumulée en des points fragilisés, confinée sur des domaines très restreints. En effet, dans le cas d'une rupture adhésive, on suppose des forces de traction réparties sur toute la surface du plot collé ; dans le cas de rupture cohésive, cette force s'accumule localement sur les points fragilisés, impliquant des contraintes locales suffisamment élevées pour dépasser la limite de résistance mécanique du PEEK.

Annexe 2 : Mesure d'adhérence par centrifugation*

*Ces essais ont pu être réalisés grâce à M. Sylvain Gressier (LUM GmbH). Les mesures d'adhérence ont été réalisées au moyen du système par centrifugation analytique LUMiFrac®.

Nous avons montré une dépendance de la géométrie du système lors de la mesure de l'adhérence par application d'une force normale à la surface échantillonnée. Pour vérifier la légitimité de la méthode, nous avons comparé notre dispositif de mesure à une autre méthode de mesure d'adhérence, par centrifugation. Cette méthode repose sur l'application d'une force normale à la surface, via une force centrifuge résultante d'un système rotatif en accélération. Le schéma du montage est présenté sur la Fig. 123.

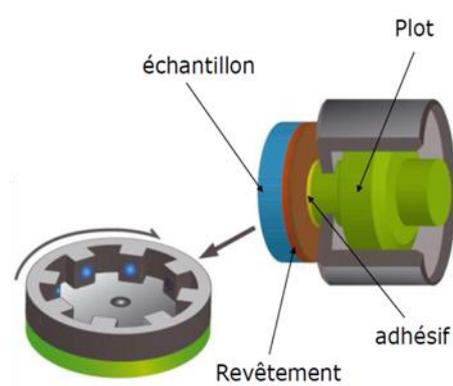


Fig. 123. Rotor porte-échantillon permettant l'application d'une force centrifuge.

Un plot est collé sur le revêtement métallique ; une masse métallique est fixée sur ce plot, au travers d'un guide cylindrique. Le guide permet d'éviter les vibrations de l'assemblage durant la phase d'accélération. Cet ensemble est positionné dans le rotor qui est mis en mouvement circulaire uniformément accéléré. La force centrifuge (F_{cen}) qui s'applique sur la masse (m) dépend de la vitesse angulaire (ω) et du rayon (r), qui correspond ici à la distance entre l'échantillon et le centre du rotor. Ainsi, la force centrifuge $F_{cen} = mr\omega^2$ correspond à la force normale s'appliquant sur l'assemblage. La représentation schématique du principe de mesure est présentée sur la Fig. 124.

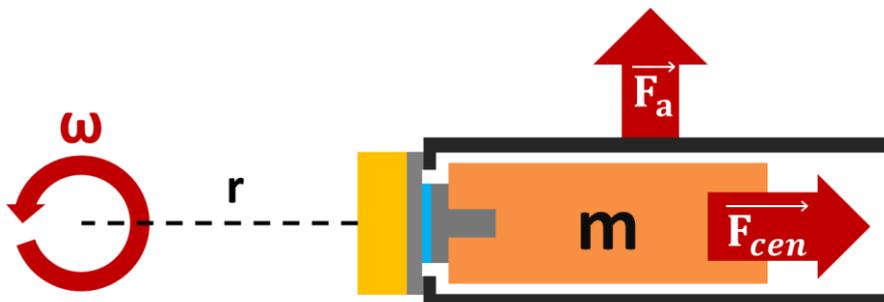


Fig. 124. Force normale centrifuge s'appliquant sur la masse (m) vissée au plot collé ; la force centrifuge est appliquée par la rotation du système. La force centrifuge instantanée dépend du rayon du rotor (r) et de la vitesse angulaire (ω).

Pratiquement, la force normale de traction est déterminée lorsque le plot se détache ; connaissant le rayon (r) et la masse (m), la mesure de la vitesse angulaire instantanée à la rupture permet de calculer F_{cen} . La rupture est détectée électroniquement par contact de la masse projetée à l'extrémité du guide cylindrique.

Il est important de noter que les conditions expérimentales sont différentes pour la préparation du plot collé et pour les paramètres de la mesure entre les deux méthodes (par plots collés et par centrifugation). Ces différences sont reprises dans le Tableau 16. Il faut rappeler que la contrainte appliquée dans le cas du dispositif expérimental utilisé pour cette thèse (Instron 4204) est définie en termes de déplacement constant (mm/s), alors que dans le cas de la mesure par centrifugation, elle est définie par une rampe en force (N/s). Néanmoins, ces paramètres correspondent à des vitesses de contraintes d'environ 1 MPa/s.

Tableau 16. Comparaison des deux méthodes de mesure d'adhérence par plot collés

	Force normale	Centrifugation
Surface échantillonnée	$\pi \text{ cm}^2$	$\pi/2 \text{ cm}^2$
Colle	Araldite™ 2011	Type cyanoacrylate
Température de réticulation	80 °C	20 °C
Temps de réticulation	1 h	7 jours

Les résultats d'adhérence de revêtements d'aluminium après traitement par plasma atmosphérique ont été comparés pour les deux méthodes. Du fait du manque de données permettant une analyse des adhérences en fonction des conditions plasma, les résultats sont présentés sur la Fig. 125 sous forme de l'évolution de la contrainte d'adhérence en fonction de l'énergie libre de surface.

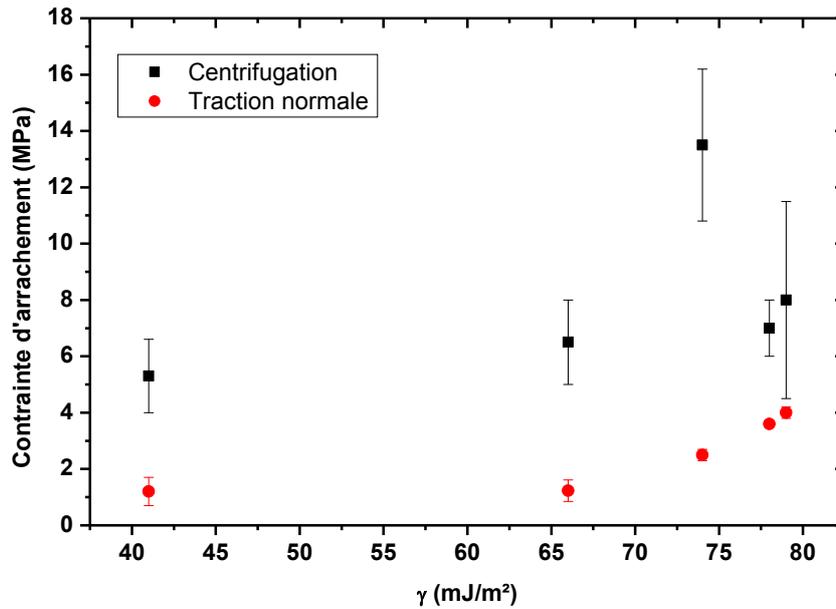


Fig. 125. Évolution de la contrainte d'adhérence en fonction de l'énergie libre de surface pour les deux méthodes par plot collé.

Les résultats obtenus pour la méthode du plot collé ont déjà été présentés dans ce travail ; rappelons toutefois que la contrainte obtenue ici augmente de 1,2 MPa (PEEK témoin) à 4 MPa dans les meilleures conditions du traitement. Dans le cas de la méthode par centrifugation, la contrainte évolue de $5,3 \pm 1,3$ MPa (PEEK témoin) à 8 ± 3 MPa, avec un passage par un maximum de 14 ± 3 MPa. On peut remarquer en premier lieu que les valeurs absolues des contraintes obtenues dans des conditions de traitement identiques diffèrent d'un facteur 4. Cette observation est explicable par le fait que la mesure de l'adhérence est relative, car elle dépend de nombreux paramètres de l'assemblage et de la méthode de mesure. Par contre, on peut remarquer en deuxième lieu que les erreurs relatives sont plus importantes dans le cas de la méthode par centrifugation (25 %) que dans le cas de la méthode par plots collés (15 %). Cette plus grande erreur peut être attribuée à un nombre d'échantillons représentatifs insuffisants, présentant des résultats moins concordants.

Pour mieux mettre en évidence la différence entre les deux méthodes, nous comparons les évolutions relatives des contraintes d'adhérence pour chacune, en calculant $R\sigma_{adh}$. $R\sigma_{adh}$ est le rapport de la contrainte mesurée dans une condition de traitement (σ_{adh}) par la contrainte mesurée pour le substrat témoin ($\sigma_{adh,0}$), selon l'Equation 28.

$$R\sigma_{adh} = \frac{\sigma_{adh}}{\sigma_{adh,0}} \quad \text{Equation 28}$$

On reporte ainsi le $R\sigma_{adh}$ calculé dans le cas de la méthode par centrifugation en fonction du $R\sigma_{adh}$ calculé dans le cas de la méthode par plot collés, sur la Fig. 126.

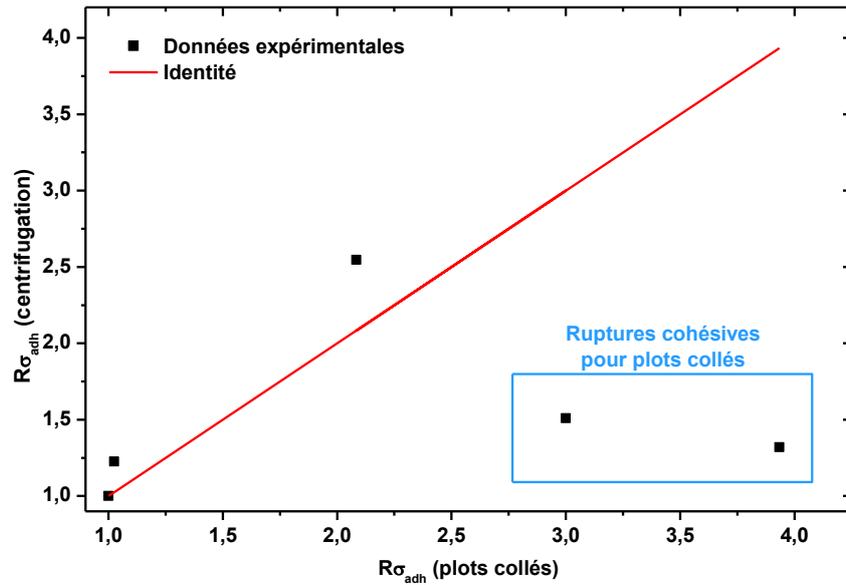


Fig. 126. Évolution des $R\sigma_{adh}$ calculé pour la méthode de centrifugation en fonction de $R\sigma_{adh}$ calculé pour la méthode par plot collé.

La Fig. 126 montre l'évolution relative des contraintes d'adhérence mesurées par centrifugation en fonction de l'évolution relative des contraintes d'adhérence mesurées par plots collés. Si ces évolutions relatives étaient équivalentes, les données expérimentales devraient s'aligner sur la droite d'identité (symbolisée en rouge). Dans cette expérience, on remarque que les données expérimentales suivent deux tendances. Pour des $R\sigma_{adh}$ de 1,0 à 2,1 en plots collés, les $R\sigma_{adh}$ en centrifugation augmentent de 1,0 à 2,5. Dans ce cas, l'identité semble être respectée. Pour des $R\sigma_{adh}$ en plots collés supérieurs à 2,1, les $R\sigma_{adh}$ en centrifugation diminuent à des valeurs proches de 1,4. Cette deuxième tendance montre que la mesure par centrifugation sous-estime les contraintes d'adhérence par rapport à la méthode par plots collés. Or, ces résultats correspondent à la rupture cohésive mixte dans le cas de la méthode par plots collés, alors que toutes les ruptures observées par centrifugation sont adhésives. Bien que le manque de données ne permette pas de conclure définitivement sur l'origine de cette divergence entre les deux méthodes, on peut supposer un mécanisme différent pendant la rupture de l'interface. Cette différence de comportement peut être due à (i) une dynamique de dissipation de contrainte différente au travers de l'assemblage, comme nous l'avons mis en évidence par notre modèle mécanique ou (ii) à un mécanisme plus complexe de l'application de la force normale dans le cas de la centrifugation. Cette deuxième hypothèse pourrait se justifier par l'existence d'une force tangentielle à la trajectoire circulaire de l'échantillon causée par l'accélération du rotor (Fig. 124, symbolisée par F_a). Une force totale résultante (de la somme de F_{cen} et F_a) non perpendiculaire à la surface pourrait ainsi induire un cisaillement dans l'assemblage.

Titre : Etude de l'influence de la physicochimie et de la texturation de surface sur l'adhérence métal-Poly Ether Ether Ketone (PEEK).

Mots clés : adhésion/adhérence; fonctionnalisation plasma; gravure laser; mouillabilité; plot collé; Poly(ether ether ketone) (PEEK)

Résumé : La faible densité et les propriétés mécaniques remarquables des composites polymères en font des matériaux de choix pour remplacer les métaux. Cependant, leurs propriétés physicochimiques rendent leurs surfaces peu adhésives pour divers types de revêtements. Pour améliorer l'adhérence de revêtements métalliques sur des substrats de PEEK, et pour mieux comprendre les mécanismes de l'adhésion, les propriétés de surface du matériau ont été modifiées par des procédés physiques en voie sèche.

D'une part, cette étude montre que les traitements par plasma oxydants (à basse pression, ou à pression atmosphérique) permettent d'améliorer la mouillabilité de la surface et l'adhérence de revêtements métalliques, par l'augmentation de la polarité de la surface, quantifiée par XPS.

D'autre part, cette étude montre que l'ablation laser infrarouge à impulsion femtoseconde permet la gravure d'un motif dense, induisant de meilleures tenues mécaniques de l'assemblage. Enfin, cette étude montre que la modification de la chimie et de la topographie combinées améliore davantage ce potentiel d'adhérence.

Le but de cette étude est d'ouvrir une voie vers un modèle décrivant les mécanismes de l'adhésion, influencés par la chimie de surface et la géométrie d'un motif, en s'appuyant sur un modèle mécanique permettant de décrire la dynamique des contraintes se propageant au travers de l'interface, en tenant compte des propriétés mécaniques des matériaux.

Title: Study of the influence of the surface physicochemistry and texturing on the metal-poly(ether ether ketone) (PEEK) adhesion.

Keywords: Adhesion / Practical adhesion; plasma functionalization; laser etching; wettability; pull-off test; Poly(ether ether ketone) (PEEK)

Abstract: Thanks to their low densities and good mechanical properties, polymer composites are good candidates for metal alloys substitutes. However, their physicochemical properties limit their adhesion potential towards several types of coatings. In order to improve metallic thin films adhesion on PEEK substrates, and to better comprehend adhesion mechanisms, dry-phase methods have been used to alter the surface properties of the material.

First, this study shows that oxidative plasma treatments (at low or at atmospheric pressure) improve the wettability and the practical adhesion of metallic coatings, by an increase of the polar component of the surface, as measured by XPS.

Second, this study shows that dense patterns etched by an infrared femtosecond laser allow good practical adhesion of the metallic thin films on the substrate. Finally, this study shows that the modification of both surface chemistry and the surface topography at the same time further improves the practical adhesion of the metallic thin films.

The goal of this study is to propose a route towards a model describing the combined influence of surface texture and chemistry, with the support of a mechanical model describing the dynamics of the stress dissipation through the interface while taking into account the mechanical properties of the interfacial materials.