



HAL
open science

Adhérence de films d'aluminium sur PMMA : potentialité des traitements par plasma froid

Mohamed Mounder Kouicem

► **To cite this version:**

Mohamed Mounder Kouicem. Adhérence de films d'aluminium sur PMMA : potentialité des traitements par plasma froid. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2021. Français. NNT : 2021UC-FAC035 . tel-03934679

HAL Id: tel-03934679

<https://theses.hal.science/tel-03934679v1>

Submitted on 11 Jan 2023

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.

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES
FONDAMENTALES**

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR
D'UNIVERSITE**

Spécialité : Chimie des matériaux

Par « **KOUICEM Mohamed Mounder** »

**Adhérence de films d'aluminium sur PMMA : potentialité des traitements
par plasma froid**

Soutenue publiquement le : 1 octobre 2021, devant le jury :

Rapporteurs :

Stéphanie ROUALDES, Maître de conférences-HDR, IEM, Montpellier.

Nicolas MARTIN, Professeur, Femto-ST, Besançon.

Examineurs :

Fabienne PONCIN-EPAILLARD, Directrice de recherche CNRS, IMMM, Le Mans.

Didier LEONARD, Professeur, ISA, Lyon.

Directeurs de thèse :

Angélique BOUSQUET, Maître de conférences-HDR, ICCF, Clermont-Ferrand.

Eric TOMASELLA, Professeur, ICCF, Clermont-Ferrand.

Laurent Dubost, Docteur, IREIS/HEF Groupe, Andrézieux-Bouthéon.

Remerciements

Ce travail de thèse est une collaboration entre l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (équipe MATEPP) et la société IREIS (filiale R&D du groupe HEF). Au travers ces quelques lignes, je voudrais remercier tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse et à l'élaboration de ce mémoire de thèse, tant d'un point de vue humain que d'un point de vue scientifique.

Tout d'abord, je tiens à remercier l'ensemble des membres de jury. Monsieur Nicolas MARTIN, Professeur à l'institut FEMTO à Besançon, Madame Stéphanie ROUALDES, Maître de conférences-HDR à l'institut Européen des membranes à Montpellier et Madame Fabienne PONCIN-EPAILLARD, Directrice de recherche CNRS à IMMM au Mans d'avoir jugé mon travail. Je remercie également Monsieur Didier LEONARD, Professeur à l'institut des sciences analytiques à Lyon qui a présidé ce jury.

J'exprime toute ma gratitude et sympathie à Angélique BOUSQUET et Eric TOMASELLA de l'équipe MATEPP de L'ICCF, mes deux co-directeurs de thèse. Je garde un excellent souvenir de nos réunions et discussions diverses qui se sont toujours passées dans la bonne humeur partagée. Merci pour vos conseils précieux sur la rédaction du manuscrit et votre temps consacré à la préparation de la soutenance. J'espère que nous aurons l'occasion de travailler à nouveau ensemble. Merci infiniment !

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Laurent DUBOST d'IREIS (HEF groupe) de m'avoir confié ce travail. Je le remercie de m'avoir fait confiance et me laisser toute l'autonomie dont j'avais besoin. Je le remercie également pour sa disponibilité et ses encouragements dans les moments difficiles. Merci à tous les collègues d'IREIS : Christophe PUIER, Christophe HEAU, Fred, Laura, Sofiane, Alice, Sabine, Thomas, Melvin et Kauschik.

Je souhaite également remercier tous ceux qui m'ont aidé dans la compréhension et l'utilisation des techniques de caractérisation : Marc DUBOIS pour la RPE, Guillaume MONIER pour l'XPS, Nicolas BATISSE pour la microscopie optique et David BOURGOGNE pour l'AFM. Sans oublier le personnel technique de l'ICCF : Nathalie GAILLARD-CAPERAA, Joël CELLIER, Rodolphe THIROUARD et Elodie PETIT.

J'adresse, plus particulièrement une pensée à l'ensemble des doctorants et postdoctorants, des plus anciens aux nouveaux, que j'ai rencontré aux cours de ces trois années : Sara, Abdel et Abdel, Jérémy, Elodie, Anthony, Tomy, Fabien, Paul, Michael... et à tous mes amis de la région Clermontoise et Grenobloise !

Finalement, Je tiens à remercier mes parents, mon frère Akram et Ma sœur Meriem pour m'avoir suivi, encouragé, et motivé, pas seulement pendant la thèse mais aussi durant toutes les autres étapes de ma vie.

A ceux que j'ai oublié...

Table des matières

Table des matières	i
Introduction générale	1
Chapitre I Contexte et étude bibliographique	5
I.1 Contexte de l'étude	8
I.2 Le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	10
I.2.1 Historique	11
I.2.2 Domaines d'utilisations du PMMA	12
I.2.3 Caractéristiques techniques du matériau d'étude	13
I.3 Notions sur l'adhésion et l'adhérence	14
I.4 Les mécanismes de l'adhésion	15
I.4.1 Les liaisons	15
I.4.2 Les interactions électrostatiques	16
I.4.3 L'adhérence mécanique	17
I.4.4 L'interdiffusion	17
I.5 Méthodes de caractérisation de l'adhérence	18
I.5.1 Test de quadrillage (cross cut / tape test)	18
I.5.2 Test de pelage	20
I.5.3 Test de traction	21
I.5.4 Test de rayure (scratch test)	23
I.5.5 Essai d'indentation	23
a. L'indentation normale	24
b. L'indentation sur l'interface	24
I.6 Les techniques de traitement de surface pour l'amélioration de l'adhérence	27
I.6.1 Les traitements chimiques	27
I.6.2 Les traitements physico-chimiques	28
a. Le flammage	28
b. Le traitement corona	29

c.	Les procédés plasma à basse température	29
I.7	Le plasma.....	33
I.7.1	Définition.....	33
I.7.2	Classification des plasmas	35
I.7.3	La notion de gaine de plasma	36
I.7.4	Réactions entre les espèces d'un plasma froid.....	37
I.7.5	Interaction entre les espèces du plasma et la surface du polymère (PMMA)....	38
a.	Interactions des ions avec la surface.....	38
b.	Interactions des radicaux et des neutres avec la surface.....	39
c.	Interactions des photons avec la surface.....	39
d.	Interactions des atomes métastables avec la surface	40
I.7.6	Conséquence du traitement de surface sur le PMMA	41
I.8	Evolution des modifications de surface du PMMA.....	42
I.9	La pulvérisation cathodique magnétron.....	43
I.9.1	Le système magnétron	44
I.9.2	Le rendement de pulvérisation.....	44
I.9.3	Le libre parcours moyen et les régimes de transport	46
I.9.4	Modes de croissance	48
I.9.5	Mécanismes de croissance des couches.....	49
I.10	Conclusion.....	51
I.11	Références.....	52
Chapitre II	Matériels et Méthodes.....	58
II.1	Description du réacteur plasma utilisé à l'ICCF.....	61
II.2	Les sources d'excitation utilisées pour le traitement de surface.....	62
II.2.1	Le courant direct pulsé (DC pulsé).....	62
II.2.2	La décharge micro-onde	64
II.3	Techniques de caractérisation de surface.....	67

II.3.1	La spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	67
II.3.2	Spectroscopie ATR-FTIR.....	71
II.3.3	La résonance paramagnétique électronique (RPE).....	73
a.	Le principe de fonctionnement.....	73
b.	Acquisition des spectres RPE.....	74
II.3.4	Mouillabilité et énergie de surface.....	77
II.3.5	Le microscope électronique à balayage (MEB).....	80
II.3.6	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	82
II.3.7	Le microscope à force atomique (AFM).....	83
II.3.8	Le test de quadrillage.....	84
II.3.9	La spectroscopie d'émission optique (SEO).....	86
a.	Aspects théoriques – Principe de la technique.....	87
b.	Dispositif expérimental.....	88
II.4	Conclusion.....	91
II.5	Références.....	92
Chapitre III	Traitement de surface par plasma froid – Etude paramétrique.....	94
III.1	Le problème d'adhérence entre le PMMA et le film d'aluminium.....	97
III.2	Notions sur les plans d'expériences.....	100
III.2.1	Définition et intérêt d'un plan d'expérience.....	100
III.2.2	Principe des plans d'expériences.....	100
III.2.3	Méthode du plan factoriel complet.....	101
III.3	Etude du traitement de surface du PMMA par plasma froid.....	103
III.4	Plan factoriel complet pour notre étude.....	105
III.4.1	Construction du plan.....	105
III.4.2	Représentation graphique.....	107
a.	Graphes des effets globaux.....	107
b.	Graphes des interactions.....	109

III.5	Comparaison entre le plasma DC pulsé et micro-onde.....	111
III.6	Etude du transfert du procédé sur un réacteur industriel.....	113
III.6.1	Réacteur de dépôt IREIS (TSD 550-21).....	113
III.6.2	Transposition des conditions optimales de traitement de surface.....	114
III.6.3	Résultats obtenus à IREIS	115
III.7	Conclusion.....	117
III.8	Références.....	118
Chapitre IV	Etude des mécanismes d'adhérence entre le PMMA et les films	
d'aluminium	119
IV.1	Etude de l'énergie de surface du PMMA traité par plasma DC pulsé.....	122
IV.1.1	Influence du gaz de traitement.....	122
IV.1.2	Influence de la durée de traitement.....	125
IV.1.3	Influence de la puissance de traitement	126
IV.1.4	Stabilité de la surface du PMMA après le traitement	127
IV.2	Modification de la chimie de surface du PMMA par plasma DC pulsé.....	130
IV.2.1	Analyse XPS d'un échantillon traité par plasma DC pulsé.....	130
IV.2.2	Analyse XPS de l'interface entre le PMMA et le film d'aluminium	132
IV.3	Comparaison entre les modifications chimiques induites par plasma DC pulsé et micro-onde.....	136
IV.4	Effet des différentes espèces d'un plasma DC pulsé de CO ₂ sur l'adhérence Al/PMMA.....	139
IV.4.1	Effet des UV du plasma sur l'adhérence du PMMA	140
IV.4.2	Effet des espèces oxygénées sur l'adhérence du PMMA	144
IV.4.3	Interaction entre les ions des espèces oxygénées et le PMMA- simulation SRIM	148
a.	Paramètres et hypothèses de la simulation	148
b.	Résultats de la simulation	149
IV.5	Mécanismes de la dégradation de surface du PMMA – Analyses RPE.....	152

IV.6	Effet de la rugosité de surface du PMMA sur l'adhérence.....	156
IV.7	Discussion des mécanismes d'adhésion entre le PMMA et le film d'aluminium	159
IV.8	Références.....	161
Conclusion générale et perspectives		164
Annexes	168

Introduction générale

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Recherche en Ingénierie de Surface (IREIS, filiale R&D du groupe HEF) et l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand (ICCF) sous une convention CIFRE. Le contexte de cette étude s'intègre dans le développement stratégique du groupe HEF. Ce dernier propose pour plusieurs clients des services de traitements de pièces en polymères dans le domaine de la décoration ou pour des fonctions optiques.

La taille du marché mondial du plastique a été évaluée à 568,9 milliards USD en 2019 et devrait atteindre un taux de croissance annuel composé (TCAC)¹ de 3,2% de 2021 à 2027 [1]. La production mondiale de matières plastiques a atteint un niveau record de 359 millions de tonnes en 2018. Les thermoplastiques sont de loin les polymères les plus utilisés en industrie. Ils représentent 80% de la demande des transformateurs de plastiques [2,3]. Toutefois, de nombreuses applications industrielles requièrent la modification des propriétés de surfaces de matériaux polymères transparents sans altérer leurs propriétés de volume. A cet effet, il est commun de déposer des couches minces métalliques de type Al, Cu, Ag ou d'oxydes tels que Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ [4,5].

Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un polymère très utilisé dans divers secteurs de l'industrie. Il est employé en décoration pour sa capacité à obtenir des pièces lisses. De plus, il présente une excellente transparence et peut être utilisé pour des composants optiques. Il est préféré à d'autres polymères, également transparents, pour son usinabilité, sa résistance aux intempéries et son faible coût. Cependant, le PMMA présente une faible adhérence aux films minces d'aluminium déposés par des procédés sous vide tel que le dépôt physique en phase vapeur (PVD) utilisé par le partenaire industriel.

Pour assurer la bonne adhérence de ces films, un site de production du groupe HEF a développé une solution qui consiste à traiter le PMMA en déposant une sous-couche adhésive par voie liquide (vernis). Celle-ci nécessite de nombreuses étapes de préparation, parmi lesquelles nous pouvons citer le nettoyage chimique et électrostatique et le transfert des pièces entre les salles de traitement et le réacteur de dépôt. De plus, elle est à l'origine de rejets liquides et gazeux souvent difficiles à éliminer. C'est pourquoi, la mise en place d'un procédé propre

¹ Le taux de croissance annuel composé (TCAC) est une mesure statistique permettant d'estimer la croissance moyenne annuelle qu'il y a eu entre deux dates

tel que le traitement par plasma froid pourrait être une solution intéressante pour réduire ces inconvénients. Cette technologie est plus facilement industrialisable et permet de réaliser dans le même dispositif un traitement de surface puis un dépôt de couche mince.

Ce travail de thèse a pour objectif, d'une part, d'étudier les potentialités du procédé de traitement de surface par plasma froid basse pression comme une alternative aux vernis d'accrochage déposés par voie liquide pour améliorer les propriétés adhésives du PMMA et, d'autre part, d'améliorer notre compréhension des mécanismes d'adhérence entre le PMMA et les films d'aluminium.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre présentera une étude bibliographique centrée sur les phénomènes d'adhérence polymère/métal. Nous commencerons par décrire le matériau d'étude, le PMMA. Ensuite, une revue des différents mécanismes théoriques de l'adhésion entre un polymère et un film mince sera exposée. Enfin, nous aborderons la technologie de traitement de surface par plasma froid ainsi que la technique de dépôt utilisée pour la métallisation du PMMA à savoir la pulvérisation cathodique magnétron.

Le second chapitre aura un caractère plus technique. Il sera consacré à la présentation des moyens mis en place. Nous décrivons d'abord le réacteur de dépôt puis les techniques de caractérisation de surface et d'analyse du plasma.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude du traitement de surface du PMMA par plasma froid. Dans un premier temps, nous étudierons l'effet de la nature du gaz sur l'adhérence. Ensuite, une étude d'optimisation des paramètres de traitement de surface (pression, puissance, durée) sera mise en place à l'aide d'un plan d'expériences. Nous comparerons aussi l'influence de la source d'excitation à savoir le DC pulsé et les micro-ondes. A la fin de ce chapitre, nous étudierons la possibilité du transfert du procédé de traitement de surface de l'ICCF vers l'IREIS.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude des modifications physico-chimiques que subit le PMMA lors d'un traitement plasma. Nous commencerons par faire le lien entre la mouillabilité et les propriétés adhésives du PMMA. Nous nous concentrerons ensuite sur la chimie de surface, avec notamment la nature des groupements chimiques créés et/ou modifiés par le plasma et leur effet sur l'adhérence. Pour cela, les surfaces traitées seront caractérisées par des techniques spectroscopiques complémentaires telles que l'XPS et la RPE. Nous

terminerons ce chapitre par une étude de l'influence de la rugosité de surface sur les phénomènes d'adhérence.

Enfin, une conclusion générale, accompagnée de perspectives pouvant faire suite aux travaux décrits dans ce manuscrit, sera proposée.

- [1] Plastics Market Size, Share & Trends Report, 2020-2027, (n.d.). <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/global-plastics-market> (accessed June 11, 2020).
- [2] Planetoscope - Statistiques : Production mondiale de plastique, (n.d.). <https://www.planetoscope.com/petrole/989-production-mondiale-de-plastique.html> (accessed June 11, 2020).
- [3] CP 19/06/18 - L'industrie des matières plastiques, une industrie performante et contestée : PlasticsEurope, (n.d.). <https://www.plasticseurope.org/fr/newsroom/press-releases/archive-cp-2018/lindustrie-des-matieres-plastiques-une-industrie-performante-et-contestee> (accessed June 11, 2020).
- [4] X. Fu, G. Zhang, J. Zhang, K. Guo, Y. Pan, Improvement of Aluminium Film Adhesion on PMMA Using Pre-Layer and Specific Annealing, Coatings. 8 (2018) 186.
- [5] P. Schissel, C. Kennedy, R. Goggin, Role of inorganic oxide interlayers in improving the adhesion of sputtered silver film on PMMA, Journal of Adhesion Science and Technology. 9 (1995) 413–424.

Chapitre I

Contexte et étude bibliographique

Sommaire

I.1	Contexte de l'étude.....	8
I.2	Le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA).....	10
I.2.1	Historique	11
I.2.2	Domaines d'utilisations du PMMA	12
I.2.3	Caractéristiques techniques du matériau d'étude	13
I.3	Notions sur l'adhésion et l'adhérence.....	14
I.4	Les mécanismes de l'adhésion.....	15
I.4.1	Les liaisons	15
I.4.2	Les interactions électrostatiques	16
I.4.3	L'adhérence mécanique	17
I.4.4	L'interdiffusion.....	17
I.5	Méthodes de caractérisation de l'adhérence.....	18
I.5.1	Test de quadrillage (cross cut / tape test).....	18
I.5.1	Test de pelage	20
I.5.2	Test de traction	21
I.5.3	Test de rayure (scratch test).....	23
I.5.4	Essai d'indentation.....	23
a.	L'indentation normale.....	24
b.	L'indentation sur l'interface.....	24
I.6	Les techniques de traitement de surface pour l'amélioration de l'adhérence.....	27
I.6.1	Les traitements chimiques	27
I.6.2	Les traitements physico-chimiques.....	28
a.	Le flammage.....	28
b.	Le traitement corona.....	29
c.	Les procédés plasma à basse température.....	29
I.7	Le plasma.....	33

I.7.1	Définition.....	33
I.7.2	Classification des plasmas	35
I.7.3	La notion de gaine de plasma	36
I.7.4	Réactions entre les espèces d'un plasma froid.....	37
I.7.5	Interaction entre les espèces du plasma et la surface du polymère (PMMA)....	38
a.	Interactions des ions avec la surface.....	38
b.	Interactions des radicaux et des neutres avec la surface.....	39
c.	Interactions des photons avec la surface.....	39
d.	Interactions des atomes métastables avec la surface.....	40
I.7.6	Conséquence du traitement de surface sur le PMMA	41
I.8	Evolution des modifications de surface du PMMA.....	42
I.9	La pulvérisation cathodique magnétron.....	43
I.9.1	Le système magnétron	44
I.9.2	Le rendement de pulvérisation.....	44
I.9.3	Le libre parcours moyen et les régimes de transport	46
I.9.4	Modes de croissance	48
I.9.5	Mécanismes de croissance des couches.....	49
I.10	Conclusion.....	51
I.11	Références.....	52

I.1 Contexte de l'étude

Les thermoplastiques jouent un rôle important dans l'industrie automobile. Pour chaque réduction de 10% du poids des véhicules, le rendement énergétique augmente de 5 à 6%. Par conséquent, les constructeurs se concentrent sur le remplacement de chaque pièce et accessoire des véhicules par des alternatives plus légères afin de réduire leur poids total. Dans ce contexte, les thermoplastiques hautes performances tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sont fortement utilisés dans l'industrie automobile en raison de leur transparence et de leur résistance aux intempéries. Le PMMA minimise la corrosion, ce qui se traduit par une durée de vie plus longue des organes et une intégration flexible de composants de formes innovantes. Aujourd'hui plus d'une dizaine de pièces de voiture sont fabriquées à partir de PMMA (figure I.1). Toutefois, certaines nécessitent un revêtement optique comme les réflecteurs et les lentilles de phares. D'autres, utilisés pour la décoration, doivent être revêtus d'une couche métallique à l'image des logos et des bordures décoratives.



Figure I.1. Exemple d'utilisation du PMMA dans le domaine de l'automobile [6].

Malheureusement pour le développement de son utilisation, le PMMA est connu pour avoir une faible adhérence aux films minces déposés sous vide. La figure I.2 montre un exemple réel du manque d'adhérence entre une pièce en PMMA et un film d'aluminium déposé par pulvérisation cathodique (PVD). Cela se traduit par un arrachement facile de la couche lors d'un test de pelage classique.



Figure I.2. Problème d'adhérence Al/PMMA (Image HEF groupe).

IREIS/HEF groupe propose des services de traitements de pièces polymères permettant, à l'aide d'un vernis, d'assurer l'adhérence entre le PMMA et les films minces déposés sous vide. Cette solution nécessite plusieurs étapes préalables sur des lignes de productions qui doivent être adaptées à des procédés peu compatibles. De plus, les vernis déposés par voie liquide sont à l'origine de rejets et tendent peu à peu à être abandonnés par les industriels pour pouvoir répondre aux nouvelles normes environnementales et en particulier, la réglementation REACH qui a pour objectif d'améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement.

Nous avons pour objectif de proposer des solutions en utilisant une technologie « propre » permettant d'améliorer les propriétés adhésives du PMMA sans avoir recours à des vernis. Nous nous sommes focalisés sur l'utilisation des plasmas froids qui présentent de nombreux intérêts :

- ils permettent de modifier par voie sèche la surface des matériaux sans détériorer les propriétés massiques qui pilotent les performances du produit fini.
- ils s'opèrent dans une enceinte sous vide à basse température. Cela signifie que l'impact environnemental est très faible.
- ils ne produisent ni déchets ni sous-produits à éliminer.
- le cycle de travail est souvent automatisé et l'enceinte de traitement par plasma est équipée d'une interface visuelle simple et protectrice pour l'opérateur (figure I.3).

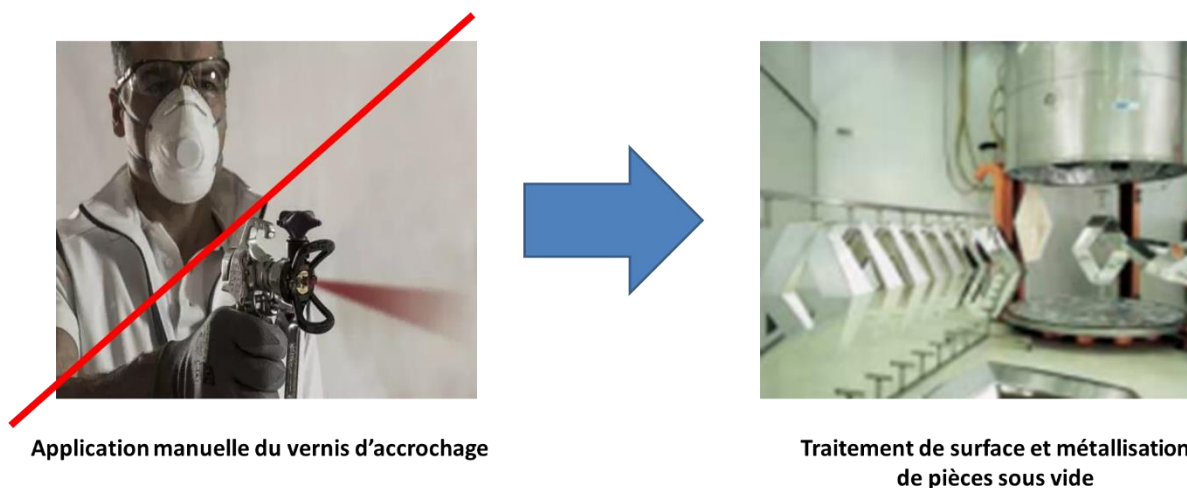


Figure I.3. Passage d'un procédé de traitement par voie humide à un procédé de traitement plasma propre et respectueux pour l'environnement.

Dans ce chapitre, nous introduisons les connaissances théoriques générales nécessaires pour mieux appréhender le travail réalisé dans le cadre de cette thèse. Dans une première partie, nous commencerons par présenter le matériau utilisé à savoir le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Ensuite, nous poursuivrons par une présentation des mécanismes d'adhésion en décrivant les phénomènes physico-chimiques généraux mis en jeu lors de la mise en contact de deux matériaux ayant des propriétés intrinsèques différentes. Les moyens de caractérisation de l'adhérence entre les substrats polymères et les couches minces seront largement évoqués en spécifiant les avantages et les limitations associés.

Enfin, nous aborderons la technologie de traitement de surface par plasma froid ainsi que la technique de dépôt utilisée pour la métallisation du PMMA, à savoir la pulvérisation cathodique magnétron.

I.2 Le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le polyméthacrylate de méthyle, PMMA, est l'un des thermoplastiques les plus utilisés en industrie. Il est issu de la polymérisation du méthacrylate de méthyle, MMA de formule brute $C_5H_8O_2$ (figure I.4).

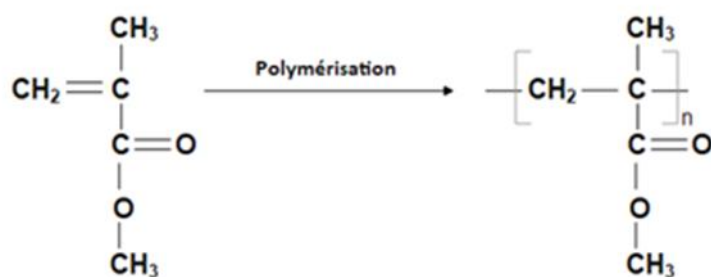


Figure I.4. Synthèse du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à partir du méthacrylate de méthyle (MMA).

I.2.1 Historique

L'acide acrylique a été découvert en 1843. L'acide méthacrylique, dérivé de l'acide acrylique, a été formulé en 1865. Les chimistes allemands Fittig et Paul ont découvert en 1877 le procédé de polymérisation qui transforme le méthacrylate de méthyle en polyméthacrylate de méthyle [7]. Dans les années 1930, les chimistes du monde entier travaillaient sur la recherche et développement des matériaux plastiques. C'est ainsi qu'à Darmstadt, la société Röhm & Haas (figure I.5) développa parallèlement ses propres recherches [8]. En 1933, le chimiste allemand Otto Röhm et son équipe ont breveté la marque et lancé la première production commerciale de PMMA sous le nom de Plexiglass®. Aujourd'hui le groupe français Arkema est le leader mondial de fabrication du PMMA qu'il commercialise sous le nom d'Altuglas®.



Figure I.5. Vue de l'usine Röhm & Haas AG en 1920. ©Evonik [8].

I.2.2 Domaines d'utilisations du PMMA

Le PMMA est utilisé dans divers secteurs de l'industrie. Il est utilisé en décoration pour son état de surface lisse. Il présente une excellente transparence et peut être utilisé pour des composants optiques. Il est préféré à d'autres polymères, aussi transparents, pour ses propriétés mécaniques et son faible coût. Dans le tableau I.1 nous présentons quelques exemples d'utilisation du PMMA.

Tableau I.1. Exemples de domaines d'utilisation du PMMA.

Secteur	Exemples	Avantages
Décoration	Enseignes lumineuses, signalétique urbaine, logos d'entreprise.	Transparence, usinabilité, stabilité thermique.
Maison & Architecture	Cabines de douches, verrières et menuiseries, aquariums.	Usinabilité, rigidité, transparence.
Aéronautique	Hublots d'avions.	Transparence, résistance aux UV, résistance chimique.
Médical	Prothèses dentaires, implants.	Biocompatibilité, usinabilité.
Automobile	Phares, éclairage intérieur, vitres.	Légèreté, propriétés optiques, résistance à l'abrasion.
Electrique et Electronique	Ecrans de smartphones, écrans TV, panneaux solaires.	Transmission optique, résistance à la rayure, résistance aux UV.

Dans le cadre de nos travaux, nous serons amenés à déposer des couches minces d'aluminium sur des substrats en PMMA pour des applications décoratives. Par exemple la métallisation de pièces de grandes dimensions telles que les logos de constructeurs de voitures utilisés pour décorer la façade extérieure d'un concessionnaire automobile (figure I.6).



Figure I.6. Métallisation du PMMA pour un usage décoratif (logos de voitures) [9].

I.2.3 Caractéristiques techniques du matériau d'étude

Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser un grade de PMMA transparent avec le minimum d'additifs. Il s'agit du grade coulé (Altuglas®CN) dont les caractéristiques techniques sont reportées dans le tableau I.2. Ce grade est très apprécié pour sa transparence (> 92 %) tout en étant léger (sa densité est inférieure à la moitié de celle du verre). Il possède également de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance aux chocs. La présence de groupements méthyle latéraux (CH₃) dans le PMMA empêche les chaînes polymères de tourner librement autour des liaisons carbone-carbone ce qui fait de lui un plastique résistant et rigide [10]. Par ailleurs, le PMMA coulé présente une bonne résistance chimique aux hydrocarbures aromatiques ou chlorés mais il est très sensible à l'acétone.

Tableau I.2. Caractéristiques techniques du matériau d'étude : PMMA coulé (Altuglas®CN) [11].

Propriétés	Méthode de test	Unité	Valeur
Physiques			
Masse molaire en nombre Mn	/	g/mol	3.10 ⁶
Densité	ISO 1183	g/cm ³	1,19
Optiques			
Transmission lumineuse	ASTM-D1003	%	92
Indice de réfraction	/		1,49
Mécaniques			
Contrainte de traction	ISO 527	MPa	74
Contrainte de flexion	ISO 178	MPa	130
Résistance à l'impact (Charpy)	ISO 179/2D	kJ/m ²	12
Thermiques			
Point de ramollissement Vicat	ISO 306	°C	115
Conductivité thermique	DIN 42612	W/m/°C	0,17
Température de transition vitreuse		°C	105

I.3 Notions sur l'adhésion et l'adhérence

Tout d'abord, nous commençons par rappeler quelques notions importantes pour l'étude des phénomènes d'adhérence, particulièrement dans le domaine des couches minces.

- **L'adhésion** : représente l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent entre deux matériaux en contact, dans le but de créer une résistance mécanique à la séparation. Les théories de l'adhésion prévoient l'établissement de liaisons chimiques ou d'interactions spécifiques (interdiffusion, électrostatiques ...) entre les deux matériaux [12].
- **L'adhérence** : c'est la force nécessaire pour séparer deux matériaux en contact. La notion d'adhérence regroupe à la fois les mécanismes d'adhésion et les mécanismes de propagation de fissure à l'interface lors de la réalisation des essais mécaniques [13].
- **Rupture adhésive** : elle intervient à l'interface des deux matériaux en contact (figure I.7.a).
- **Rupture cohésive** : elle se produit dans la couche ou dans le substrat (figure I.7.b, c) et intervient lorsque les caractéristiques mécaniques de la couche ou du substrat sont moins importantes que celles de l'interface couche/substrat.

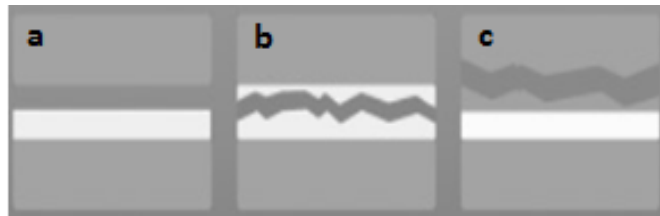


Figure I.7. a-rupture adhésive, b et c- rupture cohésive.

- **Interface** : c'est la frontière bidimensionnelle entre deux surfaces en contact [14].
- **Interphase** : c'est la phase intermédiaire entre deux matériaux en équilibre, qui possède un mélange des propriétés de chacun des deux matériaux [15].

Il n'existe pas de théorie générale de l'adhésion. Chacune des théories exposées ci-dessous permet d'expliquer certains résultats expérimentaux, mais confrontées les unes aux autres elles peuvent parfois sembler contradictoires. D'après la littérature, l'adhésion s'explique à l'aide de différents mécanismes. Le modèle de liaisons chimiques est le plus

adapté pour expliquer les phénomènes d'adhérence entre les polymères et les couches minces métalliques déposées par plasma froid [16,17].

I.4 Les mécanismes de l'adhésion

I.4.1 Les liaisons

La théorie de la liaison dans l'adhésion invoque la formation de liaisons covalentes, ioniques, hydrogènes ou des liaisons Van der Waals [18,19]. Les forces typiques de ces liaisons sont présentées dans le tableau I.3.

Tableau I.3. Energies typiques des liaisons chimiques et des interactions de Van der Waals.

	Liaison	Type	Energie (kJ/mol)	Exemple
Chimiques	Covalente	Mise en commun d'électrons	150-1100	H-H
	Ionique	Interaction électrostatique Cation-anion	400-4000	NaCl
	Métallique	Mise en commun d'électrons	110 - 350	Al-Al
Physiques	Hydrogène	Interaction électronique	8-42	H ₂ O-H ₂ O
	Van der Waals			
	Keesom	Dipôle - Dipôle	5-25	HCl-HCl
	Debye	Dipôle - Dipôle induit	2-10	HCl-Cl ₂
	London	Dispersion	0,05-40	F ₂ -F ₂

La formation de liaisons chimiques entre le substrat et le revêtement exige l'existence de groupes chimiques réactifs entre eux. Certaines surfaces, telles que le bois, les composites et certains plastiques, contiennent des groupes fonctionnels qui peuvent produire des liaisons chimiques avec un revêtement métallique, mais il existe des moyens de générer intentionnellement ces conditions, par exemple par traitement de surface des plastiques par des techniques comme le plasma froid ou le traitement corona [20,21].

Les liaisons physiques peuvent être de deux types : Van der Waals ou liaison hydrogène. L'énergie de ces interactions est relativement faible. La liaison hydrogène implique un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote ou le fluor.

Les liaisons Van der Waals ont trois origines : les interactions entre deux dipôles permanents (forces de Keesom), les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit traduisant un effet d'induction (forces de Debye) et les interactions entre deux dipôles induits (forces de London).

Dans le cas de la métallisation des polymères, l'adhérence résulte de l'attraction polaire entre le polymère et le revêtement métallique. Pour des polymères tels que le PMMA, chaque unité répétée a un **groupe ester** dans lequel l'oxygène du **groupe carbonyle** est un site basique capable de former des liaisons acide-base avec des donneurs d'hydrogène ou d'autres groupes acides accepteurs d'électrons [22]. La formule chimique du PMMA est présentée dans la figure I.8.

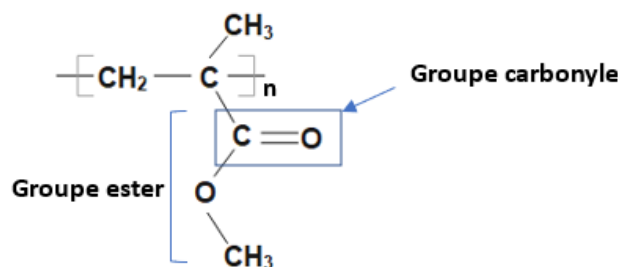


Figure I.8. Formule chimique du PMMA.

I.4.2 Les interactions électrostatiques

La théorie électrostatique a été présentée par Derjaguin et al [23]. L'interface est considérée comme analogue aux plaques d'un condensateur électrique à travers lesquelles se produit un transfert de charge [24,25]. La théorie repose sur le fait que des charges libres existent dans une certaine mesure dans tout matériau condensé, même dans les meilleurs diélectriques, et qu'il existe toujours une différence de potentiel électrochimique à l'interface entre deux matériaux en contact, par exemple un adhésif et un substrat [25]. Le mécanisme électrostatique peut représenter une explication plausible des phénomènes d'adhésion polymère-métal.

I.4.3 L'adhérence mécanique

C'est l'approche la plus ancienne pour expliquer les phénomènes d'adhésion et qui résulte d'un ancrage physique entre les deux matériaux en contact. Toutefois il s'agit plus d'un facteur de multiplication de l'adhésion plutôt que sa cause. L'adhérence mécanique est donc favorisée par la rugosité des surfaces en contact. La rugosité peut être modifiée par plasma froid et permet d'augmenter la surface de contact entre le substrat et le revêtement, et donc, le nombre de liaisons chimiques créées à l'interface [22,26]. Dans le cadre de nos travaux, nous nous intéressons à l'effet de la rugosité sur l'adhérence entre le PMMA et le film d'aluminium.

I.4.4 L'interdiffusion

La théorie de la diffusion a été proposée en 1960 par Voyuskii [27] afin d'expliquer les phénomènes d'auto-adhésion des matériaux polymères. Elle s'applique aux matériaux polymères compatibles. L'interdiffusion entre un métal et un polymère est difficile car l'énergie de cohésion des métaux est supérieure à celle des polymères. En outre, l'interaction entre les métaux modérément réactifs et les polymères est généralement beaucoup plus faible que les forces de liaison métal-métal. En conséquence, les métaux présentent une forte tendance à l'agrégation et leur solubilité dans les polymères est extrêmement faible dans des conditions d'équilibre [28]. Cependant, plusieurs travaux ont montré que la diffusion d'un métal dans un polymère est possible. Kiene et al [29] ont observé un phénomène de diffusion des particules de cuivre dans le polyamide lors de l'évaporation sous vide à température élevée (350 °C) et à faible vitesse de dépôt (<10nm/s), comme nous pouvons l'observer sur la figure I.9. Dans le même contexte, Kruse et al. [30] ont réalisé des dépôts d'or sur polycarbonate par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Ils ont rapporté que, pendant le dépôt, des clusters² d'or peuvent diffuser à travers la surface du polycarbonate jusqu'à une profondeur de 100 nm.

Dans le cas de la métallisation des polymères, l'interdiffusion conduit à la formation d'une interphase entre le polymère et le métal déposé. Ainsi, le contact entre les deux matériaux sera établi dans un volume plutôt qu'une surface ce qui peut accroître leur adhérence.

² Un cluster est un petit agrégat d'atomes dotés de propriétés particulières et de taille intermédiaire entre une molécule et un solide massif

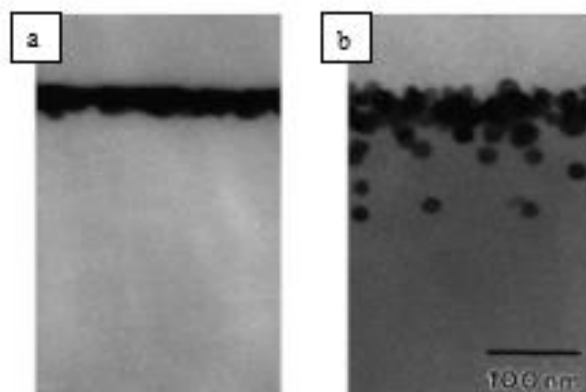


Figure I.9. Coupe transversale (MET) d'un dépôt de cuivre sur polyamide a- Evaporation à température ambiante, b- évaporation à 350 °C [30].

Plusieurs travaux de recherches se sont orientés vers l'étude de l'adhérence car cette dernière représente la propriété la plus importante dans le domaine des couches minces. Le choix de la technique de caractérisation de l'adhérence entre le PMMA et les films d'aluminium est une étape très importante dans ce travail de thèse.

I.5 Méthodes de caractérisation de l'adhérence

L'utilisation d'un test d'adhérence dépend principalement de la nature de l'assemblage et de l'épaisseur de la couche métallique. Un « bon test » doit être quantitatif, simple, rapide à mettre en œuvre et surtout reproductible [31]. Plusieurs types de tests ont été développés pour mieux quantifier l'adhérence des films minces sur différents types de substrats. Le paragraphe suivant se veut une liste non exhaustive de ceux-ci.

I.5.1 Test de quadrillage (cross cut / tape test)

Le test de quadrillage est un test qualitatif normé, souvent utilisé pour déterminer l'adhérence des peintures et vernis. Plusieurs travaux ont montré que la caractérisation de l'adhérence de films minces déposés par plasma, notamment les couches de métallisation de polymères, était possible via ce test [32–34]. Il consiste à réaliser une grille régulière constituée de carrés de 1 mm de côté à l'aide d'un peigne de pelage en tranchant complètement le revêtement jusqu'au substrat puis à appliquer un ruban adhésif normé sur la partie quadrillée et à l'arracher rapidement (figure I.10).

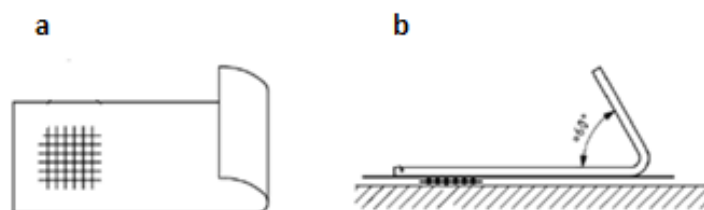







Figure I.10. Test de quadrillage. a- Position du ruban par rapport aux incisions, b- Position du ruban avant l'arrachement.

L'adhérence est évaluée par la quantité de revêtement décollée après l'arrachement du scotch. Les catégories d'adhérence selon les normes ISO et ASTM sont répertoriées dans le tableau I.4.

Tableau I.4. Catégories d'adhérences selon les organisations ISO et ASTM.

Quadrillage	Description	Adhérence ISO	Adhérence ASTM
	Les incisions sont nettes, lisses et sans bavure. Aucun carré du quadrillage n'est détaché.	0	5B
	Détachement de petites écailles du revêtement au niveau des intersections, 5% de la surface est mise à nu.	1	4B
	Le revêtement s'est dégradé le long des bords la surface décollée représente entre 5 et 15% de la surface des carrés.	2	3B
	Le détachement se fait en larges bandes en divers endroits et représente entre 15% et 35% de la partie quadrillée.	3	2B
	Le revêtement se détache par morceaux parfois entiers. La surface détachée représente jusqu'à 65% de la partie quadrillée.	4	1B
	Tous les degrés de surface détachée qui ne peuvent pas être classés selon le niveau 4 de la norme ISO.	5	0B

I.5.2 Test de pelage

Ce test est effectué en appliquant un morceau de ruban sur un substrat de test. Ce ruban est ensuite retiré sous un certain angle, appelé angle de pelage. La préparation des échantillons est généralement assez simple et directe. La figure I.11 présente les trois configurations de pelage couramment utilisées :

(a)- pour un angle θ faible ($< 90^\circ$), on décolle le ruban de façon très tendue (force élevée).

(b)- pour un angle $\theta = 90^\circ$, on réalise une traction perpendiculaire (force modérée).

(c)- pour un angle $\theta = 180^\circ$, on réalise un essai de traction en retournant l'adhésif. En général, la force est moindre dans ce cas.

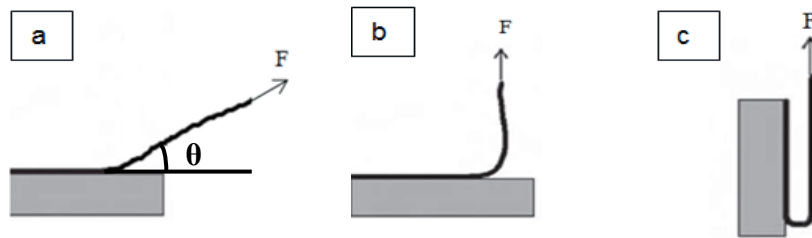


Figure I.11. Configurations de pelage a- force élevée ($\theta < 90^\circ$), b- force modérée ($\theta = 90^\circ$) et c- force faible ($\theta = 180^\circ$).

Un test de pelage permet de relier la force nécessaire à la rupture de l'interface substrat-dépôt avec l'énergie de séparation [35]. L'énergie de séparation nécessaire pour détacher un revêtement de longueur L sous un angle θ est égale au travail de la force de pelage F , soit :

$$W = F.L. (1 - \cos \theta) \quad (I.1)$$

Le problème de la quantification de l'essai est facilement résolu en utilisant un appareil d'essai de traction associé à un matériel approprié pour appliquer la charge de force de pelage et maintenir l'angle de pelage requis. La figure I.12 montre un exemple d'une machine industrielle de pelage.



Figure I.12. Machine de pelage automatisé (www.zwickroell.com) [36].

I.5.3 Test de traction

Comme pour le test de pelage, le test de traction est une méthode macroscopique pour évaluer l'adhérence des revêtements souples et fragiles sur une variété de substrats. La mise en place du test et la préparation des échantillons est relativement simple. L'essai est effectué en fixant un échantillon à analyser (substrat + revêtement) entre deux éprouvettes à l'aide d'une colle de force adhésive connue (figure I.13). Après durcissement, un appareil d'essai est fixé et aligné à l'outil de chargement pour appliquer une traction perpendiculaire à la surface d'essai. On augmente progressivement la force appliquée jusqu'à ce qu'une partie du revêtement soit détachée, la force d'arrachement est donc atteinte. La valeur de cette force fournit une indication directe sur l'adhérence entre le revêtement et le substrat.

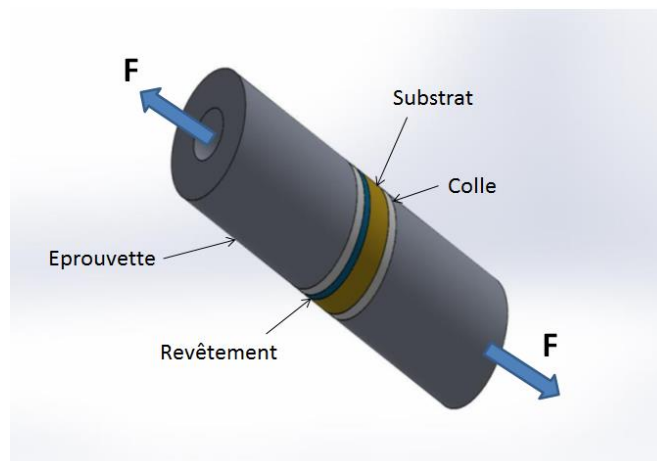


Figure I.13. Schématisation du test de traction.

De nombreux facteurs peuvent influencer le résultat du test comme l'alignement de l'éprouvette et l'échantillon, la qualité de la colle utilisée ainsi que les déformations plastiques des matériaux (substrat, éprouvette, colle) [37].

Il existe une deuxième catégorie de test de traction appelée « traction par plot collé ». Ce test consiste à fixer un plot au revêtement avec un adhésif, dans notre cas, un plot est collé sur la surface du système métal/polymère à étudier. Après séchage, l'assemblage plot/colle/revêtement/substrat soumis à un essai de traction du plot dans une direction perpendiculaire au substrat à vitesse constante (figure I.14) [38].

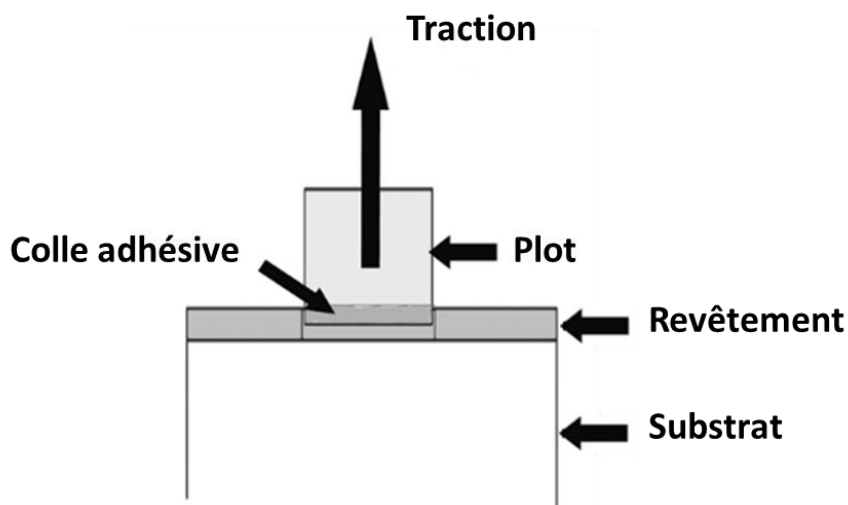


Figure I.14. Schéma du test du plot collé (figure reproduite de la référence [38]).

Le test de traction présente deux inconvénients majeurs. D'abord, il requière généralement un revêtement relativement épais ($e > 10 \mu\text{m}$) afin d'éviter que l'adhésif ne pénètre jusqu'à l'interface par les porosités et n'induisse une erreur sur la mesure de l'adhérence [39,40]. C.lambaré [41] a travaillé sur l'adhérence des films de cuivre sur des polymères industriels comme le poly acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le polycarbonate (PC) et le Polyétheréthercétone (PEEK). L'auteure a rapporté que les mesures d'adhérence par plot collé donnent lieu à des résultats avec d'importantes incertitudes dues à une maîtrise délicate du collage des plots (perpendicularité du plot, conditions de séchage, quantité de colle) ainsi que de la traction en elle-même (présence de forces de cisaillement qui diminueraient la contrainte nécessaire pour décoller la couche métallique).

I.5.4 Test de rayure (scratch test)

Le principe de base de l'essai de rayure classiquement utilisé est d'appliquer à la surface du dépôt une pointe ou une bille d'indenteur avec une force croissante en fonction du déplacement jusqu'à ce que des endommagements spécifiques se produisent à la surface. Il existe plusieurs méthodes de détection de l'endommagement du revêtement dont la microscopie optique, l'émission acoustique et l'image panoramique [42]. Ces tests sont des outils très pratiques pour caractériser les substrats en plastique revêtus de métaux ductiles ou de revêtements DLC (Diamond Like Carbon). Cependant, certains chercheurs ont réussi à définir des conditions de test permettant de caractériser qualitativement l'adhérence des films métallisés via la mesure de la charge critique de la rupture du revêtement [31,43]. Toutefois, il est difficile d'exprimer quantitativement l'adhérence des couches minces avec ce test, car les charges critiques sont intimement liées aux paramètres intrinsèques ainsi qu'extrinsèques de l'essai, en particulier à la dureté du revêtement. L'interprétation des résultats nécessite donc la prise en considération de ces paramètres qui participent au processus d'endommagement. La figure I.15 montre un schéma du principe du test de rayure.

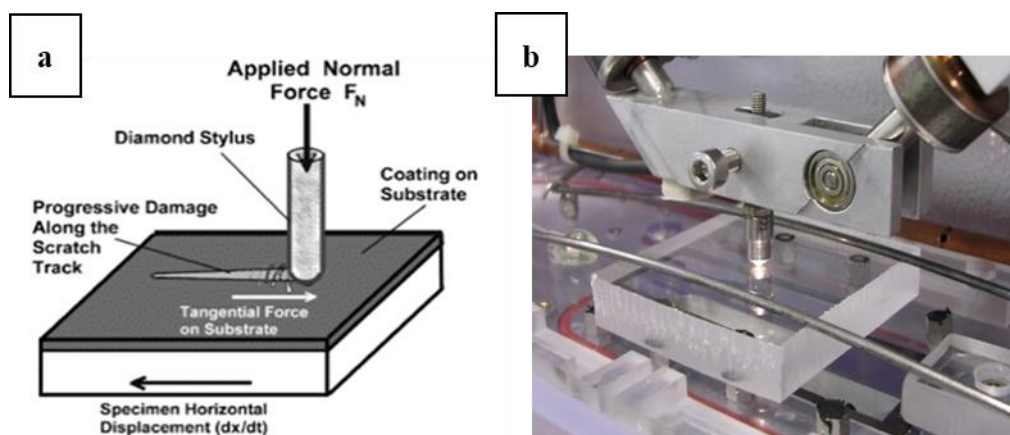


Figure I.15. a- Schéma du test de rayure (d'après ASTM C1624 ; b- Essai de rayure sur PMMA (ICS de Strasbourg) [44].

I.5.5 Essai d'indentation

L'indentation, est une technique qui met en jeu le contact d'un indenteur de forme et propriétés connues avec une surface d'un matériau pour en mesurer ses propriétés mécaniques. Ce test présente plusieurs avantages :

- il est applicable pour plusieurs variétés de revêtements/substrats.
- préparation facile des échantillons.
- disponibilité commerciale des équipements.

On distingue deux types d'indentation :

a. L'indentation normale

Ce type d'indentation est utilisé pour caractériser l'adhérence des films minces ($< 2\mu\text{m}$) [45]. Un diamant conique pénètre dans la surface d'un substrat revêtu, induisant ainsi une déformation plastique massive du substrat et une fracture du revêtement. La géométrie de contact, associée au transfert de charge intense, induit des contraintes de cisaillement extrêmes au niveau de l'interface. Des revêtements bien adhérents parviennent à résister à ces contraintes de cisaillement et empêchent le délaminage. Le test d'indentation fournit également des informations sur la dureté et le module de Young du matériau [46,47].

La grandeur mesurée à la fin du test est la profondeur de pénétration de l'indenteur dans le matériau en fonction de la charge F appliquée (Figure I.16). L'adhérence est représentée par la charge critique de la rupture de l'interface entre le substrat et le revêtement.

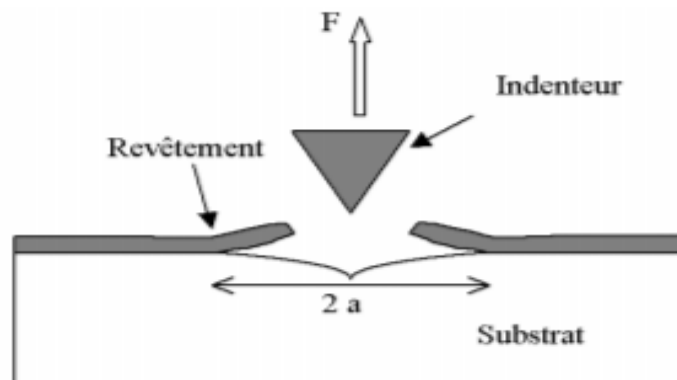


Figure I.16. Schéma du test d'indentation normale.

b. L'indentation sur l'interface

Ce test est adapté aux dépôts relativement épais ($> 200\ \mu\text{m}$) [18,48]. Il consiste à effectuer une indentation sur l'interface revêtement-substrat parallèlement à son plan afin de créer et de propager une fissure à l'interface (figure I.17), puis mesurer la longueur des fissures

généérées ainsi que la charge critique [49,50]. L'interprétation des résultats permet d'exprimer la ténacité³ apparente à l'interface selon la relation suivante :

$$K_{ca} = 0,015 \frac{P_c}{a_c^{3/2}} \cdot \left(\frac{E}{H}\right)_i^{1/2} \quad (I.2)$$

Tel que : P_c est la charge critique appliquée, a_c est la longueur de la fissure interfaciale et $\left(\frac{E}{H}\right)_i^{1/2}$ est la racine carrée du module élastique (E) divisée par la dureté (H) à l'interface.

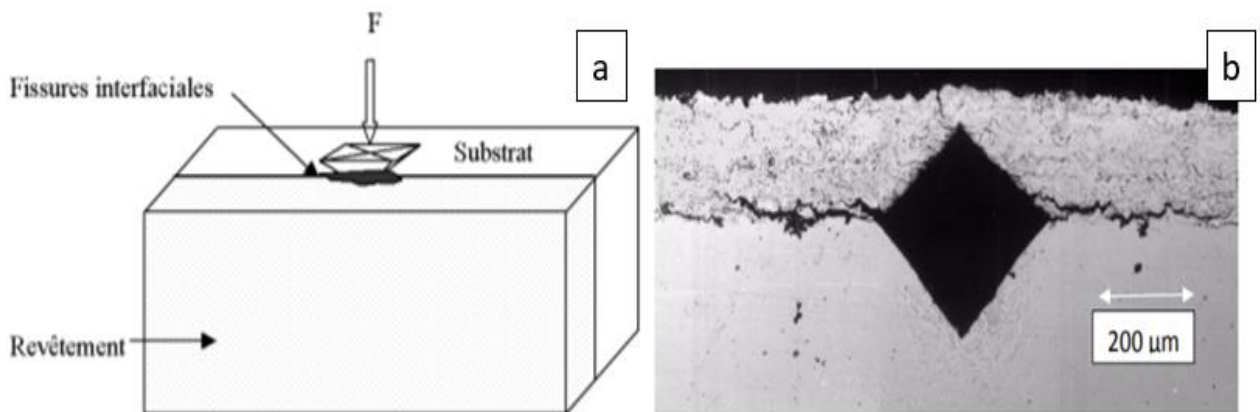


Figure I.17. a- Schéma du test d'indentation sur l'interface [48], b- Indentation interfaciale d'un revêtement $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ déposé sur un acier [52].

Le tableau I.5 présente une synthèse comparative des différentes techniques de caractérisation de l'adhérence avec les grandeurs mesurées ainsi que les avantages et les inconvénients de chaque technique par rapport à notre étude.

³ La ténacité est la capacité d'un matériau de résister à la propagation de fissures [51].

Tableau I.5. Comparaison entre les différentes techniques de caractérisation de l'adhérence.

Test d'adhérence	Information	Avantages	Inconvénients
Test de quadrillage	% visuel du revêtement arraché	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de préparation de l'échantillon. - Matériel portable et très léger. - Adapté pour une large plage d'épaisseurs [33,53]. 	<ul style="list-style-type: none"> - Test qualitatif. - Forte dépendance du ruban adhésif utilisé.
Test de pelage	Force de rupture de l'interface	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de préparation de l'échantillon. - Conditions d'utilisation contrôlées. - Utilisation dans plusieurs domaines industriels. 	<ul style="list-style-type: none"> - Large dispersion des résultats. - Forte dépendance du ruban adhésif. - Complexité de reproduction des résultats dans le cas du pelage manuel.
Test de traction	La contrainte à la rupture	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidité de disponibilité des résultats (en temps réel). - Appareil de mesure disponible avec des coûts faibles. 	<ul style="list-style-type: none"> - La qualité de la colle utilisée a un effet crucial sur le résultat final. - Nécessite plusieurs étapes de préparation de l'échantillon.
Scratch test	Charge critique à la rupture du revêtement	<ul style="list-style-type: none"> - Simple préparation de l'échantillon. - Quantité d'informations tirées : charge à la rupture, dureté, module de Young. - Permet de détecter la présence de fissures et de délaminations. 	<ul style="list-style-type: none"> - Essai limité aux revêtements durs et cassants. - Difficulté de l'interprétation des résultats en cas de déformation du substrat.
Test d'indentation	La ténacité à l'interface	<ul style="list-style-type: none"> - Résultats quantitatifs et qualitatifs. - Applicable à une grande variété de revêtements/substrats. - Equipements disponibles sur le marché et facilement accessibles. 	<ul style="list-style-type: none"> - Complexité de l'interprétation des données à cause des différents types de fissurations. - Processus lent comparé aux autres techniques.

Nous avons choisi de caractériser l'adhérence entre le PMMA et les films d'aluminium par le test de quadrillage. C'est un test simple, rapide et souvent utilisé dans les lignes de production chez HEF. Nous avons amélioré ce test via une méthode de traitement d'image qui sera présentée en détails dans le chapitre suivant.

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction, malgré les bonnes propriétés de volume de PMMA, ce dernier présente une mauvaise adhérence aux films minces déposés par plasma. Afin d'améliorer la qualité de celle-ci, il existe plusieurs solutions de préparation de surface. Certaines sont de nature chimique telles que le nettoyage aux solvants et le dépôt de vernis d'accrochage, d'autres utilisent des procédés physico-chimiques propres (sans rejet de déchets) comme le flammage, le traitement corona ou le traitement par plasma froid.

I.6 Les techniques de traitement de surface pour l'amélioration de l'adhérence

I.6.1 Les traitements chimiques

Les traitements chimiques regroupent plusieurs procédés dits « voies humides ». Ces procédés peuvent être classifiés sous deux catégories à savoir le dégraissage et l'attaque chimique.

Le dégraissage est un traitement qui utilise des solvants à phase aqueuse ou solvatée. Les plus couramment utilisés sont les esters (acétate d'éthyle, acide carboxylique), les cétones (acétone, méthyléthylcétone ...) et les alcools (éthanol, isopropanol ...). L'objectif du dégraissage de surface est d'éliminer les matières grasses qui peuvent limiter le contact entre le polymère et le film métallique lors de la phase de dépôt. L'inconvénient majeur du dégraissage est la sensibilité du PMMA à certains solvants tels que l'acétone qui peut facilement dégrader la surface du polymère.

L'attaque chimique ou le salinage a pour objectif de créer une rugosité de surface. Les solutions utilisées sont constituées d'un acide oxydant (chromique), d'un mélange d'acides (mélange sulfochromique), d'une base (soude concentrée) et d'un solvant contenant un agent d'oxydation (permanganate). Ainsi, en plus d'être polluant pour l'environnement, ce procédé peut causer des problèmes de contamination par les différentes solutions utilisées.

I.6.2 Les traitements physico-chimiques

Les traitements physico-chimiques flammage, corona et plasma ont un double effet d'oxydation des liaisons chimiques en surface et d'augmentation de la rugosité. Ils présentent l'avantage de ne pas nécessiter de post-traitements puisqu'ils n'induisent ni résidus, ni impuretés.

a. Le flammage

Le traitement par flammage est un procédé simple à mettre en œuvre. Il est surtout utilisé dans l'industrie non seulement pour traiter les pièces de grandes surfaces et de géométrie relativement simples, mais aussi pour traiter des corps creux des pièces épaisses injectées ou thermoformées. Le flammage consiste à exposer la surface d'un matériau (la plupart du temps un polymère) à une flamme oxydante générée par la combustion d'un hydrocarbure pendant un temps court [54]. La figure I.18 montre un exemple d'un processus de flammage attaché à un robot pour traiter des pièces en trois dimensions.

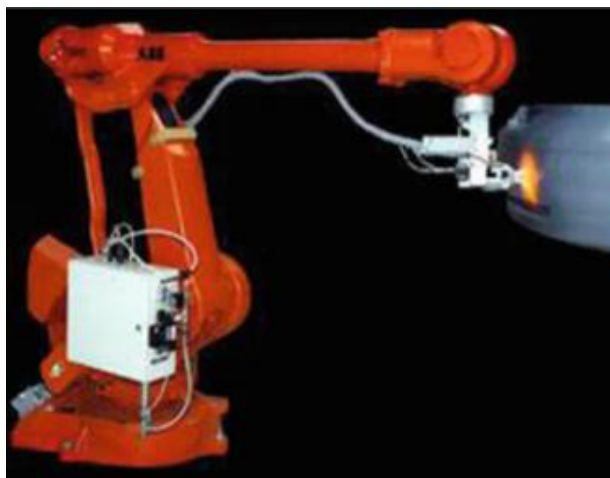


Figure I.18. Image du traitement à la flamme attaché au robot (FTS Technology).

Ce traitement permet de brûler les contaminations organiques résiduelles telles que les huiles et les graisses pour lesquelles le dégraissage serait resté inefficace mais aussi d'introduire des groupements fonctionnels de type carboxylique (-COOH), hydroxyle (-OH), carbonyle (-C=O), amine (-NH₂), nitrile (-CN) et parfois amide (-CONH), qui résultent de la réaction des radicaux contenus dans la flamme avec les atomes d'hydrogène du polymère. Brewis et. al. [55], ont étudié le traitement de surface du Polyétheréthercétone (PEEK). Ils ont

constaté que le traitement par flammage à une durée optimisée de 0,012 seconde augmente la force d'adhésion du polymère traité (4,9 kN), par rapport au non traité (2,8 kN).

Le flammage présente plusieurs avantages tels que l'homogénéité du traitement et la conservation de l'aspect lisse du polymère. Cependant, ce processus est difficile à contrôler à cause de la variété de paramètres opératoires : la température de la flamme, le rapport stœchiométrique air/carburant, le débit total de gaz, la puissance spécifique (W/surface), l'écart entre le substrat et la flamme (entrefer), ainsi que la taille et la forme de la flamme.

b. Le traitement corona

Le traitement corona est un type de décharge électrique dans l'air à pression atmosphérique largement utilisée pour la modification de la surface des plastiques industriels car il est peu onéreux et rapide. Il consiste à appliquer une décharge entre une électrode haute tension et le polymère à traiter (diélectrique). Cette décharge provoque une ionisation du gaz inter-électrodes. La décharge corona est à l'origine de réactions chimiques, oxydation essentiellement, à la surface du polymère. Deux problèmes majeurs de ce traitement sont la perte d'efficacité au cours du temps, qui peut être due au réarrangement des groupes de surface qui sont très réactifs, et la non-homogénéité du traitement due à la nature filamenteuse de la décharge (figure I.19).

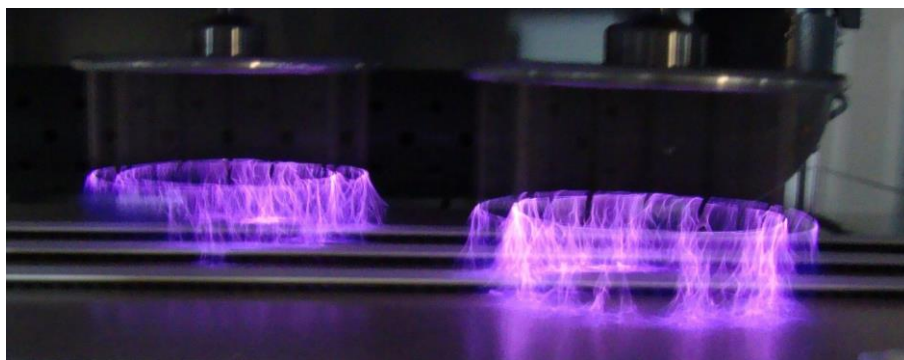


Figure I.19. Image d'un équipement de traitement corona [56].

c. Les procédés plasma à basse température

Contrairement à la décharge corona, les décharges plasma à basse température peuvent produire des traitements de surface uniformes et contrôlés. Les plasmas froids peuvent être créés soit à pression atmosphérique, soit sous vide (figure I.20).

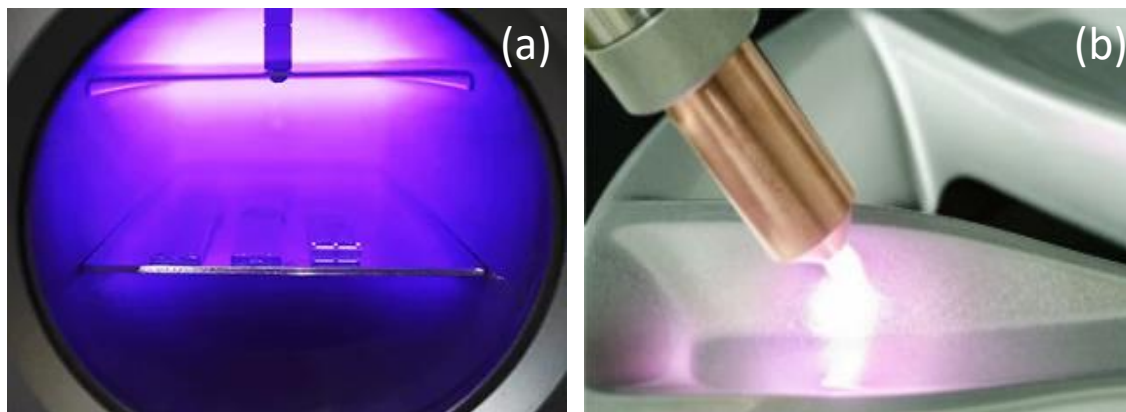


Figure I.20. Traitement de surface de pièces en polymère par plasma : à basse pression (a) [57] et à pression atmosphérique (b) [58].

Dans le cas du plasma froid à basse pression, il est nécessaire d'utiliser une enceinte sous vide. Ce vide nous permet de travailler en s'affranchissant de toutes les pollutions présentes dans l'air et qui pourraient interagir avec la surface du polymère. De plus, le plasma froid permet de modifier chimiquement une surface d'un polymère par le greffage de nombreux groupements fonctionnels dépendants de la nature du gaz réactif utilisé. Par exemple, les plasmas riches en oxygène permettent de créer des groupements chimiques polaires (carbonyles, carboxyles, hydroxyles ...) augmentant le caractère hydrophile du polymère. Pour rendre une surface hydrophobe, les plasmas à base de fluor sont privilégiés.

Le plasma froid à pression atmosphérique présente l'avantage de pouvoir être intégré en continu dans une chaîne de production puisqu'aucune enceinte sous vide n'est nécessaire pour effectuer le traitement. Cependant, comme la modification de surface se fait à l'air ambiant, des contaminations peuvent s'accumuler à la surface du polymère traité.

Le tableau I.6 récapitule les techniques de traitement de surface des polymères industriels et associe les avantages et les inconvénients de chaque technique par rapport à notre étude.

Tableau I.6. Techniques de traitement de surface, avantages et inconvénients.

Technique de traitement	Avantages	Inconvénients	
Les traitements chimiques	<ul style="list-style-type: none"> - Nettoyage de surface efficace. - Procédé rapide et facile à mettre en œuvre. - Peu coûteux. 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible reproductivité. - Contamination de surface par les différentes solutions chimiques utilisées. - Dangereux pour la santé. - Polluants pour l'environnement. 	
Le flammage	<ul style="list-style-type: none"> - Homogénéité du traitement. - Dégraissage efficacement la surface. - Traitement de pièces de géométries complexes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficile à contrôler. - Risque de dégradation thermique du polymère. - Risque de contamination par les produits de combustion des hydrocarbures. 	
Les traitements corona	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé propre. - Traitement de pièces de grandes dimensions. - Rapide et peu coûteux. 	<ul style="list-style-type: none"> - Risque de contamination de surface après le traitement. - Non-homogénéité du traitement. 	
Le plasma	A pression atmosphérique	<ul style="list-style-type: none"> - Adapté à la chaîne de production massive. - Homogénéité du traitement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Risque de contamination de la surface après le traitement. - Coût d'investissement élevé. - Risque de dégradation thermique du polymère.
	Basse pression	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé très propre (sous vide). - Regroupe le traitement de surface et le dépôt dans le même réacteur. - Variété des domaines d'application (selon le gaz utilisé). - Reproductivité élevée. 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement de pièces de dimensions limitées. - Coût d'investissement élevé. - Coût de maintenance des équipements de pompage.

Après avoir étudié les avantages et les inconvénients de chaque technique, notre intérêt s'est porté sur les traitements de surface du PMMA par plasma froid à basse pression. Nous rappelons que ce procédé, utilisé par le groupe HEF, permet de combiner dans un même réacteur à la fois le traitement préalable de la surface du polymère et le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron. Concernant le traitement de surface préalable : Poncin-Epaillard et Legeay [59] ont constaté que la modification de surface du Copolymère Ethylène Propylène Fluoré (FEP) par plasma RF d'hydrogène permet d'augmenter sa force d'adhérence au cuivre métallique de 0 à 39 mN/mm. Peyroux et al. [60] ont montré que le traitement plasma du polyéthylène basse densité (LDPE) dans des conditions réactives (O_2/N_2) augmente son énergie de surface ce qui améliore ses propriétés d'adhérence et d'imprimabilité.

Des résultats similaires ont été trouvés par Carrino et al. [61], qui ont réalisé un traitement de surface de substrats en polypropylène par plasma d'air pour améliorer les propriétés adhésives des pare-chocs d'automobile. Pour tester l'adhérence du polymère, six échantillons traités par plasma ont été revêtus par un film de peinture industrielle avant de subir un test de quadrillage/pelage normé ISO 2409. Les auteurs ont affirmé que les six échantillons avaient une bonne adhérence malgré le décollement constaté sur certaines zones des échantillons (figure I.21). Leurs arguments étaient :

- le fait que la norme du test d'adhérence ne considère pas les parties en dehors du quadrillage.
- le léger décollement peut être dû aux effets de bord à cause de la petite taille des substrats utilisés.

Ils ont donc conclu que le traitement de surface par plasma froid représente une solution alternative propre et économique pour éviter l'utilisation des sous couches d'adhérence avant le revêtement.

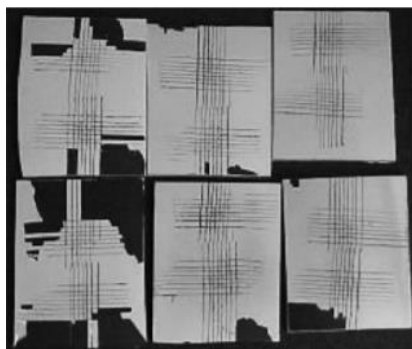


Figure I.21. Résultats du test d'adhérence du polypropylène traité par plasma froid d'air [61].

Plus récemment, Gravis et al [62] ont réalisé des traitements de surface du Polyétheréthercétone (PEEK) par plasma à pression atmosphérique et basse pression de différents mélanges de gaz (Ar, O₂ et N₂). Ils ont indiqué que l'utilisation du plasma froid à basse pression améliore significativement la force d'adhérence aux films d'aluminium métallique par rapport au traitement par plasma atmosphérique. La rupture d'adhérence des échantillons traités par plasma à pression atmosphérique a été expliquée par la dégradation thermique de la surface du PEEK qui peut affecter ses propriétés mécaniques. Ce qui n'est pas le cas du plasma froid grâce à la faible température des gaz de traitement et au refroidissement permanent des échantillons.

Dans le paragraphe suivant, nous allons aborder des notions sur le plasma froid à basse pression et sa double utilisation pour le traitement de surface des polymères et le dépôt de couches minces.

I.7 Le plasma

I.7.1 Définition

Un plasma est un gaz partiellement ionisé qui reste globalement neutre. Il est constitué d'un grand nombre d'espèces : des photons, des électrons, des ions, des radicaux, des espèces neutres, excitées et métastables. Il est considéré comme le quatrième état de la matière. Le terme «plasma» était utilisé pour la première fois par Langmuir en 1928 pour décrire la région où la densité de particules chargées positivement et négativement sont égales [63]. Le plasma existe à l'état naturel (le soleil, les étoiles, la foudre, les éclairs ...), mais aussi à l'état artificiel car il peut être produit dans les laboratoires à basse pression ou à pression atmosphérique.

Les plasmas artificiels sont la plupart du temps générés en appliquant un champ électrique à travers un gaz, emprisonné entre deux électrodes, l'anode et la cathode, comme le montre la figure I.22.

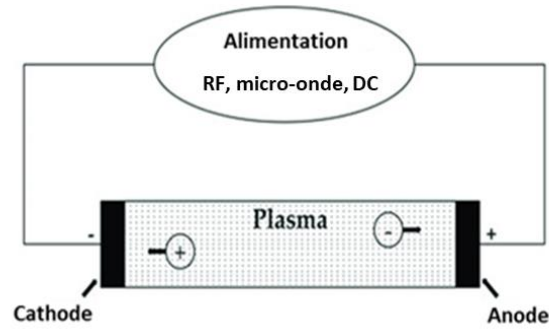


Figure I.22. Schéma électrique d'un circuit mis en place pour la génération d'un plasma.

Le potentiel appliqué fournit de l'énergie aux électrons qui sont alors accélérés et entrent en collision avec le gaz. Ce dernier peut s'ioniser et fournir des électrons qui vont être accélérés à leur tour par le champ électrique et entrer en collisions avec d'autres atomes et/ou molécules, et ceci en cascade. Autrement dit, lorsque le potentiel appliqué aux bornes des électrodes atteint le potentiel de claquage, une rupture diélectrique se crée et le gaz devient conducteur. Pour amorcer un plasma, il faut donc que la tension de claquage V_B du gaz soit dépassée. Friedrich Paschen [64] a mis en évidence que la tension de claquage, qui représente la tension pour laquelle le plasma est quasi entretenu, dépend du produit $p.d$, où p représente la pression du gaz plasmagène et d la distance inter-électrodes. L'évolution de cette tension en fonction du produit $p.d$ est nommée courbe de Paschen ; quelques exemples pour différents gaz sont présentés à la Figure I.23.

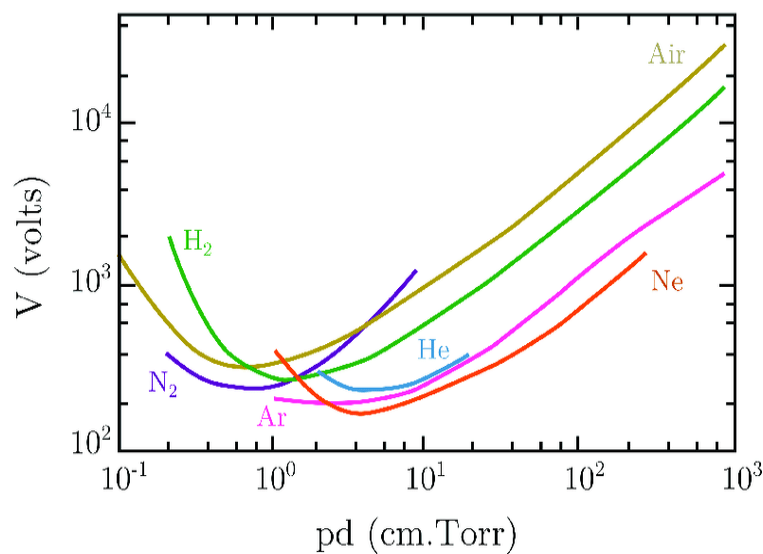


Figure I.23. Relation entre le potentiel de claquage de différents gaz et la valeur du produit pression-distance (courbes de Paschen) [65].

I.7.2 Classification des plasmas

En général, les plasmas peuvent être divisés en trois catégories principales : les plasmas froids, les plasmas chauds et les plasmas thermiques (tableau I.7). Bien souvent, la classification est établie selon le degré d'ionisation α , et selon la température de chacune des espèces présentes (électrons, ions et neutres) [66,67]. Le degré d'ionisation correspond au rapport du nombre de particules chargées (électrons et ions) sur le nombre total des particules neutres et chargées :

$$\alpha = \frac{n_e + n_i}{n_e + n_i + n_n} \tag{I.3}$$

n_e , n_i et n_n sont respectivement la densité d'électrons, d'ions et de neutres.

Les plasmas chauds sont des plasmas fortement ionisés ($\alpha \approx 1$). Ils sont caractérisés par des températures des espèces élevées (10^8 K). Ceci s'explique par les nombreuses collisions entre les électrons et ions présents dans le plasma. On trouve ce type de plasmas dans les réacteurs de fusion nucléaire.

Les plasmas thermiques ($\alpha > 10^{-4}$) appelés aussi à équilibre thermodynamique correspondent aux plasmas dont les températures de toutes les espèces sont égales. L'exemple typique de cette catégorie de plasma est la torche à plasma industriel utilisée pour la découpe des métaux.

Les plasmas froids sont faiblement ionisés ($\alpha < 10^{-4}$). La température de chaque espèce (électrons, ions, neutres) est différente d'où l'appellation de plasma hors équilibre thermodynamique. C'est le type de plasma que nous utilisons dans le cadre de cette thèse.

Tableau I.7 Classification des plasmas [66].

	Plasmas chauds	Plasmas thermiques	Plasmas Froids
Degrés d'ionisation	$\alpha \approx 1$	$\alpha > 10^{-4}$	$\alpha < 10^{-4}$
Températures des espèces (K)	$T_i \approx T_g \approx T_e \approx 10^8$	$T_i \approx T_g \approx T_e \approx 10^4$	$T_i \approx T_g \approx 300-400$
			$T_e \approx 10^4$

T_i : température des ions ; T_e : température des électrons ; T_g : température du gaz.

I.7.3 La notion de gaine de plasma

Lorsque le substrat polymère est plongé dans un plasma, il est instantanément bombardé d'ions et d'électrons. Dans la mesure où les électrons ont une mobilité bien supérieure à celle des ions et que la surface est isolée électriquement (cas des substrats polymères), il y aura une accumulation d'électrons à la surface du solide, qui se chargera alors négativement, ce qui tend à repousser les électrons venant du plasma et accélérer les ions positifs vers cette surface ; les flux ioniques et électroniques tendent alors à s'équilibrer. Le substrat se retrouve alors à un potentiel flottant V_f différent du potentiel du plasma V_p . La zone de différence de potentiel entre le plasma et le substrat est appelée la gaine schématisée dans la figure I.24.

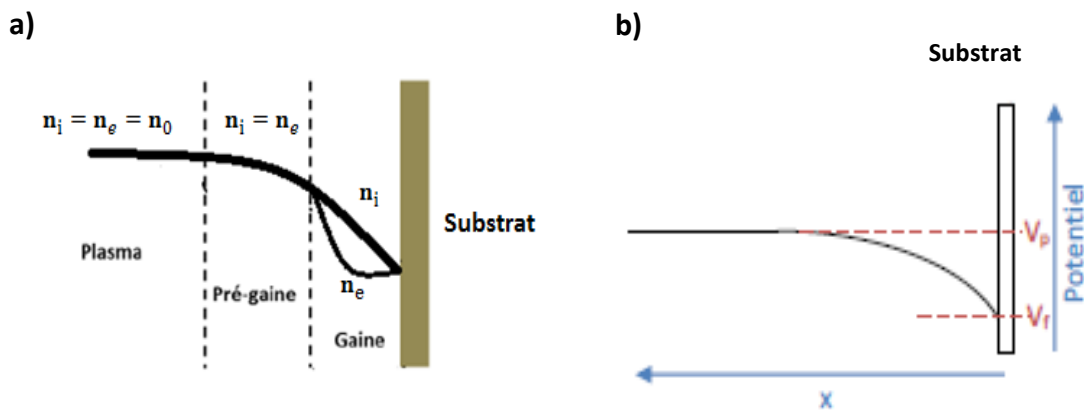


Figure I.24. a- Schématisation de la gaine de plasma, b- Evolution du potentiel électrique entre le plasma et un substrat [68].

La connaissance du potentiel plasma et du potentiel flottant permet d'accéder à l'énergie des ions qui arrivent sur la surface de l'échantillon pendant le traitement de surface. Dans ce cas, V_p est toujours supérieur à V_f . L'énergie des ions qui arrivent sur la surface du substrat est au maximum celle qu'ils ont acquis à la traversée de la gaine, c'est-à-dire $q(V_p - V_f)$.

Nous rappelons que dans un plasma froid les électrons sont accélérés par la décharge et entrent en collision avec le gaz. En plus des collisions élastiques, de nombreuses réactions entre les particules se produisent. Ces réactions, développées brièvement ci-dessous, mettent en jeu les différentes espèces à savoir : les électrons, les ions, les atomes, molécules et les photons.

I.7.4 Réactions entre les espèces d'un plasma froid

Les collisions entre les électrons et espèces neutres du gaz peuvent être de nature élastique : une faible partie de l'énergie des électrons est transférée au gaz, ou inélastique : l'énergie interne des atomes du gaz est modifiée (électronique, vibrationnelle, rotationnelle). Les réactions mises en jeu entre les différentes espèces du plasma sont développées dans le tableau I.8.

Tableau I.8. Les réactions entre particules dans un plasma froid.

Réactions	Equations	Explications
Excitation	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$	Création d'un atome excité.
Relaxation radiative	$A^* \rightarrow A + h\nu$	Désexcitation d'un atome ou une molécule par émission d'un photon.
Dissociation	$AB_x + e^- \rightarrow AB_{x-1} + B + e^-$	Dissociation d'une molécule par collision électrostatique.
Excitation dissociative	$AB + e^- \rightarrow A^* + B + e^-$	Dissociation d'une molécule avec création d'un atome excité.
Ionisation	$A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$	Création d'un ion par impact électronique. Cette réaction permet de maintenir le plasma allumé.
Recombinaison	$A^+ + e^- \rightarrow A^* \rightarrow A + h\nu$	Création d'un atome neutre. L'excès d'énergie est libéré sous forme d'un photon.
Transfert d'énergie	$A^* + B \rightarrow A + B^*$	

Les collisions des atomes ou molécules neutres du gaz en état fondamental avec des électrons énergétiques conduisent tout d'abord ces molécules dans un **état excité**. Si l'énergie de l'électron est inférieure à un certain seuil, qui dépend de la nature de l'espèce, la molécule de gaz restera stable mais aura ensuite tendance à se **désexciter** spontanément vers des états inférieurs (fondamentaux ou métastables). Si l'énergie est supérieure à ce seuil, la molécule peut se fragmenter (réactions de **dissociation**) ou encore se transformer en ion par arrachement d'un ou plusieurs électrons. Il s'agit d'une réaction d'**ionisation** par impact électronique. Finalement, les ions créés dans la phase plasma peuvent se transformer en atomes neutres par des réactions de **recombinaison** avec les électrons. Ce processus donne lieu à l'émission de photons ($h\nu$).

Lors du traitement de surface, les différentes espèces créées interagissent avec la surface du polymère. Chaque espèce présentera un comportement différent dans la décharge et aura une influence plus ou moins importante sur les modifications chimiques de la surface. Les mécanismes d'interaction sont présentés dans le paragraphe suivant.

I.7.5 Interaction entre les espèces du plasma et la surface du polymère (PMMA)

a. Interactions des ions avec la surface

Lorsqu'un ion atteint la surface du polymère avec une énergie inférieure à 10 eV, il peut être réfléchi ou adsorbé. Il peut également provoquer l'ouverture de liaisons chimiques en surface formant ainsi des sites réactifs. Un ion ayant une énergie supérieure à 10 eV peut s'implanter dans les premières couches atomiques de la surface et provoquer aussi une pulvérisation physique des atomes en surface [41]. Pandiyaraj et al. [69] ont rapporté que le traitement de surface du polypropylène et polyéthylène téréphtalate par plasma d'air augmente significativement la rugosité de surface de ces polymères. Ils ont expliqué l'augmentation de la rugosité par un phénomène de bombardement de surface par les ions d'oxygène et d'azote issus de la dissociation de l'air.

Pendant un processus de traitement de surface, l'énergie des ions du plasma, est fixée par la différence de potentiel entre le plasma et la surface du polymère qui se trouve au potentiel flottant ou à un potentiel négatif par rapport au plasma fixé par la polarisation du porte substrat. Ainsi, une méthode simple pour réduire l'effet du bombardement ionique serait de réduire la tension de polarisation appliquée sur le porte substrat.

Wertheimer et al. [70] ont montré une autre méthode pour réduire l'endommagement de surface par bombardement ionique à savoir l'augmentation de la pression du gaz. En effet, Ils ont constaté que le taux de gravure du kapton par plasma d'oxygène diminue en fonction de la pression d'oxygène dans l'enceinte. Ceci a été expliqué par le fait que les ions d'oxygène perdent de plus en plus leur énergie par les multiples collisions dans la gaine du plasma ce qui réduit leur impact sur la surface du polymère.

b. Interactions des radicaux et des neutres avec la surface

Plusieurs types de radicaux peuvent être créés en fonction de la nature du gaz utilisé. Ces radicaux vont interagir avec la surface créant de nouvelles fonctions chimiques. Dans le cas des plasmas riches en oxygène par exemple, les neutres produits peuvent réagir avec la surface et produire une oxydation par le greffage de groupement oxygénés C-O, C=O. Dans ce contexte, Schultz et al. [71] ont étudié la modification de la surface du PMMA pendant l'exposition à un plasma d'oxygène. Ils ont rapporté que les espèces réactives tel que l'oxygène atomique provoquent la dégradation du PMMA par des phénomènes de scissions de chaînes carbonées.

c. Interactions des photons avec la surface

L'exposition excessive du polymère au plasma peut entraîner des phénomènes d'endommagement de surface par les rayonnements ultraviolets [72–74]. Cet endommagement peut résulter de la dégradation de la couche supérieure du polymère et la formation de radicaux oxydés de faibles poids moléculaire (LMWOM). Ces radicaux donnent naissance à une couche superficielle fragile (faiblement liée au volume du polymère) qui est préjudiciable à de nombreuses applications, notamment la mouillabilité et l'adhérence [72,75].

Les photons émis par le plasma ont des énergies allant de l'ultraviolet de très haute énergie à l'infrarouge lointain [76]. Ils ont un effet significatif sur les substrats polymères traités par plasma froid. Les radiations infrarouges sont dissipées sous forme de chaleur dans le matériau. Selon Wertheimer et al. [77], les radiations UV peuvent être absorbées et provoquer la scission de liaisons chimiques telles que C-C et C-H. Les radicaux libres générés sont très réactifs et peuvent se recombiner pour créer des réticulations. Eve et Mohr [78] ont montré que les radiations UV affectent les propriétés mécaniques du PMMA via des phénomènes de scission de chaînes. La figure I.25 montre les courbes contrainte-déformation

du PMMA HT⁴ pour différentes irradiations UV. Le PMMA vierge présente un comportement viscoélastique ductile. Avec l'augmentation de la dose d'irradiation, le matériau devient moins ductile, moins déformable et moins résistant. Après une irradiation correspondant à une dose de 4 J/cm², le PMMA présente un comportement fragile et cassant.

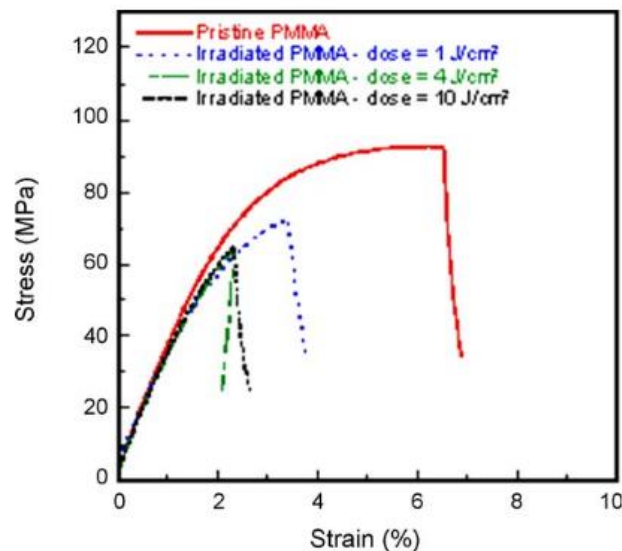


Figure I.25. Courbe contrainte – déformation des échantillons de PMMA HT en fonction de la dose d'irradiation UV [79].

d. Interactions des atomes métastables avec la surface

Les métastables du gaz sont des espèces excitées qui possèdent des durées de vie importantes comprises entre 10^{-3} et 10^{-5} secondes [80]. Ils possèdent donc une forte probabilité de se désexciter au contact de la surface, entraînant ainsi la rupture des liaisons du polymère et la création de radicaux libres. Egitto et al. [81] ont étudié la modification de surface du Polytétrafluoroéthylène (PTFE) et Polyéthylène par plasma d'hélium. Ils ont rapporté que les espèces métastables énergétiques provoquent des scissions de liaisons C-C, C-H et C-F des deux polymères permettant de créer des groupements fonctionnels oxygénés (C-O) lors de la remise à l'air des échantillons.

Dans le cadre du traitement de surface du PMMA par plasma froid, l'effet des métastables n'est donc pas négligeable.

⁴ Un grade de PMMA fournie par Notz Plastics AG (Suisse), PMMA réticulé chimiquement en ajoutant un agent de réticulation avant le processus de polymérisation du matériau.

I.7.6 Conséquence du traitement de surface sur le PMMA

Le plasma froid est utilisé pour modifier une certaine épaisseur de la surface d'un polymère sans altérer ses propriétés de volume. Une fois qu'un matériau polymère est placé dans un environnement plasma, il interagit avec les différentes espèces (radiation UV, ions, neutres ...) ce qui peut modifier sa composition chimique et sa topographie. Les mécanismes de l'interaction plasma froid/polymère sont schématisés sur la figure I.26.

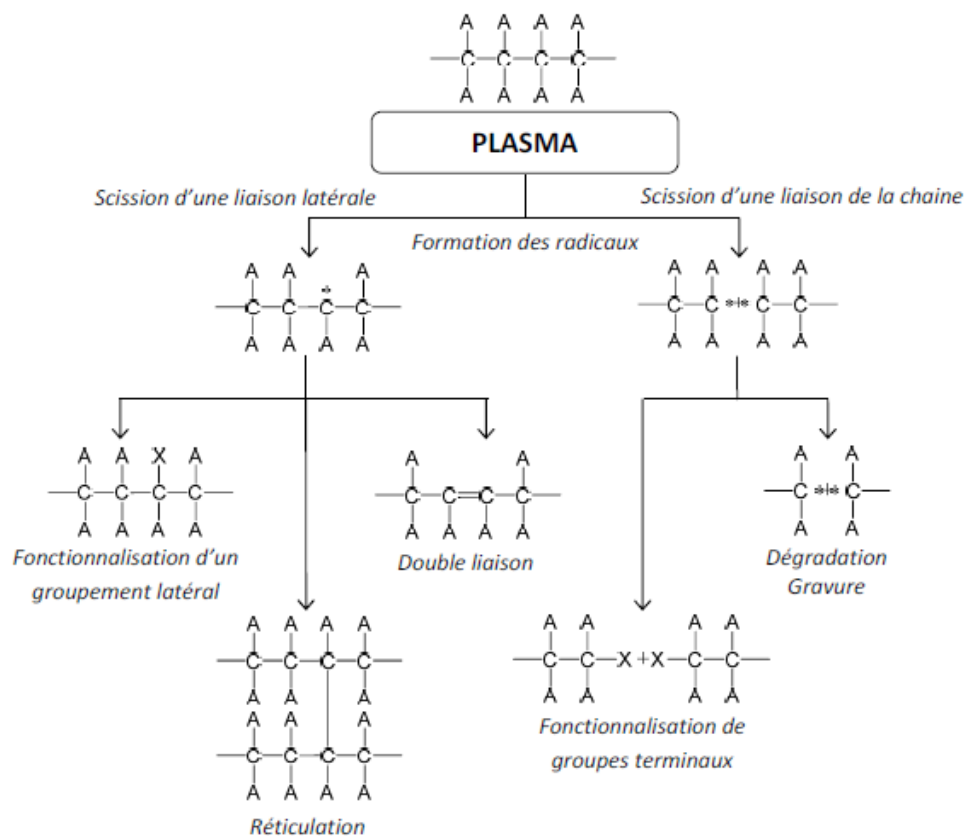


Figure I.26. Schéma résumant les conséquences de l'interaction d'un plasma avec un polymère (A : représente les groupements latéraux du polymère, X : représente les nouvelles fonctions chimiques) [41].

Le bombardement par les espèces énergétiques créées au sein du plasma conduit à la rupture des liaisons covalentes (réactions de dépolymérisation) et à la **formation de radicaux libres**. Ces derniers réagissent entre eux pour créer des ponts chimiques (**réactions de réticulation**) [82] ou avec les espèces actives du plasma pour former des **groupements chimiques fonctionnels** dépendant de la nature de la phase gazeuse. Les radiations UV émises peuvent provoquer une **dégradation** du polymère par des phénomènes de scission de chaînes [48]. Par ailleurs, des mécanismes de **gravure** et de **pulvérisation** peuvent aussi avoir lieu lors

de l'interaction entre le polymère et les atomes ou les ions du plasma. Par exemple, Vandecasteele et al. [84] ont rapporté que les ions d'oxygène provoquaient une dégradation de la surface PTFE par un phénomène de pulvérisation physique créant des couches de faible poids moléculaire susceptible d'être éjectées de la surface du polymère. Un autre exemple a été rapporté par Medard et al. [85] qui ont travaillé sur le traitement de surface du polyéthylène par plasma CO₂. Ils ont constaté une forte corrélation entre la quantité d'oxygène atomique (mesurée par spectroscopie de masse) issu de la dissociation du CO₂ et la perte de masse du polyéthylène (figure I.27). Ceci a été expliqué par un phénomène de dégradation de surface du polymère par gravure atomique.

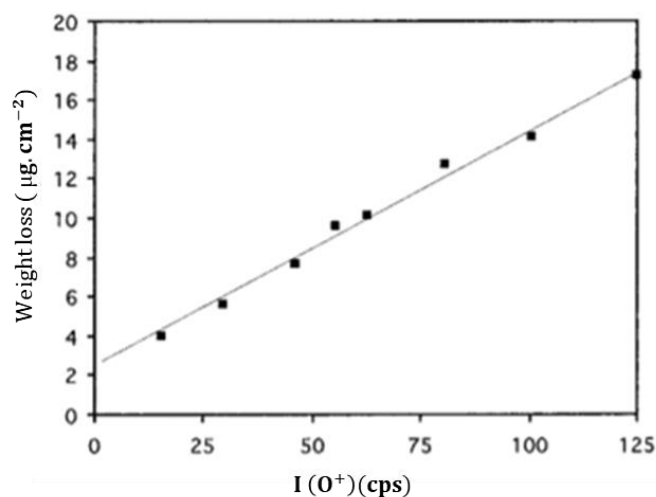


Figure I.27. Corrélation entre la perte de masse du polyéthylène et l'intensité de l'oxygène atomique présent dans la phase plasma [85].

I.8 Evolution des modifications de surface du PMMA

L'instabilité des modifications de surface induites par une activation plasma basse pression est largement étudiée dans la littérature [86–89]. La formation de groupes fonctionnels ainsi que l'oxydation de la surface ne semblent pas être des phénomènes permanents. En effet, les radicaux libres ou groupes fonctionnels issus de réactions entre les espèces énergétiques et les atomes du polymère sont instables. Yun et al. [89] et Siow et al [90] ont rapporté que le vieillissement des surfaces traitées est dû à la réorientation et la diffusion des groupes polaires vers le cœur du matériau pour diminuer son énergie de surface. Ce réarrangement peut altérer les propriétés adhésives du polymère traité.

D'un point de vue industriel, la stabilité des modifications chimiques que subit le PMMA pendant le traitement de surface représente un très grand intérêt. Dans le cadre de ces travaux, une étude de la stabilité du traitement est prévue pour déterminer la durée de validité de celui-ci avant le dépôt d'aluminium.

L'objectif du traitement plasma est de fonctionnaliser la surface afin d'améliorer l'adhérence des films minces d'aluminium déposés par pulvérisation cathodique. Nous allons décrire maintenant le procédé que nous avons utilisé concernant l'étape de dépôt.

I.9 La pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de couches minces sous vide. Il s'agit d'une technique qui permet l'élaboration de plusieurs matériaux à partir de la condensation sur un substrat d'une vapeur métallique issue d'une source solide appelée cible (figure I.28). L'application d'une différence de potentiel entre une cathode (cible) et une anode conduit à l'ionisation du gaz introduit, formant ainsi un plasma. Les ions présents dans le plasma sont attirés par la cathode, et par transfert de quantité de mouvement éjectent des atomes de la cible. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Un certain nombre d'entre elles sont adsorbées sur le substrat, sur lequel elles forment une couche mince.

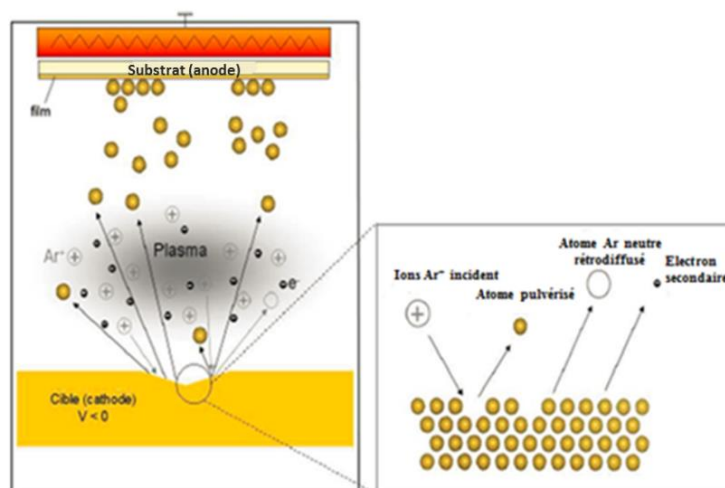


Figure I.28. Illustration du processus de pulvérisation cathodique.

Dans le cas d'un plasma d'argon et en appliquant une décharge électrique, on peut créer des ions Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} [91]. Attirés par le potentiel électrique négatif de la cible, les ions

entrent en collision avec la surface de celle-ci. Il en résulte plusieurs effets cinématiques qui peuvent être présentés par les aspects suivants :

- Réflexion des ions et des atomes neutres.
- Émission d'électrons secondaires injectés vers le plasma.
- Éjection des atomes de la cible.
- Implantation d'ion argon dans la cible.
- Changement de la topographie de la surface de la cible, due à l'érosion de celle-ci.

I.9.1 Le système magnétron

Dans les années 1930, Penning avait proposé l'utilisation de champs magnétiques dans un système de pulvérisation cathodique [92]. L'ajout d'un champ magnétique au voisinage de la cible permet de concentrer les électrons secondaires (issus de la pulvérisation) autour de lignes de champ magnétique. Cette configuration permet d'augmenter la probabilité de collision entre un électron et une espèce neutre ce qui augmente le nombre d'ions incidents, donc la vitesse de dépôt. La figure I.29 représente un schéma du système magnétron.

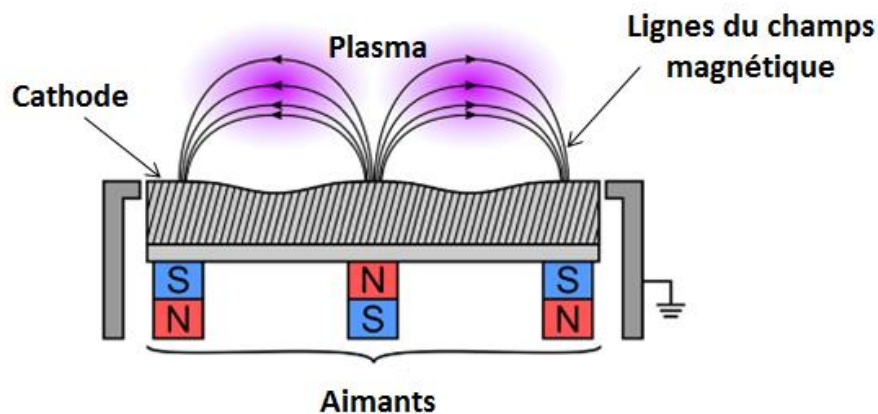


Figure I.29. Schéma du système magnétron utilisé pour la pulvérisation cathodique.

I.9.2 Le rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation est défini comme étant le rapport entre le nombre d'atomes éjectés et le nombre d'ions incidents. Anderson et Bay [93] ont rapporté que le rendement de pulvérisation dépend de plusieurs paramètres :

- Le gaz utilisé : l'argon est le gaz le plus fréquemment utilisé pour sa masse atomique élevée, sa neutralité et son coût réduit.
- L'énergie des ions incidents : qui dépend de la tension de polarisation de la cible. Plus cette tension est grande, plus la vitesse des ions incidents est grande et plus le rendement de pulvérisation est important.
- La nature du matériau bombardé : le coefficient de pulvérisation est optimum lorsque les masses des atomes de la cible sont proches de celle des ions incidents.

La figure I.30 représente l'évolution du rendement de plusieurs éléments en fonction de l'énergie des ions d'argon.

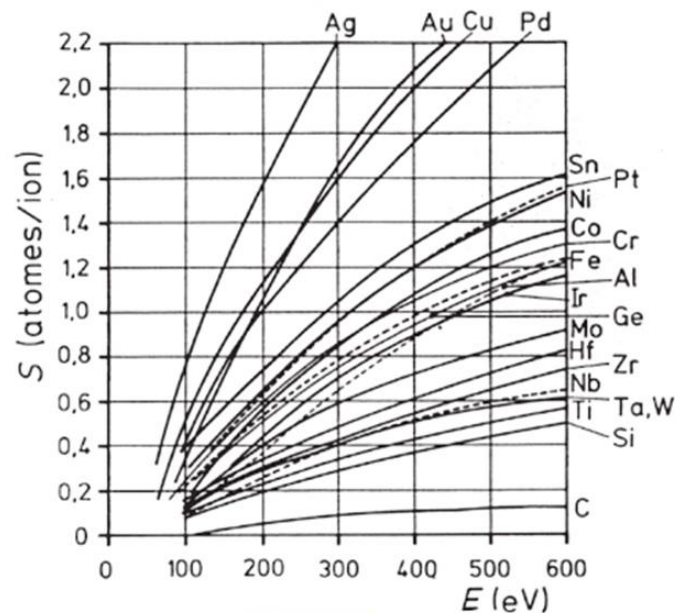


Figure I.30. Rendements de pulvérisation des matériaux usuels en fonction de l'énergie des ions d'Ar⁺ [94].

Le rendement de pulvérisation dépend de l'énergie des ions incidents :

$$Y = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)} \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{E_i}{U_0} \quad (I.4)$$

avec :

- α : grandeur sans dimension, dépendant du rapport des masses M_1/M_2 ,
- M_1 : masse de l'ion incident (g),
- M_2 : masse de l'atome pulvérisé (g),

- E_i : énergie de l'ion incident (eV),
- U_0 : énergie de liaison des atomes à la surface du solide (eV).

Les atomes émis lors de la pulvérisation de la cible doivent traverser l'espace interélectrodes avant d'atteindre le substrat. Ce transfert est contrôlé par le libre parcours moyen.

I.9.3 Le libre parcours moyen et les régimes de transport

Les particules pulvérisées traversent un plasma composé essentiellement d'atomes d'argon neutre, avant d'atteindre le substrat. En fonction de la distance parcourue et de la pression du gaz, elles vont induire un certain nombre de collisions qui vont modifier leur énergie cinétique et leur direction. Il en résulte généralement une thermalisation des atomes pulvérisés. La probabilité de collision est souvent exprimée grâce au libre parcours moyen d'une particule qui représente la distance moyenne parcourue par celle-ci entre deux collisions successives.

Le libre parcours moyen λ d'une particule de masse M_a traversant un gaz constitué d'atomes de masse M_g est donné par la relation suivante [96] :

$$\frac{1}{\lambda_a} = 8,34 \times 10^{14} \times p_g \frac{(d_a + d_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_a}{M_g}} \quad (I.5)$$

où

p_g : pression du gaz (Pa),

d_a : diamètre atomique de l'atome de masse atomique M_a (m),

d_g : diamètre atomique de l'atome du gaz de masse M_g (m).

- Lorsque $\lambda >$ distance inter-électrodes (figure I.31.a), les particules pulvérisées subissent, en moyenne, peu de collisions. Dans ce cas le transport de particules au sein de l'enceinte se fait selon un régime dit **ballistique**. La plus grande partie des particules atteignent le substrat en gardant leur énergie de départ.
- Lorsque $\lambda <$ distance inter-électrodes (figure I.31.b), les particules pulvérisées subissent, une ou plusieurs collisions avec les atomes neutres. Après un certain nombre de collisions, les

particules sont **thermalisées** : leur énergie devient comparable à celle des neutres de la phase gazeuse [97].

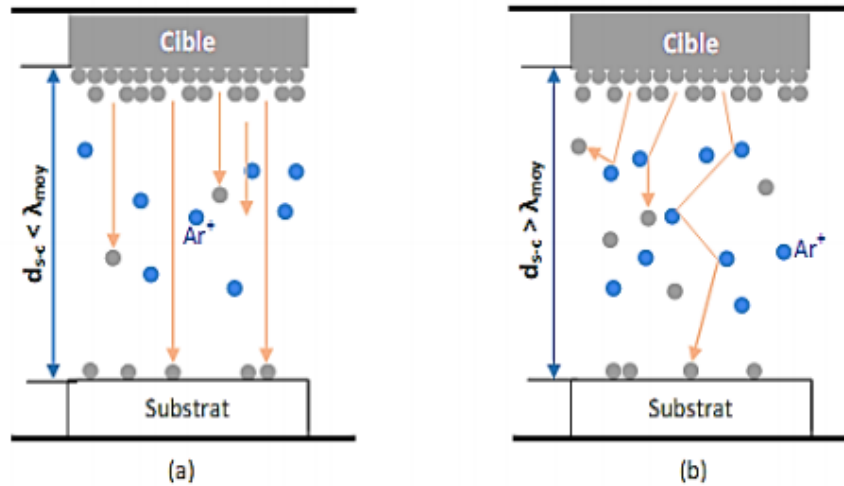


Figure I.31. Les régimes de dépôt : a) Balistique, et b) Thermalisé.

Dans le cadre de cette thèse nous réalisons des dépôts d'aluminium métallique à une pression d'argon de 0,8 Pa et une distance cible-substrat de 15 cm (conditions fixées par le partenaire industriel). Nous pouvons donc calculer le libre parcours moyen des atomes d'aluminium. Le tableau I.9 récapitule les paramètres de calcul.

Tableau I.9. Paramètre de calcul du libre parcours moyen des atomes d'aluminium.

	Argon		Aluminium		
Paramètre	M_g (g/mol)	d_g (10^{-10} m)	M_a (g/mol)	d_a (10^{-10} m)	Pression (Pa)
Valeur	40	3,84	27	1,43	0,8

L'application numérique donne un libre parcours moyen de 16,6 cm qui est supérieur à la distance cible-substrat (15 cm). Par conséquent, le régime de dépôt des films d'aluminium sur PMMA est balistique. D'après la littérature, les films déposés sous le régime de transport balistique sont caractérisés par une petite taille de grains et présentent souvent une bonne adhérence au substrat [93]. Cependant, le régime balistique étant directionnel, les géométries des pièces à recouvrir doivent rester relativement simples afin d'obtenir une conformité acceptable des dépôts [98].

Les films déposés sous le régime thermalisé sont très poreux et présentent des grains plus gros [97]. Dans ces conditions, les particules perdent leur direction initiale d'émission et leur transport vers le substrat s'effectue selon un régime diffusif.

I.9.4 Modes de croissance

Les films minces sont formés sur un substrat par un processus de nucléation et de croissance. La nucléation dépend de l'interaction entre les adatoms⁵ et le substrat. Elle est affectée par la mobilité de surface de l'espèce, qui dépend de la température du substrat et aussi de la densité des adatoms contrôlée par la vitesse de dépôt [99]. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les modes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrits comme étant :

- **De type îlots (appelé Volmer-Weber)** : pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat à cause de la faible interaction entre le film et celui-ci. Cette faible interaction est principalement due à la différence de leurs énergies de surface (figure I.32.a).
- **De type couche (appelé Frank-van der Merwe)** : la croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Frank-van der Merwe se produit lorsque les interactions entre les atomes du matériau déposé sont plus faibles que celles avec les atomes du substrat. Ainsi, les films se forment couche atomique par couche atomique (figure I.32.b).
- **De type mixte (appelé Stranski-Krastanov)** : le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov, est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable (figure I.32.c).

⁵ Un adatome est un atome adsorbé sur une surface. Ce terme est un mot-valise dérivé de « adsorption » et « atome ». Il est employé en science des surfaces, et notamment pour décrire les phénomènes d'épitaxie.

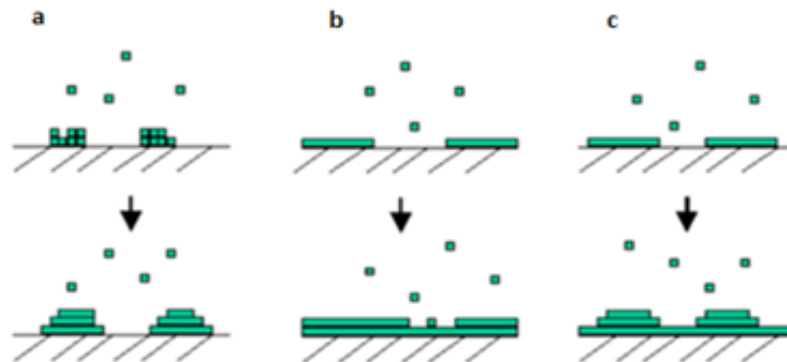


Figure I.32. Modes de croissance des couches minces : a- type îles (Volmer-Weber), b- type couche (Frank-van der Merwe), c- type mixte (Stranski-Krastanov).

I.9.5 Mécanismes de croissance des couches

Le diagramme de Thornton (figure I.33) présente les diverses microstructures de couches minces en fonction du rapport T/T_f (T et T_f sont respectivement les températures du substrat et de fusion du matériau déposé) et de la pression de dépôt. La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion de surface et de volume, qui engendrent les phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique, sur la morphologie des couches obtenues. La pression de dépôt caractérise l'énergie et la directivité des atomes qui arrivent sur la couche en croissance. L'augmentation de la pression réduit l'énergie des espèces bombardées ce qui diminue l'énergie des atomes adsorbés en surface et promeut le caractère aléatoire de l'angle sous lequel les atomes arrivent sur le film [100]. Plusieurs zones sont ainsi décrites :

- **Zone I** : la microstructure de la zone I est obtenue pour un faible ratio T/T_f . Elle est constituée de colonnes s'amincissant vers le haut avec des sommets en forme de dômes.
- **Zone T**, cette zone est spécifique au procédé par pulvérisation. Elle est constituée de grains fibreux denses avec une rugosité de surface très faible (quelques nanomètres).
- **Zone II** : la microstructure de la zone II est formée de colonnes avec des sommets peu arrondis et séparés par des joints inter cristallins denses.
- **Zone III** : la microstructure de la zone III présente des cristallites de forme polyédrique.

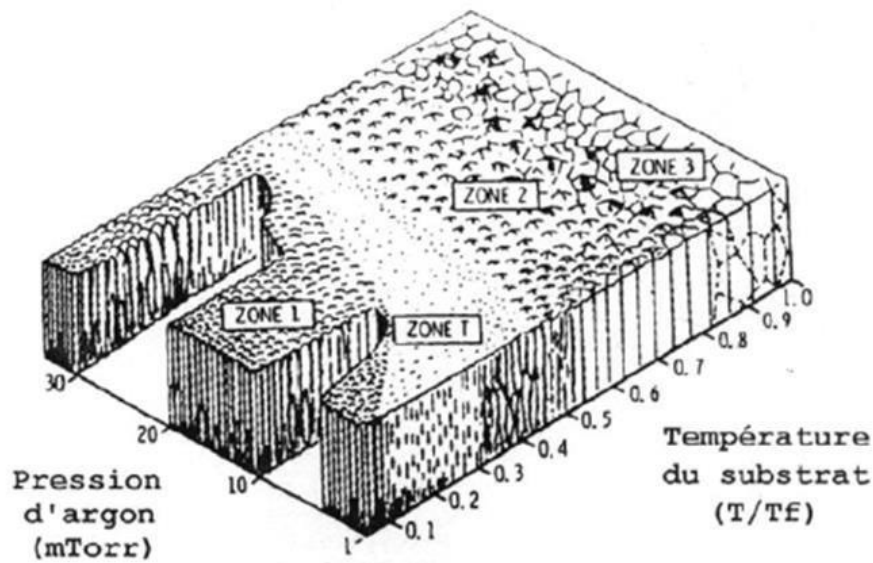


Figure I.33. Diagramme de Thornton des zones de microstructure en fonction des paramètres de dépôt [ref].

Dans le cas du dépôt d'aluminium sur PMMA, la température du porte substrat ne doit pas dépasser la température de transition vitreuse du polymère (105 °C). Au vu de la température de fusion de l'aluminium (660,3 °C), le rapport T/T_f est toujours inférieur à 0,15. Ce qui induit une structure colonnaire de la couche d'aluminium déposée. La figure I.34 montre une image MEB d'un échantillon de PMMA revêtu d'une couche d'aluminium et ayant subi un test de pelage. Cet exemple illustre la croissance colonnaire du film d'aluminium.

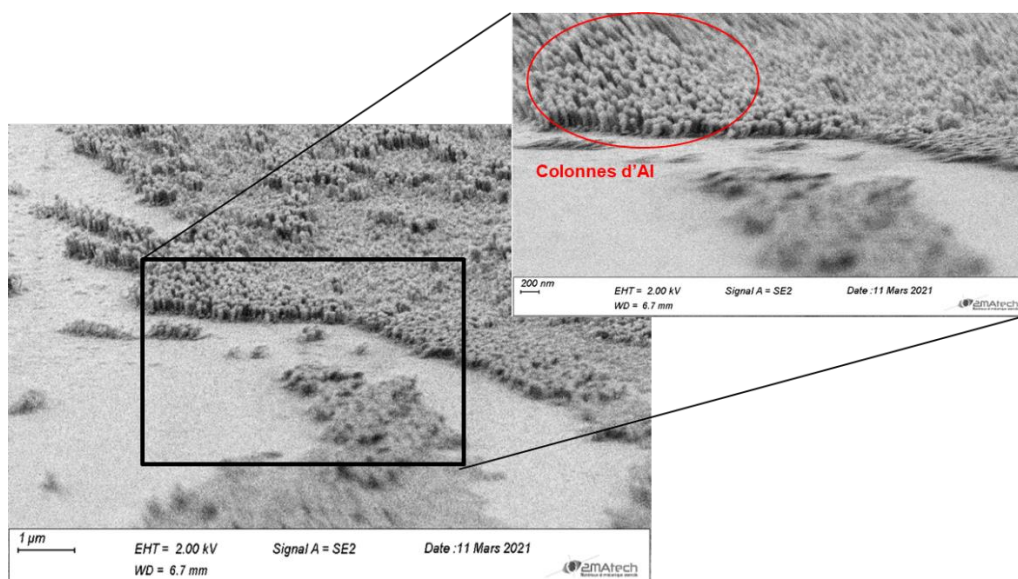


Figure I.34. Image MEB d'un échantillon de PMMA revêtu d'une couche d'aluminium métallique.

I.10 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté des notions générales sur l'adhérence entre des supports en polymères et les films minces déposés par plasma froid. Nous avons décrit les mécanismes d'adhésion polymère-métal et nous avons vu que cette dernière peut résulter de plusieurs phénomènes physiques, chimiques et électrostatiques. Ensuite, nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation de l'adhérence les plus répandues dans le domaine des couches minces.

La deuxième partie a été consacrée au traitement de surface par plasma froid qui est sans aucun doute une méthode de modification de surface efficace et polyvalente pour divers matériaux polymères. Nous avons vu que les interactions entre le polymère et les différentes espèces (atomes, ions, électrons, UV ...) peuvent modifier la chimie et la topographie du polymère. Il en résulte la formation de groupement chimiques fonctionnels qui sont, selon la littérature, très favorable à l'amélioration de l'adhérence [71,73,101,102]. Cependant, il convient de souligner que le traitement plasma peut également entraîner des dommages importants du polymère par des réactions de dégradation, qui dépendent de la densité et l'énergie des espèces.

A la fin de ce chapitre, nous avons présenté la technique de dépôt sous vide utilisée dans le cadre de ce travail à savoir la pulvérisation cathodique magnétron.

Le prochain chapitre sera consacré à la description des moyens d'étude. Le réacteur plasma ainsi que les techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de cette thèse seront présentés.

I.11 Références

- [6] Arkema, Documentation, <https://www.altuglas.com/fr/documentation/> (accessed May 27, 2021).
- [7] F. Pardos, Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) - Aspects économiques, Ref: TIP100WEB - "Plastiques et composites." (2002). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-plastiques-et-composites-tiaam/archive-1/polymethacrylate-de-methyle-pmma-am3350/> (accessed May 13, 2020).
- [8] Comment le PLEXIGLAS® fut créé, World of Plexiglas. <https://www.world-of-plexiglas.com/fr/lhistoire-du-plexiglas-sa-creation/> (accessed May 13, 2020).
- [9] Divers - HEF. <https://www.hef.fr/fr/divers.html> (accessed April 27, 2021).
- [10] Polymethyl methacrylate | chemical compound, Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/polymethyl-methacrylate> (accessed December 19, 2019).
- [11] FR-brochure-technique-BD. <https://www.altuglas.com/export/sites/altuglas/.content/medias/downloads/literature/FR-brochure-technique-BD.pdf> (accessed December 19, 2019).
- [12] D.E. Packham, In Handbook of adhesion second edition, Wiley Online Library, 2005.
- [13] J. Friedrich, Metal-Polymer Systems: Interface Design and Chemical Bonding, John Wiley & Sons, 2017.
- [14] A. Garcia, T. Berthelot, P. Viel, A. Mesnage, P. Jégou, F. Nekelson, S. Roussel, S. Palacin, ABS polymer electroless plating through a one-step poly (acrylic acid) covalent grafting, ACS Applied Materials & Interfaces. 2 (2010) 1177–1183.
- [15] L. Bres, A. Sanchot, B. Rives, N. Ghérardi, N. Naudé, M. Aufray, Fine-tuning of chemical and physical polymer surface modifications by atmospheric pressure post-discharge plasma and its correlation with adhesion improvement, Surface and Coatings Technology. 362 (2019) 388–396.
- [16] J.M. Burkstrand, Metal-polymer interfaces: Adhesion and x-ray photoemission studies, Journal of Applied Physics. 52 (1998) 4795.
- [17] K. Mittal, Adhesion aspects of metallization of organic polymer surfaces, Journal of Vacuum Science and Technology. 13 (1976) 19–25.
- [18] S. Roy, Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation: application à la microélectronique et au biomédical, Thèse, Ecole des mines Paris Tech (2008).
- [19] A. Baldan, Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: adhesives, adhesion theories and surface pretreatment, Journal of Materials Science. 39 (2004) 1–49.
- [20] C.Y. Kim, D.A.I. Goring, Surface morphology of polyethylene after treatment in a corona discharge, Journal of Applied Polymer Science. 15 (1971) 1357–1364.
- [21] F. Poncin-Epaillard, J.C. Brosse, T. Falher, Cold plasma treatment: Surface or bulk modification of polymer films?, Macromolecules. 30 (1997) 4415–4420.
- [22] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P. Pigram, Adhesion of polymers, Progress in Polymer Science. 34 (2009) 948–968.
- [23] B. Derjaguin, N. Krotova, V. Karashev, Y. Kirillova, I. Aleinikova, Electrical phenomena accompanying the formation of new surfaces, and their role in adhesion and cohesion, Progress in Surface Science. 45 (1994) 95–104.
- [24] L.A.C. Teixeira, M.C. Santini, Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths, Journal of Materials Processing Technology. 170 (2005) 37–41.

- [25] S. Ebnesajjad, A.H. Landrock, Adhesives technology handbook, William Andrew, 2014.
- [26] D.E. Packham, Handbook of adhesion, John Wiley & Sons, 2006.
- [27] S.S. Voyutskii, The Diffusion Theory of Adhesion, Rubber Chemistry and Technology. 33 (1960) 748–756.
- [28] D. Gupta, Diffusion in Some Perovskites: HTSC Cuprates and a Piezoelectric Ceramic, in: Diffusion Processes in Advanced Technological Materials, Springer, 2005: pp. 489–527.
- [29] M. Kiene, T. Strunskus, R. Peter, F. Faupel, Evidence of Aggregation-Induced Copper Immobilization During Polyimide Metallization, Advanced Materials. 10 (1998) 1357–1360.
- [30] J. Kruse, K. Dolgner, H. Greve, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, Dispersion of gold nanoclusters in TMBPA-polycarbonate by a combination of thermal embedding and vapour-induced crystallization, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 5086–5090.
- [31] K.W. Allen, Adhesion measurement of films and coatings. Edited by K. L. Mittal. VSP, zeist, the Netherlands, 1994.
- [32] D. Horkavcova, B. Plesingerova, A. Helebrant, M. Vojtko, V. Prochazka, Adhesion of the bioactive layer on titanium alloy substrate by tape-test, Ceramics-Silikaty. 52 (2008) 130–138.
- [33] R. Bandorf, S. Waschke, F. Carreri, M. Vergöhl, G. Grundmeier, G. Bräuer, Direct metallization of PMMA with aluminum films using HIPIMS, Surface and Coatings Technology. 290 (2016) 77–81.
- [34] L. Carrino, G. Moroni, W. Polini, Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion, Journal of Materials Processing Technology. 121 (2002) 373–382.
- [35] P. Duchatelard, Elaboration, caractérisation et adhésion de revêtements d'alumine sur polymère (PMMA), Thèse, université Blaise Pascal (1996).
- [36] ZwickRoell Materials Testing, ZwickRoell Materials Testing. (n.d.). <https://www.zwickroell.com/> (accessed February 19, 2021).
- [37] Plasma and chromic acid treatments of polycarbonate surface to improve coating–substrate adhesion - Zhang - 2013 - Surface and Interface Analysis - Wiley Online Library, (n.d.). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/sia.5338> (accessed October 30, 2019).
- [38] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram, Adhesion of polymers, Progress in Polymer Science. 34 (2009) 948–968.
- [39] E. Pons, Propriétés d'adhérence de revêtements projetés plasma sur substrats fragiles: caractérisation et identification de lois d'interface par Modèles de Zones Cohésives, Thèse, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [40] J. Chen, S.J. Bull, Approaches to investigate delamination and interfacial toughness in coated systems: an overview, Journal of Physics D: Applied Physics. 44 (2010) 034001.
- [41] C. Lambaré, La métallisation de surface polymère par procédés plasmas: étude de l'adhésion à l'interface métal/polymère, Thèse, université de Nantes, 2014.
- [42] G. Berthout, N.X. Randall, Tests de rayure, Ref: TIP574WEB - “Frottement, usure et lubrification.” (2017). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/surfaces-42463210/tests-de-rayure-tri150/> (accessed October 30, 2019).
- [43] S. Bull, Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, Tribology International. 30 (1997) 491–498.

- [44] S.T. Gonczy, N. Randall, An ASTM standard for quantitative scratch adhesion testing of thin, hard ceramic coatings, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2 (2005) 422–428.
- [45] R. Lacombe, *Adhesion measurement methods: theory and practice*, CRC Press, 2005.
- [46] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*. 7 (1992) 1564–1583.
- [47] X. Fu, G. Zhang, J. Zhang, K. Guo, Y. Pan, Improvement of Aluminium Film Adhesion on PMMA Using Pre-Layer and Specific Annealing, *Coatings*. 8 (2018) 186.
- [48] D. Chicot, P. Araujo, N. Horny, A. Tricoteaux, J. Lesage, Application of the interfacial indentation test for adhesion toughness determination, *Surface and Coatings Technology*. 200 (2005) 174–177.
- [49] P. Le Duc, *Études des contraintes mécaniques dans les édifices d’interconnexions d’un procédé submicronique*, (1999).
- [50] N. Chaban, *Ingénierie des contraintes de films minces d’oxydes de LaNiO₃: les substrats piézoélectriques*, (2012).
- [51] A. Iost, Détermination de la ténacité de matériaux fragiles ou ductiles à partir de l’essai d’indentation, *Revue de Métallurgie*. 110 (2013) 215–233.
- [52] E. Barthel, D. Chicot, J. Guin, E. Le Bourhis, G. Mauvoisin, L’indentation: un outil de caractérisation multi-échelle des matériaux, *Commission Thématique Indentation, SF2M Info*. (2014) 13.
- [53] T. Gururaj, R. Subasri, K.R.C.S. Raju, G. Padmanabham, Effect of plasma pretreatment on adhesion and mechanical properties of UV-curable coatings on plastics, *Applied Surface Science*. 257 (2011) 4360–4364.
- [54] F. Georgi, *De la mise en forme à l’adhésion: application à la mise en peinture de pièces injectées en polypropylène-EPR*, Mulhouse, 1997.
- [55] D.M. Brewis, I. Mathieson, M. Wolfensberger, Treatment of low energy surfaces for adhesive bonding, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 15 (1995) 87–90.
- [56] G. Kiel, *Reviewing Surface Treatments: Decorating, Printing and Bonding on Plastic IS Possible*, 3DTLLC. (2020). <https://www.3dtllc.com/reviewing-surface-treatments-decorating-printing-and-bonding-on-plastic-is-possible/> (accessed April 29, 2021).
- [57] *Improved Adhesion/Bonding due to Plasma Treatment of PDMS*, AZoM.Com. (2017). <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=14346> (accessed April 30, 2021).
- [58] *Plasma, stts - traitement de surface*. <https://www.stts-surface.fr/plasma/> (accessed April 29, 2021).
- [59] F. Poncin-Epaillard, G. Legeay, Why is the modification of polymer surfaces with electromagnetic discharge so advantageous? *Annales de Chimie Science Des Matériaux*. 28 (2003) 55–66. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(03\)00052-7](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(03)00052-7).
- [60] J. Peyroux, M. Dubois, Eric. Tomasella, E. Petit, D. Flahaut, Enhancement of surface properties on commercial polymer packaging films using various surface treatment processes (fluorination and plasma), *Applied Surface Science*. 315 (2014) 426–431.
- [61] L. Carrino, G. Moroni, W. Polini, Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion, *Journal of Materials Processing Technology*. 121 (2002) 373–382.
- [62] D. Gravis, F. Poncin-Epaillard, J.-F. Coulon, Correlation between the surface chemistry, the surface free energy and the adhesion of metallic coatings onto plasma-treated Poly (ether ether ketone), *Applied Surface Science*. 501 (2020) 144242.
- [63] I. Langmuir, Oscillations in Ionized Gases, *Proc Natl Acad Sci U S A*. 14 (1928) 627–637.

- [64] F. Paschen, Sur la différence de potentiel nécessaire à la formation d'arc électrique dans de l'air, de l'hydrogène et du gaz carbonique sous différentes pressions, Wied: Annales de physique, Vol. 37, pp. 69 - 96, 1889, Annalen Der Physik. 273 (1889) 69–96.
- [65] Y.P. Raizer, Gas Discharge Physics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1991. <https://www.springer.com/gp/book/9783642647604> (accessed May 8, 2020).
- [66] J. Peyroux, Développement de films extrudés à propriétés spécifiques grâce aux technologies de traitement de surfaces: fluoration, plasma et combinaisons, Thèse, Clermont-Ferrand 2, 2015.
- [67] F.F. Chen, Introduction to plasma physics, Springer Science & Business Media, 2012.
- [68] A. Henry, Compréhension des mécanismes de modification de surface d'élastomères non réticulés consécutifs à une exposition plasma et ses conséquences sur le comportement adhésif, Mulhouse, 2015.
- [69] K.N. 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.
- [70] M.R. Wertheimer, L. Martinu, Ion bombardment effects in dual microwave/radio frequency plasmas, in: Microwave Discharges, Springer, 1993: pp. 465–479.
- [71] U. Schulz, P. Munzert, N. Kaiser, Plasma Surface Modification of PMMA for Optical Applications, Journal of Adhesion Science and Technology. 24 (2010) 1283–1289.
- [72] C.M. Weikart, H.K. Yasuda, Modification, degradation, and stability of polymeric surfaces treated with reactive plasmas, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 38 (2000) 3028–3042.
- [73] F.D. Egitto, L.J. Matienzo, Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement, IBM Journal of Research and Development. 38 (1994) 423–439.
- [74] F. Arefi, V. Andre, P. Montazer-Rahmati, J. Amouroux, Plasma polymerization and surface treatment of polymers, Pure and Applied Chemistry. 64 (1992) 715–723.
- [75] N. Inagaki, S. Tasaka, S. Shimada, Comparative studies on surface modification of poly (ethylene terephthalate) by remote and direct argon plasmas, Journal of Applied Polymer Science. 79 (2001) 808–815.
- [76] D.C. Miller, J.D. Carloni, D.K. Johnson, J.W. Pankow, E.L. Gjersing, B. To, C.E. Packard, C.E. Kennedy, S.R. Kurtz, An investigation of the changes in poly (methyl methacrylate) specimens after exposure to ultra-violet light, heat, and humidity, Solar Energy Materials and Solar Cells. 111 (2013) 165–180.
- [77] M.R. Wertheimer, A.C. Fozza, A. Holländer, Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 151 (1999) 65–75.
- [78] S. Eve, J. Mohr, Effects of UV-irradiation on the thermo-mechanical properties of optical grade poly (methyl methacrylate), Applied Surface Science. 256 (2010) 2927–2933.
- [79] M.R. Wertheimer, A.C. Fozza, A. Holländer, Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 151 (1999) 65–75.
- [80] L. Bres, Interaction entre un plasma froid à la pression atmosphérique et des surfaces thermoplastiques industrielles : application à l'activation de surface, thèse, Toulouse 3, 2017. <http://www.theses.fr/2017TOU30273> (accessed May 11, 2020).
- [81] F.D. Egitto, L.J. Matienzo, Modification of polytetrafluoroethylene and polyethylene surfaces downstream from helium microwave plasmas, Polymer Degradation and Stability. 30 (1990) 293–308.
- [82] C. Sarra-Bournet, Fonctionnalisation de surface de polymères par plasma à la pression atmosphérique. Amination de surface et dépôt de couches minces par un procédé de

- décharge par barrière diélectrique, Thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
- [83] K.G. de C. Monsores, A.O. da Silva, S. de S.A. Oliveira, J.G.P. Rodrigues, R.P. Weber, Influence of ultraviolet radiation on polymethylmethacrylate (PMMA), *Journal of Materials Research and Technology*. 8 (2019) 3713–3718.
- [84] N. Vandencastele, H. Fairbrother, F. Reniers, Selected Effect of the Ions and the Neutrals in the Plasma Treatment of PTFE Surfaces: An OES-AFM-Contact Angle and XPS Study, *Plasma Processes and Polymers*. 2 (2005) 493–500.
- [85] N. Médard, J.-C. Soutif, F. Poncin-Epaillard, CO₂, H₂O, and CO₂/H₂O plasma chemistry for polyethylene surface modification, *Langmuir*. 18 (2002) 2246–2253.
- [86] A. Larsson, H. Dérand, Stability of Polycarbonate and Polystyrene Surfaces after Hydrophilization with High Intensity Oxygen RF Plasma, *Journal of Colloid and Interface Science*. 246 (2002) 214–221. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8032>.
- [87] T. Murakami, S. Kuroda, Z. Osawa, Dynamics of Polymeric Solid Surfaces Treated with Oxygen Plasma: Effect of Aging Media after Plasma Treatment, *Journal of Colloid and Interface Science*. 202 (1998) 37–44. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5386>.
- [88] M.R. Sanchis, O. Calvo, O. Fenollar, D. Garcia, R. Balart, Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film, *Polymer Testing*. 27 (2008) 75–83.
- [89] Y.I. Yun, K.S. Kim, S.-J. Uhm, B.B. Khatua, K. Cho, J.K. Kim, C.E. Park, Aging behavior of oxygen plasma-treated polypropylene with different crystallinities, *Journal of Adhesion Science and Technology*. 18 (2004) 1279–1291.
- [90] 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 Processes and Polymers*. 3 (2006) 392–418.
- [91] F. Zoubian, Couches minces d'oxynitride de tantale déposées par pulvérisation réactive. Étude du système Ta-Ar-O₂-N₂ et caractérisation des films, Thèse, université Blaise Pascal, 2013.
- [92] F.M. Penning, Die Glimmentladung bei niedrigem Druck zwischen koaxialen Zylindern in einem axialen Magnetfeld, *Physica*. 3 (1936) 873–894.
- [93] H.H. Andersen, H.L. Bay, Sputtering yield measurements, in: R. Behrisch (Ed.), *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1981: pp. 145–218.
- [94] J.-J. Bessot, Dépôts par pulvérisation cathodique, Ref : TIP553WEB - "Traitements des métaux." (1985). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-traitement-des-metaux-tiamd/archive-1/depots-par-pulverisation-cathodique-m1657/> (accessed May 11, 2020).
- [95] W. Liao, X. Zeng, W. Yao, X. Wen, Photoluminescence and carrier transport mechanisms of silicon-rich silicon nitride light emitting device, *Applied Surface Science*. 351 (2015) 1053–1059. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.050>.
- [96] E.W. McDaniel, *Collision Phenomena in Ionized Gases*, 1964.
- [97] V. Edon, Dépôt d'oxydes de grille par pulvérisation cathodique magnétron : corrélation entre les propriétés du plasma et celles des films déposés, thèse, Paris 11, 2007. <http://www.theses.fr/2007PA112087> (accessed May 11, 2020).
- [98] I. Guesmi, Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymères de forme complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur, thèse, Paris 11, 2012. <http://www.theses.fr/2012PA112070> (accessed May 11, 2020).
- [99] F. Wu, *Planar Defects in Metallic Thin Film Heterostructures*, 2014.

- [100] J. Tranchant, Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron positionnée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone, phdthesis, Université de Nantes, 2007. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00347846> (accessed May 11, 2020).
- [101] A.M. Durand, The practical application of plasma treatment to polymer surfaces for improved adhesion, *Le Vide* (1995). 53 (1997).
- [102] J. Roth, V. Albrecht, M. Nitschke, C. Bellmann, F. Simon, S. Zschoche, S. Michel, C. Luhmann, K. Grundke, B. Voit, Surface functionalization of silicone rubber for permanent adhesion improvement, *Langmuir*. 24 (2008) 12603–12611.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Sommaire

II.1	Description du réacteur plasma utilisé à l'ICCF.....	61
II.2	Les sources d'excitation utilisées pour le traitement de surface.....	62
II.2.1	Le courant direct pulsé (DC pulsé).....	62
II.2.2	La décharge micro-onde	64
II.3	Techniques de caractérisation de surface.....	67
II.3.1	La spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	67
II.3.2	Spectroscopie ATR-FTIR.....	71
II.3.3	La résonance paramagnétique électronique (RPE).....	73
a.	Le principe de fonctionnement	73
b.	Acquisition des spectres RPE	74
II.3.4	Mouillabilité et énergie de surface	77
II.3.5	Le microscope électronique à balayage (MEB).....	80
II.3.6	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	82
II.3.7	Le microscope à force atomique (AFM).....	83
II.3.8	Le test de quadrillage.....	84
II.3.9	La spectroscopie d'émission optique (SEO).....	86
a.	Aspects théoriques – Principe de la technique	87
b.	Dispositif expérimental.....	88
II.4	Conclusion.....	91
II.5	Références.....	92

Ce chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales utilisées pour les essais de traitement de surface et de dépôt sous vide ainsi que les méthodes de caractérisation choisies pour l'étude des phénomènes de l'adhésion entre le PMMA et les films minces d'aluminium. Il sera composé de deux parties :

Dans la première, nous décrivons le réacteur de traitement de surface et de dépôt à travers son principe de fonctionnement, ses différents composants et ses caractéristiques techniques.

La deuxième partie sera consacrée à la présentation des techniques de caractérisation de surface ainsi que la technique d'analyse du plasma.

II.1 Description du réacteur plasma utilisé à l'ICCF

L'ICCF dispose d'un réacteur PVD conçu par la société PLASSYS. Ce réacteur, schématisé sur la figure II.1.a est équipé de deux cathodes pour la pulvérisation radiofréquence (RF) magnétron et d'un porte substrat tournant, chauffant et polarisable (Figure II.1.c). Le réacteur est également équipé de quatre antennes ECR (Electron Cyclotron Resonance) de la marque Boréal Plasmas disposées de façons coaxiales à mi-hauteur de l'enceinte (figure II.b).

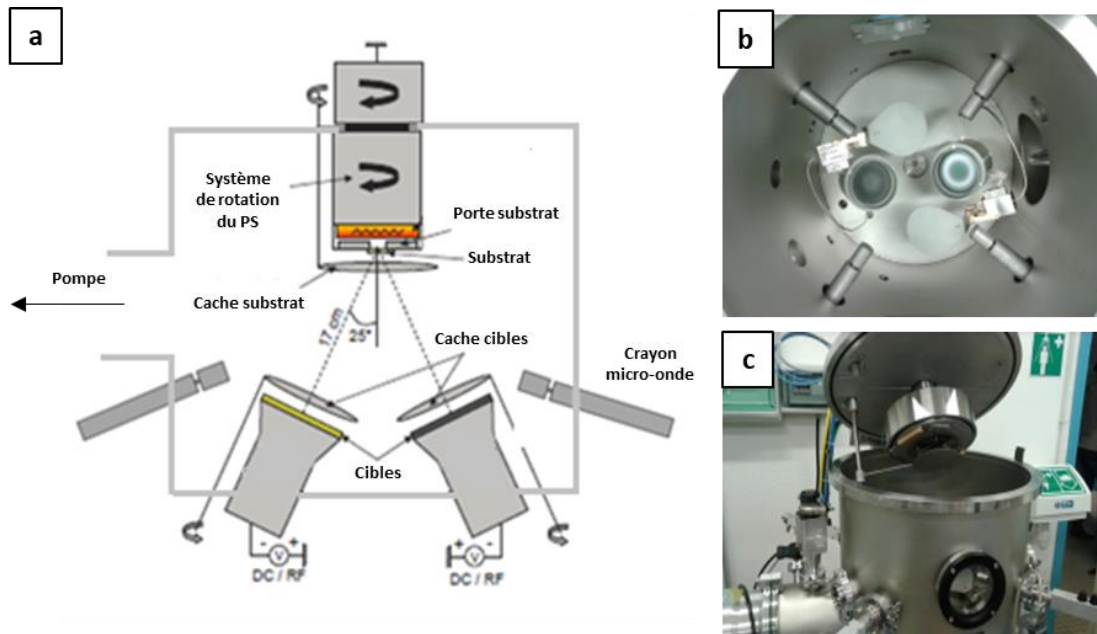


Figure II.1. a-Schéma représentatif de la machine de dépôt, b-photo de l'intérieur du réacteur de dépôt, c- photo de l'extérieur du réacteur de dépôt.

Ce réacteur est commandé par une armoire de contrôle (figure II.2) composée de :

- Un système d'affichage des pressions mesurées au moyen de deux jauges : une jauge baratron (Oerlikon CERAVAC CTR 100) permettant de mesurer le vide primaire (de 1 à 10^{-3} mbar) et une jauge penning (Pfeiffer IKR 251) pour le vide secondaire (de 10^{-3} à 10^{-7} mbar).
- Un système de contrôle de gaz, constitué de trois lignes de gaz reliées à des débitmètres massiques permettant d'introduire jusqu'à 50 sccm d'Ar, 20 sccm de N_2 et 10 sccm de O_2 .
- Un régulateur de température pour contrôler la résistance chauffante du porte-substrat. Ce système nous permet de réaliser des dépôts à une température allant jusqu'à 700 °C.
- Trois générateurs radiofréquences (13.56 MHz) qui alimentent le porte-substrat et les deux cathodes, avec une puissance maximale de 300 W. Pour se rapprocher des conditions de

fonctionnement des enceintes industrielles de l'IREIS, le réacteur PLASSYS a été équipé d'un générateur de courant continu ou pulsé (DC/DC pulsé) qui sera utilisé pour les essais de traitement de surface du PMMA en mode pulsé et pour le dépôt des films d'aluminium en mode continu.

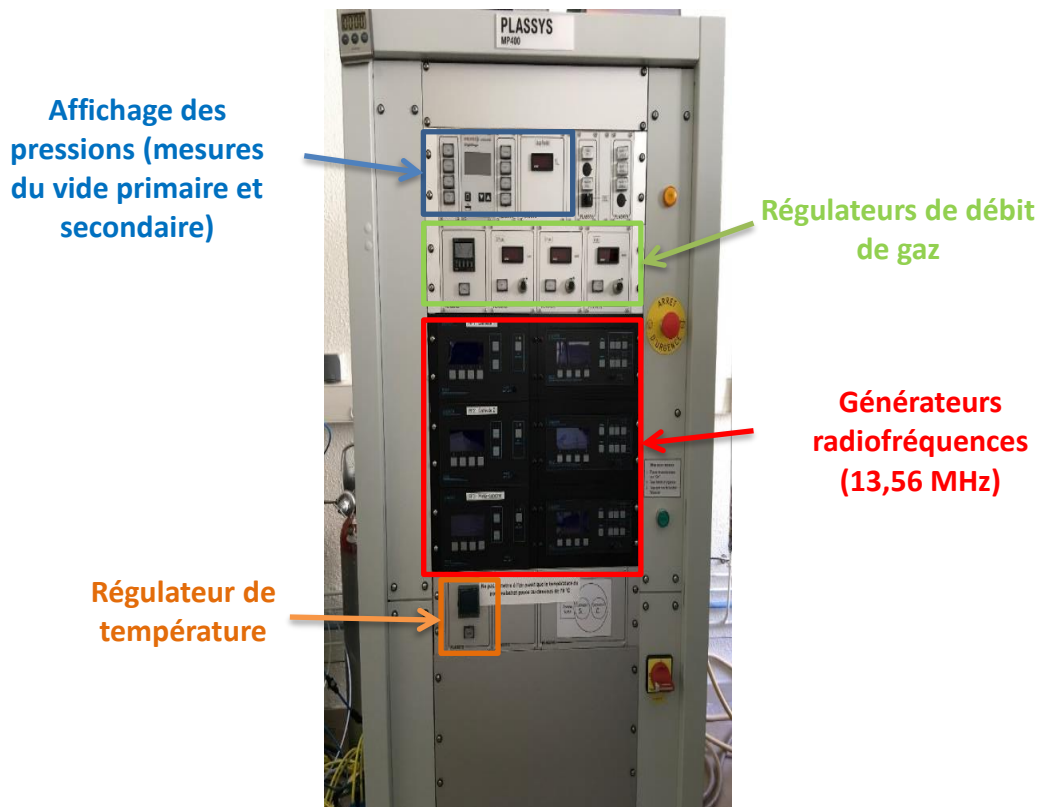


Figure II.2. Armoire de contrôle du réacteur PLASSYS MP400.

II.2 Les sources d'excitation utilisées pour le traitement de surface

II.2.1 Le courant direct pulsé (DC pulsé)

Le principe des plasmas pulsés a été particulièrement bien décrit dans la littérature [103,104]. En plasma DC pulsé, la puissance est fournie de manière cyclique c'est-à-dire que cette puissance est constitué de deux phases : la durée T_{on} pendant laquelle la puissance DC est fournie et donc le plasma est allumé et la durée T_{off} pendant laquelle la puissance est nulle et le plasma est éteint [105]. Les deux paramètres caractéristiques du plasma pulsé sont le rapport cyclique (d_c) et la fréquence de pulse (f_p) qui correspond à l'inverse de la période T (figure II.3)

$$d_c = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad (II.1)$$

$$\text{et } f_p = \frac{1}{T_{on} + T_{off}} = \frac{1}{T} \quad (II.2)$$

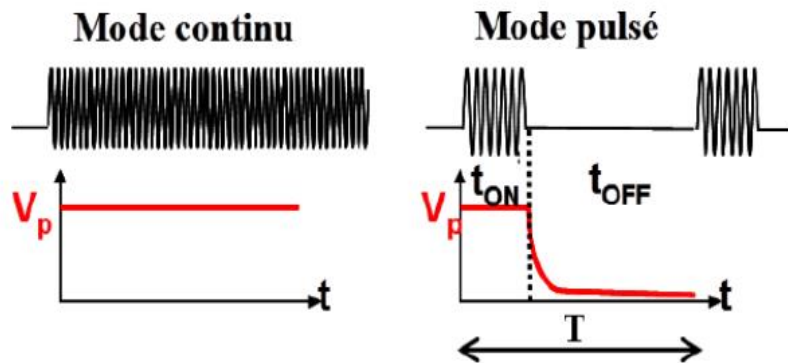


Figure II.3. Schéma du signal issu d'un générateur de courant en mode continu et en mode pulsé [106].

Dans le cadre de ce travail, les conditions de pulse sont fixes pour tous les essais de traitement de surface. Nous travaillons à une fréquence de 250 kHz et un rapport cyclique de 50% ce qui donne des temps de pulses identiques ($T_{on} = T_{off} = 2 \mu s$).

L'utilisation des plasmas pulsés dans le domaine des traitements de surface permet de contrôler la densité des espèces chargées (électrons, ions) et neutres (radicaux libres, métastables ...). Le paragraphe suivant explique l'évolution des espèces d'un plasma pendant les temps de pulse.

Pendant le temps ON, la puissance délivrée est absorbée par les électrons qui ionisent le gaz ce qui conduit à une augmentation rapide de la densité d'ions et d'électrons jusqu'à atteindre une densité maximale qui correspond à un équilibre entre les phénomènes d'ionisation et de perte. Pendant ce temps, la densité des espèces neutres croît jusqu'à la fin du temps ON.

Après l'arrêt de la puissance (début du T_{off}), les électrons énergétiques sont rapidement perdus aux parois ce qui provoque une chute de la densité d'ions et des radicaux suite à l'arrêt des réactions d'ionisations et de dissociations. Ainsi, l'intérêt des plasmas pulsés réside dans le temps OFF car la réduction du bombardement ionique permet de limiter les contraintes compressives pendant le dépôt [107]. Dans la même optique, l'utilisation des plasmas pulsés dans le domaine du traitement de surface des matériaux organiques peut être utile pour le contrôle des phénomènes de scissions de chaînes carbonées et donc la dégradation de surface des substrats traités. Cette hypothèse, déjà évoquée dans l'introduction, n'était pas abordée dans la littérature et mérite d'être étudiée.

II.2.2 La décharge micro-onde

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques situées entre les radiofréquences et les infrarouges. Une fréquence de 2,45 GHz est souvent utilisée dans les applications industrielles [108,109]. Le principe de fonctionnement des sources micro-ondes dont nous disposons repose sur la résonance cyclotronique électronique (ECR en anglais). Lorsqu'un électron de masse m_e se trouve dans un champ magnétique statique \vec{B} , il subit une force de Lorentz ($\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$) perpendiculaire à son mouvement (figure II.4). La force étant perpendiculaire à sa vitesse, l'électron tourne autour de la ligne de champ magnétique à une fréquence $\omega_e = q(B/m_e)$.

q : charge de l'électron.

v : vitesse de l'électron.

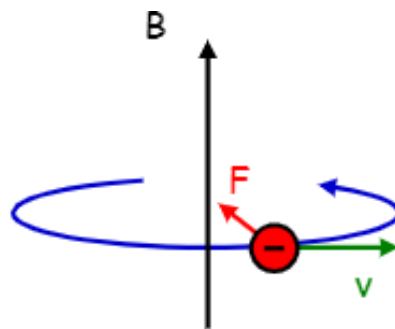


Figure II.4. Trajectoire de l'électron dans un champ magnétique statique.

Lorsqu'on envoie une onde électromagnétique ayant la même fréquence que les électrons en rotation autour de la ligne de champ magnétique, l'électron et l'onde sont en phase (en résonance) et on a un transfert très efficace de l'énergie entre l'onde et les électrons. Dans ce cas, la probabilité qu'un électron ionise le gaz est accrue en raison de l'augmentation de la longueur de son trajet comme nous le montrons sur la figure II.5.

L'utilisation du plasma micro-ondes conduit à une augmentation de la densité et/ou l'énergie des électrons dans la phase plasma. Il en résulte des concentrations élevées en espèces actives, constituant un milieu très réactif et idéal pour les réactions chimiques entre le plasma et le polymère [108].

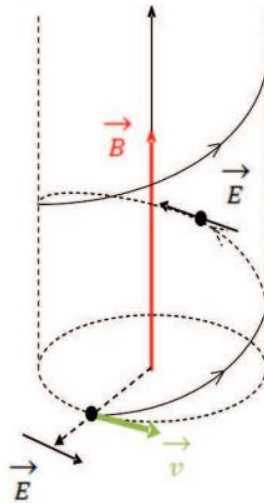


Figure II.5. Trajectoire de l'électron dans un champ magnétique statique et un champ électrique oscillant.

Le dispositif utilisé pour les essais de traitement de surface se compose des éléments suivants (figure II.6) :

- (1) - Une alimentation micro-ondes de 1,2 kW de puissance.
- (2) - Un boîtier magnétron qui permet de délivrer une puissance micro-ondes de 1,2 kW.
- (3) - Un isolateur en guide d'onde WR340. Il permet de protéger le magnétron. Si toute la puissance n'est pas absorbée par le système utilisé, la puissance non utilisée est déviée vers une charge d'absorption refroidie à l'eau et incluse dans l'isolateur.
- (4) - Un répartiteur de puissance en guide d'onde WR340 qui permet d'une part de propager la puissance micro-ondes dans le guide d'onde et d'autre part de diviser la puissance sur quatre prises de type N.
- (5) - Quatre isolateurs coaxiaux. Ils permettent la propagation de la puissance jusqu'à 250 W et empêchent la puissance non absorbée d'être réinjectée dans le guide d'onde.
- (6) - Quatre câbles micro-ondes permettant de relier l'isolateur coaxial à l'applicateur micro-onde.

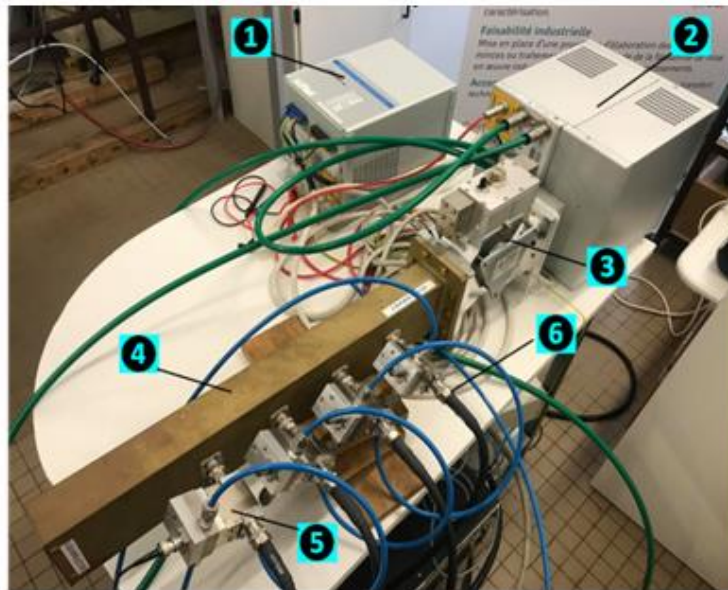


Figure II.6. Système de génération du plasma micro-ondes.

Dans le cadre de ces travaux, le traitement de surface du PMMA par plasma DC pulsé et micro-ondes ainsi que le dépôt des films d'aluminium seront réalisés dans le même réacteur (Plassys MP400). Avant l'introduction des échantillons, ces derniers sont étuvés dans un four extérieur à 80°C pendant 1h afin d'éliminer les traces de vapeur d'eau adsorbée sur la surface du polymère. Pour se rapprocher des conditions d'HEF, aucun nettoyage chimique n'a été réalisé. Les conditions de préparation des échantillons, de traitement de surface et de dépôt d'aluminium sont représentées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Conditions de traitement de surface et de dépôt d'aluminium.

Paramètre	Traitement de surface du PMMA		Dépôt d'aluminium
	Plasma DC pulsé	Plasma micro-ondes	
Etuvage	80°C pendant 1h		
Nature du gaz	Ar, N ₂ , O ₂ , CO ₂	CO ₂	Ar
Débit du gaz (sccm)	0 - 20	0 - 20	18
Pression de travail (10 ⁻³ mbar)	8 - 1,2	8 - 1,2	8
Gamme de Puissance (W)	50 - 200	50 - 200	150
Durée (s)	20 - 300	20 - 300	300
Rotation du porte substrat (rpm)	0	0	4

Après avoir défini le principe de fonctionnement de l'enceinte de dépôt ainsi que les deux principales sources utilisées pour générer le plasma de traitement de surface, nous présentons dans la partie suivante les moyens de caractérisation de surface que nous avons utilisés dans le cadre de nos études des phénomènes d'adhérence.

II.3 Techniques de caractérisation de surface

Dans le paragraphe suivant, nous développons les moyens de caractérisation essentiels pour l'étude des modifications de surface que subit le PMMA suite à l'exposition à un plasma froid.

II.3.1 La spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

L'analyse XPS consiste à irradier la surface d'un matériau par des rayons X d'énergie connue. Les raies X utilisées comme source d'excitation sont des raies Mg k_{α} d'une énergie de 1253,6 eV. Il faut prendre des précautions particulières pour l'analyse des polymères tels que le PMMA. Il ne faut pas que le rayonnement soit trop intense pour ne pas dégrader sa surface. De plus, comme le polymère est isolant, il faut considérer le chargement de sa surface pendant l'analyse des spectres. Le principe de fonctionnement de l'XPS peut être décrit par quatre étapes (figure II.7) :

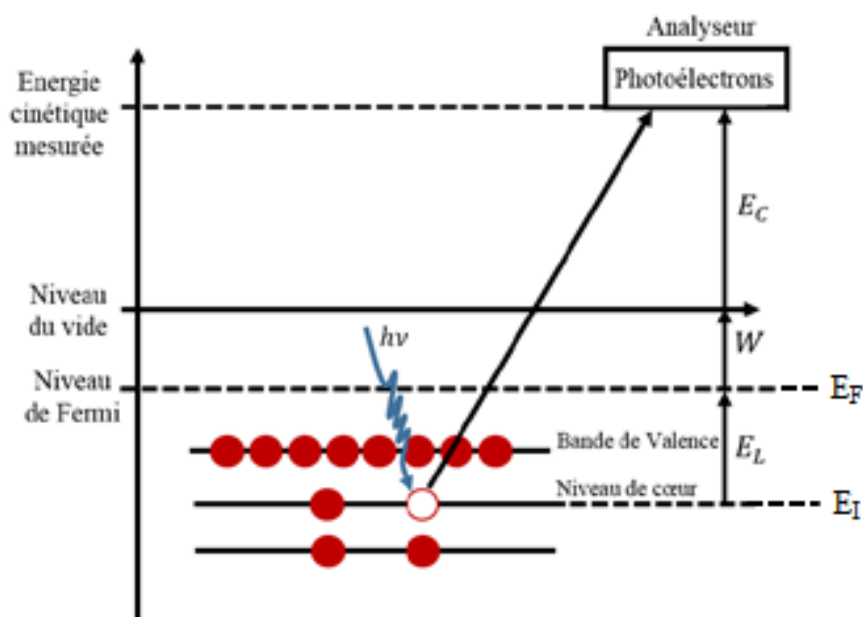


Figure II.7. Principe de fonctionnement de l'XPS.

Première étape : excitation et création d'un photoélectron

Lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de leur énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison (E_L), le reste est transféré à l'électron de cœur sous forme d'énergie cinétique (E_C).

Deuxième étape : transport du photoélectron à la surface de l'échantillon

Le photoélectron interagit avec la matière avant de remonter à la surface. Cette étape est commandée par le libre parcours moyen inélastique de l'électron, qui est la longueur caractéristique qu'un électron peut parcourir entre deux chocs inélastiques avec les atomes du matériau.

Troisième étape : échappement de l'électron vers le vide

En atteignant la surface, l'électron doit encore surmonter un potentiel de barrière existant à la surface pour atteindre le niveau de vide. Cette barrière est appelée le travail de sortie (W). Si l'électron arrive avec une énergie inférieure au travail de sortie, il ne s'en échappera pas et il sera réabsorbé dans le matériau.

Quatrième étape : collection des photoélectrons

Les électrons ayant une énergie cinétique supérieure au travail de sortie seront collectés par l'analyseur et comptés par le détecteur en fonction de leurs énergies. La mesure de l'énergie cinétique des électrons (E_C) nous permet d'accéder à l'énergie de liaison (E_L) du niveau électronique dont le photoélectron est issu à partir de la relation d'Einstein :

$$h\nu = E_C + E_L + W \quad (\text{II.3})$$

$h\nu$ représente l'énergie d'un photon X ;

W est la fonction de travail liée à l'appareillage ;

E_C indique l'énergie cinétique ;

E_L indique l'énergie de liaison du photoélectron par rapport au niveau de Fermi.

Dans le cadre de cette thèse, les analyses XPS ont été réalisées à l'Institut Pascal de l'Université Clermont Auvergne. Le bâti d'analyse (figure II.8) est maintenu sous ultravide ($< 10^{-7}$ mbar) grâce à un système de pompage dans le but d'éviter l'oxydation ou les contaminations des surfaces étudiées et pour permettre également aux électrons de se déplacer entre l'échantillon analysé et le collecteur. Il est constitué de trois chambres à vide isolées par des vannes et communiquant par une canne de transfert. La première chambre permet une

introduction rapide de l'échantillon, la deuxième est dédiée à la structuration de leur surface (érosion, dépôt, traitement plasma...) et la troisième chambre permet les analyses grâce à diverses techniques de spectroscopie électronique.

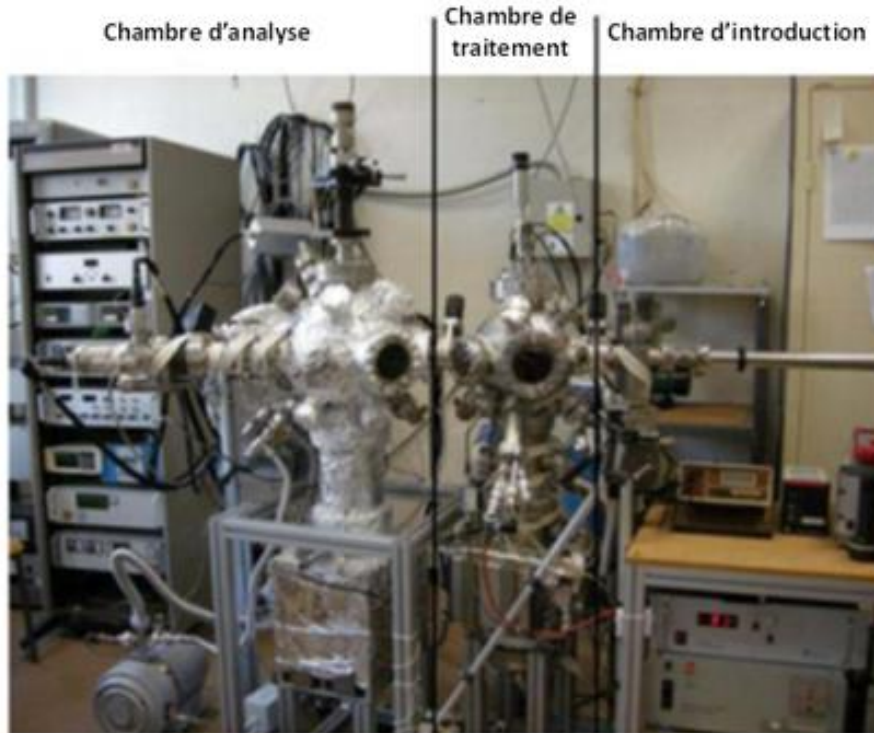


Figure II.8. Bâti ultravide de l'Institut Pascal.

Grace à cette technique, nous allons déterminer l'environnement chimique des atomes de carbone et d'oxygène contenus dans le PMMA à une profondeur de 3 à 10 nm [110,111]. Tout changement chimique de l'environnement induira une redistribution spatiale des charges électroniques de valence et la création d'un potentiel différent pour le photoélectron considéré entraînant le changement de son énergie de liaison. Ainsi, la mesure du déplacement d'un pic apporte des informations sur les états de liaison déjà présentes à la surface de l'échantillon et met en évidence l'apparition de nouvelles liaisons pouvant être formées pendant le traitement de surface ou pendant le dépôt.

Les analyses XPS permettront également d'estimer le coefficient d'atténuation du signal issu du PMMA revêtu d'une couche mince d'aluminium à l'aide du modèle théorique suivant :

En XPS, l'intensité de signal d'un pic associé à un élément A est donnée par :

$$I = A \int_0^{\infty} N \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i \cos \theta}\right) dz \quad (\text{II.4})$$

Avec :

I : Intensité du pic XPS de l'élément.

A : La section d'analyse.

N : Densité atomique de l'élément.

z : Epaisseur de la couche.

λ_i : Libre parcours moyen du photoélectron.

θ : Angle d'émission du photoélectron.

Dans notre cas d'étude, l'intensité de signal des pics de carbone (C1s) du PMMA revêtu d'aluminium s'exprime selon l'équation suivante :

$$I_c = I_c^{\infty} \exp\left(\frac{-d_{Al}}{\lambda_{Al}^c \cos \theta}\right) \quad (\text{II.5})$$

Avec λ_{Al}^c , le libre parcours moyen du photoélectron provenant du PMMA à travers la couche d'aluminium (figure II.9.a).

I_c^{∞} représente l'intensité de signal des pics de carbone des photoélectrons issu du PMMA non revêtu (figure II.9.b).

Le coefficient d'atténuation C_{att} représente le rapport des intensités I_c et I_c^{∞} (équation II.6).

$$C_{att} = \frac{I_c}{I_c^{\infty}} = \exp\left(\frac{-d_{Al}}{\lambda_{Al}^c \cos \theta}\right) \quad (\text{II.6})$$

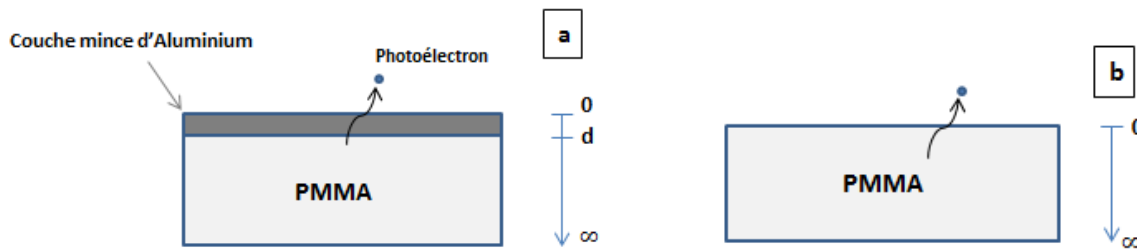


Figure II.9. Schéma du trajet du photoélectron : a- Photoélectron éjecté du PMMA traversant la couche d'aluminium, b- Photoélectron éjecté du PMMA non revêtu.

Pour obtenir le coefficient d'atténuation, il faut d'abord calculer l'épaisseur de la couche d'aluminium déposée.

A partir de l'équation II.5, l'épaisseur de la couche d'aluminium est :

$$d_{Al} = -\lambda_{Al}^c \cdot \cos \theta \cdot \ln \left[\frac{I_c}{I_c^\infty} \right] \quad (\text{II.7})$$

Le libre parcours moyens des photoélectron (λ_{Al}^c) peut être estimé en utilisant le logiciel QUASES-IMFP basé sur l'équation de Tanuma, Penn and Powell (TPP-2M) [112]. Les intensités des pics (I_c et I_c^∞) sont obtenues à partir des spectres C1s du PMMA traité par plasma CO₂ et du PMMA traité dans les mêmes conditions et revêtu d'une couche d'aluminium. L'angle d'émission du photoélectron (θ) est défini lors de l'acquisition des spectres.

II.3.2 Spectroscopie ATR-FTIR

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) peut être utilisée en mode transmission ou en mode réflexions internes (Attenuated Total Reflectance ATR) dont la configuration est schématisée sur la figure II.10. Le principe de la spectroscopie infrarouge par ATR consiste à faire subir à un faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal d'indice de réfraction n_1 élevé, qui est supérieur à celui de l'échantillon n_2 . Le faisceau initial d'intensité I_0 traverse le cristal ATR et subit une réflexion totale à l'interface cristal/échantillon. Cette réflexion crée une onde progressive, qui pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon (entre 0,2 et 5 μm). Une partie de son énergie est adsorbée par l'échantillon, et ainsi la réflexion totale est atténuée. Après de multiples réflexions internes, l'intensité du faisceau IR réfléchi est mesurée par le détecteur. En raison de la faible

profondeur de pénétration de l'onde ($5\ \mu\text{m}$) et de l'amplification du signal, le mode ATR est le mieux adapté à l'analyse de surface du PMMA.

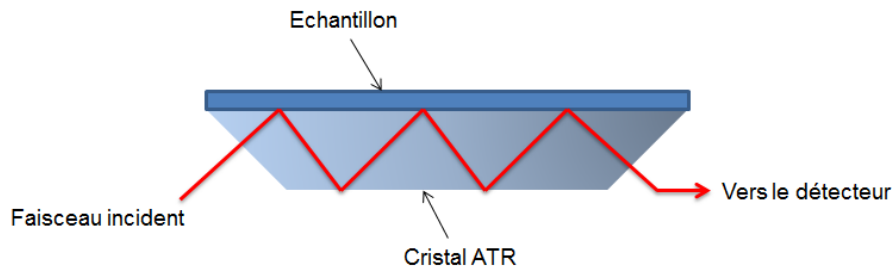


Figure II.10. Configuration de l'analyse ATR FTIR.

Dans le cadre de nos travaux, les spectres IR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre à transformée de Fourier Thermo Nicolet 380 équipé d'un accessoire ATR simple réflexion Golden Gate MKII (figure II.11). Le contact entre le cristal et l'échantillon est contrôlé à l'aide d'une vis dynamométrique. Les spectres ATR sont enregistrés entre 0 et $4000\ \text{cm}^{-1}$ avec un nombre de scan de 32 et une résolution de $4\ \text{cm}^{-1}$.

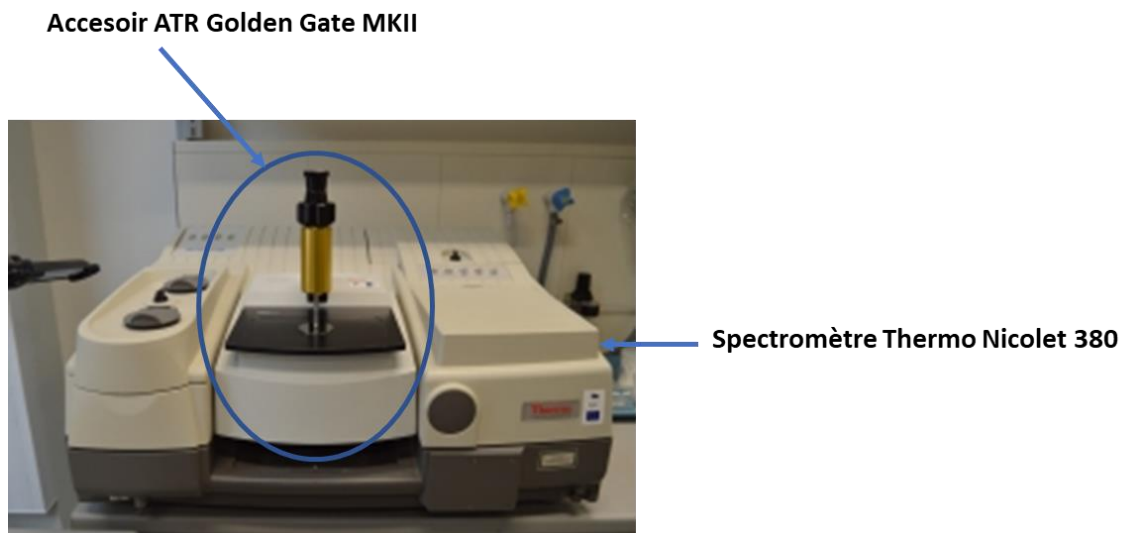


Figure II.11. Spectromètre IR Thermo Nicolet 380.

Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes à la surface ou au sein du PMMA. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques vont permettre de caractériser le matériau comme il peut être montré sur la figure II.12 représentant un exemple de spectre ATR d'un échantillon de PMMA vierge.

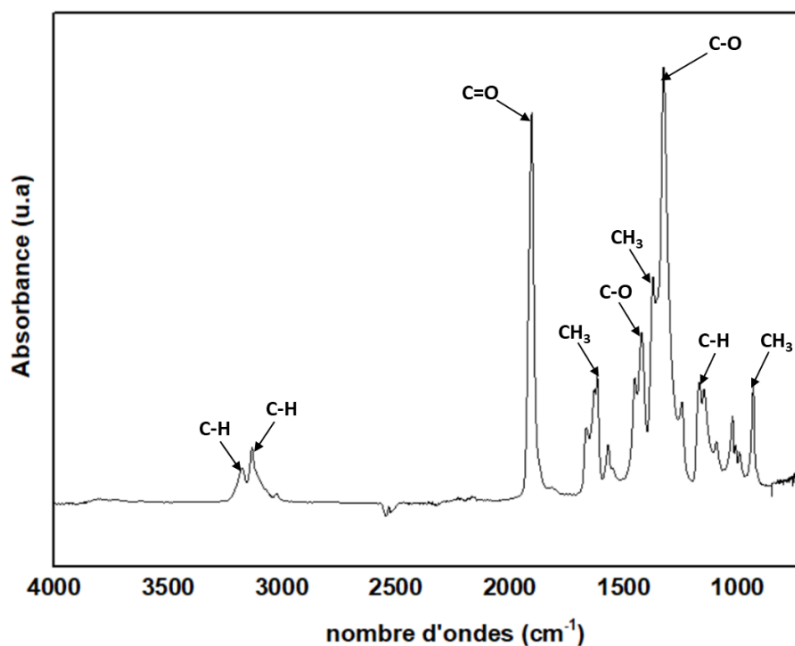


Figure II.12. Spectre ATR FTIR du PMMA vierge.

II.3.3 La résonance paramagnétique électronique (RPE)

a. Le principe de fonctionnement

La résonance paramagnétique électronique est une technique spectroscopique permettant de détecter les espèces qui possèdent des électrons non appariés tel que les radicaux organiques, les sels et les métaux de transition. Le principe de la RPE repose sur l'effet Zeeman : sous l'action d'un champ magnétique extérieur B_0 , l'électron caractérisé par le nombre quantique S se sépare en 2 états de spin d'énergies différentes ($2S+1$), chacun caractérisé par un nombre quantique de spin $m_s = -1/2$ ou $m_s = +1/2$ comme représenté sur la figure II.13. L'écart entre les deux états d'énergie est donné par la formule :

$$\Delta E = g \cdot \beta \cdot B_0 \quad (\text{II.8})$$

g est le facteur de Landé de valeur de 2,0023 pour un électron libre.

β représente le magnéton de Bohr ; $\beta = 4,66877 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{gauss}$.

Si, en plus du champ statique B_0 , on applique un champ micro-onde B_1 perpendiculaire au premier et oscillant à une fréquence ν issue d'une onde électromagnétique OEM, tel que $h\nu = \Delta E = g \cdot \beta \cdot B_0$, une transition entre les deux niveaux d'énergie ($\pm 1/2$) se produit : c'est la résonance paramagnétique électronique.

Les spectres RPE enregistrés présentent l'absorbance ou sa dérivée en ordonnée et le champ magnétique en abscisse exprimé en Gauss. A la différence d'autres techniques comme l'infrarouge et la RMN, la dérivée première de la courbe d'absorption est enregistrée afin d'obtenir une plus grande sensibilité et une meilleure résolution.

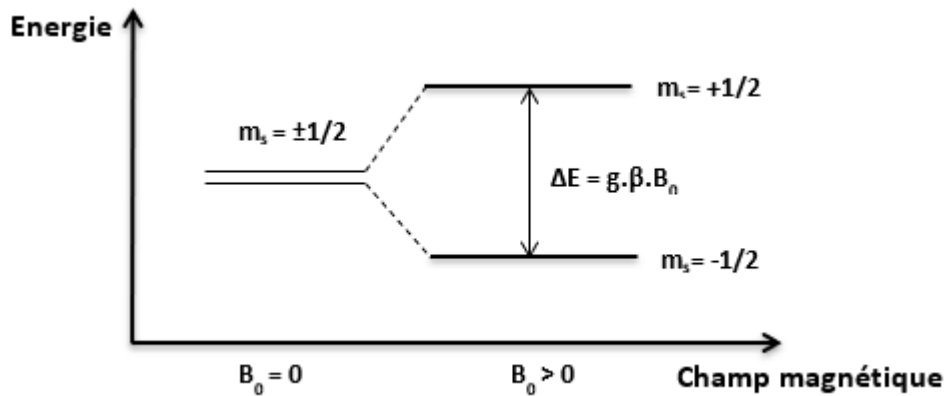


Figure II.13. Représentation schématique du diagramme d'énergie illustrant le phénomène de résonance pour un système de spins $S = 1/2$ en présence d'un champ magnétique statique B_0 .

b. Acquisition des spectres RPE

En fonction de la température et du type de matériau, la forme des raies RPE peut être de type gaussien ou lorentzien comme représenté sur la figure II.14.

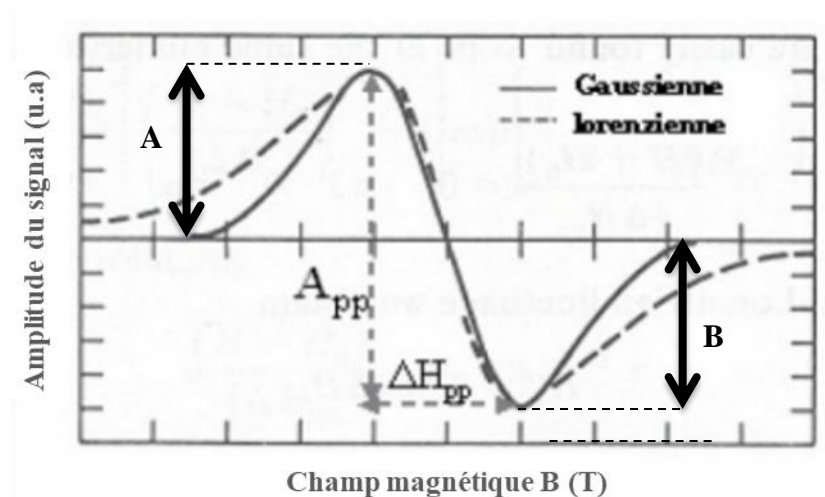


Figure II.14. Forme de la raie RPE en mode dérivé [113].

Plusieurs paramètres influencent la forme du signal RPE, dont les plus importants sont les suivants :

- Le facteur de Landé g , ou facteur de décomposition spectroscopique, permet d'apprécier le degré de localisation des centres paramagnétiques.
- La largeur du spectre RPE (nommée ΔH_{pp}) fournit des indications sur les interactions des porteurs de spin avec leur environnement, et donc leur localisation.
- La symétrie du signal, exprimée par le rapport A/B, A et B étant l'intensité du signal de part et d'autre de la ligne de base de la courbe dérivée, peut être liée à la conductivité de l'échantillon.

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre à Bande X Brucker AVANCE DSX. Les paramètres d'enregistrement (gain et modulation d'amplitude) sont optimisés pour chaque échantillon analysé. La fréquence du champ micro-onde est de 9,649 GHz. La figure II.15 représente une photo du spectromètre RPE utilisé dans le cadre de notre étude qui se compose de quatre principaux éléments : la source de l'onde électromagnétique, l'électroaimant, le résonateur et le système de refroidissement.

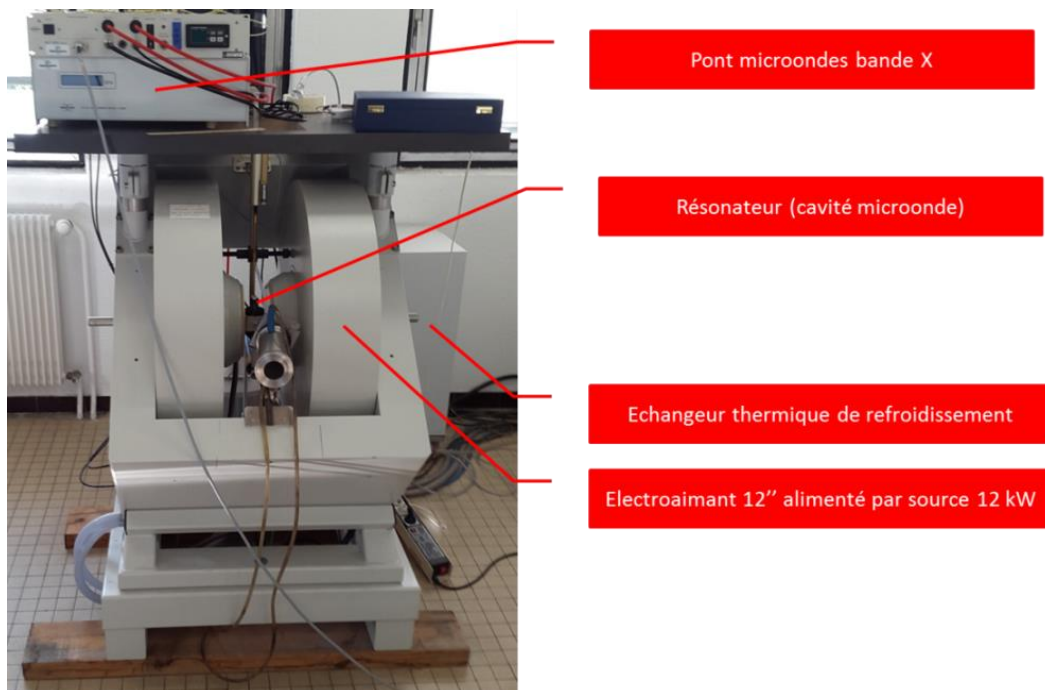


Figure II.15. Photo du spectromètre RPE avec les quatre principaux composants.

Nos premières analyses RPE n'étaient malheureusement pas concluantes car nous n'avons constaté aucune différence entre l'allure d'un spectre de PMMA vierge et celui du PMMA traité par plasma CO_2 à une puissance de 200 W pendant 15 min (figure II.16).

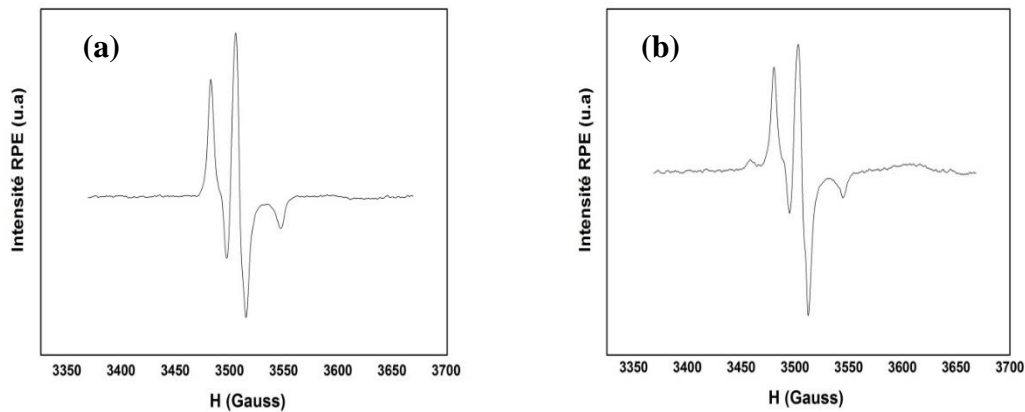


Figure II.16. Spectre RPE du PMMA : (a) échantillon vierge, (b) échantillon traité par plasma CO_2 .

La similitude entre les deux spectres peut être expliquée par le fait que l'épaisseur du PMMA analysé par la technique RPE (3 mm d'épaisseur) est beaucoup plus importante que l'épaisseur modifiée par le traitement plasma (quelques micromètres de profondeur [114,115]). Par conséquent, le signal généré par l'extrême surface du PMMA est trop faible et sera négligeable devant le bruit du spectre collecté. Afin de remédier à ce problème, des échantillons de PMMA ont été découpés par microtomie afin de réduire leurs épaisseurs de 3 mm à 60 μm . La figure II.17 montre l'échantillon avant et après la découpe ainsi que le microtome utilisé. Cette solution a permis d'acquérir des spectres RPE de meilleure qualité et une bonne reproductibilité qui seront présentés dans le chapitre IV.

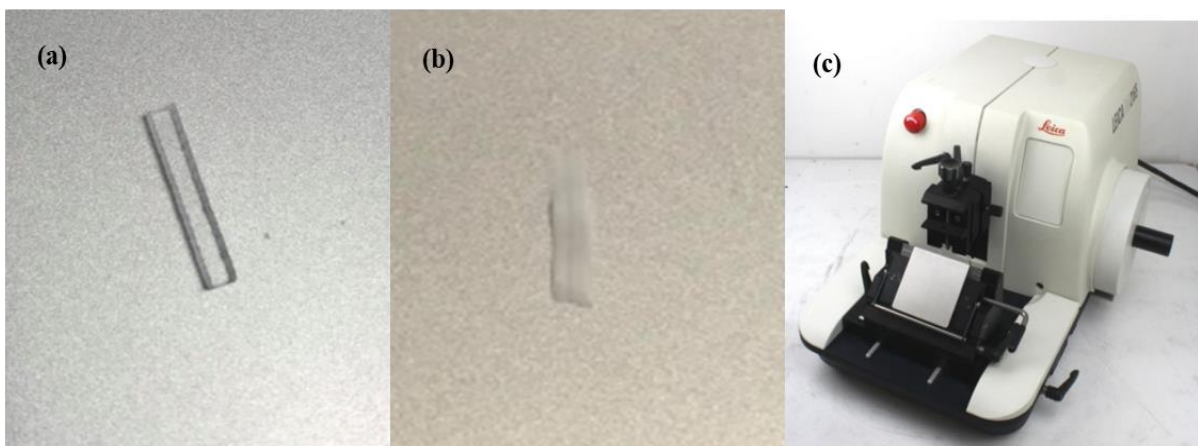


Figure II.17. Spectre RPE du PMMA : (a)- Echantillon de PMMA ($e = 3\text{mm}$), (b)- coupeau de PMMA ($e = 60\ \mu\text{m}$) et (c)- microtome Leica RM 2165 utilisé pour la découpe.

II.3.4 Mouillabilité et énergie de surface

Le mouillage peut être défini quantitativement en se référant à une goutte de liquide reposant sur une surface solide comme le montre la figure II.18. L'équation d'Young met en relation l'angle de contact d'un point triple aux énergies de surface des trois interfaces (solide gaz γ_S , solide liquide γ_{SL} , liquide gaz γ_L).

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (\text{II.9})$$

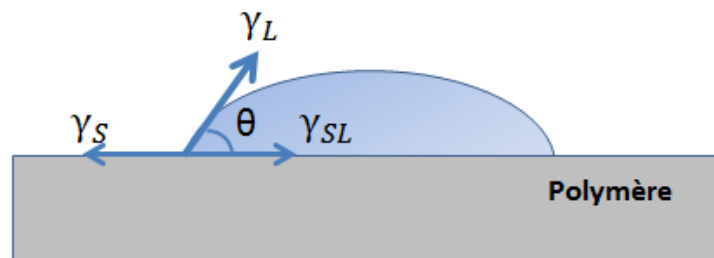


Figure II.18. Schéma de la mesure d'angle de contact.

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi la méthode d'OWENS-WENDT qui permet de caractériser l'énergie de surface totale du PMMA (γ_S) ainsi que sa composante polaire (γ_S^p) et dispersive (γ_S^d) (équation II.10) à partir de mesures d'angle de contact avec des liquides ayant des tensions de surface (polaire γ_L^p , dispersive γ_L^d et totale γ_L) connues.

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (\text{II.10})$$

L'équation reliant les composantes d'énergies à l'angle de contact s'écrit :

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = 2 \sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2 \sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p} \quad (\text{II.11})$$

Les inconnues sont les composantes polaire (γ_S^p) et dispersive (γ_S^d) du PMMA. Elles sont calculées à partir de mesures d'angle de contact réalisées à l'aide d'au moins deux liquides. Le tableau II.2 résume les composantes des tensions de surface des liquides utilisés habituellement. Parmi eux les deux liquides utilisés dans le cadre de cette thèse à savoir l'eau et le formamide.

Tableau II.2. Tensions de surface des liquides utilisés pour la méthode d'OWENS-WENDT.

Liquide	Energies de surface (mN/m)		
	γ_L^d	γ_L^p	γ_L
Décane	23,4	0,0	23,4
Hexadécane	27,1	0,0	27,1
α -Bromonaphthalène	44,4	0,0	44,4
Iodure de méthylène	48,5	2,3	50,8
Formamide	39,5	18,7	58,2
Glycérine	37,0	26,4	63,4
Eau	21,8	51,0	72,8

Ainsi, par transformation de l'équation d'OWENS-WENDT (équation II.11) sous la forme $y = a.x + b$, on obtient l'équation II.12.

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (\text{II.12})$$

Les points en abscisse et en ordonnée pour chaque liquide se calculent selon les équations II.13 et II.14 respectivement.

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad (\text{II.13}) \quad \text{et} \quad y = \frac{\gamma_L (1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \quad (\text{II.14})$$

La régression linéaire conduit directement à la composante polaire et dispersive de l'énergie de surface du PMMA (équations II.15 et II.16) :

$$\gamma_S^p = a^2 \quad (\text{II.15})$$

$$\gamma_S^d = b^2 \quad (\text{II.16})$$

Les mesures d'angles de contact sont réalisées en mode statique à l'aide d'un goniomètre Biolin Scientific model Theta Lite 101 (Figure II.19). Il se compose d'une source lumineuse et d'une caméra (Imagisource DMK 21AF04) reliée à un logiciel de traitement

d'image sur laquelle on visualise l'ombre de la goutte. Cette dernière est déposée sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une microseringue.

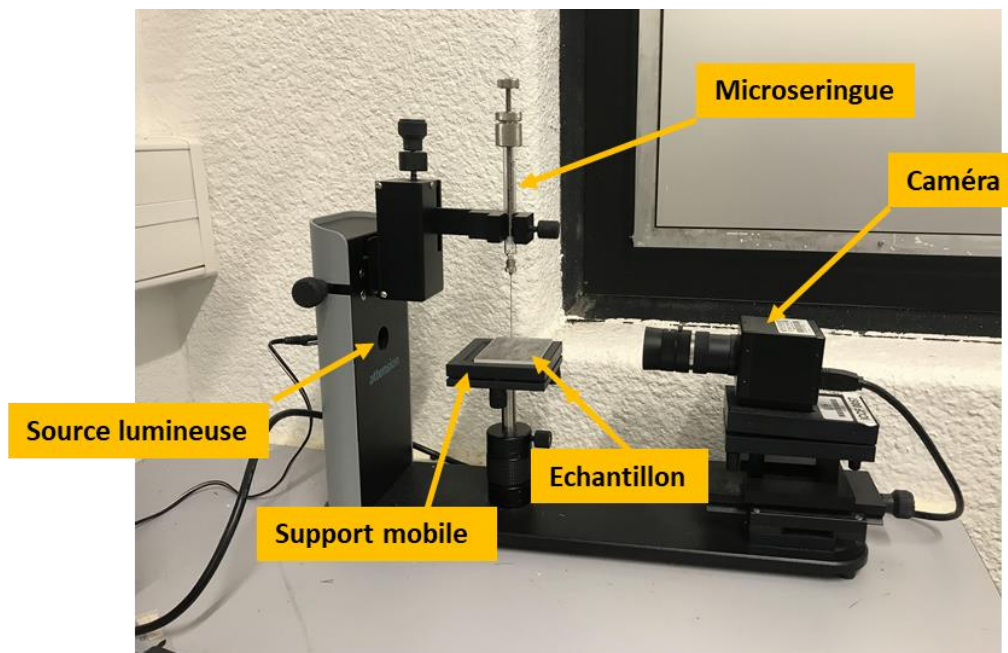


Figure II.19. Equipement de mesure d'angle de goutte.

Le traitement de surface du PMMA par plasma froid améliore la mouillabilité de celui-ci. Ceci est visible par une diminution des angles de contact avec les liquides du test. Par exemple, un traitement par plasma CO_2 pendant une minute réduit l'angle de contact de 26 % par rapport au PMMA vierge (figure II.20)

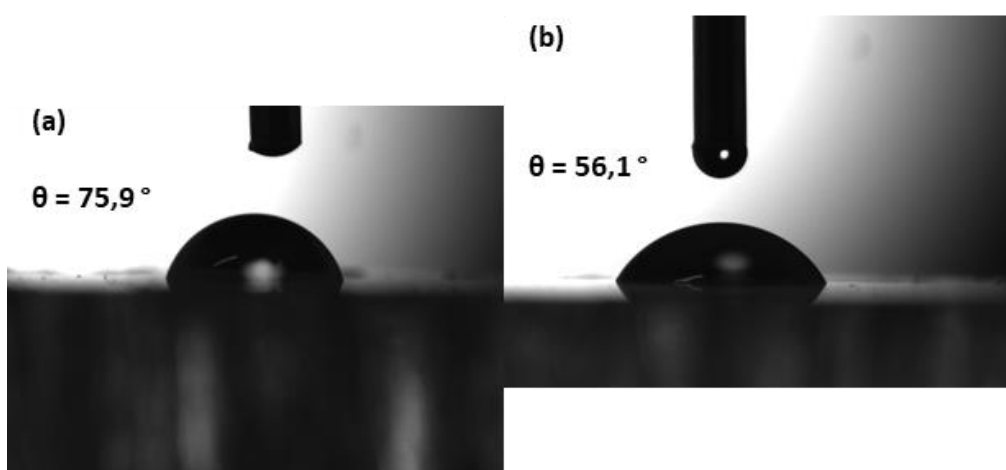


Figure II.20. Mouillabilité de surface du PMMA vierge (a) et traité par plasma CO_2 .

II.3.5 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe du MEB consiste à balayer un échantillon avec un faisceau d'électrons appelés électrons primaires. Les électrons primaires pénètrent dans l'échantillon et interagissent avec la matière de façon à réémettre d'autres électrons. Ces différentes interactions conduisent les électrons sur des trajectoires aléatoires comprises dans un volume limité appelé poire d'interaction représentée sur la figure II.21.

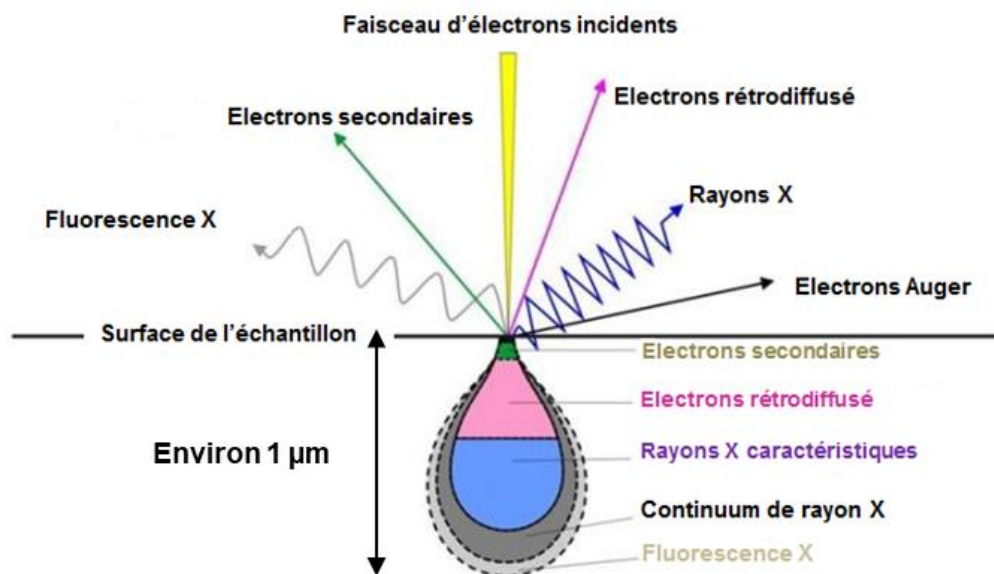


Figure II.21. Schéma de la poire d'interaction en analyse MEB.

- Les électrons secondaires sont issus de l'interaction inélastique du faisceau d'électrons primaires avec les électrons des éléments constituant le matériau. Leur énergie est inférieure à 50 eV. Les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés sont issus du choc élastique entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon. Leur émission est sensible au numéro atomique de l'élément ciblé. Cela permet d'avoir des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et d'acquérir des images en contraste de numéro atomique.
- Les électrons Auger : lorsqu'un atome est bombardé par des rayonnements ionisants, un électron peut être retiré d'une couche interne atomique, laissant une place vacante (lacune), qui peut être remplie par le transfert d'un électron d'une couche de plus haute énergie. Ce transfert s'effectue soit par une transition radiative, soit par l'émission d'un électron appelé

électron Auger. Les électrons Auger donnent des renseignements sur les premières couches atomiques de la surface de l'échantillon (1 à 10 nm).

Le MEB se compose essentiellement des éléments représentés sur la figure II.22.

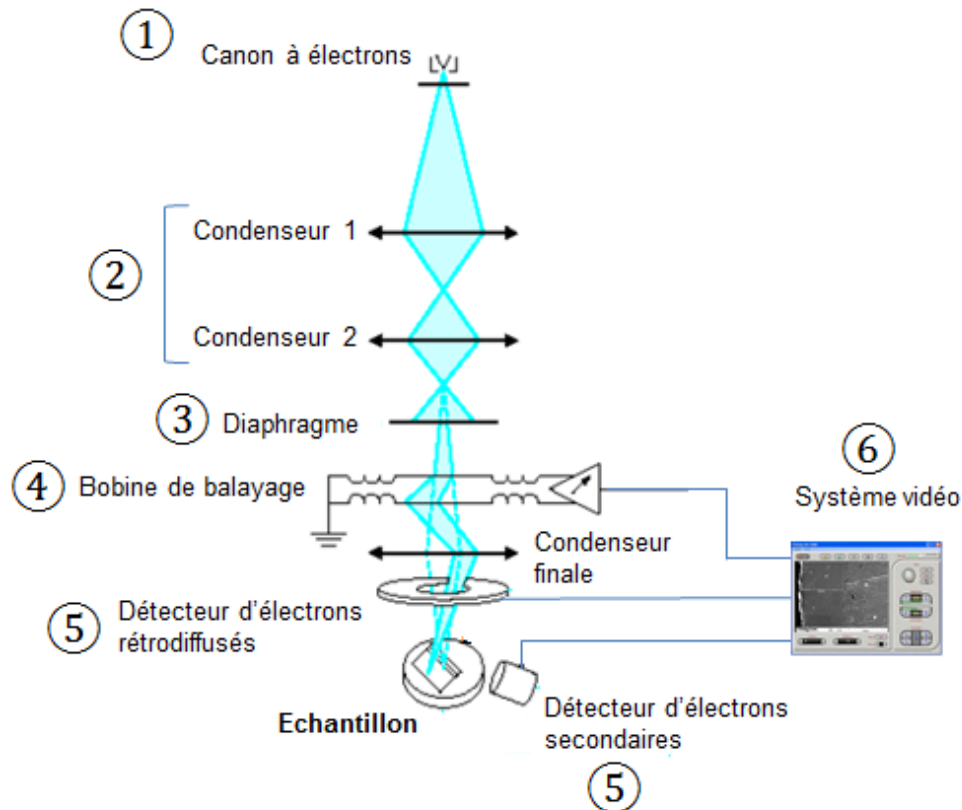


Figure II.22. Schéma des éléments constitutifs d'un microscope électronique à balayage.

- (1) Un **canon à électrons** est chauffé par effet Joule permettant l'émission d'électrons. Ces derniers sont accélérés par une tension d'accélération pour venir en interaction avec l'échantillon.
- (2) Des **lentilles électromagnétiques** appelées condensateurs utilisés pour faire converger le faisceau d'électrons sur l'axe optique.
- (3) Des **diaphragmes** qui limitent la dispersion du faisceau électronique ce qui permet d'augmenter la résolution.
- (4) Des **bobines de réflexion** permettent de dévier les électrons en un point sur l'échantillon pour faciliter le balayage de la zone étudiée.
- (5) Un **détecteur d'électrons** qui mesure la quantité d'électrons secondaires ou rétrodiffusés.
- (6) Le **système vidéo** analyse point par point la zone d'observation suivant le nombre d'électrons comptés.

Le MEB utilisé dans ce travail est un ZEISS SUPRA 55VP à canon à émission de champ (figure II.23). Les images ont été réalisées à une tension de 3kV en utilisant un détecteur d'électrons secondaires de type Everhart-Thornley. Comme nos échantillons polymères sont non conducteurs, des électrons s'accumulent sur la surface (phénomène de charge), cela provoque une surbrillance qui gêne l'observation. Les échantillons ont donc été préalablement métallisés avec de l'or par pulvérisation cathodique afin d'évacuer celles-ci.



Figure II.23. Photo du MEB ZEISS SUPRA 55 VP [116].

Dans le cadre de nos travaux, le MEB a été utilisé pour caractériser l'aspect de surface du PMMA après le traitement plasma ainsi que la morphologie de la couche d'aluminium avant et après le test d'adhérence.

II.3.6 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse EDX est une technique analytique couplée au MEB. Elle est utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'une zone de l'échantillon jusqu'à une profondeur de 1 micron. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. La détection et le traitement des rayons X permettent une analyse en énergie des raies ce qui conduit à l'identification des atomes présents dans la zone pointée par la sonde. Il va donc être possible pour chaque zone pointée de tracer un spectre dispersif avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. L'interprétation des spectres est facilitée par une base de données qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit.

II.3.7 Le microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est un outil d'imagerie de surface permettant de caractériser des échantillons isolants ou conducteurs à l'échelle du nanomètre. Le principe de l'AFM repose sur l'utilisation d'une pointe extrêmement fine fixée à l'extrémité d'un levier (cantilever). Les forces d'interactions (attractives et répulsives) entre les atomes de la pointe et ceux de la surface seront mesurées. La déflexion du bras de levier est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever. Le laser est réfléchi sur un miroir vers un photodétecteur qui enregistre le signal lumineux. Le principe de la mesure est représenté sur la figure II.24.

Le microscope à force atomique fonctionne selon trois modes :

- **Le mode contact (MC)** qui utilise les forces répulsives, la pointe appuie sur la surface et risque d'être endommagée. Ce mode est caractérisé par une résolution importante.
- **Le mode Tapping (MT)** appelé aussi à contact intermittent. Le contact de la pointe avec la surface est contrôlé via le contrôle de la fréquence de vibration de la pointe. Dans ce cas, le risque d'endommagement de la pointe est faible.
- **Le mode non-contact (MNC)** dans lequel la pointe oscille au voisinage de la surface sans la toucher. La résolution des images enregistrées est faible.

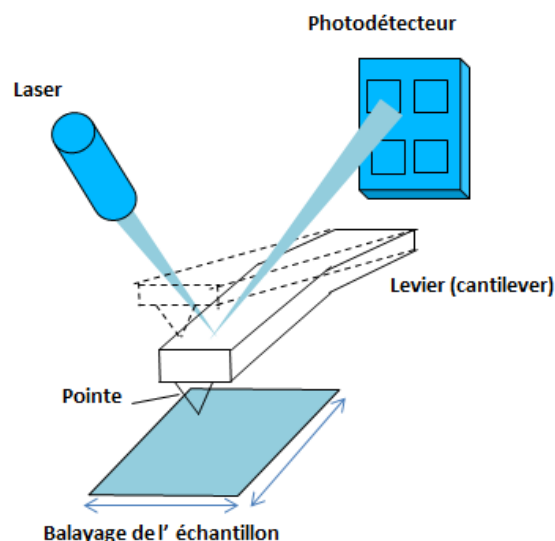


Figure II.24. Schéma du principe de la mesure AFM.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un AFM Innova (Bruker). Les analyses ont été réalisées en mode tapping en utilisant une pointe TESP-SS ayant un rayon de courbure de 2-5 nm, une constante de 42 N/m et une fréquence de résonance de 320 kHz.

Les zones d'analyses sont de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Le traitement des images topographiques et le calcul de rugosité ont été effectués via le logiciel Gwyddion. Une photo de l'AFM utilisé est donnée sur la figure II.25.

Dans le cadre de cette thèse, nous serons amenés à réaliser des analyses AFM pour caractériser les modifications topographiques que subit le PMMA pendant le traitement de surface et leur effet sur l'adhérence des films d'aluminium déposés sous vide.

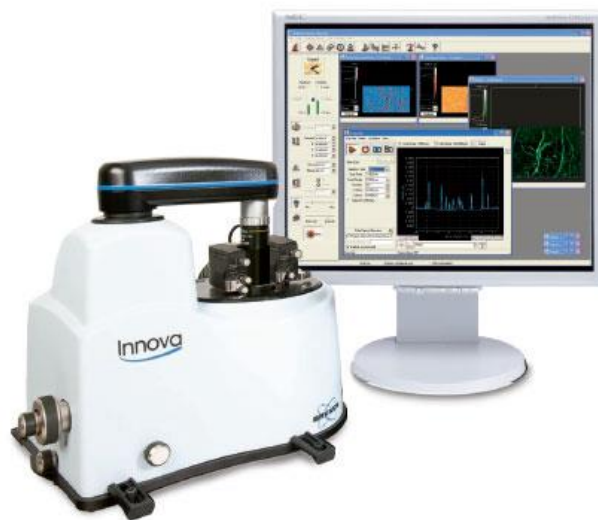


Figure II.25. AFM Innova® Bruker [117].

II.3.8 Le test de quadrillage

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, de nombreux tests mécaniques permettent d'étudier l'adhérence des films minces déposés par plasma. Un mode de sollicitation adapté au système (cisaillement, traction, pelage) est appliqué jusqu'à la rupture de l'adhérence entre le film et le substrat. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi le test du quadrillage. Bien que purement qualitatif, ce test est simple à mettre en place, rapide, peu coûteux et adapté à un suivi de contrôle qualité en environnement industriel [118]. Un quadrillage est réalisé par des incisions parallèles et perpendiculaires (11x11) dans le revêtement d'aluminium. Les incisions doivent pénétrer jusqu'au substrat. Ensuite, un ruban adhésif est appliqué sur la surface entaillée. Au bout d'une minute, l'adhésif est arraché manuellement sous un angle d'environ 60° par rapport au plan de la surface du substrat. Toutes

ces opérations étant effectuées manuellement, les conclusions sont donc à considérer avec prudence.

Nous avons également mis en place une évaluation quantitative de l'adhérence permettant d'estimer le pourcentage d'aluminium restant sur la surface du PMMA suite au test. Pour cela, nous avons utilisé un logiciel de traitement d'image (Image J). La figure II.26 montre les trois étapes suivies pour le calcul du pourcentage d'aluminium restant en surface. Après le test de quadrillage, nous enregistrons une image microscopique de l'échantillon (1). L'ajustement de la luminosité et le contraste de l'image microscopique nous permettent d'avoir une image avec des zones sombres (Al restant) et des zones claires (le PMMA) (2). Ensuite, nous utilisons la fonction « mesure » du logiciel ImageJ pour calculer le pourcentage de la zone sombre qui représente l'aluminium restant sur la surface du substrat après le pelage (3).

Il est important de mentionner que lors de l'analyse avec imageJ, nous utilisons l'image entière et pas seulement les carrés à l'intérieur des coupes. Ces dernières sont donc incluses dans l'analyse, elles seront comptées comme faisant partie de la zone claire (le PMMA). De plus, ces coupes ne représentent pas une véritable zone de bonne ou de mauvaise adhérence, mais elles augmentent artificiellement la surface du PMMA. Pour nous assurer de la justesse des résultats d'adhérence, nous avons normalisé la taille des images microscopiques pour tous les échantillons c'est-à-dire que toutes les images sont prises avec un grossissement de 500 μm ce qui correspond à huit carrés de quadrillage.

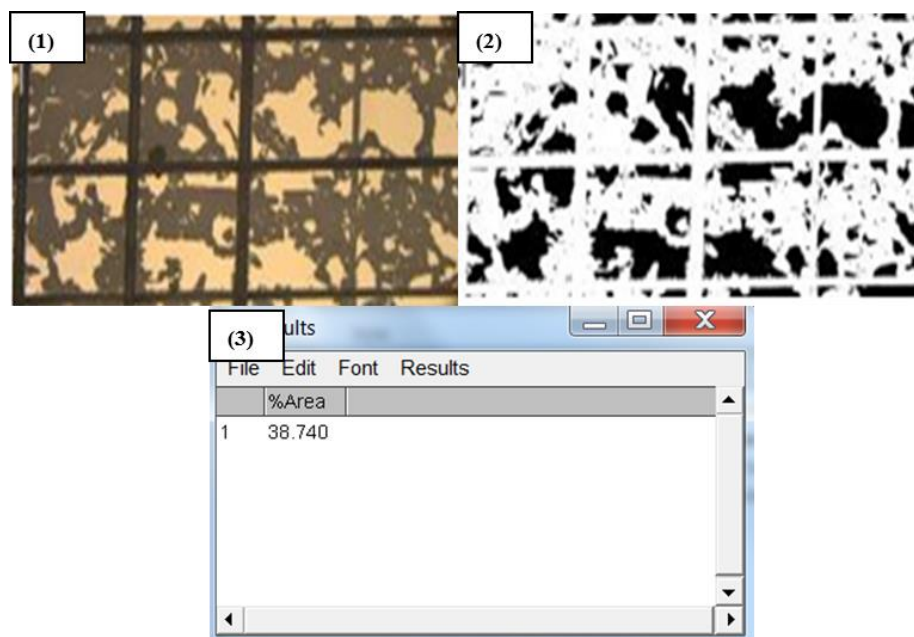


Figure II.26. Evaluation du pourcentage d'aluminium restant en surface : (1) Prise de l'image microscopique, (2) ajustement du contraste-luminosité, (3) calcul du % d'Al (en noir).

Concernant l'étape de pelage, nous avons utilisé trois grades de rubans adhésifs de la société 3M (3M-2525, 3M-202 et 3M-3903i). Nous avons effectué une étude de reproductibilité des essais de pelage en réalisant 15 tests avec les trois grades de rubans adhésifs sur des échantillons de PMMA revêtu d'aluminium dans des conditions identiques. Le tableau II.3 représente les caractéristiques techniques de chaque ruban adhésif avec les incertitudes de mesure d'adhérence associées.

Tableau II.3. Rubans adhésifs utilisés pour le test d'adhérence.

	Model du ruban adhésif		
	3M-2525	3M-202	3M-3903i
Force d'adhérence sur acier (N/cm)	7,5	4,2	3,2
Nature du support	Papier	Papier	Vinyle gaufré
Incertitude de mesure de l'adhérence (%)	3,1	4,4	6,2

Après avoir présenté les techniques de caractérisation du matériau d'étude, nous décrivons dans la partie suivante la technique d'analyse du plasma à savoir la spectroscopie d'émission optique.

II.3.9 La spectroscopie d'émission optique (SEO)

La spectroscopie d'émission optique (SEO), qui est une méthode de diagnostic in-situ non intrusive, est probablement la méthode la plus utilisée pour analyser un procédé plasma [119]. Elle est basée sur l'étude de la lumière émise par le plasma. A basse pression, ce rayonnement provient principalement de la désexcitation radiative des espèces excitées, qui peuvent être des atomes, des molécules ou des ions. La longueur d'onde émise étant définie par la différence d'énergie des niveaux de cette transition, elle est caractéristique de l'espèce émettrice.

Pour notre étude, nous pourrions utiliser la spectroscopie d'émission optique pour déterminer les mécanismes de dissociation du gaz et identifier les espèces radiatives dans le plasma.

Avant de présenter le dispositif expérimental utilisé pour cette thèse, il est utile de faire quelques rappels théoriques.

a. Aspects théoriques – Principe de la technique

Pour une espèce excitée M_i^* se désexcitant vers l'état M_j en émettant un rayonnement de longueur d'onde λ_M ($M_i^* \rightarrow M_j + h\nu_M$), l'intensité lumineuse recueillie par le système optique est :

$$I(\lambda_M) = C_{ex} \times C(\lambda_M) \times A_{ij} \times [M_i^*] \quad (\text{II.17})$$

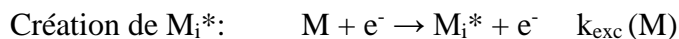
Avec :

- C_{ex} : un facteur géométrique tenant compte du volume observé et de l'angle solide utile d'émission.
- $C(\lambda_M)$: la réponse spectrale en longueur d'onde de l'ensemble du système optique.
- A_{ij} : la probabilité de transition radiative entre les niveaux i et j .
- $[M_i^*]$: la concentration de l'espèce excitée M_i^* .

Le principal problème de cette technique est de savoir quelle est la (ou les) réaction (s) à l'origine de la formation de l'espèce excitée M_i^* . Même en ne considérant que l'excitation par impact électronique, plusieurs mécanismes sont possibles :

- $M + e^- \rightarrow M_i^* + e^-$: excitation directe à partir de l'état fondamental M .
- $MN + e^- \rightarrow M_i^* + N + e^-$: excitation dissociative à partir de la molécule MN .
- $M^+ + e^- (+ N) \rightarrow M_i^* (+ N)$: recombinaison ion-neutre.

Dans le cas le plus simple où l'espèce excitée M_i^* est seulement créée par excitation directe à partir de son état fondamental M , le bilan peut s'écrire :



D'où :

$$\frac{\delta[M_i^*]}{\delta t} = K_{exc}(M) \times N_e \times [M] - A_{ij} \times [M_i^*] \quad (\text{II.18})$$

Avec :

- $k_{exc}(M)$: le coefficient d'excitation de M vers son état excité M_i , qui dépend de T_e
- N_e : la densité électronique,

- $[M]$: la concentration de l'espèce M dans son état fondamental.

En régime permanent,

$$\frac{\delta[M_i^*]}{\delta t} = 0 \rightarrow K_{exc}(M) \times N_e \times [M] = A_{ij} \times [M_i^*] \quad (\text{II.19})$$

L'intensité du rayonnement s'écrit alors :

$$I(\lambda_M) = C_{ex} \times C(\lambda_M) \times K_{exc}(M) \times N_e \times [M] \quad (\text{II.20})$$

L'intensité du rayonnement lumineux est ainsi liée à la concentration en espèce M, mais elle dépend aussi de la densité N_e et la température électronique T_e (via la grandeur k_{exc}).

L'intensité du rayonnement lumineux est ainsi liée à la concentration en espèce M, mais elle dépend aussi de la densité N_e et la température électronique T_e (via la grandeur k_{exc}).

Sous réserve de certaines hypothèses, il est possible de s'affranchir des paramètres du plasma N_e et T_e en divisant les intensités des raies d'émission que l'on désire étudier par celle d'un gaz que l'on nomme actinomètre (généralement l'argon). Pour cela, nous introduisons une faible quantité d'argon (5 sccm) avec le gaz de traitement. L'argon doit posséder un état excité radiatif, atteint par impact électronique direct à partir de son état fondamental et dont la section efficace d'excitation à un seuil proche de celle de l'espèce étudiée. Dans ce cas, l'intensité de de l'argon est considérée comme suivant une équation analogue à l'équation II.20, c'est-à-dire :

$$I(\lambda_A) = C_{ex} \times C(\lambda_A) \times K_{exc}(A) \times N_e \times [A] \quad (\text{II.21})$$

Ainsi le rapport des intensités permet d'atteindre une formule dans laquelle le rapport ne dépend que de la densité de l'espèce M étudiée :

$$\frac{I(\lambda_M)}{I(\lambda_A)} = A \times \frac{C(\lambda_M)}{C(\lambda_A)} \times \frac{[M]}{[A]} \propto [M] \text{ avec } A = \frac{K_{exc}(M)}{K_{exc}(A)} \quad (\text{II.22})$$

Dans le cadre de notre étude, les intensités des raies d'émission étudiées seront normalisées par rapport à l'intensité de la raie d'argon située à 703,3 nm.

b. Dispositif expérimental

Le spectromètre utilisé dans le cadre de cette thèse est un appareil de marque HORIBA model iHR320 composé d'une tourelle permettant le choix entre 3 réseaux de diffraction (600, 1200 et 1800 tr/mn). Le rayonnement émis par le plasma est capté grâce à une **fibre optique** collectant la lumière émise par l'ensemble du plasma (de la cible au porte-substrat) via un

hublot en quartz se trouvant à mi-hauteur de l'enceinte. Les différentes longueurs d'onde sont ensuite séparées par un **monochromateur** relié à une **caméra CCD Sincerity**, tous deux de la marque HORIBA Scientific. L'ensemble est piloté grâce au système d'acquisition et d'analyse de données **SynerJY**. Tous ces éléments sont indiqués sur la figure II.27.



Figure II.27. Composants du spectromètre à émission optique : (1) système d'acquisition et d'analyse de données (SynerJY) ; (2) Hublot en quartz ; (3) Fibre optique ; (4) caméra CCD ; (5) monochromateur Ihr320 ; (6) source de lumière.

Pour avoir une vision plus globale sur les moyens d'étude mis en place pour ce travail de thèse, nous présentons dans le tableau II.4 une synthèse des techniques de caractérisation chimiques, physico-chimiques, optiques et morphologiques, associées aux informations tirées et aux phénomènes d'adhésion possibles à étudier par chaque technique.

Tableau II.4. Récapitulatif des techniques de caractérisations utilisées dans notre étude.

Technique		Quelle information ?	Pour quelle étude ?
Chimiques	XPS	<ul style="list-style-type: none"> • Environnement chimique du PMMA (C-C, C=O, C-O ...). • Concentration atomique en oxygène et carbone. • Liaisons interfaciales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Phénomènes de fonctionnalisation ou de dégradation de surface. • Analyse chimique de l'interface film-substrat.
	ATR-FTIR	<ul style="list-style-type: none"> • Informations qualitatives et quantitatives sur les liaisons caractéristiques du PMMA. • Réflectance des revêtements métalliques. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dégradation de surface du PMMA par le plasma. • Propriétés optiques des revêtements d'aluminium.
	RPE	<ul style="list-style-type: none"> • La nature des radicaux libres créés par le plasma. • Les zones de rupture des chaînes carbonées (scission de la chaîne principale ou latérale du PMMA). 	<ul style="list-style-type: none"> • Mécanismes de dégradation de surface du PMMA par le plasma. • Nature et comportement des radicaux libres créés par le plasma.
	EDX	<ul style="list-style-type: none"> • Détection d'éléments chimiques (C, O, Al, Au). • Analyses quantitatives (C, O, Al). 	<ul style="list-style-type: none"> • Localisation des zones de rupture de l'adhérence.
Physico-chimique	Mesure d'angle de goutte	<ul style="list-style-type: none"> • Angle de contact avec l'eau et le formamide. • Energies de surface. • Composante polaire de l'énergie de surface. 	<ul style="list-style-type: none"> • Effet de la fonctionnalisation de surface sur l'énergie de surface du PMMA. • Stabilité du traitement de surface.

Morphologique	MEB	<ul style="list-style-type: none"> • Mesures dimensionnelles. • Morphologie de surface (formation de cloques, fissures ...). 	<ul style="list-style-type: none"> • Localisation des zones de ruptures de l'adhérence. • Causes de mauvaise adhérence (zones d'initiation de la rupture entre le substrat et le dépôt).
	AFM	<ul style="list-style-type: none"> • Changements de topographie de surface. • Mesures des rugosités de surface des échantillons traités par plasma. 	<ul style="list-style-type: none"> • Etude de la dégradation de surface du PMMA (Effet de l'ablation par plasma). • Effet de la rugosité sur les phénomènes d'adhérence.
Test d'adhérence	Test de quadrillage /pelage (ISO2409)	<ul style="list-style-type: none"> • Qualité de l'adhérence des couches d'aluminiums et le PMMA. • Quantité d'aluminium restant en surface après le pelage. 	<ul style="list-style-type: none"> • Etude semi quantitative de l'adhérence film-substrat.
Analyse du plasma	SEO (Spectroscopie à Emission Optique)	<ul style="list-style-type: none"> • Espèces actives constituant le plasma. • Quantité des différents éléments (ions, atomes ...). 	<ul style="list-style-type: none"> • Mécanismes réactionnels dans le plasma. • Origine de la dégradation de surface pendant le traitement plasma.

II.4 Conclusion

En accord avec les matériels et méthodes présentés, nous disposons à présent de tous les outils nécessaires pour étudier les phénomènes d'adhérence entre le PMMA et les couches minces d'aluminium déposées par plasma froid.

II.5 Références

- [103] M. Brihoum, Miniaturisation des grilles de transistors : Etude de l'intérêt des plasmas pulsés, Thèse, université de Grenoble Alpes, 2013.
- [104] A. Bousquet, Dépôt de couches minces par plasma pulsé radiofréquence et basse pression en mélange hexaméthylsiloxane/oxygène, Thèse, Université de Nantes, 2005.
- [105] theses.fr – Angélique Bousquet , Dépôt de couches minces par plasma pulsé radiofréquence et basse pression en mélange hexaméthylsiloxane / oxygène, (n.d.). <https://www.theses.fr/2005NANT2084> (accessed April 7, 2020).
- [106] R. Blanc, Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si₃N₄ pour les technologies FDSOI, Thèse, Université de Grenoble, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01292748> (accessed November 16, 2020).
- [107] M.A.A. Mamun, H. Furuta, A. Hatta, Pulsed DC plasma CVD system for the deposition of DLC films, *Materials Today Communications*. 14 (2018) 40–46.
- [108] B. Alrafeï, Etude catalytique et cinétique de la méthanation du CO₂ en lit fixe et sous plasma micro-ondes, Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen Normandie, 2019.
- [109] J.-Y. Anizon, B. Lemaire, M. surbled, Extraction assistée par micro-ondes, Ref: TIP700WEB - “Agroalimentaire.” (2003). <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/42430210-operations-unitaires-du-genie-industriel-alimentaire/download/f3060/extraction-assistee-par-micro-ondes.html> (accessed February 10, 2021).
- [110] D. Fuard, O. Joubert, L. Vallier, M. Assous, P. Berruyer, R. Blanc, Etch mechanisms of low dielectric constant polymers in high density plasmas: Impact of charging effects on profile distortion during the etching process, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 19 (2001) 2223–2230.
- [111] A.P. Mahorowala, H.H. Sawin, Etching of polysilicon in inductively coupled Cl₂ and HBr discharges. III. Photoresist mask faceting, sidewall deposition, and microtrenching, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 20 (2002) 1077–1083.
- [112] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range, *Surface and Interface Analysis*. 21 (1994) 165–176.
- [113] C.P. Poole, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc, 1983. <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=c01c7f6fece01de2aeee9b945e35f830> (accessed July 28, 2020).
- [114] M.A. Gilliam, A plasma polymerization investigation and low temperature cascade arc plasma for polymeric surface modification, University of Missouri--Columbia, 2006.
- [115] M. Wertheimer, A. Fozza, A. Holländer, Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 151 (1999) 65–75.
- [116] SUPRA 55VP (Carl Zeiss AG) | EVISA's Instruments Database,. <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Carl-Zeiss-AG/SUPRA-55VP-;i669> (accessed June 1, 2021).
- [117] Innova AFM. <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/innova-afm.html> (accessed June 1, 2021).

- [118] R. Asmatulu, K.S. Erukala, M. Shinde, I.M. Alarifi, M. Rahimi Gorji, Investigating the effects of surface treatments on adhesion properties of protective coatings on carbon fiber-reinforced composite laminates, *Surface and Coatings Technology*. 380 (2019) 125006.
- [119] A. Henry, Compréhension des mécanismes de modification de surface d'élastomères non réticulés consécutifs à une exposition plasma et ses conséquences sur le comportement adhésif, Thèse, université de Mulhouse, 2015.

Chapitre III

Traitement de surface par plasma froid – Etude paramétrique

Sommaire

III.1	Le problème d'adhérence entre le PMMA et le film d'aluminium.....	97
III.2	Notions sur les plans d'expériences.....	100
III.2.1	Définition et intérêt d'un plan d'expérience	100
III.2.2	Principe des plans d'expériences	100
III.2.3	Méthode du plan factoriel complet	101
III.3	Etude du traitement de surface du PMMA par plasma froid.....	103
III.4	Plan factoriel complet pour notre étude.....	105
III.4.1	Construction du plan.....	105
III.4.2	Représentation graphique	107
a.	Graphes des effets globaux	107
b.	Graphes des interactions	109
III.5	Comparaison entre le plasma DC pulsé et micro-onde.....	111
III.6	Etude du transfert du procédé de traitement de surface sur un réacteur industriel..	113
III.6.1	Réacteur de dépôt IREIS (TSD 550-21).....	113
III.6.2	Transposition des conditions optimales de traitement de surface.....	114
III.6.3	Résultats obtenus à IREIS	115
III.7	Conclusion.....	117
III.8	Références.....	118

L'objectif de ce chapitre est de dégager les liens entre les paramètres du procédé de traitement de surface par plasma froid et les propriétés adhésives du PMMA.

La première partie sera consacrée à la mise en évidence du problème de mauvaise adhérence entre le PMMA et le film d'aluminium déposé par PVD. La zone de rupture de l'adhérence entre un PMMA vierge et une couche d'aluminium sera étudiée.

Ensuite nous nous intéressons à l'effet du gaz utilisé lors du traitement de surface sur l'adhérence du PMMA. Cette étude nous permettra d'identifier le gaz le plus efficace. Ce dernier sera ensuite choisi pour la suite de la thèse.

A partir de ce gaz, une étude paramétrique du traitement de surface sera mise en place à l'aide d'un plan d'expériences afin de comprendre l'effet de la puissance, la pression et la durée de traitement de surface sur l'adhérence entre le PMMA et les couches minces d'aluminium. Nous terminerons ce chapitre par une étude de transférabilité des résultats obtenus à l'ICCF vers une enceinte industrielle à l'IREIS/HEF groupe.

Nous rappelons que tous les échantillons traités ont subi un étuvage à 80°C pendant une heure afin d'éliminer la vapeur d'eau adsorbée à la surface du PMMA. De plus, les paramètres de dépôt d'aluminium sont identiques pour tous les essais. Ils sont rapportés dans le tableau suivant :

Tableau III.1. Paramètres de dépôt d'aluminium sur PMMA

Paramètre	Unité	Valeur
Débit d'argon	sccm	20
Pression de travail	mbar	$7,8 \cdot 10^{-3}$
Distance cible-substrat	cm	15
Durée du dépôt	s	300
Puissance	W	150
Rotation du porte-substrat	rpm	4
Epaisseur du film d'Al déposé	nm	100

III.1 Le problème d'adhérence entre le PMMA et le film d'aluminium

Pour mettre en évidence le problème de manque d'adhérence entre le PMMA non traité et le film mince d'aluminium, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage couplé à la microanalyse à rayons X dispersive en énergie (MEB-EDX). L'intérêt de cette analyse est de se rendre compte du mode de rupture de l'adhérence et d'identifier les zones fragiles pouvant faciliter la décohésion de l'assemblage Al/PMMA lors d'un test d'adhérence classique. La figure III.1.a montre une image MEB d'un échantillon de PMMA non traité après l'arrachement d'une partie du film d'aluminium lors du test. Nous indiquons également deux zones ciblées par la microanalyse EDX. Les spectres EDX correspondant sont représentés sur la figure III.1.b et la figure III.1.c respectivement.

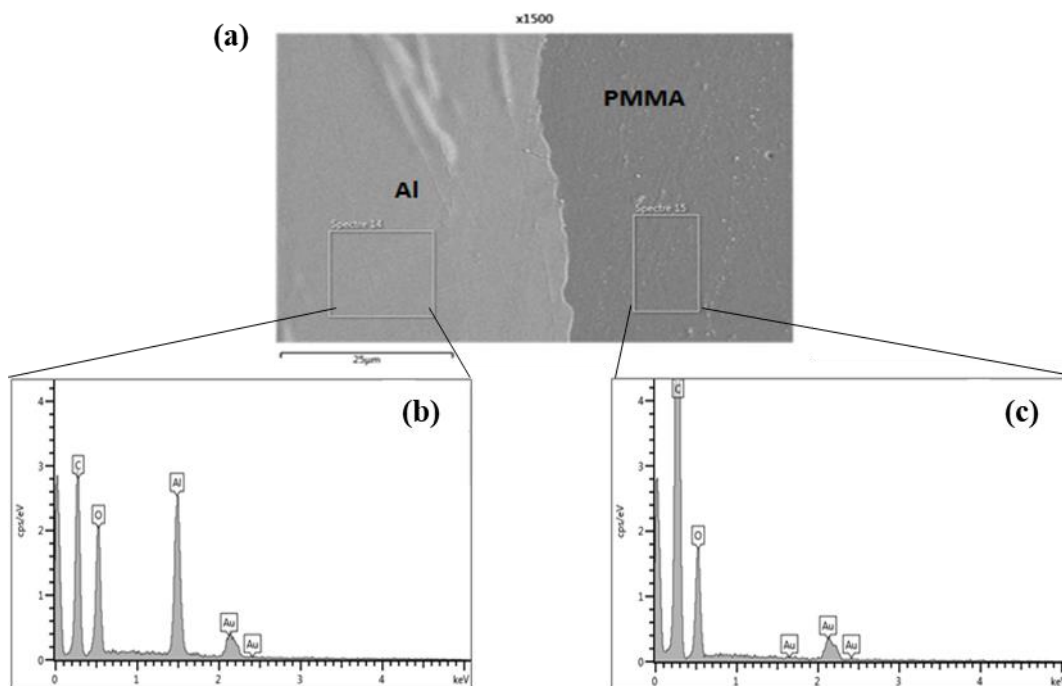


Figure III.1. a- Analyse MEB du PMMA après le test de pelage, b- Analyse EDX côté film d'aluminium restant, c- Analyse EDX côté PMMA (après arrachement de la couche).

Sur le spectre EDX de l'aluminium restant (figure III.1.b), quatre éléments ont été détectés : le carbone (C), l'oxygène (O) du PMMA, l'aluminium (Al) provenant du film mince et l'or (Au) provenant de la métallisation permettant l'évacuation des électrons accumulés sur la surface du polymère lors de l'analyse.

Sur le spectre de la zone arrachée (figure III.1.c), nous observons une augmentation de l'intensité du pic de carbone qui était auparavant atténuée par la présence du film d'aluminium

et une légère diminution de la quantité d'oxygène indiquant que l'oxygène mesuré pourrait avoir deux contributions : le PMMA et le film d'aluminium oxydé. De plus, aucun pic d'aluminium n'a été détecté sur le spectre EDX de la zone de pelage (figure III.1.c), ce qui implique que le film d'aluminium a été complètement arraché de la surface du PMMA. Nous pouvons donc supposer que la rupture d'adhérence se produit soit à l'interface entre l'aluminium et le PMMA (rupture adhésive) soit dans le PMMA (rupture cohésive côté polymère), mais pas dans le film d'aluminium.

Pour confirmer ou non ces hypothèses, nous avons réalisé une analyse ATR-FTIR du scotch 3M-2525 avant et après le test de pelage puis comparé les spectres obtenus au spectre du PMMA vierge (figure III.2).

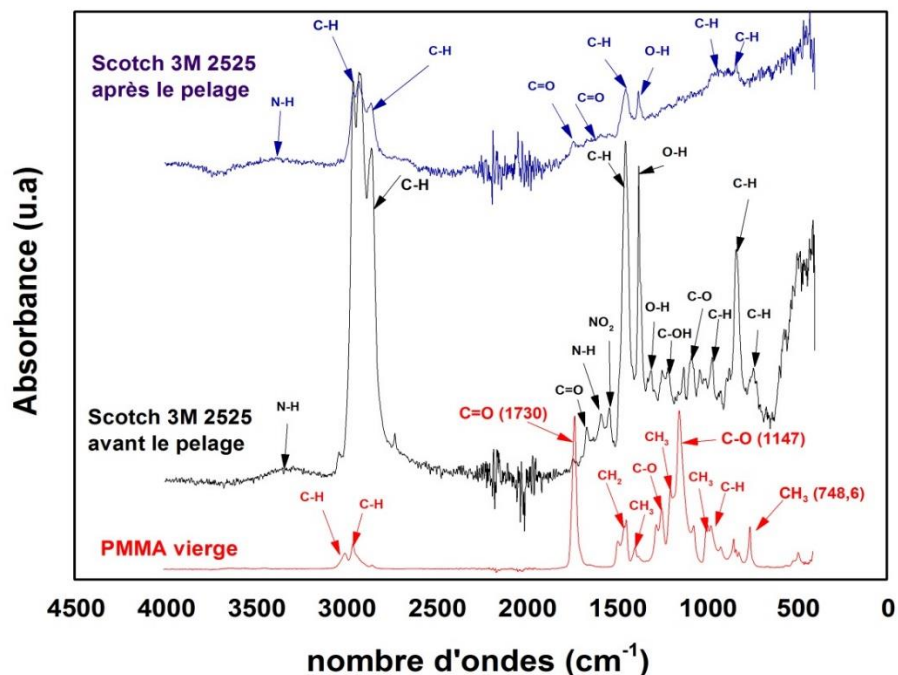


Figure III.2. Spectres ATR-FTIR du PMMA vierge et du ruban 3M 2525 avant et après le pelage.

Tout d'abord, nous observons une diminution de l'intensité de tous les pics du spectre sur le scotch après le pelage. Ceci est expliqué par l'atténuation des signaux infrarouge issus du scotch par la présence du film d'aluminium arraché. De plus, les pics caractéristiques du PMMA tels que CH_3 ($748,6 \text{ cm}^{-1}$), C-O (1147 cm^{-1}) et C=O (1730 cm^{-1}) ne sont pas observés sur le spectre du scotch après le pelage. La rupture d'adhérence entre le PMMA et le film d'aluminium se produit donc à l'interface (rupture adhésive). D'après Friedrich [120], ce mode

de rupture interfacial représente une indication d'une très mauvaise adhérence entre le polymère et le film métallique.

Les analyses par MEB nous ont permis d'identifier des zones fragiles pouvant représenter des sites de rupture de l'adhérence entre le PMMA et le film d'aluminium. La figure III.3 représente les clichés MEB obtenus pour deux échantillons de PMMA vierges revêtus d'aluminium. Sur le premier échantillon, nous avons effectué un quadrillage sans arracher la couche d'aluminium et sur le deuxième nous avons réalisé un test de pelage sans quadrillage.

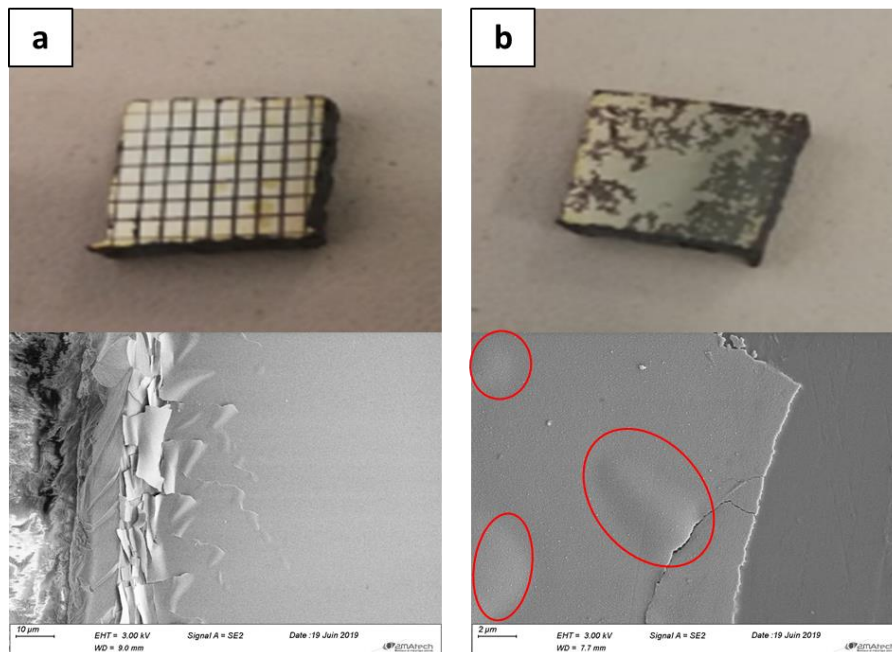


Figure III.3. Images MEB de l'assemblage Al/PMMA avec : a- un quadrillage sans arrachement, b- un arrachement direct de la couche sans quadrillage.

Sur le premier échantillon, nous remarquons l'apparition de fissures au bord des incisions (Figure III.3.a). Ces fissures représentent des sites d'amorçage et de propagation possibles de la rupture d'adhérence entre le film et le substrat. Sur le deuxième échantillon, nous avons constaté la présence de cloques sur le film d'aluminium. La décohésion entre la couche d'aluminium et le PMMA pourrait donc être due à la formation puis l'éclatement de celles-ci (Figure III.3.b). La formation de cloques peut être une conséquence des contraintes thermiques et intrinsèques dans le film. Fu et al. [121] ont rapporté que dans le cas d'un dépôt d'aluminium sur PMMA, les contraintes intrinsèques sont négligeables à cause de la ductilité du film métallique et de sa faible épaisseur (100 nm). Par contre, la grande différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'aluminium ($2,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) et du PMMA ($7 \text{ à } 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) fait que les contraintes thermiques sont les principales causes des contraintes dans le film.

Finale­ment, ces analyses montrent que la rupture de l'adhérence entre le PMMA non traité et le film d'aluminium se produit à l'interface. Elle est favorisée par la formation puis l'éclatement de cloques sur le film d'aluminium. L'amélioration de la tenue de l'interface nécessite un traitement de surface du PMMA avant le dépôt d'aluminium.

A l'aide de la méthode statistique des plans d'expériences, nous avons étudié l'effet des différents paramètres de traitement de surface (type de gaz utilisé, puissance, durée et pression) sur les propriétés adhésives du PMMA. Avant de présenter les résultats obtenus, nous allons faire un bref rappel sur la méthode des plans d'expériences.

III.2 Notions sur les plans d'expériences

III.2.1 Définition et intérêt d'un plan d'expériences

On nomme plan d'expériences la suite ordonnée d'essais d'une expérimentation permettant d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [122]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i .

III.2.2 Principe des plans d'expériences

Le principe d'un plan d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs paramètres (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser et de détecter les interactions entre les paramètres expérimentaux par rapport à la propriété étudiée. La méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle de l'espace expérimental et celle de la modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

Un expérimentateur s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt (l'adhérence dans notre cas). La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables appelées facteurs comme la puissance, la durée et la pression lors du traitement plasma. Ces facteurs peuvent être représentés par un axe gradué et orienté (Figure III.4). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut. On utilise souvent des variables codées appelés aussi variables centrées réduites. L'utilisation des variables

centrées réduites présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Ceci va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer les effets des facteurs. Le niveau bas est ainsi codé - 1 alors que le niveau haut est codé + 1.

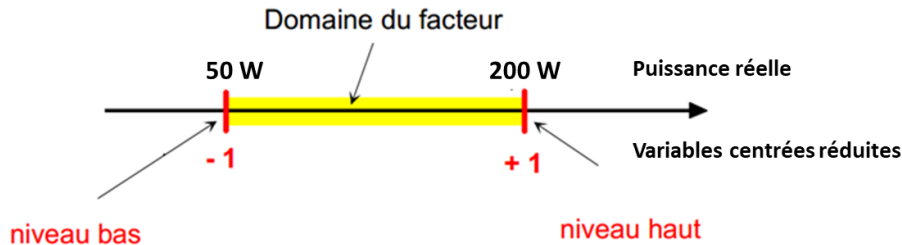


Figure III.4. Variable du plan factoriel complet.

III.2.3 Méthode du plan factoriel complet

Parmi les différents plans expérimentaux, les plans factoriels sont les plus courants car ils sont les plus simples à mettre en œuvre et ils permettent de mettre en évidence très rapidement l'existence d'interaction entre les facteurs. Un plan factoriel complet est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées. Le nombre d'essais N à effectuer se calcule d'après la formule suivante : $N = 2^k$ où k est le nombre de facteurs d'influence. Les plans d'expériences dits factoriels utilisent tous un modèle mathématique qui relie la réponse y aux facteurs $x_1, x_2, \dots, x_i \dots x_n$, selon la formule suivante :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n + \sum_{i,j=1}^n i \neq j a_{ij} \cdot X_iX_j + \sum_{i,j,k=1}^n i \neq j \neq k a_{ijk} \cdot X_iX_jX_k \quad (\text{III.1})$$

Où a_0, a_1, \dots, a_n sont les valeurs numériques qui représentent les effets des facteurs sur la réponse Y et a_{ij}, a_{ijk} sont les valeurs numériques qui correspondent aux interactions entre plusieurs facteurs.

Pour chaque expérience, une réponse (y_1, y_2, \dots, y_n) est mesurée et l'ensemble des réponses est compilée dans une matrice de résultats. Le traitement matriciel représenté dans le tableau III.2 permet de déterminer la moyenne de la réponse (a_0) ainsi que les effets des facteurs et de leurs interactions par multiplication de la matrice des facteurs par la matrice de résultats puis la division du résultat sur le nombre d'expériences (8 dans notre cas).

Tableau III.2. Tableau récapitulatif du calcul des effets principaux et des interactions.

Expériences	Moyenne	Effets principaux			Interactions				Réponses
		A	B	C	AB	AC	BC	ABC	
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	y ₁
2	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	y ₂
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y ₃
4	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	y ₄
5	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	y ₅
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	y ₆
7	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	y ₇
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	y ₈
Effets	a₀	a₁	a₂	a₃	a₁₂	a₁₃	a₂₃	a₁₂₃	

Avec :

$$a_0 = (y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8) / 8 \quad (III.2)$$

$$a_1 = (-y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8) / 8 \quad (III.3)$$

$$a_2 = (-y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8) / 8 \quad (III.4)$$

$$a_3 = (-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8) / 8 \quad (III.5)$$

$$a_{12} = (y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8) / 8 \quad (III.6)$$

$$a_{13} = (y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8) / 8 \quad (III.7)$$

$$a_{23} = (y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8) / 8 \quad (III.8)$$

$$a_{123} = (-y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8) / 8 \quad (III.9)$$

Après avoir défini la méthode du plan factoriel complet, nous allons maintenant entamer l'étude du traitement de surface par plasma froid et son effet sur l'adhérence Al/PMMA.

III.3 Etude du traitement de surface du PMMA par plasma froid

Selon la nature du gaz utilisé, l'action du plasma se traduit par une modification physicochimique de la surface. Les espèces excitées présentes dans le plasma peuvent modifier les surfaces de tous les polymères et ceci indépendamment de la structure et de la réactivité chimique de ces derniers. De plus, du fait de la grande variété de gaz pouvant être utilisée, il est possible de choisir le type de modification chimique souhaitée à la surface du polymère. Des gaz tels que H₂O, Ar, O₂, N₂, F₂ et CO₂ peuvent conduire à des propriétés de surface différentes. Par exemple, un traitement par plasma oxygène peut augmenter l'énergie de surface des polymères [123,124], contrairement à celui d'un gaz fluoré souvent employé pour créer des matériaux hydrophobes de faible énergie de surface [125]. Un traitement par plasma d'un gaz inerte (l'argon par exemple) provoque généralement des réactions de réticulation superficielle du polymère [126].

Nous allons examiner l'influence du gaz de traitement sur l'adhérence entre le PMMA et les films d'aluminium. Les gaz utilisés sont : l'argon, l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone qui sont les plus souvent utilisés pour améliorer les propriétés adhésives des polymères [127–129]. Les conditions de traitement sont fixées pour tous les essais. Nous avons choisi un plasma généré par un courant direct pulsé d'une fréquence de 250 kHz et un rapport cyclique de 50% (cf. paragraphe II.2.1), une puissance de 100 W, une pression de 1.10^{-2} mbar et une durée d'une minute. Ensuite, les échantillons traités sont revêtus d'un film d'aluminium de 100 nm dans des conditions de dépôt identiques. Puis, le test d'adhérence a été réalisé suivant la procédure expliquée dans le chapitre précédent en utilisant les trois modèles de rubans adhésifs : 3M-2525 (7,2 N/cm), 3M-202 (4,2 N/cm) et 3903i (3,2 N/cm). La figure III.5 représente les résultats du test d'adhérence avec les images microscopiques des essais au scotch.

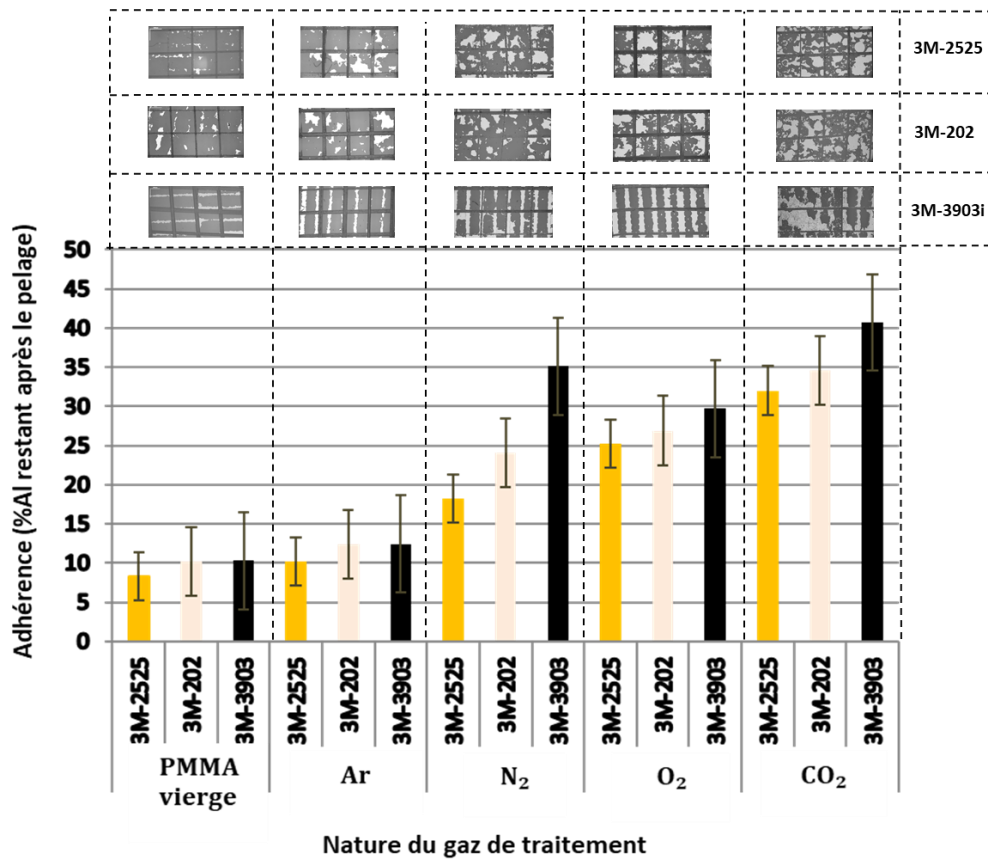


Figure III.5. Evolution de l’adhérence Al/PMMA en fonction de la nature du gaz de traitement de surface.

D’abord, nous remarquons que le PMMA vierge présente une très faible adhérence pour les trois rubans adhésifs utilisés. Les pourcentages d’aluminium restant en surface après le pelage sont de 8,3 %, 10,2 % et 10,3 % pour les rubans 3M-2525, 3M-202 et 3M-3903i respectivement.

Contrairement au plasma d’argon (gaz inerte), le traitement de surface par plasmas réactifs (N₂, O₂ et CO₂) améliore significativement les propriétés adhésives du PMMA. Pour le test d’adhérence au scotch 3M-2525 par exemple, le pourcentage d’aluminium restant après le pelage est de 10 % pour un échantillon traité par plasma d’argon. L’utilisation d’un plasma d’azote dans les mêmes conditions augmente la qualité de l’adhérence de 7% par rapport au plasma d’argon. Par ailleurs, les plasmas riches en oxygène sont les plus favorables à l’amélioration de l’adhérence. Le pourcentage de dépôt restant sur le PMMA est de 25% dans le cas d’un plasma d’oxygène et 32% dans le cas d’un plasma de dioxyde de carbone. Concernant les résultats du test d’adhérence aux scotchs 3M-202 et 3M-3903i, les tendances sont similaires, c’est-à-dire qu’une meilleure adhérence a été obtenue pour les échantillons

traités par plasma CO₂ avec un pourcentage d'Al restant de 35% pour le scotch 3M-202 et 41% pour le scotch 3M-3903i.

Cette première campagne d'essais nous permet de conclure que le traitement de surface par plasma CO₂ est le plus efficace pour améliorer l'adhérence entre le PMMA et le film d'aluminium déposé par PVD. Nous allons maintenant réaliser une étude d'optimisation des paramètres utilisés pour le traitement plasma à l'aide de la méthode du plan factoriel complet expliquée dans le paragraphe III.2.

III.4 Plan factoriel complet pour notre étude

III.4.1 Construction du plan

Un plan factoriel complet à deux niveaux a été conçu dans le but d'évaluer l'influence de la pression, de la durée et de la puissance du traitement de surface sur l'adhérence entre le PMMA traité par plasma CO₂ et le film d'aluminium. Ces facteurs, facilement modifiables, se sont avérés les plus influents sur l'adhérence lors des essais préliminaires de traitement de surface. Le tableau III.3 récapitule les niveaux de variation choisis pour les trois facteurs étudiés.

Tableau III.3. Niveaux de variations des facteurs étudiés.

Facteur	Niveau -1	Niveau +1
Puissance (W)	50	200
Temps (s)	20	300
Pression (10 ⁻³ mbar)	8	12

L'étude de trois paramètres à deux niveaux nécessite la réalisation de $2^3 = 8$ expériences récapitulées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 Tableau d'expériences de traitement de surface par plasma CO₂.

N° de l'expérience	Puissance (W)	Temps (s)	Pression (10 ⁻³ mbar)	Test d'adhérence au scotch 3M-2525 (% d'Al restant après le pelage ± 3,1 %)
1	-1	-1	-1	52,7
2	-1	-1	+1	30,0
3	-1	+1	-1	37,7
4	-1	+1	+1	21,7
5	+1	-1	-1	27,8
6	+1	-1	+1	23,4
7	+1	+1	-1	13,5
8	+1	+1	+1	6,5

Ce tableau permet d'estimer l'effet de chacun des facteurs du modèle et de dégager l'effet de leurs interactions en utilisant les équations (III.2) – (III.9). Les résultats du calcul des effets sont résumés dans le tableau III.5. Le calcul détaillé est rapporté dans l'annexe A.1.

Tableau III.5 Calcul des effets des facteurs et les interactions.

Moyenne	Effets principaux			Interactions			
	Puissance	Temps	Pression	Puissance.Temps	Puissance.Pression	Temps.Pression	Puissance.Temps.Pression
a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₁₂	a ₁₃	a ₂₃	a ₁₂₃
26,66	- 8,86	- 6,81	- 6,26	-0,98	3,41	0,51	-1,16

Le calcul des effets des facteurs et des interactions nous permet d'écrire une équation théorique de l'adhérence entre le PMMA et les couches d'aluminium en fonction des paramètres étudiés.

$$\text{Adhérence (\%Al restant)} = 26,66 - 8,86.\text{Puissance} - 6,81.\text{Temps} - 6,26.\text{Pression} - 0,98.\text{Puissance}.\text{Temps} + 3,41.\text{Puissance}.\text{Pression} + 0,51.\text{Temps}.\text{Pression} - 1,16 \text{Puissance}.\text{Temps}.\text{Pression} \quad (\text{III.10})$$

Cette équation montre que l'adhérence Al/PMMA est affectée de façon importante par la puissance du traitement de surface suivie de la durée puis la pression. De plus, l'interaction « Puissance.Pression » semble avoir une influence considérable sur la propriété étudiée.

III.4.2 Représentation graphique

a. Graphes des effets globaux

La représentation graphique de l'effet de chaque facteur se fait à partir du calcul des effets globaux qui représentent la variation de la réponse quand un facteur passe du niveau -1 au niveau +1. Ces effets sont calculés à partir des écarts entre la somme des valeurs de l'adhérence obtenus pour chaque facteur à son niveau -1 (4 valeurs) pondérée (/4) et la somme des valeurs de l'adhérence obtenus au niveau +1, également pondérée (/4). Les résultats du calcul des effets globaux (détaillés en annexe A.2) est reporté dans le tableau III.6. Ce calcul facilitera la compréhension et l'interprétation des graphes des effets principaux représentés dans la figure III.6.

Tableau III.6. Calcul des effets globaux sur l'adhérence Al/PMMA.

	Effets globaux des facteurs étudiés		
	Puissance (W)	Temps (s)	Pression (10 ⁻³ mbar)
Niveau -1	35,5	33,4	32,9
Niveau +1	17,8	19,8	20,4
Effet global	- 17,7	-13,6	-12,5

Le calcul mathématique et la représentation graphique des effets confirment que la **puissance** du traitement a l'effet le plus significatif sur l'adhérence des couches minces d'aluminium sur le PMMA. Le pourcentage moyen d'aluminium restant à la surface du PMMA est de 35,5% pour le traitement à faible puissance (50 W) et de 17,8% pour le traitement à puissance élevée (200 W). Dans les travaux de Mandolfino et al. [130], des tendances similaires ont été rapportées pour des échantillons de polypropylène traités par plasma d'oxygène. Pour

un traitement de 180 s, les auteurs ont constaté qu'un traitement à une puissance de 50 W augmente l'adhérence d'un facteur 4 par rapport à un échantillon non traité. Cependant, un traitement réalisé à haute puissance (200 W) n'augmente l'adhérence que d'un facteur 2.

Nous constatons sur la même figure qu'un traitement de courte **durée** est favorable à l'augmentation de l'adhérence tel que le pourcentage moyen d'aluminium restant sur un échantillon traité pendant 20 s est de 33,4%. Il diminue jusqu'à 19,8% pour une durée de 300 s.

Par ailleurs, la qualité de l'adhérence diminue avec l'augmentation de la **pression** car nous constatons que le pourcentage de revêtement restant sur le PMMA est de 32,9% pour un traitement à basse pression (8.10^{-3} mbar), et de 20,4% pour un traitement à pression élevée (12.10^{-3} mbar).

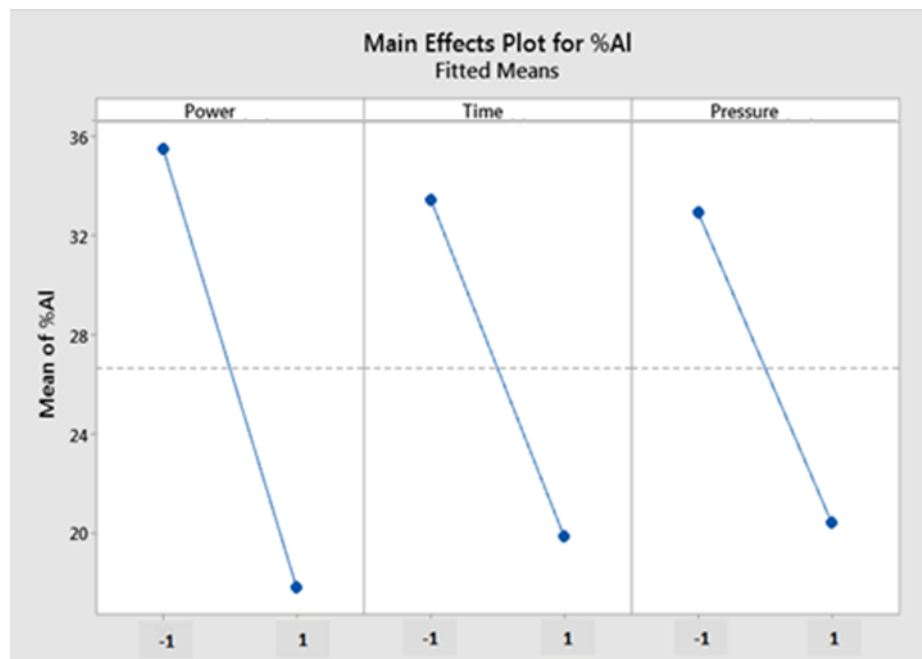


Figure III.6. Représentation graphique des effets principaux.

En conclusion :

- Pour optimiser le processus de traitement de surface, le paramètre le plus important à étudier est la puissance.
- L'amélioration de l'adhérence des films d'aluminiums sur PMMA nécessite la mise en place d'un traitement de surface court, à faible pression et à faible puissance.

b. Graphes des interactions

Dans chacun des trois graphes d'interactions (figure III.7), le segment bleu représente la variation de la réponse théorique (Adhérence Al/PMMA) quand le facteur 1 passe du niveau -1 au niveau +1, le facteur 2 étant fixé au niveau -1. De même, le segment rouge représente la variation de la réponse théorique quand le facteur 1 passe du niveau -1 au niveau +1 pour, le facteur 2 étant cette fois fixé au niveau +1. Une interaction entre deux facteurs existe si les deux segments ne sont pas parallèles. Les résultats de calcul des graphes d'interactions seront représentés dans le tableau III.7 et les détails du calcul dans l'annexe A.3.

Tableau III.7. Calcul des interactions (deux à deux) entre les facteurs étudiés.

Puissance (W) * Temps (s)		
	Puissance : Niveau -1	Puissance : Niveau +1
Temps : Niveau -1	41,3	25,6
Temps : Niveau +1	29,7	10,0
Puissance (W) * Pression (10⁻³ mbar)		
	Puissance : Niveau -1	Puissance : Niveau +1
Pression : Niveau -1	45,2	20,6
Pression : Niveau +1	25,8	14,9
Temps (s) * Pression (10⁻³ mbar)		
	Temps : Niveau -1	Temps : Niveau +1
Pression : Niveau -1	40,2	25,6
Pression : Niveau +1	26,7	14,1

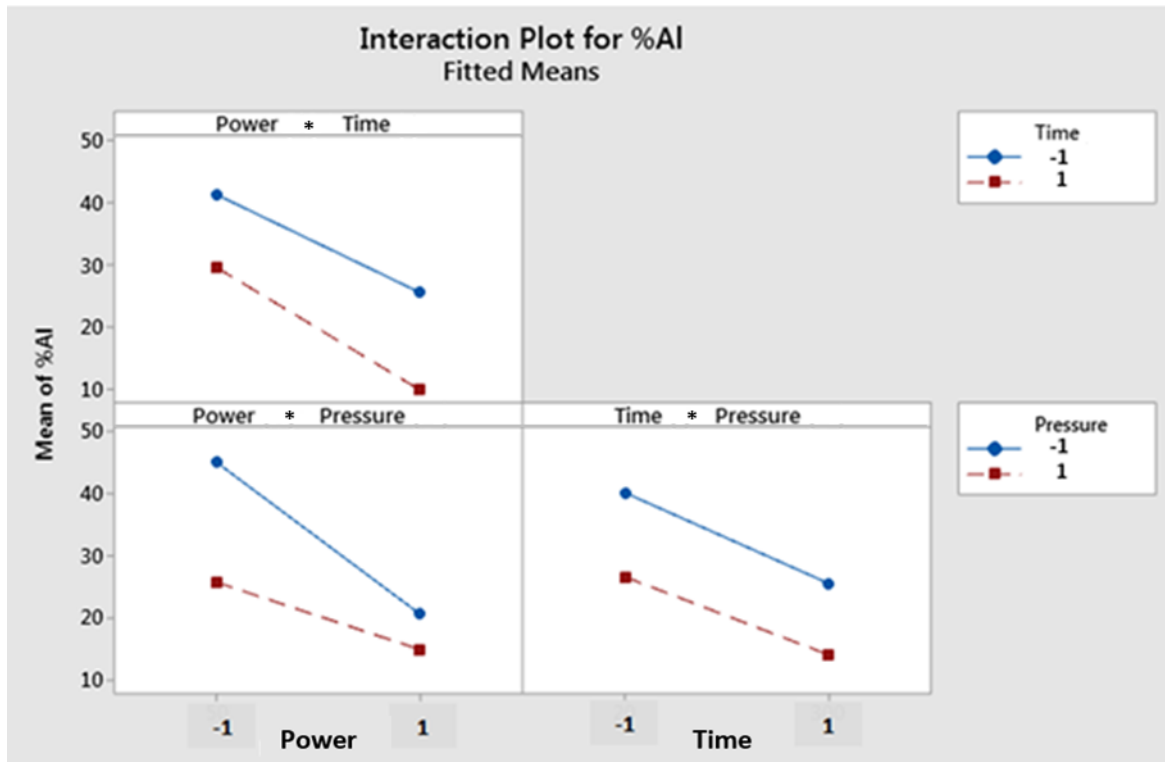


Figure III.7. Graphes d'interactions.

Nous remarquons que l'effet de la puissance du traitement sur l'adhérence Al/PMMA dépend de la durée et de la pression du traitement. On observe une forte interaction entre la puissance et la pression tel que l'effet de la puissance du plasma est plus important à basse pression qu'à pression élevée. Par conséquent, afin d'affiner les conditions optimales de bonne adhérence, il faut optimiser la puissance de traitement de surface en travaillant à faible pression de CO₂. De plus, nous constatons une faible interaction entre la puissance et la durée. Il semble que l'augmentation de la puissance du plasma provoque une forte baisse de l'adhérence pour un traitement plasma de longue durée. Ceci peut être dû aux phénomènes de dégradation de surface du PMMA par le plasma qui seront étudiés en détail dans le chapitre suivant. En effet, on peut supposer que l'augmentation de la puissance augmente le taux de dissociation du gaz. Le plasma est donc plus riche en espèces énergétiques (ions, radicaux, radiations UV ...) qui sont, selon la littérature, susceptibles d'endommager la surface du polymère. Hegemann et al. [131] ont rapporté que le traitement de surface du PMMA par un plasma d'argon dégrade la surface du polymère par un phénomène de scission de chaînes et que ce phénomène est plus important dans le cas un plasma de longue durée et de puissance élevée (15 min à 350 W).

Nous observons également qu'il n'y a pas d'interaction entre la durée et la pression de traitement de surface (courbes d'interactions quasiment parallèles), ces deux paramètres sont totalement indépendants et peuvent être étudiés séparément.

Nous avons, grâce à ce plan d'expériences, dégagé des conditions de traitement de surface par plasma CO₂ en DC pulsé, permettant d'atteindre une meilleure adhérence entre le PMMA et l'aluminium. La meilleure combinaison de paramètres est **l'utilisation de faible puissance, faible durée et faible pression de traitement**. Au contraire, les traitements de surface à pression, durée et puissance élevées diminuent l'adhérence Al/PMMA. Ce dernier constat nous permet de penser que l'exposition excessive du PMMA aux espèces énergétiques du plasma risque d'endommager sa surface. Cette hypothèse représente une piste intéressante pour comprendre les mécanismes d'adhésion. Elle sera étudiée plus en détail dans le chapitre suivant.

Le tableau III.8 récapitule les conditions de bonne et de mauvaise adhérence qui nous serviront de référence pour nos prochaines études. Notons encore une fois que cette 'bonne adhérence' est loin de 100 % d'Al restant.

Tableau III.8 Conditions de bonne et de mauvaise adhérence – plasma DC pulsé.

Plasma CO ₂	Durée (s)	Puissance (W)	Pression (10 ⁻³ mbar)	% Al restant après le pelage
Conditions de bonne adhérence	20	50	8	52,7
Conditions de mauvaise adhérence	300	200	12	6,5

N'ayant pas atteint un pourcentage d'aluminium restant de 100%, nous nous sommes posés la question d'utiliser une autre source d'excitation à savoir les micro-ondes pour essayer d'atteindre cet objectif.

III.5 Comparaison entre le plasma DC pulsé et micro-onde

Afin d'étudier l'efficacité des plasmas micro-ondes sur les propriétés adhésives du PMMA, nous avons réalisé un traitement de surface par plasma CO₂ d'une durée de 20 s et une pression de 8.10⁻³ mbar en remplaçant la source d'alimentation DC pulsé par une source micro-ondes et en choisissant la puissance micro-ondes la plus basse possible (50 W/crayon). Ensuite nous avons comparé les résultats des tests d'adhérence des films d'aluminium selon le type d'alimentation du plasma (figure III.8). Le tableau III.9 récapitule les conditions de traitement de surface et de dépôt d'aluminium.

Tableau III.9. Conditions de traitement de surface (DC pulsé et micro-ondes) et de dépôt d'aluminium.

		P (mbar)	Pw (W)	Rapport cyclique (%)	f (kHz)	Pw MO 4 crayons (W)	t(s)
Traitement de surface	DC pulsé	$8 \cdot 10^{-3}$	50	50	250	/	20
	Micro-onde	$8 \cdot 10^{-3}$	/	/	/	200	20
Dépôt d'Al (DC)		$7,8 \cdot 10^{-3}$	150	/	/	/	300

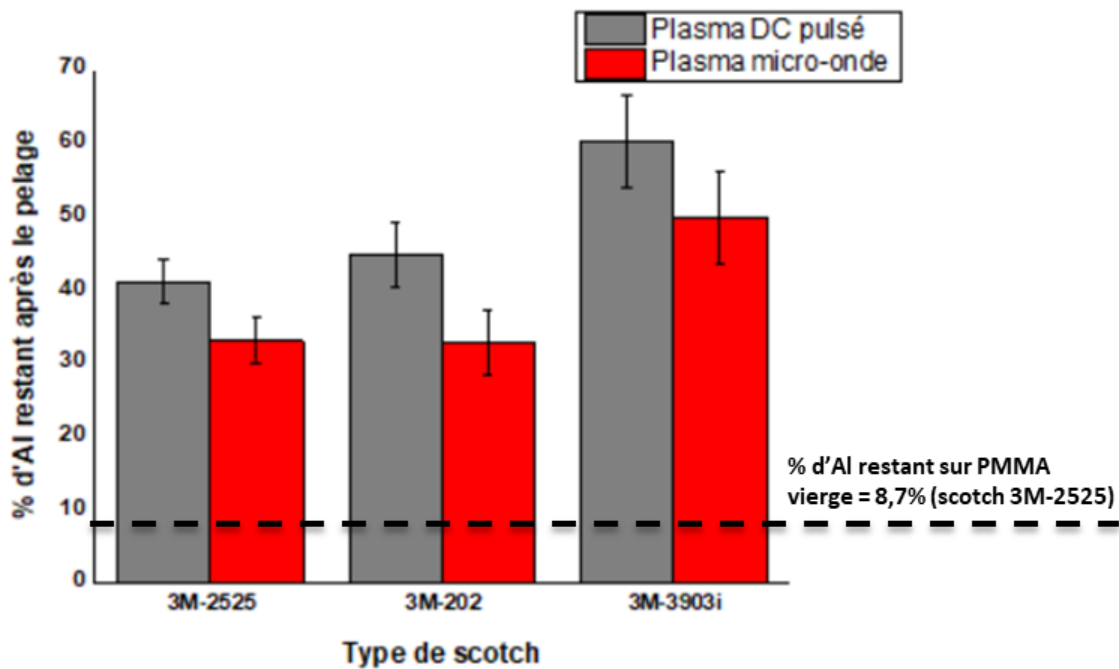


Figure III.8. Evolution de l'adhérence Al/PMMA en fonction du type de traitement de surface.

Nous constatons que les deux types de traitement (DC pulsé et micro-onde) permettent d'améliorer l'adhérence par rapport au PMMA vierge (8,7 % d'Al restant).

Nous observons également que l'adhérence des échantillons traités par plasma DC pulsé est meilleure que celle des échantillons traités par micro-ondes quel que soit le type de scotch utilisé. Par exemple, dans le cas du test au scotch 3M-2525, le pourcentage d'aluminium restant après le pelage est de 41,2% pour un échantillon traité par plasma DC pulsé et 33% pour un échantillon traité par micro-ondes. Nous remarquons la même tendance pour les autres grades de scotchs. Pour un traitement par plasma DC pulsé, le pourcentage d'aluminium restant après le pelage est de 44,8% et 60,2% pour les scotchs 3M-202 et 3M-3903i respectivement. Ces valeurs sont systématiquement plus faibles pour les échantillons traités par plasma micro-

ondes à savoir 32,7% pour le scotch 3M-202 et 49,8% pour le scotch 3M-3903i. Schultz et al [132] ont rapporté un comportement similaire lors de l'étude de l'adhérence des films de SiO_2 sur des échantillons de PMMA traités par plasma DC et micro-ondes. Les auteurs ont constaté que les plasmas micro-ondes ne sont pas favorables à l'amélioration de l'adhérence. Bien que les résultats du test d'adhérence ne soient pas présentés dans cet article, les auteurs ont tout de même indiqué qu'aucun des échantillons traités par plasma micro-ondes n'a passé le test de pelage.

Finalement, même si le plasma micro-ondes permet d'améliorer l'adhérence Al/PMMA par rapport au PMMA vierge, il est tout de même moins efficace que le plasma DC pulsé.

Nous allons maintenant essayer de transférer les résultats obtenus à l'ICCF vers une enceinte industrielle à l'IREIS.

III.6 Etude du transfert du procédé de traitement de surface sur un réacteur industriel

III.6.1 Réacteur de dépôt IREIS (TSD 550-21)

Le réacteur TSD 550-21 choisi par l'IREIS est un réacteur hybride, alliant les techniques de pulvérisation cathodique magnétron (PVD) et de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PACVD). Le fonctionnement de ce réacteur est sensiblement différent du réacteur PLASSYS décrit dans le chapitre précédent. La figure III.9 représente un schéma du réacteur TSD 550 composé de deux cathodes magnétron, huit crayons micro-ondes, et un porte substrat tournant (rotation simple, double ou triple) et polarisable.

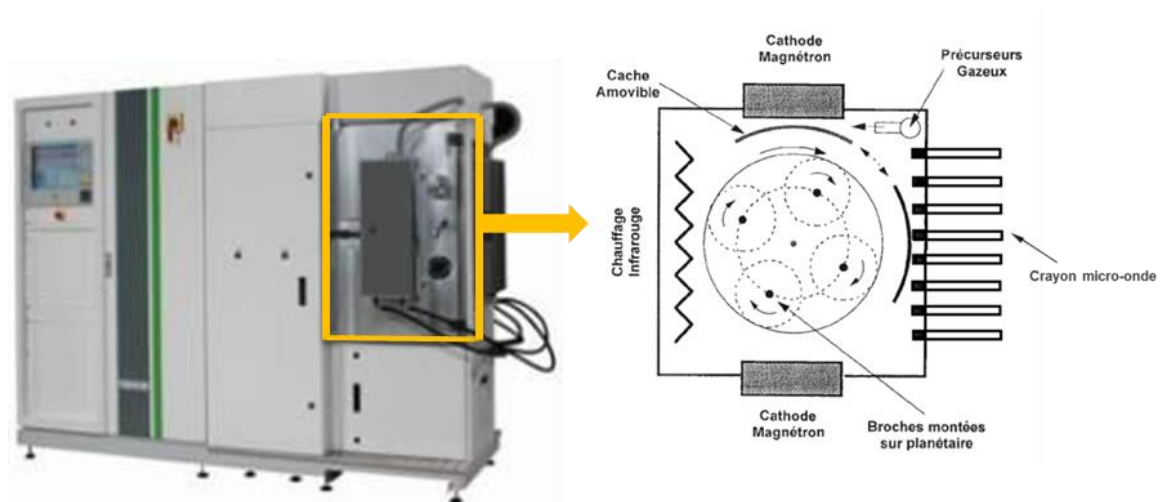


Figure III.9. Le réacteur TSD 550-21 d'IREIS.

Avant de présenter les résultats de cette étude, il est important de mentionner les conditions de préparation et de chargement des échantillons dans le réacteur :

- Tous les échantillons ont subi un étuvage à 80°C pendant une heure avant d'être traités.
- Aucun traitement chimique préalable n'a été réalisé. Les échantillons ont subi un dépoussiérage par de l'air sec puis placé directement dans l'enceinte.

Les conditions de dépôt d'aluminium réalisés sur l'enceinte industrielle sont les mêmes pour tous les essais :

- Puissance : 3,5 kW DC.
- Durée du dépôt : 5 min (soit environ 100 nm).
- Vitesse de rotation : 5 tr/min (rotation simple).
- Pression de travail : $7,8 \cdot 10^{-3}$ mbar.

III.6.2 Transposition des conditions optimales de traitement de surface

Il est important de mentionner que le générateur DC pulsé de l'ICCF est réglé en puissance, contrairement à celui du réacteur TSD-550 de l'IREIS, qui est réglé en tension. Afin de pouvoir reproduire les conditions de traitement de surface sur le réacteur industriel, nous avons relevé la tension de polarisation sur le générateur de l'ICCF (330 eV). Nous avons également maintenu la même durée de traitement (20 s). Cependant, nous n'avons pas pu reproduire la valeur de pression ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar) car sur l'enceinte industrielle, le débit maximal de CO₂ (200 sccm) correspond à une pression de $6,8 \cdot 10^{-3}$ mbar. En se basant sur la conclusion du plan d'expériences à savoir que les faibles pressions favorisent l'amélioration de l'adhérence, nous avons choisi la pression la plus basse possible ($1,4 \cdot 10^{-3}$ mbar) pour compléter les conditions qui nous permettent d'atteindre de bonnes adhérences.

Le tableau III.10 récapitule les conditions de bonne adhérence obtenues à l'ICCF et les conditions similaires choisies à l'IREIS.

Tableau III.10. Transposition des conditions de traitement de surface de l'ICCF vers l'IREIS.

Enceinte	Pression (10^{-3} mbar)	Durée (s)	Tension (V)	Etuvage
PLASSYS MP-400 (ICCF)	8	20	330	Oui
TSD 550-21 (IREIS)	1,4	20	330	Oui

III.6.3 Résultats obtenus à IREIS

Le tableau III.11 récapitule les résultats des essais de traitement de surface par plasma DC pulsé de CO₂ réalisés sur dans le réacteur TSD550-21.

Tableau III.11. Résultats des essais de traitement de surface par plasma DC pulsé (CO₂) sur le réacteur TSD550-21.

Réacteur	Référence	Pression (10 ⁻³ mbar)	Durée (s)	Tension (V)	Étuvage	Test d'adhérence au scotch 3M-2525 (% d'Al restant après le pelage ± 3,1 %)
ICCF	P-01	8	20	330	Oui	52,7
IREIS	TSD-01	1,4	20	330	Oui	12,5
	TSD-02	1,4	20	330	*Oui	7,5
	TSD-03	1,4	15	330	Oui	10,8
	TSD-04	1,4	10	330	Oui	9,3
	TSD-05	1,4	5	330	Oui	11,3
	TSD-06	4	5	330	Oui	6,9
	TSD-07	6,8	5	330	Oui	16,5
	TSD-08	6,8	5	100	Oui	16,9

Conditions d'étuvage :

Oui : Etuvage à pression atmosphérique avant le transfert dans l'enceinte.

* Oui : Etuvage sous vide dans l'enceinte TSD 550-21 (Pr = 1,5.10⁻⁶ mbar).

L'échantillon **TSD-01** montre une faible adhérence comparée à l'échantillon **P-01** réalisé à l'ICCF dans des conditions de traitement de surface similaires. Pour le test de pelage au scotch 3M-2525, le pourcentage d'Al restant sur le PMMA est de 52,7 % pour l'essai réalisé à l'ICCF et de 12,5 % pour celui réalisé à l'IREIS. Cet écart peut être dû à la différence entre les configurations des deux enceintes (les entrées de gaz, la forme et les dimensions du porte-substrat) qui peut avoir une conséquence sur la zone d'amorçage du plasma et sur son homogénéité. De plus, nous avons constaté une différence d'environ 5% entre l'adhérence des échantillons **TSD-01** et **TSD-02** même si les deux échantillons ont été traités dans la même enceinte et dans les mêmes conditions de traitement (330 V, 20 s, 1,4.10⁻³ mbar). Nous soupçonnons que cette différence provient des conditions de l'étuvage réalisé avant la phase de traitement : le premier échantillon a été étuvé dans un four extérieur à pression atmosphérique avant d'être transféré dans l'enceinte alors que le deuxième échantillon a été étuvé dans l'enceinte sous un vide limite de 1,5.10⁻⁶ mbar.

Concrètement, cela montre que l'étuvage des échantillons représente une étape importante avant le traitement de surface car le PMMA est un matériau très sensible à l'humidité. Fu et al. [133] ont rapporté que la présence d'humidité à la surface du PMMA avant le dépôt d'aluminium (par évaporation sous vide) représente une des causes de délamination du film d'aluminium. Afin de pallier à ce problème, les auteurs ont trouvé une autre solution qui consiste à réaliser un étuvage des échantillons après le dépôt d'aluminium en chauffant les échantillons jusqu'à 80°C puis les refroidir par paliers de 5 min jusqu'à la température ambiante. Selon les mêmes auteurs, les échantillons ayant subi cet étuvage présentent une excellente adhérence même après trois tests de pelages consécutifs.

Pour améliorer l'adhérence des échantillons traités à l'IREIS, nous avons essayé de modifier les paramètres du procédé en jouant sur la pression, la tension appliquée et le temps de traitement. Sur le tableau III.11, les cases avec un fond gris indiquent le paramètre qui varie pour chaque essai.

Les résultats du test de pelage montrent que la réduction du temps de traitement ne permet pas d'améliorer l'adhérence : le pourcentage d'aluminium restant pour des durées de 15, 10 et 5 s sont de 10,8, 9,3 et 11,3 % respectivement. En tenant compte de l'incertitude de mesure ($\pm 3,1$ %), ces résultats restent comparables à l'adhérence de l'échantillon traité pendant 20 s (% Al = 12,5 %).

Pour une durée de traitement de 5 s et une tension de traitement de 330V, l'augmentation de la pression de traitement de $1,4 \cdot 10^{-3}$ (**Echantillon TSD-05**) à $4 \cdot 10^{-3}$ mbar (**Echantillon TSD-06**) réduit le pourcentage d'aluminium restant de 4,4 %. Cependant, si l'on augmente encore la pression jusqu'à $6,8 \cdot 10^{-3}$ mbar (**Echantillon TSD-07**), nous constatons que le pourcentage d'aluminium restant augmente jusqu'à 16,5% ce qui représente une amélioration non négligeable par rapport au PMMA vierge (% d'Al restant = 8,7 %).

Pour une pression et une durée fixe ($6,8 \cdot 10^{-3}$ mbar, 5 s), la réduction de la tension de polarisation de 330 V (**Echantillon TSD-07**) à 100 V (**Echantillon TSD-08**) n'a pas un effet sur l'adhérence. Les pourcentages d'aluminium restant sont quasiment identiques (16,5 et 16,9 % respectivement).

A partir de cette étude, plusieurs conclusions peuvent être tirées : M

- Le transfert du procédé de traitement de surface de l'ICCF (réacteur PLASSYS-MP400) vers l'IREIS (réacteur TSD 550-21) est difficile à cause de la différence entre les configurations des deux réacteurs utilisés.

- L'étuvage des échantillons avant le traitement de surface est une étape importante dans la démarche de l'amélioration de l'adhérence.
- L'optimisation de l'adhérence sur le réacteur industriel nécessite l'utilisation d'un traitement de surface par plasma CO₂ dans les conditions suivantes : une durée de 5 s, une pression de $6,8 \cdot 10^{-3}$ mbar et une tension de polarisation entre 100 et 300 V.

III.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la nécessité du traitement de surface pour augmenter l'adhérence entre le PMMA et les films d'aluminium déposés par PVD. En effet, nous avons tout d'abord souligné que la rupture de l'adhérence entre le PMMA non traité et la couche d'aluminium se produit à l'interface entre les deux matériaux (rupture adhésive). Ce mode de rupture reflète une mauvaise adhérence et confirme ainsi l'intérêt de notre étude.

Afin d'améliorer les propriétés adhésives du PMMA, nous avons réalisé des traitements de surface par plasma froid en DC pulsé sous différentes atmosphères (Ar, O₂, N₂ et CO₂). Cette étude nous a permis de choisir le dioxyde de carbone qui s'est avéré être le plus efficace pour améliorer les propriétés adhésives du PMMA. Sur la base de ce résultat, nous avons ensuite réalisé un plan d'expériences pour optimiser les paramètres expérimentaux (puissance, durée, et pression de traitement). Nous avons réussi à définir des conditions de bonne et de mauvaise adhérence qui nous serviront comme référence pour aborder les différentes études de compréhension des mécanismes d'adhérence Al/PMMA.

Nous avons également étudié l'effet de la source d'alimentation du plasma CO₂ et nous avons constaté que le plasma micro-ondes favorise moins l'adhérence que le DC pulsé même dans des conditions de traitement de surface optimales.

Enfin, nous avons exploré la possibilité du transfert du procédé de traitement de surface développé à l'ICCF sur un réacteur industriel à l'IREIS. A partir de la campagne d'essais réalisée sur l'enceinte TSD 550-21 d'IREIS, nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

Même si nous n'avons pas réussi à atteindre la même adhérence obtenue à l'ICCF, le traitement de surface par plasma CO₂ réalisé à l'IREIS permet d'améliorer celle-ci sous une combinaison de paramètres bien définie : une pression de $6,8 \cdot 10^{-3}$ mbar, une tension de polarisation entre 100 et 330 V et une durée de 5 secondes. De plus, cette étude nous a permis de souligner la difficulté du transfert du procédé entre le réacteur de à l'ICCF vers le réacteur industriel (TSD550-21) ayant des configurations différentes.

Après cette étude du procédé, nous allons dans le chapitre suivant nous intéresser aux phénomènes chimiques et/ou physiques mis en jeu lors du traitement de surface et lors du dépôt d'aluminium afin d'expliquer nos résultats. Des techniques d'analyse telles la mesure d'angle de goutte, l'XPS et la RPE seront utilisées pour explorer les modifications physico-chimiques que subit le PMMA pendant l'exposition au plasma.

III.8 Références

- [120] J. Friedrich, *Metal-Polymer Systems: Interface Design and Chemical Bonding*, John Wiley & Sons, 2017.
- [121] X. Fu, G. Zhang, J. Zhang, K. Guo, Y. Pan, Improvement of Aluminium Film Adhesion on PMMA Using Pre-Layer and Specific Annealing, *Coatings*. 8 (2018) 186.
- [122] J. Goupy, *Plans d'expériences*, Ed. Techniques Ingénieur, 2006.
- [123] S. Mirabedini, H. Arabi, A. Salem, S. Asiaban, Effect of low-pressure O₂ and Ar plasma treatments on the wettability and morphology of biaxial-oriented polypropylene (BOPP) film, *Progress in Organic Coatings*. 60 (2007) 105–111.
- [124] I. Mrcic, T. Bäuerle, S. Ulitzsch, G. Lorenz, K. Rebner, A. Kandelbauer, T. Chassé, Oxygen plasma surface treatment of polymer films—Pellethane 55DE and EPR-g-VTMS, *Applied Surface Science*. (2020) 147782.
- [125] S. Guruvenket, G.R.S. Iyer, L. Shestakova, P. Morgen, N.B. Larsen, G. Mohan Rao, Fluorination of polymethylmethacrylate with tetrafluoroethane using DC glow discharge plasma, *Applied Surface Science*. 254 (2008) 5722–5726.
- [126] P. Duchatelard, *Elaboration, caractérisation et adhésion de revêtements d'alumine sur polymère (PMMA)*, Thèse, Université Blaise Pascal, (1996).
- [127] M.R. Wertheimer, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuszkina, Plasma treatment of polymers to improve adhesion, *materials engineering-new york*. 14 (1999) 139–174.
- [128] H. Lim, Y. Lee, S. Han, J. Cho, K.-J. Kim, Surface treatment and characterization of PMMA, PHEMA, and PHPMA, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 19 (2001) 1490–1496.
- [129] P. Duchatelard, G. Baud, J. Besse, M. Jacquet, Alumina coatings on PMMA: optimization of adherence, *Thin Solid Films*. 250 (1994) 142–150.
- [130] C. Mandolino, E. Lertora, C. Gambaro, M. Pizzorni, Functionalization of neutral polypropylene by using low pressure plasma treatment: Effects on surface characteristics and adhesion properties, *Polymers*. 11 (2019) 202.
- [131] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 208 (2003) 281–286.
- [132] U. Schulz, P. Munzert, N. Kaiser, Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion, *Surface and Coatings Technology*. 142 (2001) 507–511.
- [133] X. Fu, G. Zhang, J. Zhang, K. Guo, Y. Pan, Improvement of Aluminium Film Adhesion on PMMA Using Pre-Layer and Specific Annealing, *Coatings*. 8 (2018) 186.

Chapitre IV

Etude des mécanismes d'adhérence entre le PMMA et les films d'aluminium

Sommaire

IV.1	Etude de l'énergie de surface du PMMA traité par plasma DC pulsé.....	122
IV.1.1	Influence du gaz de traitement.....	122
IV.1.2	Influence de la durée de traitement.....	125
IV.1.3	Influence de la puissance de traitement	126
IV.1.4	Stabilité de la surface du PMMA après le traitement	127
IV.2	Modification de la chimie de surface du PMMA par plasma DC pulsé.....	130
IV.2.1	Analyse XPS d'un échantillon traité par plasma DC pulsé	130
IV.2.2	Analyse XPS de l'interface entre le PMMA et le film d'aluminium	132
IV.3	Comparaison entre les modifications chimiques induite par plasma DC pulsé et micro-onde.....	136
IV.4	Effet des différentes espèces d'un plasma CO ₂ sur l'adhérence Al/PMMA.....	139
IV.4.1	Effet des UV du plasma sur l'adhérence du PMMA	140
IV.4.2	Effet des espèces oxygénées sur l'adhérence du PMMA	144
IV.4.3	Interaction entre les ions des espèces oxygénées et le PMMA- simulation SRIM	148
	a. Paramètres et hypothèses de la simulation	148
	b. Résultats de la simulation	149
IV.5	Mécanismes de la dégradation de surface du PMMA – Analyses RPE.....	152
IV.6	Effet de la rugosité de surface du PMMA sur l'adhérence.....	156
IV.7	Discussion des mécanismes d'adhésion entre le PMMA et le film d'aluminium...	159
IV.8	Références.....	161

Nous avons montré dans le chapitre précédent la pertinence d'utilisation du procédé de traitement de surface par plasma froid pour l'amélioration de l'adhérence entre le PMMA et les films d'aluminium. Cependant, l'amélioration de celle-ci est obtenue dans des conditions bien précises. Il apparaît en effet que les plasmas dits énergétiques (de forte puissance et de longue durée) ne sont pas favorables à l'amélioration des propriétés adhésives du PMMA.

Dans ce chapitre, nous allons aborder le cœur de notre étude à savoir la compréhension des mécanismes physico-chimiques responsables de l'adhésion polymère/métal.

Nous consacrerons la première partie de ce chapitre à l'étude de l'énergie superficielle du PMMA en fonction du traitement plasma. Nous ferons le lien entre l'énergie de surface et les modifications chimiques que subit le PMMA lors du traitement afin de comprendre l'origine de l'amélioration de l'adhérence. Nous nous concentrerons ensuite sur l'étude approfondie de la chimie de surface en déterminant la nature des groupements chimiques créés et/ou modifiés par le plasma et leur lien avec l'adhérence. Pour cela, les surfaces traitées seront caractérisées par des techniques spectroscopiques complémentaires telles que l'XPS et la RPE.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous étudierons l'influence de la rugosité de surface sur l'adhérence entre le PMMA et le film d'aluminium.

IV.1 Etude de l'énergie de surface du PMMA traité par plasma DC pulsé

L'augmentation de l'énergie de surface rend compte d'une meilleure réactivité de la surface avec un revêtement. LH Sharpe et Schonhorn [134], ont expliqué les phénomènes d'adhésion par un modèle thermodynamique appelé le mouillage. Ils considèrent que l'adhésion est due à des forces interatomiques générées à l'interface de deux matériaux en contact et qui sont directement reliées à leurs énergies de surface. Cette théorie est en accord avec le modèle décrit par Young Dupré qui relie le travail d'adhésion entre deux matériaux A et B à leurs énergies superficielles :

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (IV.1)$$

Où

W_{AB} est le travail d'adhésion.

γ_A et γ_B sont les énergies de surface des matériaux A et B respectivement.

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

Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier l'influence de la nature du gaz, la durée, et la puissance du traitement sur l'énergie de surface du PMMA. Les résultats de cette étude seront corrélés avec ceux des mesures de l'adhérence pour améliorer nos connaissances à propos des mécanismes d'adhésion Al/PMMA.

IV.1.1 Influence du gaz de traitement

Tout d'abord, nous avons étudié l'effet de la nature du gaz plasmagène sur la mouillabilité du PMMA. Nous avons reproduit les essais présentés dans la section III.3, c'est-à-dire des traitements par plasma DC pulsé d'argon, azote, oxygène et dioxyde de carbone sous des conditions de puissance, de durée et de pression identiques fixées respectivement à 100 W, 1 min et 1.10^{-2} mbar. L'objectif de cette démarche est de déterminer si une corrélation entre la mouillabilité et les propriétés adhésives du PMMA peut être mise en évidence. La figure IV.1.a représenté les résultats des mesures d'angles de contact du PMMA avec l'eau et le formamide en fonction du gaz de traitement. Pour réduire la marge d'erreur, cinq mesures ont été effectuées à cinq endroits différents de la surface de chaque échantillon.

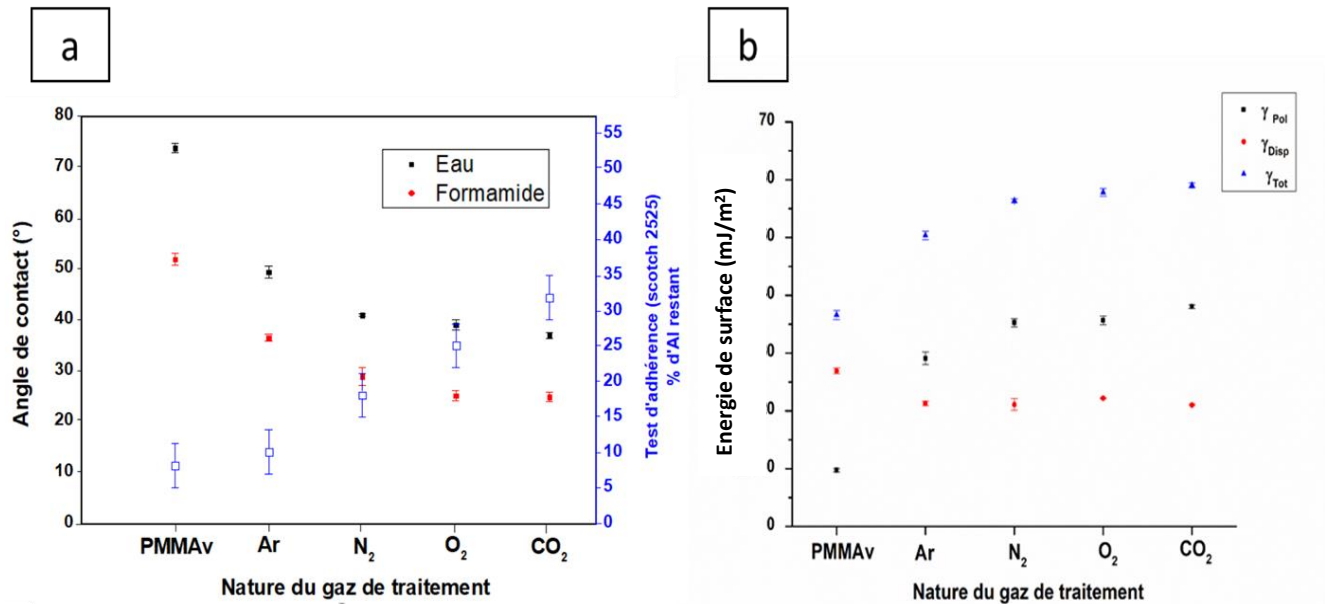


Figure IV.1. Evolution des angles de contact (a) et des énergies de surface du PMMA (b) en fonction de la nature du gaz de traitement de surface (plasma de 100 W, 1 min et 1.10^{-2} mbar).

Le PMMA vierge présente des angles de contact de $73,9 \pm 0,9^\circ$ et $52,0 \pm 1,2^\circ$ avec respectivement l'eau et le formamide. Le traitement de surface par plasma froid diminue l'angle de contact du PMMA avec les deux liquides quel que soit le gaz plasmagène utilisé. Dans le cas du traitement par plasma d'argon, les angles de contact diminuent jusqu'à $49,4 \pm 1,1^\circ$ pour l'eau et $36,6 \pm 0,7^\circ$ pour le formamide. Cependant, les traitements par plasmas réactifs (N₂, O₂, CO₂) montrent une diminution encore plus importante des angles de contact par rapport au PMMA vierge avec des valeurs minimales dans le cas du plasma de dioxyde de carbone ($37,0 \pm 0,6^\circ$ pour l'eau et $25,0 \pm 0,9^\circ$ pour le formamide). La diminution des angles de contact des échantillons traités peut être expliquée par la formation de nouvelles liaisons chimiques en surface du PMMA qui interagissent différemment avec les liquides du test. Il en résulte un meilleur étalement de la goutte ce qui réduit l'angle de contact avec la surface du polymère. Des résultats similaires ont été observés par Gururaj et al. [135]. Ces auteurs ont constaté que le traitement de surface du PMMA et du polycarbonate par plasma d'air augmente leur caractère hydrophile traduit par la réduction des angles de contact avec l'eau. Cet effet a été expliqué par le greffage de groupements chimiques oxygénés (C-O, O=C-O, C=O...) capables de former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Cette éventuelle modification chimique du PMMA représente une piste intéressante pour notre démarche de compréhension des phénomènes d'adhérence.

Comme évoqué précédemment, la mesure d'angle de goutte nous permet de calculer l'énergie de surface du PMMA à l'aide de la méthode d'OWENS-WENDT. Nous rappelons que l'énergie de surface totale du PMMA est la somme de deux composantes :

- une composante dispersive : qui regroupe les interactions de faible énergie type Van der Waals.
- une composante polaire : due aux interactions acide-base qui dépendent de la quantité de groupements polaires dans le matériau (C=O, COO, O-H ...).

la figure IV.1.b représente l'évolution de l'énergie de surface du PMMA avec ses composantes polaire et dispersive en fonction de la nature du gaz de traitement.

Tout d'abord, le PMMA vierge présente une énergie de surface totale de $36,6 \pm 0,8$ mN.m⁻¹ qui est en accord avec celles obtenues par Van Ness ($37,7$ mN.m⁻¹) [136] et Wu ($36,0$ mN.m⁻¹) [137]. Nous constatons que l'énergie de surface du PMMA augmente significativement après le traitement pour les différents gaz plasmagènes et atteint une valeur maximale dans le cas de l'échantillon traité par plasma de dioxyde de carbone ($59,0 \pm 0,4$ mN.m⁻¹). Cette variation s'explique par l'augmentation de la composante polaire qui passe de $9,7 \pm 0,3$ mN.m⁻¹ pour l'échantillon non traité à $38,0 \pm 0,3$ mN.m⁻¹ pour l'échantillon traité par plasma CO₂. La composante dispersive diminue légèrement après le traitement pour atteindre une valeur moyenne de $21,3 \pm 0,3$ mN.m⁻¹.

L'augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface des échantillons traités par plasma corrobore l'hypothèse de la formation de groupements chimiques polaires. Par ailleurs, si l'on reprend les résultats des essais d'adhérence en fonction de la nature du gaz de traitement, nous pouvons corrélérer l'amélioration de l'adhérence observée sur les échantillons traités par plasmas réactifs (N₂, O₂ et CO₂) avec l'augmentation de cette composante qui est probablement due au greffage de groupements chimiques oxygénés favorables à la formation de liaisons chimiques fortes avec l'aluminium.

Pour la suite de l'étude, nous allons nous intéresser au plasma de dioxyde de carbone qui est le gaz le plus efficace pour améliorer les propriétés de surface du PMMA (mouillabilité et adhérence).

IV.1.2 Influence de la durée de traitement

Nous avons étudié l'effet de la durée de traitement de surface par plasma CO₂ sur la mouillabilité du PMMA (50 W, 8.10⁻³ mbar). La figure IV.2.a représente l'évolution des angles de contacts du PMMA avec l'eau et le formamide en fonction de la durée du traitement. La durée 0 s correspond à l'échantillon vierge.

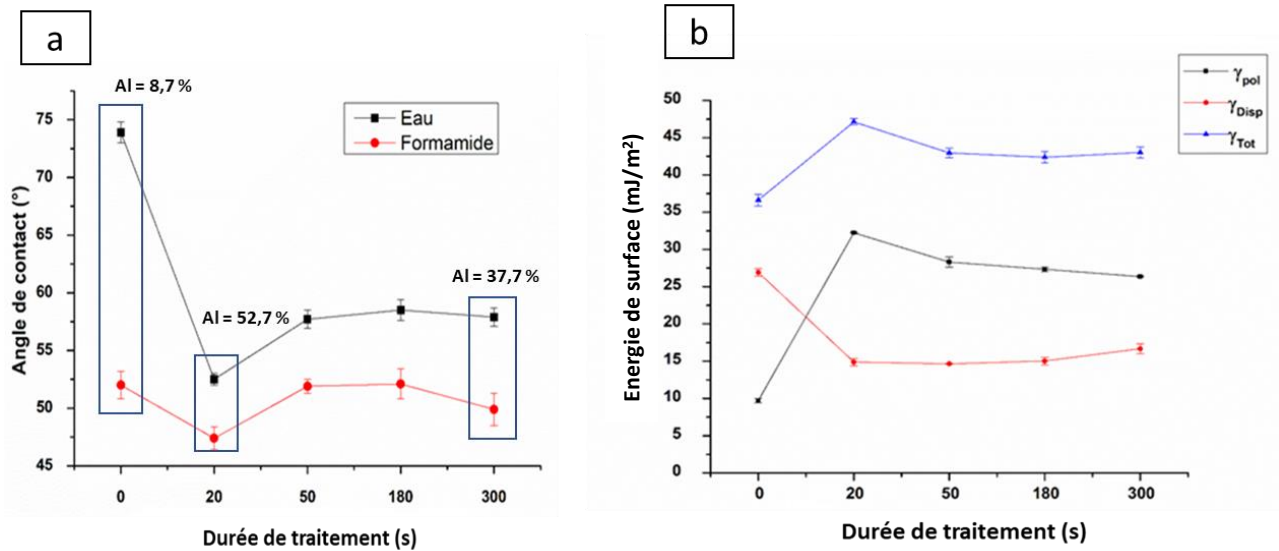


Figure IV.2. Evolution des angles de contact (a) et des énergies de surface du PMMA (b) en fonction de la durée de traitement de surface (plasma CO₂, 50 W, 8.10⁻³mbar).

Après un traitement de surface de 20 s, nous constatons une diminution significative de l'angle de contact du PMMA avec l'eau (de 73,9 ± 0,9° à 52,5 ± 0,5°) et le formamide (de 52,0 ± 1,2° à 47,4 ± 1,0°). Nous constatons également qu'au-delà de 50 s de traitement, les angles de contact du PMMA atteignent un palier (autour de 58,0 ± 0,8° avec l'eau et 51,3 ± 1,1° avec le formamide) supérieur aux angles obtenus pour un traitement de 20 s.

Comme dans l'étude précédente, nous avons calculé les composantes polaires (γ_{pol}), dispersives (γ_{dis}) ainsi que l'énergie de surface totale (γ_{tot}) à l'aide de la méthode conventionnelle d'Owens-Wendt. Les résultats sont représentés dans la figure IV.2.b.

Nous remarquons qu'après 20 secondes de traitement par plasma CO₂, une valeur maximale de l'énergie de surface totale du PMMA est atteinte (47,1 ± 0,4 mN.m⁻¹). L'augmentation de la durée de traitement ne semble pas être bénéfique pour l'amélioration de l'énergie de surface. A nouveau, la durée du traitement influence principalement la composante polaire de l'énergie de surface. Cette dernière augmente significativement après 20 secondes d'exposition au plasma passant de 9,2 ± 0,3 mN.m⁻¹ à 32,3 ± 0,3 mN.m⁻¹ puis diminue

progressivement. La composante dispersive diminue avec le traitement plasma mais reste stable quel que soit sa durée ($\approx 15 \text{ mN.m}^{-1}$).

Par ailleurs, selon le plan d'expérience présenté dans le chapitre III, la meilleure adhérence entre le PMMA et l'aluminium a été obtenue pour une durée de traitement de surface de 20 s (% Al restant = 52,7 %), ce qui correspond à une valeur maximale de l'énergie de surface et de la composante polaire en particulier. Ce résultat conforte l'hypothèse de la formation d'un maximum de groupements chimiques polaires favorables à l'amélioration de l'adhérence Al/PMMA. De plus, nous supposons que les traitements de durées plus élevées peuvent dégrader la surface du polymère ce qui limite le mécanisme de greffage de groupements polaires. Cette hypothèse sera étudiée plus en détail dans la section suivante.

IV.1.3 Influence de la puissance de traitement

De la même façon que l'étude précédente, nous avons mesuré les angles de contact avec l'eau et le formamide sur des échantillons de PMMA ayant subi des traitements plasma CO_2 avec une pression de 8.10^{-3} mbar, une durée de 20 s et une puissance de traitement variant entre 50 W et 200 W. Les résultats sont présentés dans la figure IV.3.a.

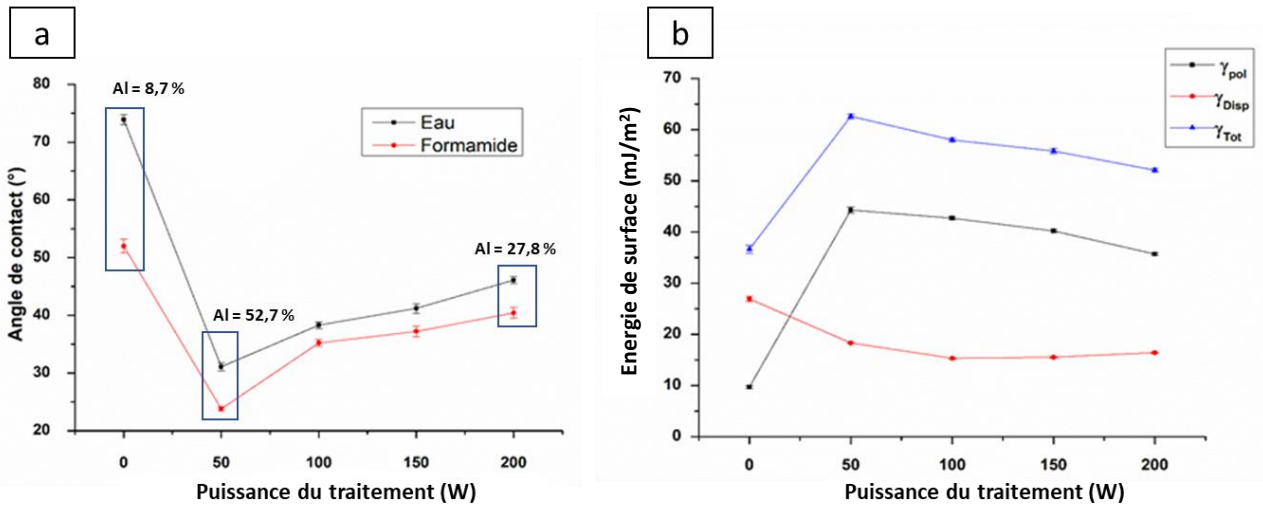


Figure IV.3. Evolution des angles de contact (a) et des énergies de surface du PMMA (b) en fonction de la puissance de traitement de surface (plasma CO_2 , 20s, 8.10^{-3} mbar).

Dans tous les cas, le traitement de surface diminue l'angle de contact du PMMA avec les deux liquides du test. Un traitement de surface à une puissance de 50 W diminue significativement l'angle de contact avec l'eau (de $73,9 \pm 0,9^\circ$ à $31,1 \pm 0,7^\circ$) et le formamide (de $52,0 \pm 1,2^\circ$ à $23,8 \pm 1,0^\circ$). L'augmentation de la puissance de traitement jusqu'à 100 W

provoque une augmentation des angles de contact pour atteindre $38,3 \pm 0,6^\circ$ pour l'eau et $35,2 \pm 0,6^\circ$ pour le formamide. Le passage d'une puissance de 100 W à 200 W augmente légèrement les angles de contact jusqu'à $46,1 \pm 0,6^\circ$ avec l'eau et $40,4 \pm 0,9^\circ$ avec le formamide.

Le calcul des énergies de surface des mêmes échantillons (figure IV.3.b) montre une nette augmentation de ce paramètre. Après un traitement par un plasma de faible puissance (50 W), l'énergie de surface atteint $62,6 \pm 0,4 \text{ mN.m}^{-1}$ contre $36,6 \pm 0,8 \text{ mN.m}^{-1}$ pour l'échantillon non traité. Cette augmentation est due à la forte augmentation de la composante polaire qui atteint une valeur maximale de $44,6 \pm 0,6 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le même traitement plasma. Ceci montre que le nombre d'interactions polaires initialement faible est largement augmenté après le traitement. Les traitements à puissances élevées ($\geq 100 \text{ W}$) semblent être un peu moins efficaces pour augmenter l'énergie de surface du PMMA et notamment sa composante polaire. Ceci peut être dû à la perte de groupements chimiques polaires sous l'action des espèces actives du plasma telles que les radiations UV et les ions. Nous explorerons cette hypothèse dans une étude approfondie de la chimie de surface dans la section IV.2.

Par ailleurs, la composante dispersive de l'énergie de surface diminue avec la puissance de traitement puis atteint un palier pour les puissances supérieures à 100 W autour de $15,7 \pm 0,1 \text{ mN.m}^{-1}$.

IV.1.4 Stabilité de la surface du PMMA après le traitement

La durabilité dans le temps des propriétés des échantillons ayant subi un traitement de surface est d'un intérêt majeur, notamment pour les procédés industriels qui peuvent nécessiter un transfert d'échantillons entre plusieurs dispositifs ou plusieurs sites de production. Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur la stabilité du traitement des échantillons dans le temps. La démarche adoptée est de mesurer l'évolution de l'énergie de surface des échantillons sur une durée de 500 heures de stockage à l'air ambiant. Nous avons choisi de mesurer ces variations sur un échantillon de PMMA traité par plasma CO_2 dans les conditions de « bonne adhérence » déterminées précédemment ($P_w = 50 \text{ W}$, $t = 20 \text{ s}$, $P_r = 8.10^{-3} \text{ mbar}$). Les résultats sont représentés sur la figure IV.4.

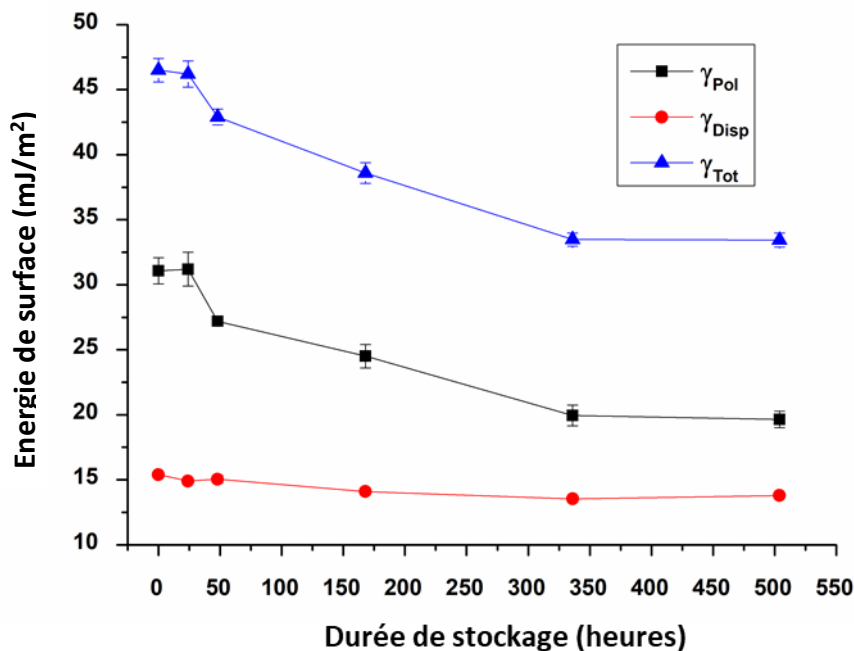


Figure IV.4. Evolution de l'énergie de surface polaire, dispersive et totale du PMMA en fonction de la durée de stockage après le traitement de surface (Plasma CO₂, Pw = 50 W, t = 20 s, Pr = 8.10⁻³ mbar).

Quelques minutes après le traitement de surface (durée de transfert des échantillons du réacteur plasma vers le goniomètre), l'énergie de surface totale du PMMA est de $46,5 \pm 0,9$ mN.m⁻¹. Cette valeur se révèle stable jusqu'à **24 heures** après le traitement. Au-delà, elle commence à diminuer progressivement en fonction du temps jusqu'à atteindre un palier autour de $34,8 \pm 0,2$ mN.m⁻¹ après 336 heures de stockage. Ce changement est dû à la diminution de la composante polaire qui passe de $31,2 \pm 1,3$ mN.m⁻¹ après 24 heures de stockage à $19,9 \pm 0,8$ mN.m⁻¹ après 336 heures de stockage. La composante dispersive reste quasiment stable pendant toute la durée de stockage autour d'une valeur moyenne de $15,0 \pm 0,2$ mN.m⁻¹. Nous pouvons supposer que la diminution de l'énergie de surface du PMMA après 24 heures du traitement est une conséquence d'une modification des groupements chimiques polaires qui ont été à l'origine de l'augmentation de l'énergie de surface [138,139].

D'après la littérature, l'évolution de surface des polymères traités peut être due à la réorganisation de l'extrême surface par la reptation des groupements oxygénés (greffés lors du traitement plasma) vers le volume du polymère [140]. Ce mécanisme permet au polymère de minimiser son énergie de surface et d'atteindre un équilibre thermodynamique avec le milieu ambiant.

Mortazavi et al. [141] ont proposé un modèle de diffusion et de réorganisation de surface en fonction de la taille des chaînes fonctionnalisées présentes à la surface du polymère. Ils ont rapporté que les courtes chaînes diffusent facilement dans la masse du polymère (figure IV.5.a). Cependant, les chaînes les plus longues subissent un processus de reptation dans lequel les parties modifiées s'orientent vers le volume du polymère (figure IV.5.b).

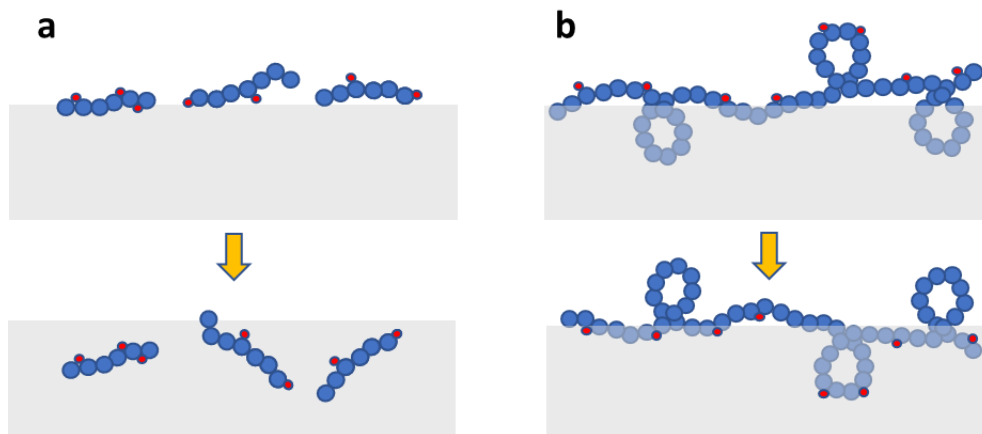


Figure IV.5. Représentation schématique des processus de diffusion des chaînes courtes (a) et de reptation des chaînes longues du PMMA (b) (les groupements chimiques fonctionnels sont représentés par des sphères rouges).

Pour conclure cette étude, le traitement de surface du PMMA par plasma dans des conditions de bonne adhérence (plasma CO₂, 50 W, 20 s) augmente significativement la composante polaire de l'énergie de surface du polymère. Celle-ci a été corrélée avec l'amélioration des propriétés adhésives du PMMA. Nous émettons donc l'hypothèse que le traitement de surface par plasma CO₂ permet de greffer des groupements chimiques à caractère polaire. De par leur forte réactivité, ces groupements sont capables de former des liaisons fortes avec l'aluminium augmentant ainsi l'adhérence.

Il est également important de noter que la surface du PMMA traité par plasma CO₂ reste stable pendant 24h. Ainsi, si la métallisation du PMMA est prévu dans une enceinte autre que celle du traitement de surface, il est recommandé de ne pas dépasser 24h d'exposition à l'air avant de réaliser le dépôt.

Dans l'optique de mieux comprendre les phénomènes chimiques se déroulant à la surface du PMMA lorsqu'il est exposé au plasma, nous avons étudié la nature des liaisons chimiques formées à la surface du PMMA traité puis métallisé avec une couche mince d'aluminium. La technique la plus adaptée à cette étude est l'XPS.

IV.2 Modification de la chimie de surface du PMMA par plasma DC pulsé

IV.2.1 Analyse XPS d'un échantillon traité par plasma DC pulsé

La Figure IV.6 représente les spectres C1s du PMMA vierge et du PMMA traité par plasma CO₂ sous des conditions de bonne adhérence (20 s, 50 W, 8.10⁻³ mbar). Les proportions élémentaires des liaisons de carbone ont été déterminées à partir de ces spectres et comparées aux valeurs théoriques. Ces résultats sont présentés dans le Tableau IV.1.

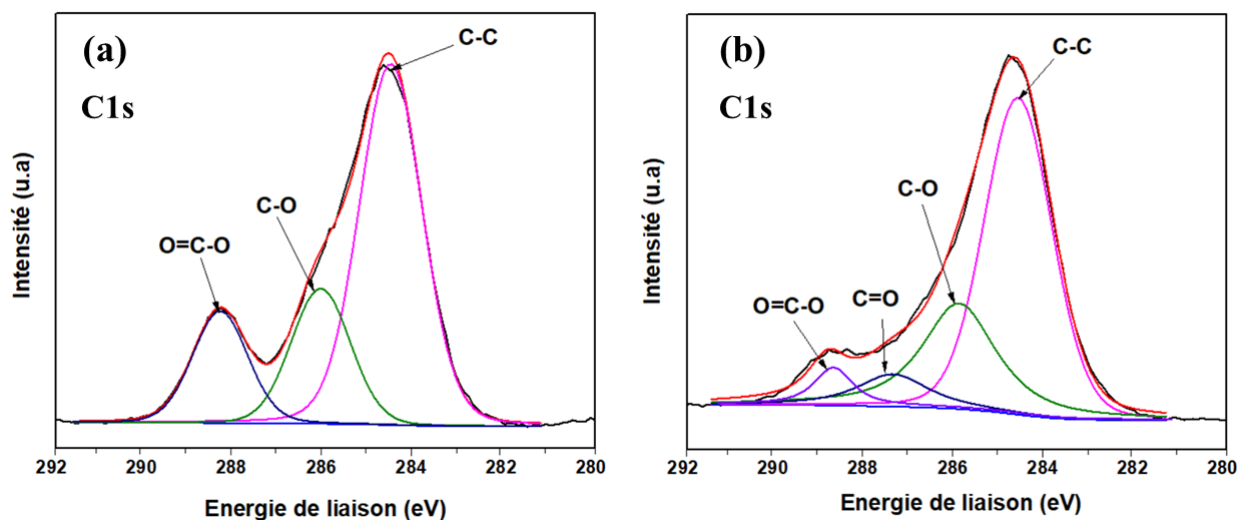


Figure IV.6. Spectres C1s du PMMA vierge (a) et du PMMA traité par plasma CO₂ (50 W, 20s et 8.10⁻³ mbar) (b).

La déconvolution des spectres C1s du PMMA non traité a révélé la contribution de trois types de liaison chimique : C-C (284,5 eV), C-O (286,2 eV) et O=C-O (288,4 eV) avec des pourcentages de contribution très proches des pourcentages théoriques calculés à partir de la formule chimique du monomère du PMMA. Des changements significatifs de liaisons chimiques du PMMA ont eu lieu après le traitement plasma. Nous remarquons que l'intensité des pics C-C et O=C-O diminue alors que la contribution C-O augmente. Cela peut s'expliquer par la scission de la chaîne de carbone permettant la fixation d'oxygène supplémentaire [142]. Nous avons constaté également l'apparition d'une nouvelle composante située à 287,4 eV, qui correspond au groupement carbonyle (C=O). Un résultat similaire a été montré par Vesel et Mozetic [143]. Ils ont rapporté que le traitement de surface du PMMA par plasma d'oxygène pendant 30 secondes permet la fixation de nouveaux groupements carbonyles, ce qui augmente la quantité d'oxygène totale à la surface de l'échantillon traité.

Dans le même contexte, Ozgen et al. [144] ont étudié les modifications chimiques des films de PMMA par plasma d'oxygène. Ils ont rapporté l'apparition de deux nouveaux groupements fonctionnels suite au traitement de surface. L'un de ces groupes fonctionnels situés à 287,5 eV a été attribué au groupement carbonyle (C=O) qu'on observe également dans notre étude. L'autre positionné à 290,1 eV, correspondait à des groupes carbonates (R1-O(C=O)-O-R2) que nous ne voyons pas sur nos spectres. Par ailleurs, Wertheimer et al. [145] ont observé le même phénomène d'oxydation lors du traitement de surface du polyéthylène par plasma d'air. Le spectre C1s du polyéthylène non traité présentait un seul pic de carbone (C-C). Les auteurs ont remarqué l'apparition de trois nouvelles contributions après 30 s de traitement. Ces contributions ont été attribuées aux liaisons C-O, C=O et O=C-O.

Nous avons représenté sur la figure IV.7 les spectres O1s du PMMA avant et après un traitement de surface par plasma CO₂. Le spectre O1s du PMMA vierge est caractérisé par deux contributions : C-O (533,3 eV) et C=O (534,7 eV) avec des pourcentages respectifs de 50,5 % et 49,5 % en accord avec leurs contributions attendues. Le spectre O1s du PMMA traité montre une augmentation du pourcentage des liaisons C-O. Cette augmentation est en accord avec la formation de nouveaux groupements oxygénés qui sont à l'origine de l'augmentation du caractère hydrophile du PMMA comme nous l'avons déjà évoqué.

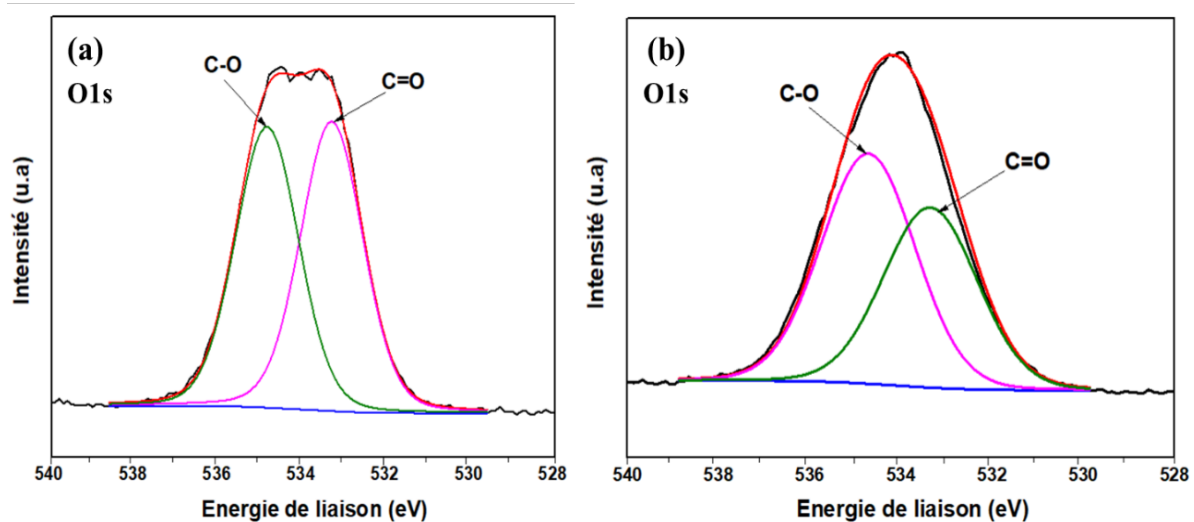


Figure IV.7. Spectres O1s du PMMA vierge (a) et du PMMA traité par plasma CO₂ (50 W, 20s et 8.10⁻³ mbar) (b).

Tableau IV.1. Proportions des différents environnements du PMMA vierge et traité par plasma CO₂.

	Liaisons chimiques	Energie de liaison (eV)	Pourcentages théoriques	Pourcentages expérimentaux	
			PMMA vierge (%)	PMMA vierge (%)	PMMA traité par plasma CO ₂ (%)
Spectres C1s	C-C	284,5 [146]	60	61,5	56,3
	C-O	286,0 [147,148]	20	19,5	24,6
	O=C-O	288,4 [143,144]	20	18	11,9
	C=O	287,5 [126,143]	-	-	7,5
Spectre O1s	C=O	533,3 [150,151]	50	49,5	43,9
	C-O	534,7 [150,151]	50	50,5	56,1

Après avoir analysé la surface du PMMA traité par plasma froid de CO₂, nous nous intéressons maintenant à l'étude de l'interface entre le PMMA traité et la couche d'aluminium. L'objectif de cette étude est de mieux comprendre l'effet des modifications chimiques que subit le PMMA à savoir la scission des chaînes carbonées et l'apparition des groupements carbonyles sur l'adhérence des films d'aluminium.

IV.2.2 Analyse XPS de l'interface entre le PMMA et le film d'aluminium

Nous avons réalisé une analyse XPS d'un échantillon de PMMA traité par plasma CO₂ dans des conditions de bonne adhérence puis revêtu d'une couche d'aluminium d'épaisseur comprise entre 1 et 3 nm afin d'analyser l'interface Al/PMMA. La figure IV.8 représente les spectres C1s et Al2p du PMMA revêtu du film d'aluminium. Les caractéristiques des spectres sont représentées dans le tableau IV.2.

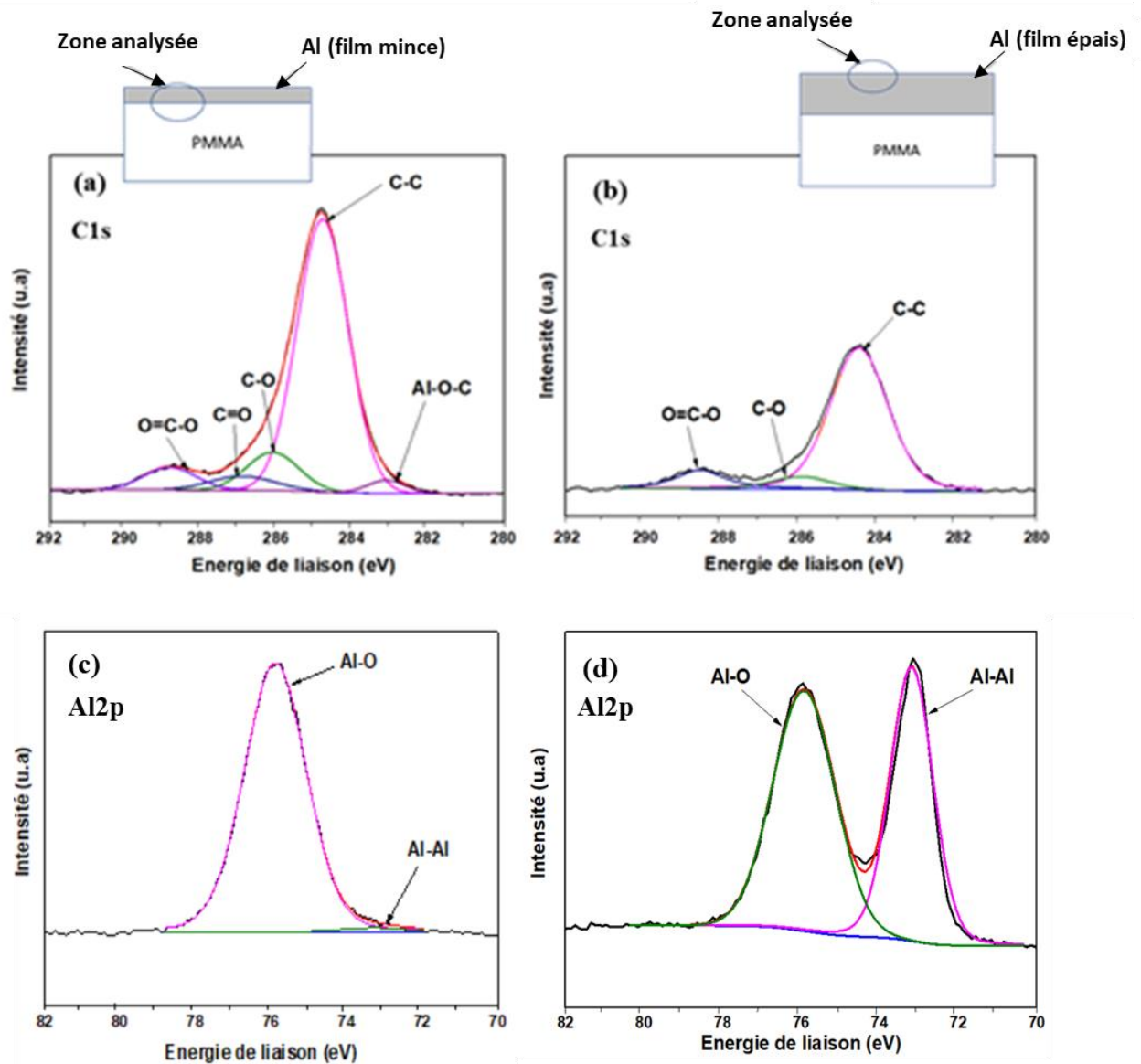


Figure IV.8. (a) Spectres C1s du PMMA traité par plasma CO₂ et revêtu d'aluminium sous forme de film mince (1 à 3 nm) et (b) film épais (100 nm), et (c) spectres Al2p du PMMA traité et revêtu d'un film mince d'aluminium (1 à 3 nm) et (d) film épais (100 nm).

Tableau IV.2. Proportions des différents environnements du PMMA traité par plasma CO₂ et revêtu d'un film mince d'aluminium (1 à 3 nm).

	Liaisons chimiques	Energie de liaison (eV)	Pourcentage de contributions (%)
Spectre C1s	C-C	284,5 [146,149]	58,7
	C-O	286,0 [147,148]	18,1
	O=C-O	288,4 [143,144]	9,0
	C=O	287,5 [126,143]	5,0
	Al-O-C	283,1 [152,153]	9,2
Spectre Al2p	Al-Al	73,1 [154]	1,9
	Al-O	75,9 [152,155]	98,1

Le spectre C1s (figure IV.8.a) montre une légère augmentation de la contribution des liaisons C-C par rapport au cas du PMMA traité et non revêtu. Cette augmentation inattendue peut être due à la mesure du carbone supplémentaire provenant de l'adsorption d'impuretés carbonées sur l'échantillon revêtu lors de son transfert de l'équipement PVD vers la chambre d'analyses XPS [156]. Cette hypothèse a été confirmée par la présence de pics de carbone (C-C, C-O et O=C-O) sur le spectre C1s d'un échantillon revêtu de 100 nm d'aluminium (figure IV.8.b). Par ailleurs, nous observons la présence d'une nouvelle contribution à 283,1 eV attribuée à la liaison Al-O-C [157]. Il faut noter que les liaisons Al-O-C n'ont pas été observées sur le spectre C1s du PMMA couvert d'une couche d'aluminium de 100 nm (figure IV.8.b). De plus, comme nous le montrons sur la figure IV.8.c, le spectre Al2p se compose d'un pic majoritaire Al-O situé à 75,9 eV et d'un pic minoritaire Al-Al vers les 73,1 eV. Selon la littérature, le pic (Al-O), également présent sur le spectre Al2p d'un film épais (figure IV.8.d), inclut généralement des liaisons liées à l'oxydation de la couche d'aluminium mais aussi aux liaisons Al-O-C [152,154]. Ceci nous permet de penser que les liaisons Al-O-C se forment à l'interface Al-PMMA lors du dépôt du film d'aluminium.

La comparaison entre le spectre C1s du PMMA traité par plasma CO₂ (figure IV.6.b) et celui relatif au PMMA traité par plasma CO₂ et revêtu d'un film mince d'aluminium (figure IV.8.a) montre une diminution de toutes les liaisons contenant de l'oxygène (C-O, C=O et O=C-O). L'origine de cette diminution peut être due à la présence de la couche d'aluminium sur le

PMMA, ou au fait que ces liaisons soient rompues pour former ensuite des groupements Al-O-C à l'interface Al/PMMA.

Afin d'étudier ces deux hypothèses, nous avons calculé le coefficient d'atténuation du signal provenant du PMMA par la couche d'aluminium suivant le modèle théorique présenté dans le chapitre II. Ensuite, nous avons comparé l'allure du spectre atténué calculé théoriquement (spectre du PMMA traité multiplié par le coefficient d'atténuation) avec celle du spectre mesuré par XPS en s'affranchissant des contributions liées à la pollution (soustraction des spectres a et b).

Nous rappelons ici les deux équations que nous avons utilisées pour calculer l'épaisseur théorique de la couche d'aluminium (d_{Al}) et le coefficient d'atténuation C_{att} :

$$d_{Al} = -\lambda_{Al}^c \cdot \cos \theta \cdot \ln \left[\frac{I_c}{I_c^\infty} \right] \quad (IV.2)$$

$$C_{att} = \exp \left(\frac{-d_{Al}}{\lambda_{Al}^c \cos \theta} \right) \quad (IV.3)$$

Les paramètres de calcul du coefficient d'atténuation sont récapitulés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Valeurs numériques des paramètres utilisés dans le calcul du coefficient d'atténuation du signal provenant du PMMA revêtu d'aluminium.

Paramètre	Valeur	Unité
λ_{Al}^c	9,48	Å
I_c^∞	16498	u.a
I_c	4635,4	
θ	0	°

A l'aide de ces paramètres et des équations IV.2 et IV.3, nous obtenons une épaisseur d'aluminium de **12 Å**, ce qui donne un coefficient d'atténuation de **0,282**.

Nous avons représenté sur la figure IV.9 le spectre C1s du PMMA traité par plasma CO₂ avec les intensités des pics atténuées et le spectre C1s du PMMA traité par plasma et revêtu par une couche d'aluminium.

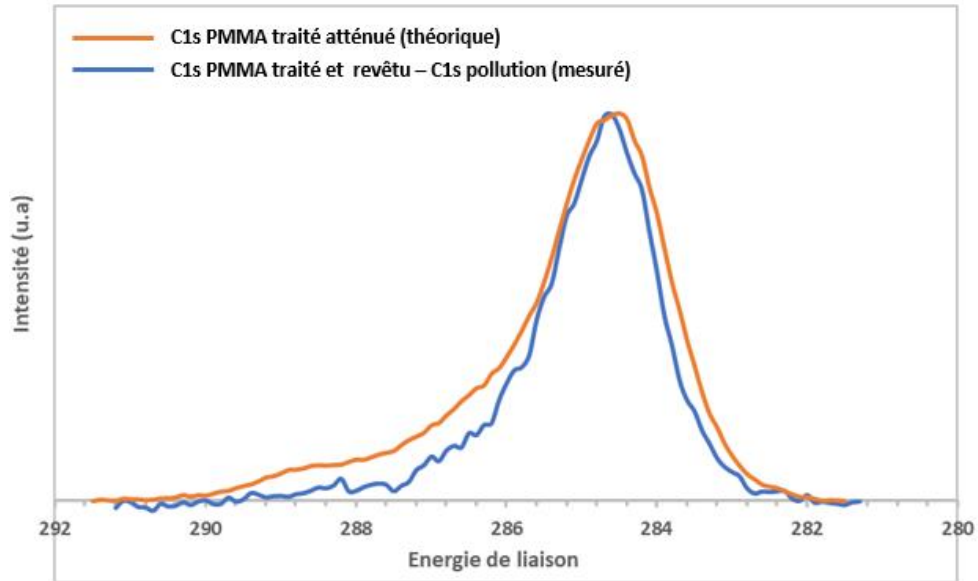


Figure IV.9. Comparaison entre le spectre C1s du PMMA traité par plasma CO₂ avec des intensités de pics atténuées et le spectre C1s du PMMA traité par plasma et revêtu par une couche d'aluminium.

Nous constatons une différence en forme et en intensité des pics entre le spectre C1s atténué du PMMA traité et le spectre C1s mesuré du PMMA traité et revêtu d'aluminium. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle la diminution de la proportion des groupements oxygénés (C-O, C=O, O=C-O) après le dépôt d'aluminium n'est pas due seulement à la présence de la couche d'aluminium mais aussi à leur contribution à la formation des liaisons Al-O-C observées sur le spectre XPS du PMMA revêtu. Ce résultat est conforme aux travaux de Pireaux et al. [158] et Petit et al. [159] qui ont rapporté que l'adhérence entre l'aluminium et le polymère est assurée par la formation de liaisons Al-O-C entre les atomes d'aluminium et les groupements chimiques oxygénés du polymère.

IV.3 Comparaison entre les modifications chimiques induites par plasma DC pulsé et micro-onde

Nous représentons sur la figure IV.10 les spectres C1s de deux échantillons de PMMA traités par plasma CO₂ dans des conditions de bonne adhérence puis revêtus d'un film mince d'aluminium. Le premier échantillon a été traité par plasma DC pulsé (50 W, 20 s, $8 \cdot 10^{-3}$ mbar) et le deuxième par plasma micro-ondes (50 W/crayon, 20 s, $8 \cdot 10^{-3}$ mbar). Le tableau IV.4 regroupe les proportions des environnements chimiques de chaque échantillon.

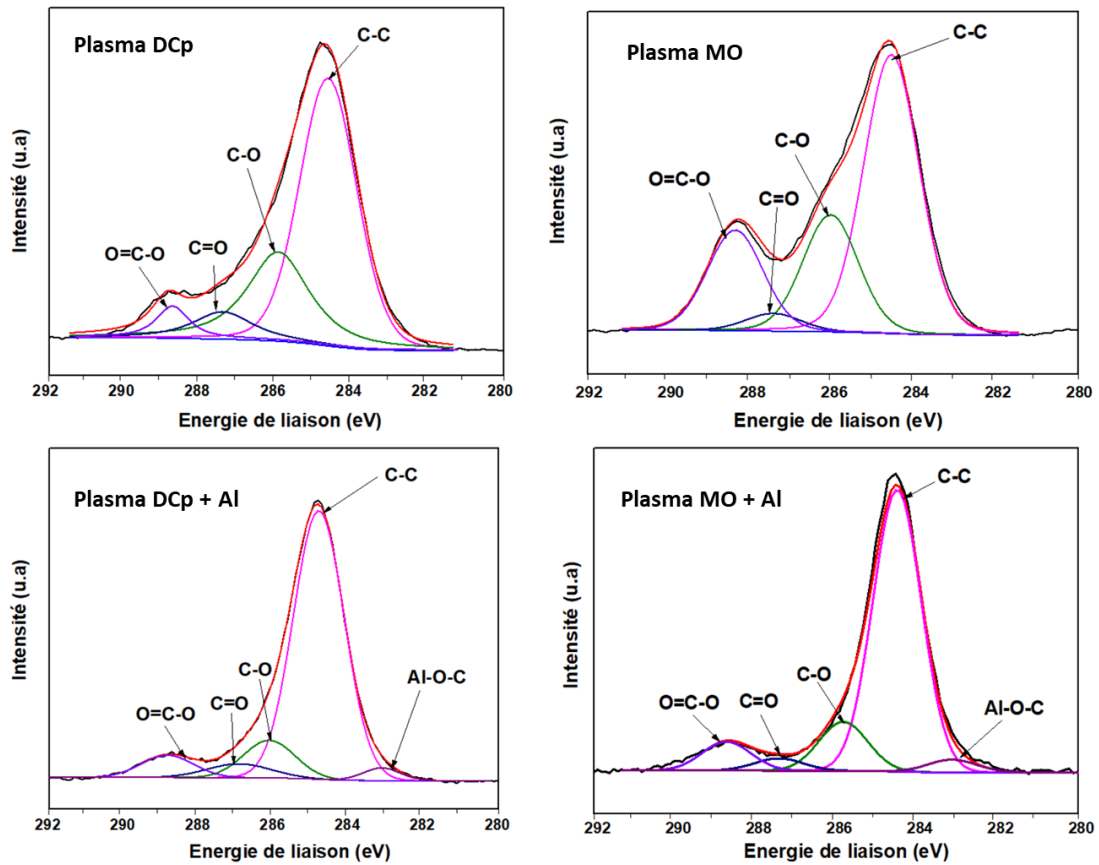


Figure IV.10. Spectres C1s du PMMA traité par plasma froid DC pulsé (à gauche) et micro-onde (à droite) et revêtu d'un film d'aluminium.

Tableau IV.4. Pourcentage des environnements chimiques du carbone des échantillons traités par plasma DC pulsé et micro-ondes, revêtus d'un film d'aluminium.

Liaison	Energie (eV)	Pourcentages de contributions (%)				
		PMMA vierge	PMMA traité Plasma DC pulsé	PMMA traité Plasma DC pulsé + couche d'Al	PMMA traité Plasma MO	PMMA traité Plasma MO + couche d'Al
C-C	284,5	61,5	56,3	58,7	50,2	65,9
C-O	286,0	19,5	24,6	18,1	27,3	21,6
C=O	287,5	-	7,5	5	3,9	2,8
O=C-O	288,4	18	11,9	9	18,6	7,3
Al-O-C	283,1	-	-	9,2	-	2,4

Nous rappelons que le pourcentage des liaisons de carbone (C-C) du PMMA vierge est de 61,5 %. Cette valeur diminue de 5,2 % pour le traitement DC pulsé et de 11,3% pour le traitement micro-ondes. Cette diminution peut s'expliquer par la scission des liaisons C-C pour

former des groupements C-O qui augmentent de 5,1 % et de 7,8 % par le traitement DC pulsé et micro-ondes respectivement. Nous constatons également que la densité des groupements carbonyles (C=O) greffés sur la surface des échantillons traités est nettement plus importante pour un traitement DC pulsé (7,5 %) par rapport à un traitement micro-ondes (3,9 %).

De plus, les liaisons O=C-O diminue de 6,1% dans le cas d'un plasma DC pulsé mais reste quasiment stables pour un plasma micro-ondes. Ceci nous permet de penser que les groupements carbonyles se forment (au moins en partie) par la rupture des liaisons O=C-O.

En ce qui concerne les échantillons traités puis revêtus d'aluminium, nous observons que la quantité des liaisons interfaciales Al-O-C est plus importante dans le cas de l'échantillon traité par DC pulsé (9,2 %) que celui traité par micro-ondes (2,4 %). Nous allons confirmer ce résultat à travers l'analyse des spectres Al2p des mêmes échantillons (figure IV.11).

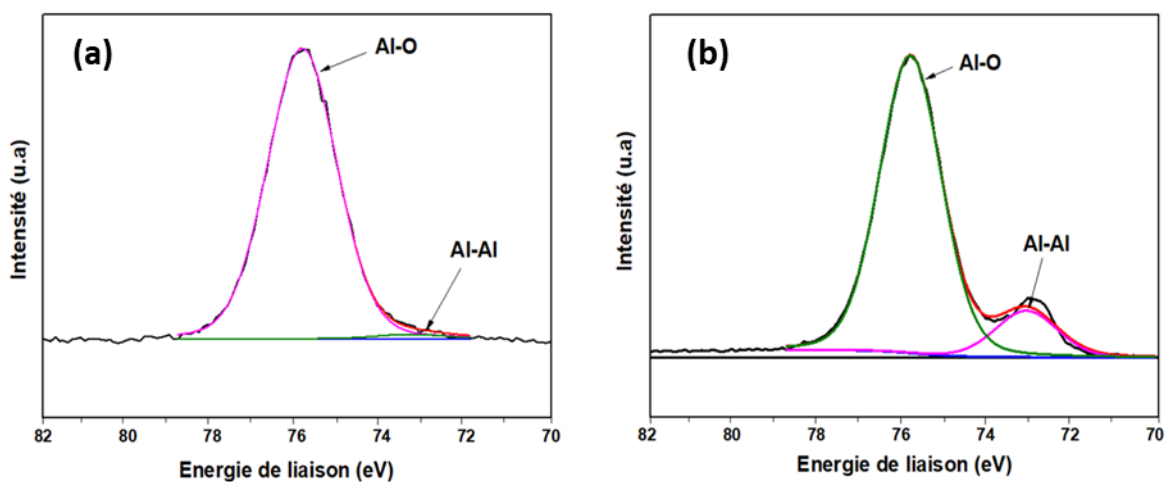


Figure IV.11. Spectres Al2p du PMMA traité par : DC pulsé (a), micro-onde (b) et revêtu par une couche mince d'aluminium.

La décomposition des spectres Al2p montre la présence majoritaire de liaisons Al-O (75,9 eV) avec une composante minoritaire de liaisons Al-Al (73,1 eV). Comme nous l'avons indiqué précédemment, le pic Al-O a deux origines : l'oxydation de surface de la couche d'aluminium et les liaisons interfaciales Al-O-C. Le calcul des pourcentages des contributions (tableau IV.5) des deux liaisons (Al-O et Al-Al) montre que les échantillons traités par plasma DC pulsé comportent dix fois plus de liaisons Al-O qu'un échantillon traité par plasma micro-ondes tel que le rapport Al-Al/Al-O est de 0,15 pour un traitement micro-ondes et seulement 0,015 pour un traitement DC pulsé. Si l'on considère que la pollution par l'oxyde d'aluminium est identique, cela confirme la création de plus de liaisons interfaciales Al-O-C entre le PMMA traité par plasma DC pulsé et le film d'aluminium.

Tableau IV.5. Comparaisons des rapports Al-Al/Al-O à l'interface Al/PMMA en fonction du type de traitement de surface.

		Plasma DC pulsé	Plasma MO
Liaison	Energie (eV)	Rapport Al-Al / Al-O	
Al-O	75,9	0,015	0,15
Al-Al	73,1		

Pour conclure sur cette partie, comparativement au plasma DC pulsé, il semble que les sources micro-ondes soient moins favorables à la formation des groupements carbonyles (C=O). Par conséquent, le nombre de liaisons interfaciales Al-O-C formées pendant le dépôt d'aluminium est plus faible ce qui explique le manque d'adhérence des échantillons traités par plasma micro-ondes même sous des conditions optimales de traitement de surface (50W/crayon, 20 s, 8.10^{-3} mbar).

Après avoir montré l'importance de la fonctionnalisation de surface sur l'adhérence du PMMA, nous nous intéressons maintenant à l'étude de l'interaction entre les espèces créées dans un plasma CO₂ (radiation UV, atomes et ions d'oxygène) et le PMMA. Cette étude nous permettra de mieux comprendre les causes de manque d'adhérence entre le PMMA et l'aluminium.

IV.4 Effet des différentes espèces d'un plasma DC pulsé de CO₂ sur l'adhérence Al/PMMA

Même s'il est bien connu que le traitement plasma contribue à améliorer les propriétés adhésives des polymères, il est difficile d'atteindre une excellente adhérence entre le PMMA et les films d'aluminium déposés par plasma. Le plan d'expériences (chapitre III) a montré que dans le cas d'un traitement de surface par plasma CO₂, l'adhérence est beaucoup plus importante pour un traitement de surface de courte durée. Une hypothèse est que l'exposition excessive du PMMA au plasma dégrade ses propriétés adhésives. Selon la littérature, la perte d'adhérence peut être due à la dégradation du polymère causée par les différentes espèces présentes (rayonnements UV, atomes, ions ...) entraînant la scission des chaînes carbonées (C-C), un phénomène que nous avons déjà observé dans notre précédente étude XPS (tableau IV.1) [155,156,160,161].

IV.4.1 Effet des UV du plasma sur l'adhérence du PMMA

Pour étudier l'effet des rayonnements UV pendant le traitement de surface, nous avons recouvert la surface des échantillons de PMMA par des lames de verre et de quartz qui ont des longueurs d'ondes de coupure de 340 nm et 200 nm respectivement (figure IV.12).

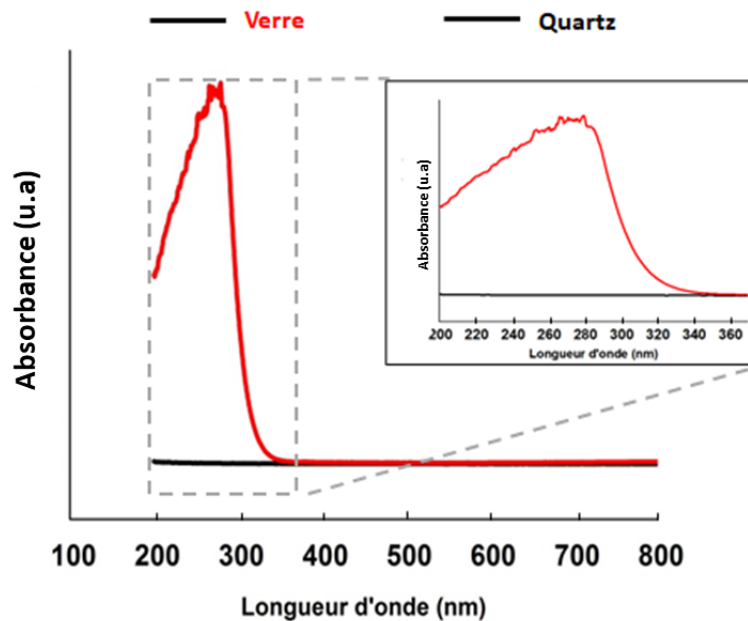


Figure IV.12. Spectres UV-visible d'une lame de verre microscopique et d'une lame de quartz.

Cette configuration nous permettra d'étudier la modification de surface du PMMA en fonction de l'énergie des rayonnements UV du plasma en protégeant la surface du PMMA des bombardements ioniques qui peuvent également contribuer à la dégradation de surface du polymère [162].

Comme dans l'étude précédente, nous avons étudié les modifications de surface du PMMA par XPS. La figure IV.13 montre l'évolution des différents états chimiques des atomes de carbone pour le PMMA non traité et le PMMA exposé aux rayonnements UV d'un plasma CO₂ généré dans des conditions de bonne adhérence (50 W, 20 s et 8.10⁻³ mbar).

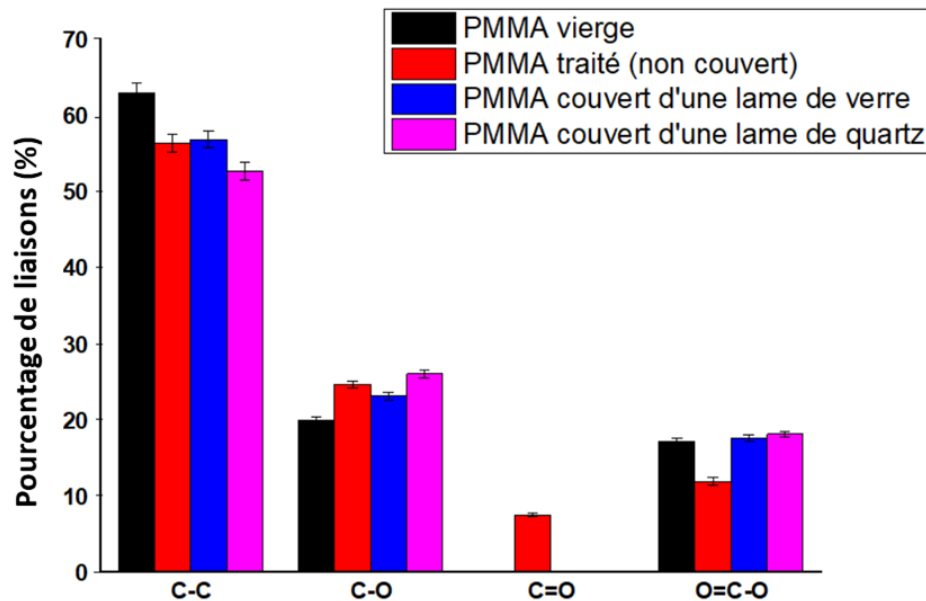


Figure IV.13. Evolution des différents états chimiques des atomes de carbone pour le PMMA vierge (non traité), du PMMA traité (exposé à toutes les espèces du plasma), et le PMMA exposé aux rayonnements UV d'un plasma CO₂ (50 W, 20 s et 8.10⁻³ mbar).

Tout d'abord, nous pouvons souligner que les groupements carbonyles n'apparaissent pas sur le spectre du PMMA exposé aux UV du plasma, ce qui signifie que ces liaisons ne sont pas photo-induites mais nécessitent la présence d'espèces oxygénées provenant du plasma. De plus, nous observons une diminution du pourcentage des liaisons C-C en fonction de l'énergie du rayonnement UV. Cette diminution est plus importante pour l'échantillon exposé à un rayonnement UV de longueur d'onde de 200 nm (recouvert de lame de quartz) que pour celui exposé à des rayonnements UV de longueur d'onde supérieure à 340 nm (recouverts avec lame de verre). Ce phénomène correspond à une scission de la chaîne carbonée conduisant à la formation de liaisons C-O. Nous constatons également que l'évolution du rapport C-O/C-C est la même que ce soit pour les échantillons exposés à toutes les espèces du plasma (C-O/C-C = 0,43) ou pour les échantillons exposés uniquement à des rayonnements UV de haute énergie (C-O/C-C = 0,44). Ce résultat suggère que la scission des liaisons C-C pour former des liaisons C-O est un phénomène photo-induit et ne nécessite pas la présence d'espèces oxygénées. Au contraire, les liaisons O=C-O restent stables sous exposition aux rayons UV, alors qu'elles diminuent dans des conditions normales de plasma. Ainsi, la scission des liaisons O=C-O est due à un autre phénomène impliquant d'autres espèces de plasma (atomes d'oxygène, ions...) et semble être liée à la formation des carbonyles.

Pour corréler la modification de surface du PMMA par le rayonnement UV à ses propriétés d'adhérence, les mêmes échantillons ont été revêtus d'aluminium (couche de 100 nm) et caractérisés à l'aide du test de quadrillage. Nous avons choisi d'utiliser le scotch 3M-202 (moins adhérent que le scotch 2525 utilisé auparavant) pour éviter l'arrachement de toute la couche étant donné que le PMMA non traité présente une très faible adhérence avec l'aluminium. Comme le montre la figure IV.14, le PMMA recouvert d'une lame de quartz a une plus mauvaise adhérence avec le film d'aluminium ($7,5 \pm 4,4 \%$) par rapport au PMMA vierge ($20,0 \pm 4,4 \%$) et le PMMA recouvert d'une lame de verre ($18,0 \pm 4,4 \%$). Ce résultat pourrait s'expliquer par une photo-dégradation de la surface du PMMA qui serait à l'origine de la formation d'une interface fragile avec le film d'aluminium. En effet, le substrat recouvert de lame de quartz est exposé à des rayonnements UV de haute énergie ($\lambda \geq 200 \text{ nm}$, $E \leq 6,2 \text{ eV}$). Ces rayonnements conduisent à une rupture des liaisons C-C ayant une énergie de dissociation de $3,6 \text{ eV}$ (345 nm). L'échantillon de PMMA recouvert d'une lame de verre est exposé à un flux de rayonnement UV d'énergie plus faible ($\lambda \geq 340 \text{ nm}$, $E \leq 3,64 \text{ eV}$). La rupture des liaisons carbonées serait moins importante dans ce cas, ce qui explique la légère diminution des liaisons C-C. C'est pourquoi l'adhérence reste inchangée aux incertitudes près.

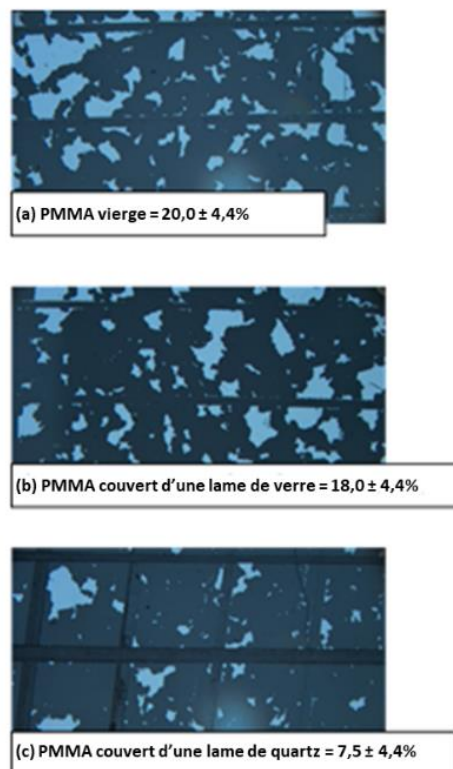


Figure IV.14. Résultats du test d'adhérence Al/PMMA pour un échantillon vierge (a), un échantillon couvert d'une lame de verre (b) et d'une lame de quartz (c).

Comme nous avons déjà observé une rupture des liaisons C-C plus forte en plasma micro-ondes, nous avons voulu confirmer le lien entre l'exposition aux UV du plasma et la rupture de liaisons en comparant l'évolution du pourcentage des liaisons C-C du spectre C1s de deux échantillons de PMMA. Le premier était exposé aux UV d'un plasma CO₂ généré par DC pulsé et le deuxième aux UV d'un plasma CO₂ généré par micro-ondes en couvrant les échantillons par des lames de verre et de quartz. Le résultat est représenté sur la figure IV.15.

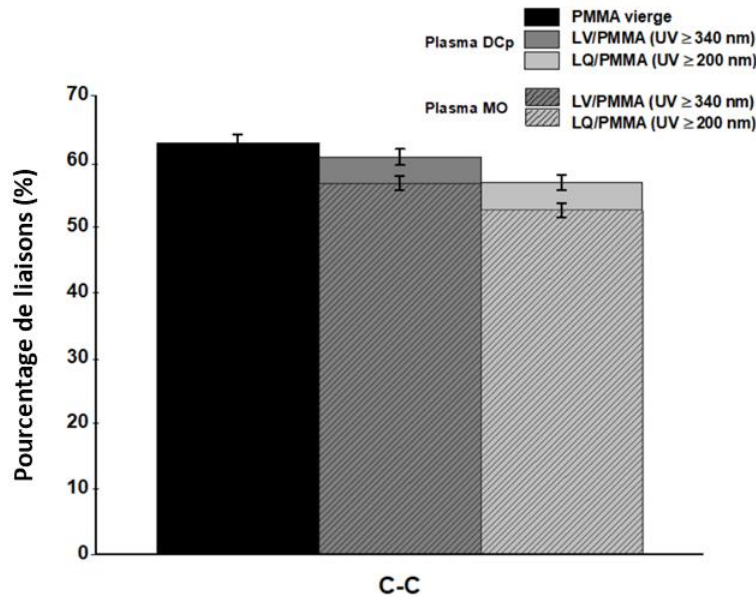


Figure IV.15. Pourcentage de liaisons C-C du PMMA vierge et du PMMA exposé aux radiation UV (200 nm et 340 nm) lors de l'utilisation d'un plasma CO₂ généré par DC pulsé et micro-ondes.

Nous constatons que le pourcentage des liaisons C-C diminue davantage dans le cas de l'échantillon exposé aux UV d'un plasma micro-ondes par rapport à un plasma DC pulsé. Par exemple, pour l'échantillon couvert d'une lame de quartz, le pourcentage de liaisons C-C atteint $52,6 \pm 1,1$ % suite à son exposition aux UV d'un plasma micro-ondes contre $56,7 \pm 1,1$ % pour l'échantillon exposé aux UV d'un plasma DC pulsé et $62,8 \pm 1,2$ pour le PMMA vierge. Le manque d'adhérence constaté sur les échantillons traités par plasma micro-ondes (figure III.8) peut donc être expliqué par une forte dégradation de surface du PMMA par les radiations UV, présentes en quantité plus importante dans ce type de plasma [163,164]. Le même constat a été rapporté par Schulz et al. [165] qui ont travaillé sur le traitement de surface du PMMA par plasma Ar/H₂O généré par courant direct et par micro-ondes. Ils ont rapporté que le plasma DC génère une légère dégradation de surface du PMMA principalement sous l'effet du bombardement ionique ; alors que le plasma généré par micro-ondes provoque une forte dégradation de surface induite par les radiations UV.

A partir de cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- a- Les radiation UV dégradent la surface du PMMA par la scission des liaisons C-C.
- b- La faible adhérence des échantillons traités par plasma micro-ondes est due à la quantité importante de radiation UV présentes dans ce type de plasma.
- c- Les radiations UV ne permettent pas de greffer des groupements carbonyles (C=O) à la surface du PMMA.

Après avoir étudié l'effet des UV du plasma sur les mécanismes d'adhésion entre le PMMA et l'aluminium, nous nous intéressons maintenant aux espèces oxygénées (atomes, ions) du plasma CO₂ qui peuvent avoir un effet important sur les propriétés adhésives du PMMA.

IV.4.2 Effet des espèces oxygénées sur l'adhérence du PMMA

Nous avons étudié par spectroscopie d'émission optique (SEO) l'évolution des intensités des raies caractéristiques d'un plasma CO₂ généré par DC pulsé. Les raies étudiées sont reportées le tableau IV.6. Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre II, nous avons injecté une faible quantité d'argon (5 sccm) afin de normaliser les intensités des raies d'émission des différentes espèces issues de la dissociation du plasma CO₂ par rapport à l'intensité de la raie d'argon située à 703,3 nm pour s'affranchir de la densité (n_e) et la température électronique (T_e).

Tableau IV.6. Raies d'émission étudiées.

Espèce émissive	Longueur d'onde (nm)	Transition	Référence
CO ₂ ⁺	353,8	A ² Π - X ² Π	[166]
O ₂ ⁺	289,3	A ² Π _u - X ² Π _g	[166,167]
CO	651,3	a ³ Σ - a ³ Π	[167]
O	777,1	3p ⁵ P - 3s ⁵ S	[168,169]
Ar	703,3	² P _{5/2} ⁰ - ² P _{3/2} ⁰	[170]

Pour explorer les mécanismes d'interaction entre les espèces oxygénées créées dans le plasma et le PMMA lors du traitement de surface, nous avons comparé un spectre d'émission d'un plasma CO₂ en absence et en présence d'une plaque de PMMA (figure IV.16).

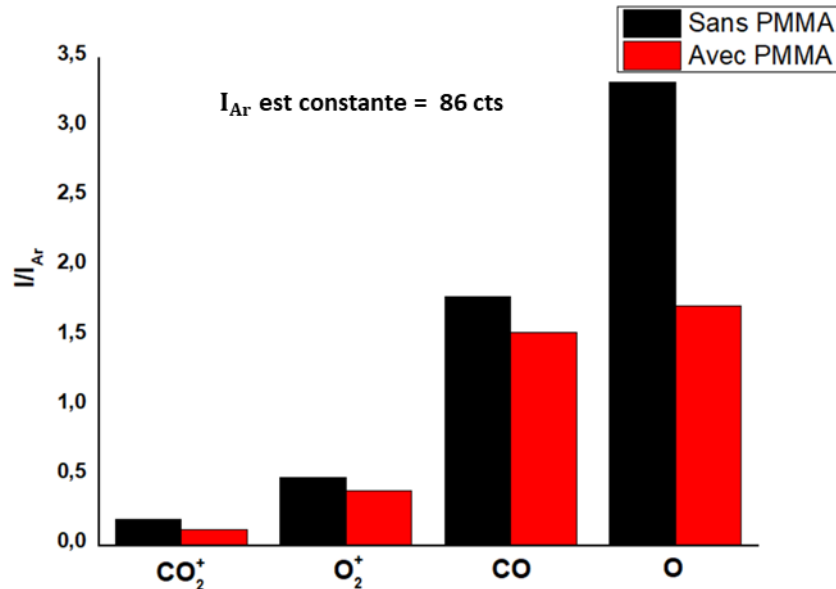


Figure IV.16. Intensité des raies d'émissions étudiées en présence et en absence d'une plaque de PMMA (plasma DC pulsé, CO₂, 100 W, 1.10⁻² mbar).

Nous constatons sur cette figure que quelle que soit la nature de l'espèce étudiée, l'intensité des raies d'émission en présence du PMMA sont toujours plus faibles qu'en absence de celui-ci. Cependant, ce phénomène est plus marqué pour la raie représentative de l'oxygène atomique. Dans les travaux de N. Medard [171], le même comportement a été rapporté pour les espèces CO₂⁺, CO et O₂⁺ dans le cadre de leur étude d'un plasma CO₂ en présence de polyéthylène. Il a été expliqué que la diminution de l'intensité de ces espèces en présence du polyéthylène est due à leur consommation à la surface du polymère. Cependant, aucune explication n'a été attribuée à la perte notable de l'oxygène atomique. Une explication plausible serait le fait que l'oxygène atomique interagit avec la surface du matériau de façon plus importante que le reste des espèces pour former des groupements chimiques oxygénés. Selon Golub et al. [172], dans le cas des plasmas oxygénés (O₂, CO₂, NO₂ ...), l'oxygène atomique est majoritairement l'espèce responsable de la fonctionnalisation de surface du polymère par le greffage de nouveaux groupements chimiques tels que les carbonyles que nous avons détectés en XPS.

Il est aussi bien connu que l'oxygène atomique présent dans le plasma peut également provoquer un phénomène de gravure du polymère [173]. Nous voulons étudier l'existence ou

non de ce phénomène dans le cas du traitement de surface du PMMA par plasma CO_2 . Pour cela, nous avons suivi l'évolution des intensités normalisées des espèces oxygénées produites dans le plasma en fonction de la puissance d'excitation. Les résultats obtenus ont été corrélés avec les mesures de perte de masse du PMMA pour les mêmes puissances (figure IV.17). Nous avons pesé les échantillons avant et après traitement à l'aide d'une microbalance de la marque PERKIN ELMER (Annexe B). Pour éviter la contamination des échantillons après la remise à l'air, ces derniers ont été transférés sous vide depuis l'enceinte de traitement de surface jusqu'à la balance de précision.

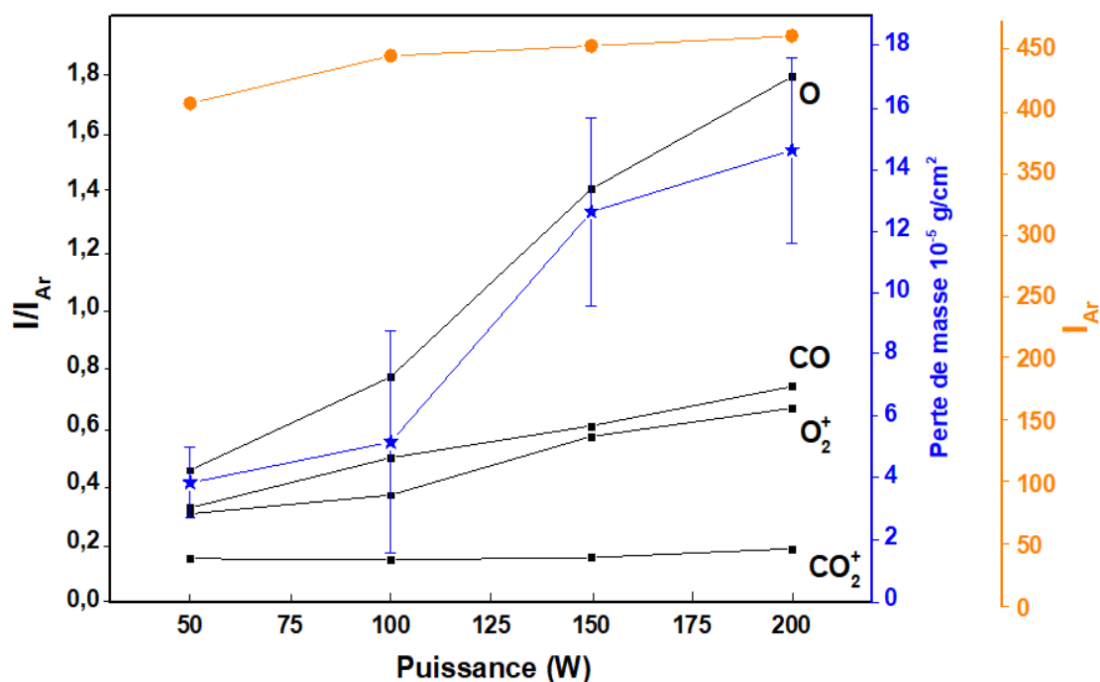


Figure IV.17. Évolution des intensités SEO des espèces (CO_2^+ , CO, O_2^+ et O) et de la perte de masse de PMMA en fonction de la puissance de traitement (plasma CO_2 , 1.10^{-3} mbar, 1 min).

Nous observons sur la figure IV.17 que l'intensité d'argon est quasiment stable quelle que soit la puissance du plasma. Ceci implique que l'évolution de l'intensité des espèces étudiées (exprimée par I/I_{Ar}) est indépendante de la densité et la température électronique. Nous constatons également l'existence d'une forte corrélation entre la quantité d'oxygène atomique dans le plasma et la perte de masse surfacique du PMMA. L'augmentation de la perte de masse peut s'expliquer par une gravure du polymère par l'oxygène atomique. Ceci conduit à la formation de chaînes de faible poids moléculaires susceptibles d'être éjectées de la surface lors du traitement plasma. Ce résultat est en accord avec celui de Poncin-Epaillard et Aouinti [174] qui ont travaillé sur les phénomènes de dégradation de surface par gravure atomique du polypropylène ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)_n. Ils ont réalisé des analyses du plasma CO_2 par spectroscopie

de masse et ont montré la formation du monoxyde de carbone (CO) et d'oxygène atomique suite à la dissociation du CO₂ par impact électronique. De plus, ils ont rapporté que le taux de dégradation de surface du polypropylène exprimé sous forme de perte de masse surfacique par unité de temps ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) dépend de la proportion relative d'oxygène atomique présente dans le plasma CO₂. Dans le même contexte, N. Médard et al. [175] ont réalisé des analyses d'un plasma CO₂ par spectroscopie de masse en présence d'un film de polyéthylène $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. Le spectre obtenu a montré l'apparition d'hydrogène atomique (H) et moléculaire (H₂). Ceci a été expliqué par un phénomène de dégradation de surface par abstraction d'hydrogène. De plus, ils ont constaté une corrélation quasi linéaire ($r^2 = 0,991$) entre la quantité d'oxygène atomique et la dégradation de surface du polyéthylène.

Concernant le monoxyde de carbone, nous remarquons une augmentation de son intensité en fonction de la puissance. Cette augmentation peut être expliquée par la dissociation du CO₂ par impact électronique. Une autre explication serait le fait que les groupements CO soient éjectés de la surface du PMMA par le phénomène de gravure atomique que nous venons de décrire.

Par ailleurs, nous avons constaté la présence d'ions oxygène (O₂⁺) dont la quantité dépend de la puissance de traitement. Ces espèces peuvent également modifier la surface du PMMA par bombardement ionique. Nous consacrerons la section suivante à l'étude de l'interaction entre les ions oxygène et la surface du PMMA.

A partir de cette étude, nous pouvons conclure que lors du traitement de surface du PMMA, l'oxygène atomique peut réagir avec la surface du polymère pour former des groupements chimiques fonctionnels tels que les carbonyles. Cependant, l'augmentation excessive de la puissance du traitement peut provoquer un phénomène de gravure du polymère. Dans ce cas, l'oxygène atomique peut être à l'origine des scissions des liaisons de carbones du polymère et la formation de chaînes de PMMA plus courtes. L'interaction de ces courtes chaînes avec les atomes d'aluminium pendant la phase de dépôt, peut être à l'origine de la formation de zones interfaciales fragiles facilitant l'arrachement du film d'aluminium lors du test de pelage.

Après avoir étudié l'effet de l'oxygène atomique sur la surface du PMMA, nous nous intéressons maintenant à une autre espèce, souvent présente dans les plasmas oxygénés à savoir les ions des espèces oxygénées. Nous avons réalisé une simulation de l'interaction ions/PMMA

lors d'un traitement surface par plasma de dioxyde de carbone en utilisant le logiciel SRIM dont le principe de fonctionnement est présenté dans l'annexe C.

IV.4.3 Interaction entre les ions des espèces oxygénées et le PMMA- simulation SRIM

a. Paramètres et hypothèses de la simulation

Concrètement, les ions présents dans un plasma CO₂ sont ceux de l'oxygène atomique (O⁺), l'oxygène diatomique (O₂⁺) et de dioxyde de carbone (CO₂⁺). Cependant, le logiciel SRIM ne permet de réaliser des simulations qu'avec les ions O⁺, O₂⁺. Nous concentrerons donc notre étude autour de l'effet des ions O⁺ et O₂⁺ sur la surface du PMMA. Les paramètres de simulation sont indiqués dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7. Paramètres d'entrée de la simulation SRIM.

Matériau	PMMA grade lucite (densité = 1,2 g. cm ⁻³ ; épaisseur = 100 Å)		
Formule chimique	C ₅ H ₈ O ₂		
Type de simulation	Detailed calculation with full damage cascade		
Nature des ions	O ⁺ ; O ₂ ⁺		
Energie des ions (eV)	330 eV ; 428 eV		
Nombre d'ions	5.10 ⁺⁵		
Atomes	Energies d'endommagement		
	E _{Disp} (eV)	E _{Latt} (eV)	E _{Surf} (eV)
H	20	3	2
C	28	3	7,4
O	28	3	2

Nous avons choisi un grade de PMMA appelé Lucite ICRU 223 qui est l'équivalent du grade coulé (PMMA[®]CN) utilisé dans nos différentes études. L'énergie des ions d'oxygène ($E = q \cdot V_p$) correspond à la tension de polarisation du porte substrat lors d'un traitement de surface par plasma CO₂ dans des conditions de bonne adhérence ($V_p = 330$ V) et de mauvaise adhérence ($V_p = 428$ V). De plus, nous avons fixé le nombre d'ions à 5.10⁺⁵ ions pour avoir une bonne qualité statistique.

Avant de présenter les résultats de la simulation, il est important de définir les trois types d'énergies liées à l'endommagement du PMMA lors du bombardement ionique, ces énergies sont mentionnées sur le tableau IV.7 sous les termes E_{Disp} , E_{Latt} et E_{Surf} tel que :

E_{Disp} : l'énergie nécessaire pour déplacer un atome très loin de son réseau. Ceci peut générer une lacune avec un atome interstitiel (défaut Frenkel).

E_{Latt} : l'énergie minimale nécessaire pour faire reculer un atome de son réseau.

E_{Surf} : l'énergie requise pour arracher un atome de la surface (phénomène de pulvérisation).

b. Résultats de la simulation

La figure IV.18 représente le diagramme de collisions entre les ions oxygène (O^+ et O_2^+) et les atomes de surface du PMMA. Nous avons choisi une épaisseur de 100 Å afin de mieux visualiser la distribution des atomes du PMMA étant donné que les tests de simulations préliminaires ont montré que les couches profondes du PMMA (>100 Å) ne sont pas impactées par le bombardement ionique. Nous attirons également l'attention sur le fait que les résultats de la simulation sont représentatifs à la fois des ions O^+ et O_2^+ car nous avons constaté que ceux-ci étaient identiques quel que soit le type d'ions.

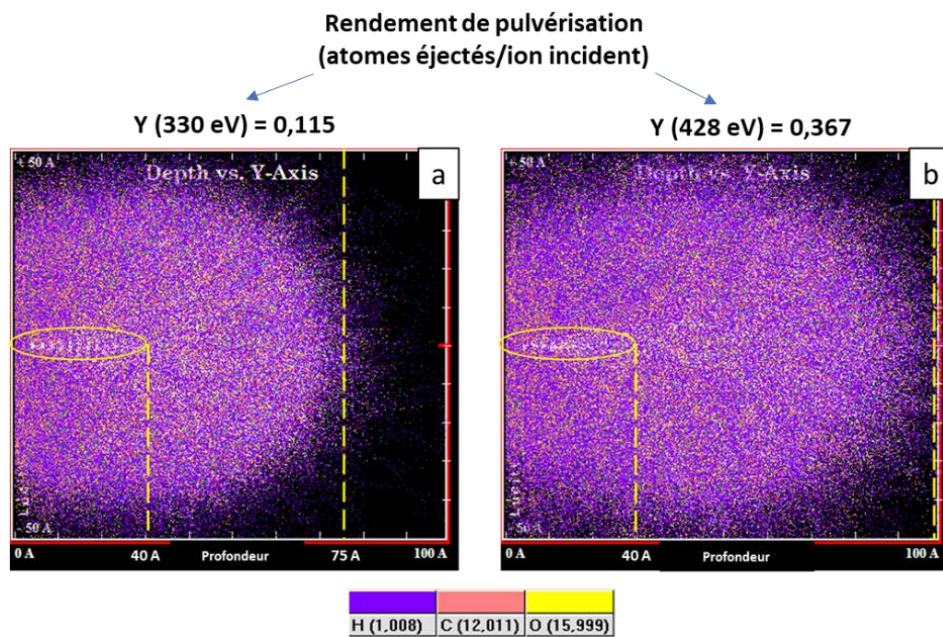


Figure IV.18. Diagramme de collisions entre les ions oxygène (O^+ et O_2^+) du plasma et la surface du PMMA en fonctions de l'énergie des ions : (a) 330 eV, (b) 428 eV.

Le premier constat que nous pouvons faire à travers l'analyse de ces résultats est que la profondeur d'arrêt des ions oxygène (représentés sur la figure IV.18 par les points blanc encerclés) est d'environ 4 nm quel que soit leur énergie. Cette profondeur est très proche de l'épaisseur de détection des photoélectrons en XPS. Cela nous permet de penser que les ions oxygène incorporées dans le PMMA peuvent contribuer à la formation des groupements carbonyles (C=O) détectés sur le spectre XPS d'un échantillon traité par plasma CO₂ (figure IV.6).

Nous constatons également que les ions incidents génèrent une cascade de collision des atomes d'hydrogène, d'oxygène et de carbone du PMMA. Cette cascade s'étend jusqu'à une profondeur de 7,5 nm pour une énergie d'ions de 330 eV (condition de bonne adhérence) et jusqu'à 10 nm pour une énergie de 428 eV (conditions de mauvaise adhérence). L'augmentation de la tension de polarisation et donc de l'énergie des ions incidents provoque un bombardement ionique intense. Ce phénomène provoque une dégradation de surface du PMMA par la rupture des liaisons relativement faibles (C-H, C-O ...) ce qui induit le déplacement important des atomes isolés vers le cœur du polymère. Le même constat a été rapporté par Gröning et al. [142] qui ont étudié les interactions entre les ions O⁺ et la surface du PMMA pendant un traitement de surface par plasma d'oxygène et de dioxyde de carbone. D'après ces auteurs, les ions O⁺ peuvent rompre les liaisons et être incorporés dans le polymère en même temps en raison de leur réactivité chimique élevée.

De plus, il est possible que certains atomes de la cascade de collision quittent la surface du PMMA par un mécanisme de pulvérisation physique. Ce phénomène dépend de l'énergie des ions incidents. Comme nous le montrons sur la figure IV.18, l'augmentation de l'énergie des ions de 330 eV (conditions de bonne adhérence) à 428 eV (conditions de mauvaise adhérence) augmente le rendement de pulvérisation (Y) des atomes de PMMA de 0,115 à 0,367 atomes éjectés/ion incident. Ainsi, l'augmentation de la tension de polarisation peut provoquer une diminution de la quantité de groupements chimiques oxygénés (par pulvérisation des atomes O, C et H) qui sont nécessaires pour assurer l'adhérence entre le PMMA et le film d'aluminium.

Le deuxième résultat de la simulation SRIM concerne l'endommagement de surface du PMMA par le bombardement ionique. La figure IV.19 représente un graphe des collisions entre le PMMA et les ions d'oxygène.

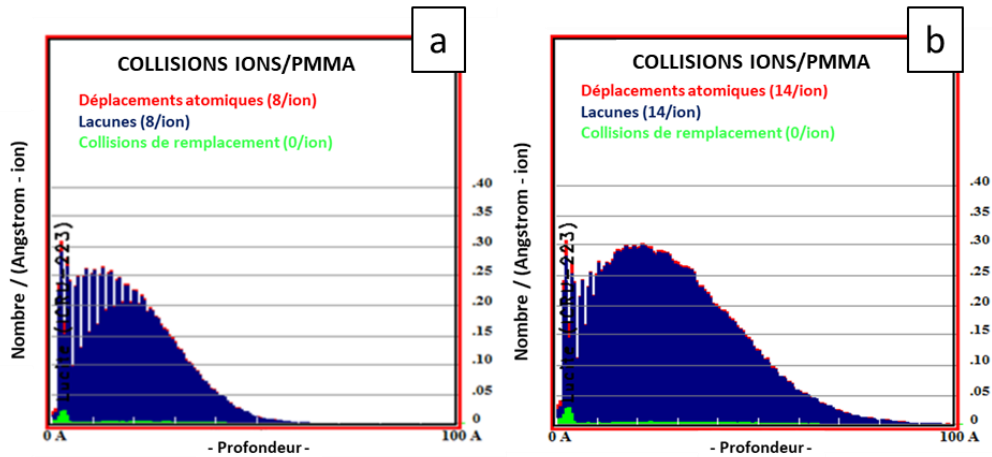


Figure IV.19. Endommagement de surface du PMMA par les ions d'oxygène (collisions ions/PMMA) : (a) dans des conditions de bonne adhérence ($E_i = 330$ eV) et (b) dans des conditions de mauvaise adhérence ($E_i = 428$ eV).

Nous rappelons que les ions d'oxygène incidents ont une énergie nettement supérieure aux énergies de déplacement (E_{disp}) des atomes du PMMA qui ne dépassent pas 30 eV (voir tableau IV.7). Pour cette raison, lors du bombardement ionique, les atomes du PMMA sont facilement **déplacés** de leurs positions initiales en créant des **lacunes**.

Nous constatons sur la figure IV.19 que pour une profondeur donnée, le nombre de déplacements atomiques et celui des lacunes qui en résultent est toujours le même. De plus, lorsque l'énergie des ions est de 330 eV (condition de bonne adhérence), un seul ion d'oxygène peut créer 8 lacunes dans le polymère. Cependant, si on augmente l'énergie des ions à 428 eV (condition de mauvaise adhérence), le nombre de lacunes par ion incident atteint 14 lacunes/ion. Il semble donc que l'augmentation de l'énergie des ions (via la tension de polarisation) provoque un endommagement plus important de la surface du PMMA. Nous remarquons également que dans les deux conditions de traitement, il n'existe aucune collision de remplacement, c'est-à-dire que les ions oxygène du plasma ne remplissent pas les lacunes créées. Ainsi, leur incorporation dans le polymère corrobore l'hypothèse de leur participation à la formation de nouveaux groupements chimiques oxygénés tel que les carbonyles (C=O).

Pour conclure sur cette partie, la simulation SRIM nous a permis de mettre en évidence les modifications de surface que subit le PMMA par les ions oxygène présents dans un plasma CO_2 . Il semble que le bombardement ionique du PMMA provoque une cascade de collision à la surface du polymère accompagnée d'un phénomène de pulvérisation physique. Il en résulte la formation de lacunes qui peuvent fragiliser la tenue mécanique des chaînes du PMMA et avoir une conséquence sur l'adhérence aux films d'aluminium. D'autre part, certains ions (O^+ ,

O_2^+) peuvent être incorporés dans le polymère et contribuer à la formation de groupements chimiques polaires tel que les carbonyles.

Nous avons montré dans les sections précédentes que le traitement de surface du PMMA par plasma froid de CO_2 permet de greffer des groupements chimiques fonctionnels. Malheureusement, ce processus de fonctionnalisation de surface est accompagné par des phénomènes de dégradation de surface par rupture de liaisons C-C et C-H créant des radicaux libres dont la nature et la durée de vie dépendent des conditions de traitement de surface [176]. Les radicaux libres sont des espèces chimiques qui possèdent un électron célibataire dans la couche externe de la molécule. Dans des conditions normales, les radicaux libres sont généralement instables à cause de leur électron non apparié, ce qui entraîne leur grande réactivité. Afin d'étudier la présence et le comportement des radicaux formés sur des polymères traités par plasma, la **Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)** se révèle être une technique de choix.

IV.5 Mécanismes de la dégradation de surface du PMMA – Analyses RPE

Pour comprendre les mécanismes de dégradation de surface du PMMA par le plasma, nous avons choisi d'étudier la présence et le comportement des radicaux libres formés. Nous avons commencé par comparer le spectre RPE d'un échantillon de PMMA vierge avec celui d'un échantillon traité par plasma DC pulsé (CO_2 , 200 W, 15 min). Les résultats sont représentés dans la figure IV.20.

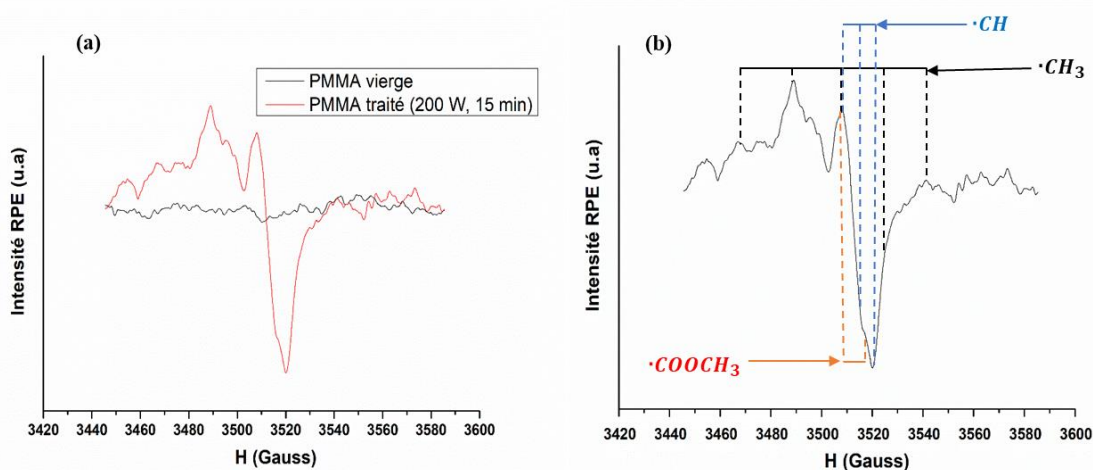
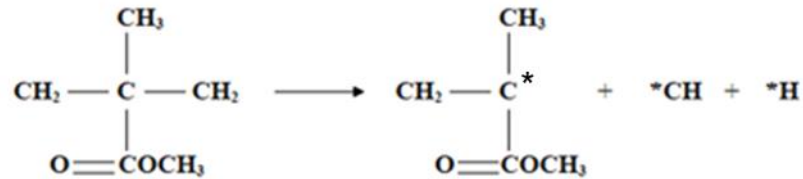


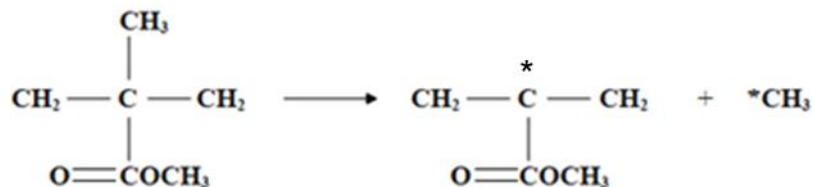
Figure IV.20. (a) Comparaison entre le spectre RPE d'un PMMA vierge et traité par plasma CO_2 (DC pulsé), (b) détermination des radicaux libres créés lors du traitement de surface.

Nous constatons que le PMMA vierge ne présente aucun signal RPE contrairement à l'échantillon traité qui présente un spectre complexe composé de plusieurs signaux indiquant la formation de radicaux libres. Nous observons un doublet au centre du spectre avec un facteur $g = 2,0063 \pm 0,0002$, $\Delta H_{pp} = 8,9 \pm 0,6$ G et une constante de couplage $a = 8,9 \pm 0,4$ G. Ce pic correspond au radical *CH issue de la scission de la chaîne principale du PMMA avec abstraction d'un atome hydrogène selon le mécanisme suivant [177,178] :

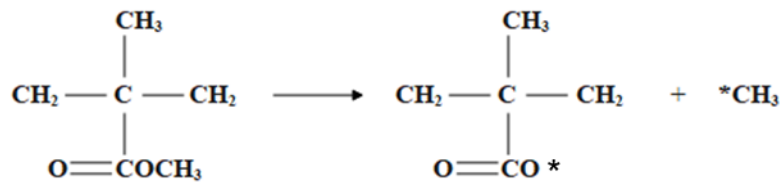


(IV.4)

En RPE, en présence de N noyaux ayant des propriétés magnétiques (nombre de spin nucléaire $I \neq 0$), des champs magnétiques locaux supplémentaires agissent sur le radical (couplage hyperfin). Il en résulte une séparation du signal RPE en $2NI+1$ composantes. Le spectre obtenu est alors appelé structure hyperfine (SHF). Sur le spectre du PMMA traité, nous avons identifié le radical *CH_3 qui représente l'interaction d'un électron de ce radical avec les trois noyaux d'hydrogène ayant un spin nucléaire de $1/2$. Le radical *CH_3 est caractérisé par un signal composé de quatre pics (dont un superposé au pic central) avec un facteur $g = 2,0063 \pm 0,0002$, $\Delta H_{pp} = 12,3 \pm 0,6$ G et une constante de couplage $a = 17,6 \pm 0,4$ G. Il correspond à une scission de la chaîne latérale du PMMA selon l'un des deux mécanismes suivants :

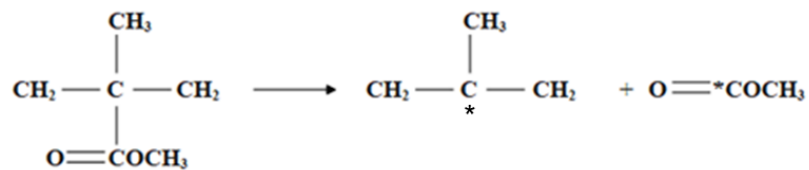


(IV.5.a)



(IV.5.b)

Le troisième radical que nous pouvons observer sur le spectre du PMMA traité c'est le peroxyde (*COOCH₃) qui correspond à l'épaule à peine visible sur le pic central avec un facteur $g = 2,0063 \pm 0,0002$ et $\Delta H_{pp} = 9,5 \pm 0,4$ G. Selon Ormerod et Charlesby [179], les peroxydes sont souvent formés par les plasmas oxygénés. La formation de ce radical suggère un deuxième mode de scission de chaîne latérale du PMMA selon lequel le groupement peroxyde est détaché de la chaîne du polymère :



(IV.6)

Nous pouvons conclure que la rupture des liaisons C-C (observée en XPS) qui permet de greffer des groupements chimiques oxygénés, peut aussi provoquer la formation de radicaux libres à la surface du PMMA selon les trois mécanismes que nous venons de proposer.

Pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation des chaînes du PMMA par le plasma, nous avons réalisé des analyses RPE sur des échantillons traités par plasma de dioxyde de carbone à plusieurs puissances (figure IV.21.a).

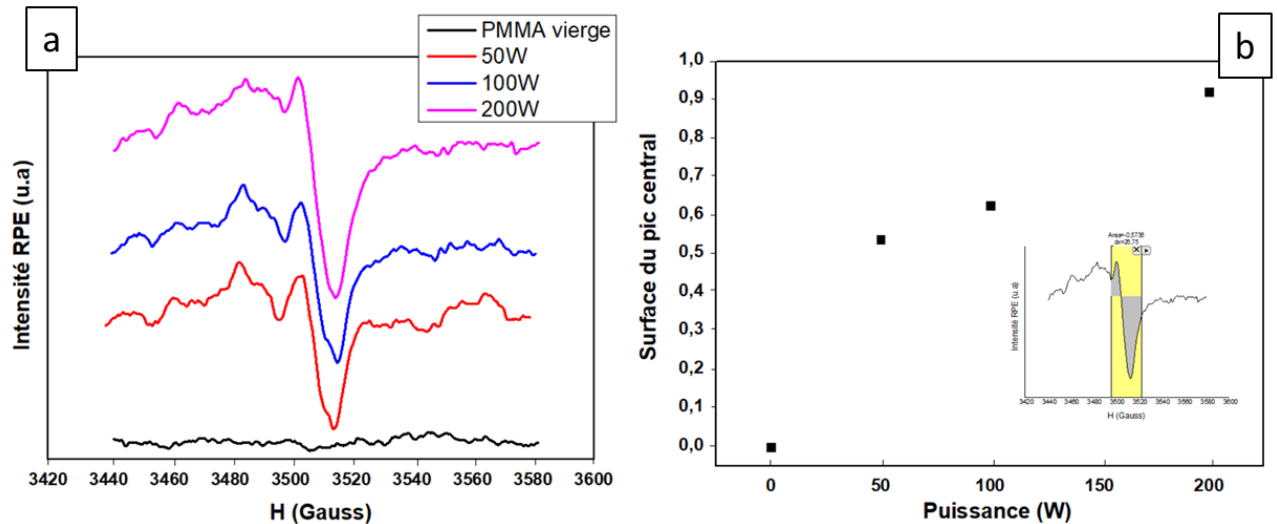


Figure IV.21. (a) Evolution des spectre RPE du PMMA en fonction de la puissance de traitement de surface, (b) évolution de la surface du pic central en fonction de la puissance (plasma CO₂, 15 min).

Nous observons sur cette figure une augmentation de l'intensité des pics RPE en fonction de la puissance de traitement. Cette augmentation est visible notamment sur le pic central (commun aux trois radicaux $\cdot\text{CH}$, $\cdot\text{CH}_3$ et $\cdot\text{COOCH}_3$). Comme nous le montrons sur la figure IV.21.b, pour une puissance de 50 W la surface du pic central est de 0,53. Cette valeur augmente jusqu'à 0,62 pour une puissance de 100 W et 0,92 pour une puissance de 200 W. Ce résultat indique que le traitement de surface à puissances élevées augmente la quantité de radicaux libres créés à la surface du PMMA. Des tendances similaires ont été obtenus par Ozgen et al. [144] qui ont réalisé des traitements de surface de PMMA par plasma d'oxygène pendant 5 min puis 15 min. Ces auteurs ont rapporté que l'augmentation de la puissance de traitement de 50 W à 100 W conduit à une augmentation de l'intensité RPE des radicaux libres comme le $\cdot\text{COOCH}_3$, $\cdot\text{CH}_3$ et $\cdot\text{OCH}_3$ indépendamment de la durée de traitement.

Concernant les propriétés adhésives du PMMA, nous soupçonnons que la scission de la chaîne principale du PMMA par le plasma provoque la formation d'une couche superficielle de faible cohésion. Il en résulte la formation d'une interface fragile entre le PMMA et l'aluminium lors de la phase de dépôt ce qui peut justifier la mauvaise adhérence constatée pour les échantillons traités à puissance élevée. Une autre explication possible est la scission des chaînes latérales du PMMA ($\cdot\text{COOCH}_3$) qui réduit la densité des groupements chimiques oxygénés qui jouent un rôle très important dans l'adhérence Al/PMMA.

L'augmentation de la rugosité de surface du polymère pendant le traitement de surface par plasma froid est un phénomène bien connu dans la littérature [180–182]. Dans l'étude

suivante, nous cherchons à comprendre les modifications topographiques que subit le PMMA lors d'un traitement de surface et leur effet sur l'adhérence aux films d'aluminium.

IV.6 Effet de la rugosité de surface du PMMA sur l'adhérence

La rugosité de surface des échantillons traités par plasma a été étudiée à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM). La figure IV.22 montre les images topographiques tridimensionnelles du PMMA non traité et du PMMA traité par plasma CO₂ dans des conditions de bonne adhérence (P = 50 W, t = 20 s) et de mauvaise adhérence (P = 200 W, t = 300 s). La rugosité moyenne quadratique (Rq) et les résultats des tests d'adhérence Al/PMMA sont indiqués dans le tableau IV.8.

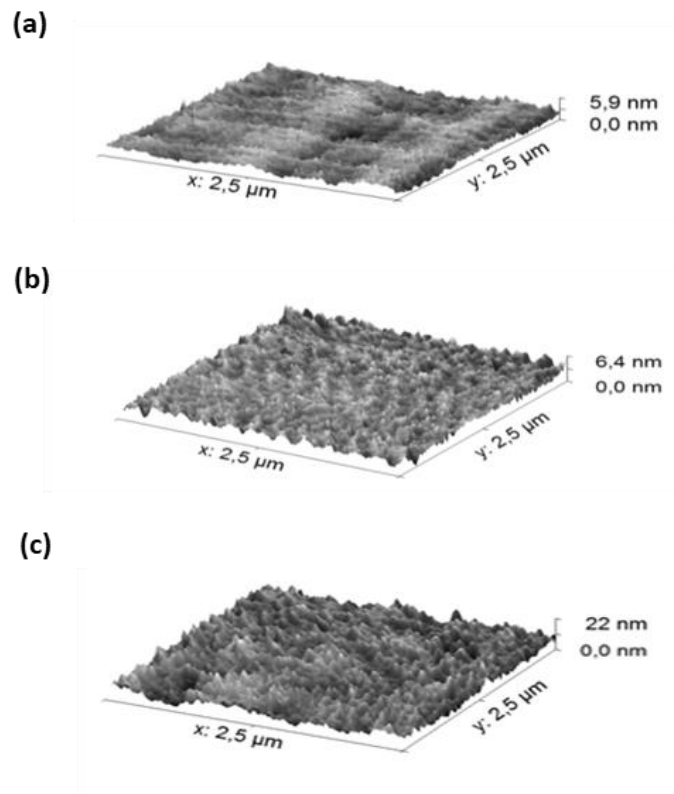


Figure IV.22. Images topographiques du PMMA vierge (a), PMMA traité par plasma CO₂ dans des conditions de bonne adhérence (b), et de mauvaise adhérence (c).

Tableau IV.8. Evolution de la rugosité de surface, du rapport C=O/C-C et de l'adhérence Al/PMMA.

	Conditions de traitement de surface	Rugosité Rq (nm)	Adhérence Al/PMMA (% d'aluminium restant après le pelage)	C=O/C-C (Calculé à partir des données XPS)
PMMA vierge	/	$1,8 \pm 0,2$	$6,4 \pm 3,1$	0
PMMA traité par plasma CO ₂	Conditions de bonne adhérence (50 W, 20 s)	$4,8 \pm 1,1$	$52,7 \pm 3,1$	$0,13 \pm 0,02$
	Conditions de mauvaise adhérence (200 W, 300 s)	$8,8 \pm 0,4$	$13,5 \pm 3,1$	$0,05 \pm 0,02$

La rugosité de surface (Rq) du PMMA vierge est de $1,8 \pm 0,2$ nm. Cette valeur augmente après le traitement de surface jusqu'à $4,8 \pm 1,1$ nm pour un échantillon traité dans des conditions de bonne adhérence et $8,8 \pm 0,4$ nm pour l'échantillon traité dans des conditions de mauvaise adhérence. Nous observons également une augmentation significative de l'adhérence pour l'échantillon (traité) légèrement rugueux (Al restant = $52,7 \pm 3,1$ %). Cependant, l'augmentation excessive de la rugosité de surface ne semble pas être bénéfique pour l'amélioration de l'adhérence tel que l'échantillon le plus rugueux présente une adhérence relativement faible $13,5 \pm 3,1$ %. Pour comprendre la cause du manque d'adhérence dans ce cas, des analyses XPS supplémentaires ont été effectuées sur les mêmes échantillons. Les spectres C1s ont révélé que le nombre de groupements carbonyles (C=O) créés à la surface du PMMA traité dans des conditions de mauvaise adhérence est trop faible (rapport C=O /C-C = 0,05) par rapport à ceux créés dans des conditions de bonne adhérence (rapport C=O/C-C = 0,13). Ce résultat confirme que le plasma de haute puissance et de longue durée n'est pas adapté à la formation de groupements carbonyles qui sont favorables à l'amélioration de l'adhérence Al/PMMA. Nous soupçonnons que même si les groupements carbonyles sont créés sur la surface supérieure du PMMA, ils peuvent être facilement perdus sous l'effet des espèces

énergétiques du plasma (UV, ions, atomes ...) soit par scission directe de ces liaisons ou par la perte de groupement latéraux porteurs de carbonyles.

D'après les résultats décrits ci-dessus, nous pouvons supposer que l'augmentation de la rugosité de la surface n'a aucun effet sur l'adhérence entre le PMMA et l'aluminium. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des traitements de surface par un plasma d'argon. Ce dernier est connu pour modifier la rugosité de surface du polymère sans greffage de groupement carbonyles. Etant donné que le traitement de surface et le dépôt d'aluminium se font sous vide, nous pouvons considérer que les modifications de surface que subit le PMMA par le plasma d'argon sont purement topographiques.

Nous avons représenté sur la figure IV.23 l'évolution de la rugosité de surface et de l'adhérence Al/PMMA en fonction de la durée de traitement par plasma d'argon (100 W, 1.10^{-2} mbar).

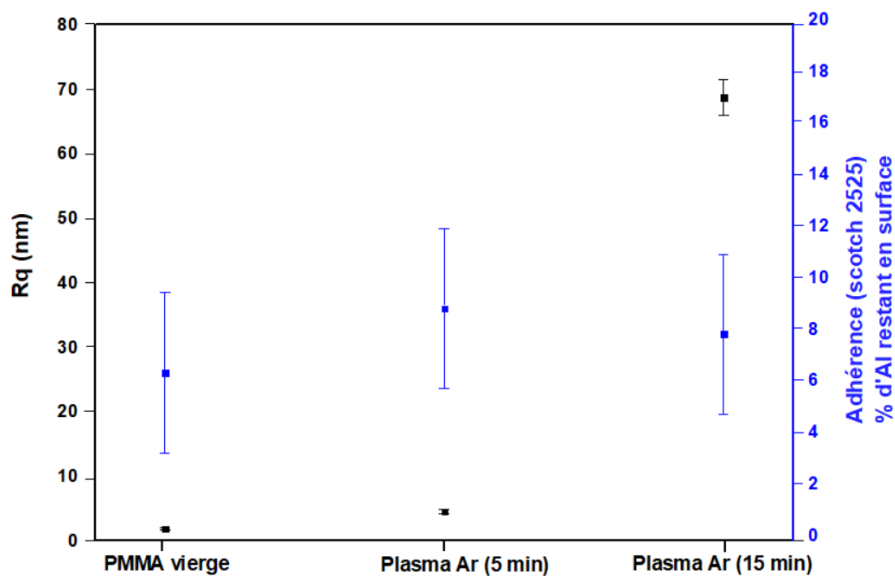


Figure IV.23. Evolution de la rugosité de surface et de l'adhérence Al/PMMA en fonction de la durée du traitement de surface (plasma d'argon, 100 W, 1.10^{-2} mbar).

Comme pour le cas d'un plasma CO_2 , la rugosité de surface du PMMA augmente en fonction de la durée de traitement de surface. Elle passe de $1,8 \pm 0,2$ nm à $4,5 \pm 0,3$ après 5 minutes de traitement par plasma d'argon. Pour une durée de 15 minutes, la rugosité du PMMA est multipliée par un facteur 15 ($R_q = 68,7 \pm 2,8$ nm). Nous constatons également l'absence de corrélation entre la rugosité de surface et l'adhérence tel que le pourcentage d'aluminium restant après le pelage est quasiment stable autour d'une moyenne de $7,8 \pm 3,1$ % quelle que soit la rugosité. Nous pouvons donc conclure que la rugosité de surface n'a aucun effet sur

l'adhérence entre le PMMA et l'aluminium. Ce résultat est en désaccord avec celui de Bandorf et al. [183] qui ont montré que la rugosité joue un rôle important dans l'adhérence en assurant un meilleur ancrage du film d'aluminium.

IV.7 Discussion des mécanismes d'adhésion entre le PMMA et le film d'aluminium

Nous avons montré dans ce chapitre l'effet bénéfique de la préparation de surface du PMMA par un plasma CO₂ sur ses propriétés adhésives. L'amélioration de l'adhérence des échantillons traités par plasma a été corrélée à l'augmentation de la mouillabilité qui est liée à l'incorporation de groupements chimiques polaires (C=O, C-O) à la surface du polymère. De par leur forte réactivité, les atomes d'oxygène forment des liaisons chimiques fortes de types Al-O-C lors du dépôt d'aluminium.

Dans le domaine du traitement par plasma froid, la modification de la chimie de surface du polymère est indissociable de la modification de sa rugosité. Cependant, dans notre cas, la rugosité de surface du PMMA n'a aucun impact sur l'adhérence du film d'aluminium. Le moyen le plus efficace pour améliorer les propriétés adhésives du PMMA est le greffage de groupements chimiques riches en oxygène permettant la formation de liaisons interfaciales. Le mécanisme que nous venons de décrire, communément appelé fonctionnalisation ou activation de surface peut être illustré par la figure IV.24.

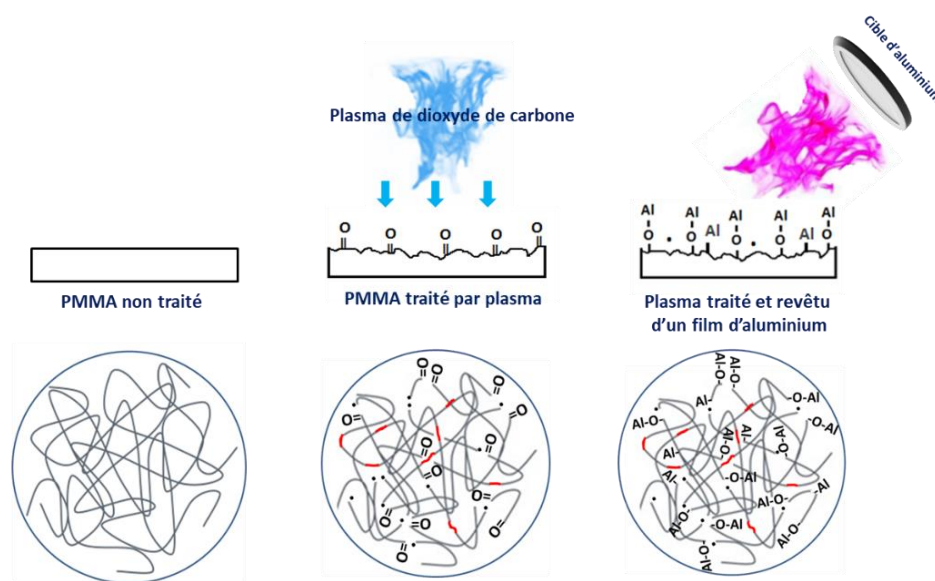


Figure IV.24. Schéma de la fonctionnalisation de surface du PMMA par plasma CO₂ et du dépôt d'aluminium.

IV.8 Références

- [134] L.H. Sharpe, H. Schonhorn, Surface energetics, adhesion, and adhesive joints, in: ACS Publications, 1964.
- [135] T. Gururaj, R. Subasri, K.S. Raju, G. Padmanabham, Effect of plasma pretreatment on adhesion and mechanical properties of UV-curable coatings on plastics, *Applied Surface Science*. 257 (2011) 4360–4364.
- [136] K.E. van Ness, Surface tension and surface entropy for polymer liquids, *Polymer Engineering & Science*. 32 (1992) 122–129. <https://doi.org/10.1002/pen.760320208>.
- [137] S. Wu, Estimation of the critical surface tension for polymers from molecular constitution by a modified Hildebrand-Scott equation, *The Journal of Physical Chemistry*. 72 (1968) 3332–3334.
- [138] C. Lambare, P.-Y. Tessier, F. Poncin-Epaillard, D. Debarnot, Plasma functionalization and etching for enhancing metal adhesion onto polymeric substrates, *RSC Advances*. 5 (2015) 62348–62357.
- [139] H. Lim, Y. Lee, S. Han, J. Cho, K.-J. Kim, Surface treatment and characterization of PMMA, PHEMA, and PHPMA, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 19 (2001) 1490–1496.
- [140] C.C. Dupont-Gillain, Y. Adriaensen, S. Derclaye, P.G. Rouxhet, Plasma-oxidized polystyrene: wetting properties and surface reconstruction, *Langmuir*. 16 (2000) 8194–8200.
- [141] M. Mortazavi, M. Nosonovsky, A model for diffusion-driven hydrophobic recovery in plasma treated polymers, *Applied Surface Science*. 258 (2012) 6876–6883.
- [142] P. Gröning, O.M. Küttel, M. Collaud-Coen, G. Dietler, L. Schlapbach, Interaction of low-energy ions (< 10 eV) with polymethylmethacrylate during plasma treatment, *Applied Surface Science*. 89 (1995) 83–91.
- [143] A. Vesel, M. Mozetic, Surface modification and ageing of PMMA polymer by oxygen plasma treatment, *Vacuum*. 86 (2012) 634–637.
- [144] O. Ozgen, E.A. Aksoy, V. Hasirci, N. Hasirci, Surface characterization and radical decay studies of oxygen plasma-treated PMMA films, *Surface and Interface Analysis*. 45 (2013) 844–853.
- [145] M.R. Wertheimer, A.C. Fozza, A. Holländer, Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 151 (1999) 65–75.
- [146] P. Duchatelard, Elaboration, caractérisation et adhésion de revêtements d'alumine sur polymère (PMMA), Thèse, Clermont-Ferrand 1, 1996.
- [147] P. Duchatelard, G. Baud, J. Besse, M. Jacquet, Alumina coatings on PMMA: optimization of adherence, *Thin Solid Films*. 250 (1994) 142–150.
- [148] X. Liu, S. Tang, H.-K. Choi, H.-S. Choi, Effect of plasma-treated polymer substrates on fabricating surface microsystems through LbL coating, *Macromolecular Research*. 18 (2010) 413–420.
- [149] A. Vesel, M. Mozetic, Surface modification and ageing of PMMA polymer by oxygen plasma treatment, *Vacuum*. 86 (2012) 634–637.
- [150] R. Nathawat, A. Kumar, N.K. Acharya, Y.K. Vijay, XPS and AFM surface study of PMMA irradiated by electron beam, *Surface and Coatings Technology*. 203 (2009) 2600–2604.
- [151] H. Sezen, Investigation on electrical charging/discharging properties of thin ps/pmmsa polymeric films by dynamic x-ray photoelectron spectroscopy, Bilkent University, 2008.

- [152] A. Ringenbach, Y. Jugnet, T.M. Duc, Interfacial chemistry in Al and Cu metallization of untreated and plasma treated polyethylene and polyethyleneterephthalate, *Journal of Adhesion Science and Technology*. 9 (1995) 1209–1228.
- [153] S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, G. Nansé, P. Fioux, M. Nardin, XPS characterisation of plasma-treated and alumina-coated PMMA, *Applied Surface Science*. 153 (2000) 172–183.
- [154] S.P. Boileau, Préparation de surface du PET avant métallisation: étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2003.
- [155] L. Sandrin, E. Sacher, X-ray photoelectron spectroscopy studies of the evaporated aluminum/corona-treated polyethylene terephthalate interface, *Applied Surface Science*. 135 (1998) 339–349.
- [156] XPS Interpretation of Carbon. <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php> (accessed May 23, 2020).
- [157] R. Cueff, G. Baud, M. Benmalek, J.P. Besse, J.R. Butruille, M. Jacquet, X-ray photoelectron spectroscopy studies of plasma-modified PET surface and alumina/PET interface, *Applied Surface Science*. 115 (1997) 292–298.
- [158] J.-J. Pireaux, M. Vermeersch, C. Grégoire, P.A. Thiry, R. Caudano, T.C. Clarke, The aluminum–polyimide interface: An electron-induced vibrational spectroscopy approach, *The Journal of Chemical Physics*. 88 (1988) 3353–3362.
- [159] S. Petit, P. Laurens, M.G. Barthes-Labrousse, J. Amouroux, F. Aréfi-Khonsari, Al/PET adhesion: role of an excimer laser pretreatment of PET prior to aluminum thermal evaporation, *Journal of Adhesion Science and Technology*. 17 (2003) 353–368.
- [160] S. Küper, S. Modaresi, M. Stuke, Photofragmentation pathways of a PMMA model compound under UV excimer laser ablation conditions, *Journal of Physical Chemistry*. 94 (1990) 7514–7518.
- [161] O. Joubert, C. Fiori, J.C. Oberlin, P. Paniez, J. Pelletier, M. Pons, T. Vachette, A. Weill, Resist degradation under plasma exposure: Synergistic effects of ion bombardment, *Journal of Applied Physics*. 69 (1991) 1697–1702.
- [162] N. Médard, J.-C. Soutif, F. Poncin-Epaillard, Characterization of CO₂ plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups, *Surface and Coatings Technology*. 160 (2002) 197–205.
- [163] S. Lerouge, A.C. Fozza, M.R. Wertheimer, R. Marchand, L. Yahia, Sterilization by Low-Pressure Plasma: The Role of Vacuum-Ultraviolet Radiation, *Plasmas and Polymers*. 5 (2000) 31–46.
- [164] T. Shimizu, B. Steffes, R. Pompl, F. Jamitzky, W. Bunk, K. Ramrath, M. Georgi, W. Stolz, H.-U. Schmidt, T. Urayama, S. Fujii, G.E. Morfill, Characterization of Microwave Plasma Torch for Decontamination, *Plasma Processes and Polymers*. 5 (2008) 577–582.
- [165] U. Schulz, P. Munzert, N. Kaiser, Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion, *Surface and Coatings Technology*. 142 (2001) 507–511.
- [166] P.G. Reyes, E.F. Mendez, D. Osorio-Gonzalez, F. Castillo, H. Martínez, Optical emission spectroscopy of CO₂ glow discharge at low pressure, *Physica Status Solidi c*. 5 (2008) 907–910.
- [167] E.F. Mendez-Martinez, P.G. Reyes, D. Osorio-Gonzalez, F. Castillo, H. Martínez, Langmuir probe and optical emission spectroscopy studies of low-pressure gas mixture of CO₂ and N₂, *Plasma Science and Technology*. 12 (2010) 314.
- [168] H. Kawata, Y. Takao, K. Murata, K. Nagami, Optical emission spectroscopy of CF₄⁺ O₂ plasmas using a new technique, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 8 (1988) 189–206.

- [169] M. Goujon, T. Belmonte, G. Henrion, OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma, *Surface and Coatings Technology*. 188 (2004) 756–761.
- [170] A. Farhaoui, Les oxynitrides de silicium déposés par pulvérisation en gaz réactif pulsé pour des dispositifs antireflets à gradient d'indice de réfraction, Thèse, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2016.
- [171] N. Medard, Elaboration par la technique des plasmas froids de nouveaux catalyseurs métallocène supportés par un film polymère, These de doctorat, Le Mans, 2000. <http://www.theses.fr/2000LEMA1012> (accessed March 10, 2021).
- [172] M.A. Golub, T. Wydeven, R.D. Cormia, ESCA study of several fluorocarbon polymers exposed to atomic oxygen in low Earth orbit or within or downstream from a radio-frequency oxygen plasma, *Polymer*. 30 (1989) 1571–1575.
- [173] J.F. Battey, Design criteria for uniform reaction rates in an oxygen plasma, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 24 (1977) 140–146.
- [174] F. Poncin-Epaillard, M. Aouinti, Characterization of CO₂ Plasma and Interactions with Polypropylene Film, *Plasmas and Polymers*. 7 (2002) 1–17.
- [175] N. Médard, J.-C. Soutif, F. Poncin-Epaillard, CO₂, H₂O, and CO₂/H₂O plasma chemistry for polyethylene surface modification, *Langmuir*. 18 (2002) 2246–2253.
- [176] D.M. Brewis, I. Mathieson, M. Wolfensberger, Treatment of low energy surfaces for adhesive bonding, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 15 (1995) 87–90.
- [177] J.-P. Quaegebeur, Applications de la résonance paramagnétique électronique à l'étude de la photodégradation des poly-2 et 4 vinyl-pyridines, Thèse, Université de Lille 1974.
- [178] T. Ichikawa, K. Oyama, H. Yoshida, Mechanism of radiation-induced degradation of poly (methyl methacrylate), 1995.
- [179] M.G. Ormerod, A. Charlesby, The radiation chemistry of polymethacrylic acid, polyacrylic acid and their esters: an electron spin resonance study, *Polymer*. 5 (1964) 67–88.
- [180] M.D. Duca, C.L. Plosceanu, T. Pop, Surface modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under rf Ar plasma, *Polymer Degradation and Stability*. 61 (1998) 65–72.
- [181] O. Ozgen, E.A. Aksoy, V. Hasirci, N. Hasirci, Surface characterization and radical decay studies of oxygen plasma-treated PMMA films, *Surface and Interface Analysis*. 45 (2013) 844–853.
- [182] Y.-H. Ting, C.-C. Liu, S.-M. Park, H. Jiang, P.F. Nealey, A.E. Wendt, Surface Roughening of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) in Ar/O₂ Plasma Etching, *Polymers*. 2 (2010) 649–663.
- [183] R. Bandorf, S. Waschke, F. Carreri, M. Vergöhl, G. Grundmeier, G. Bräuer, Direct metallization of PMMA with aluminum films using HIPIMS, *Surface and Coatings Technology*. 290 (2016) 77–81.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de l'interaction entre le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et les films minces d'aluminium déposés par pulvérisation cathodique magnétron. L'objectif de cette thèse était double : d'une part, proposer une solution de traitement de surface par voie sèche permettant d'améliorer les propriétés adhésives du PMMA en s'affranchissant de l'utilisation de vernis d'accrochage déposé par voie liquide et, d'autre part, mieux comprendre les mécanismes de l'adhérence Aluminium/PMMA.

Comme nous l'avons montré dans l'étude bibliographique, la technologie plasma froid présente un grand potentiel dans le domaine du traitement de surface car elle permet à la fois de fonctionnaliser le PMMA et de réaliser le dépôt dans le même réacteur. Ce procédé s'inscrit dans une démarche de réduction des déchets liquides (en comparaison avec les vernis). Il est simple et largement industrialisable.

Les premiers essais de traitement de surface réalisés par plasma DC pulsé ont montré que les plasmas réactifs : N₂, O₂ et CO₂ permettent d'améliorer significativement l'adhérence Al/PMMA. Toutefois, le CO₂ s'est avéré le plus efficace. Sur la base de ce résultat, nous avons réalisé un plan d'expériences en étudiant l'effet sur l'adhérence de trois paramètres à savoir la puissance, la durée et la pression de CO₂. Nous avons conclu que :

- La meilleure combinaison de paramètres est celle de **faible durée (20 s), faible puissance (50 W) et faible pression (8.10⁻³ mbar)** de traitement.
- La puissance est le paramètre qui a le plus d'influence.
- Il existe une **forte interaction** entre la puissance et la pression de traitement c'est à dire que l'effet de la puissance est plus significatif à faible pression qu'à pression élevée. Il est donc recommandé de fixer la pression à sa valeur la plus basse avant d'optimiser la puissance.

Dans un second temps, nous avons montré que l'utilisation des sources micro-ondes permet également d'améliorer l'adhérence par rapport au PMMA non traité. Cependant, elles sont moins efficaces que le DC pulsé.

Nous avons également essayé de transférer ce procédé de traitement de surface à l'IREIS. Ce traitement de surface a permis l'amélioration de l'adhérence (en comparaison avec le PMMA non traité). Cependant, les taux d'aluminium restant avec le procédé d'IREIS n'ont

pas atteint les meilleurs résultats observés à l'ICCF. La grande différence de configuration entre les deux enceintes en est la cause.

Pour comprendre les phénomènes responsables de l'amélioration de l'adhérence, nous avons réalisé des analyses physico-chimiques de la surface du PMMA traité et revêtu d'aluminium. L'étude de la mouillabilité de surface du polymère a montré que le traitement de surface par un plasma CO₂ généré dans des conditions de bonne adhérence ($P_w = 50$ W, $P_r = 8.10^{-3}$ mbar et $t = 20$ s) augmente la composante polaire de l'énergie de surface du PMMA. Grâce aux analyses XPS nous avons montré que l'augmentation de l'énergie de surface était due au greffage de groupements chimiques oxygénés (C=O, C-O) lors du traitement plasma. Ces groupements contribuent ensuite à l'amélioration de l'adhérence par la formation lors du dépôt d'aluminium de liaisons de type Al-O-C.

Nous avons également constaté que certaines espèces du plasma telles que les radiations UV, les atomes et certains ions oxygène (O^+ , O_2^+) peuvent dégrader la surface du polymère par la scission de chaînes carbonées. Ce phénomène provoque la formation d'une couche superficielle de faible cohésion. Il en résulte la formation d'une interface fragile entre le PMMA et l'aluminium lors de la phase de dépôt ce qui peut expliquer la mauvaise adhérence constatée pour les échantillons traités à puissances et durées élevées.

Les derniers résultats de cette thèse ont permis de comprendre que la rugosité de surface n'a pas d'effet sur l'adhérence dans notre cas. Le moyen le plus efficace pour améliorer les propriétés adhésives du PMMA est donc de greffer des groupements chimiques oxygénés favorisant la formation de liaisons chimiques fortes (Al-O-C) avec le film d'aluminium.

Les perspectives à notre travail pourraient être les suivantes :

Au niveau du matériau :

- Compléter l'étude de la dégradation de surface du PMMA en réalisant des analyses RPE sous azote liquide pour stabiliser les radicaux libres (les plus réactifs) créés par le plasma. Cela permettra de mieux comprendre les mécanismes de scission de chaînes lors du traitement de surface.
- Des analyses XPS in-situ durant le traitement de surface pourraient être envisagées afin de suivre la formation des groupements C=O et C-O en s'affranchissant du phénomène d'oxydation de surface (pendant la remise à l'air) auquel nous avons été confrontés. Ces analyses nous permettraient d'avoir une idée plus claire du mécanisme de fonctionnalisation de surface par le plasma.

Au niveau du procédé, plusieurs pistes d'amélioration de l'adhérence ont été identifiées telles que :

- L'optimisation des paramètres de pulse de manière à réduire le temps d'exposition du PMMA au plasma DC pulsé. Cette solution aura pour objectif de limiter les phénomènes de dégradation de surface induits par les radiations UV, les ions et les atomes d'oxygènes.
- L'utilisation de sources radiofréquences qui génèrent des espèces (atomes, ions) moins énergétiques que le DC pulsé et les micro-ondes. Cela permettra de fonctionnaliser le polymère sans le dégrader.
- Le chauffage des échantillons revêtus à des températures inférieures à T_g (≈ 105 °C) pourrait favoriser le phénomène de diffusion de l'aluminium dans le PMMA ce qui améliorerait la tenue de l'interface Al/PMMA.
- Le dépôt d'une sous couche d'adhérence à base d'oxydes tels que SiO_2 ou Cr_2O_3 ayant une bonne 'affinité' avec le PMMA et le film d'aluminium final.

Annexes

Annexes

A. Calculs liés au plan d'expériences

N° de l'expérience	Puissance (W)	Temps (s)	Pression (10^{-3} mbar)	Test d'adhérence au scotch 3M-2525 (% d'Al restant après le pelage $\pm 3,1$ %)
1	-1	-1	-1	52,7
2	-1	-1	+1	30,0
3	-1	+1	-1	37,7
4	-1	+1	+1	21,7
5	+1	-1	-1	27,8
6	+1	-1	+1	23,4
7	+1	+1	-1	13,5
8	+1	+1	+1	6,5

A.1 Calcul des effets de facteurs

L'effet des facteurs et les interactions sont calculés à partir des équations (III.2) – (III.9) (chapitre II).

- **L'effet moyen des facteurs**

$$a_0 = (52,7 + 30,0 + 37,7 + 21,7 + 27,8 + 23,4 + 13,5 + 6,5) / 8 = \mathbf{26,66}$$

- **L'effet principal de chaque facteur**

Puissance : $a_1 = (-52,7 - 30,0 - 37,7 - 21,7 + 27,8 + 23,4 + 13,5 + 6,5) / 8 = \mathbf{-8,863}$

Temps : $a_2 = (-52,7 - 30,0 + 37,7 + 21,7 - 27,8 - 23,4 + 13,5 + 6,5) / 8 = \mathbf{-6,812}$

Pression : $a_3 = (-52,7 + 30,0 - 37,7 + 21,7 - 27,8 + 23,4 - 13,5 + 6,5) / 8 = -6,263$

• **Les interactions**

Puissance*Temps : $a_{12} = (52,7 + 30,0 - 37,7 - 21,7 - 27,8 - 23,4 + 13,5 + 6,5) / 8 = -0,9875$

Puissance*Pression : $a_{13} = (52,7 - 30,0 + 37,7 - 21,7 - 27,8 + 23,4 - 13,5 + 6,5) / 8 = 3,413$

Temps*Pression : $a_{23} = (52,7 - 30,0 - 37,7 + 21,7 + 27,8 - 23,4 - 13,5 + 6,5) / 8 = 0,5125$

Puissance*Temps*Pression : $a_{123} = (-52,7 + 30,0 + 37,7 - 21,7 + 27,8 - 23,4 - 13,5 + 6,5) / 8 = -1,1625$

A.2 Calcul des effets globaux sur l'adhérence Al/PMMA

Effets globaux des facteurs étudiés			
	Puissance (W)	Temps (s)	Pression (10⁻³ mbar)
Niveau -1	$(y_1 + y_2 + y_3 + y_4) / 8 =$ $(52,7 + 30,0 + 37,7 + 21,7) / 4$ = 35,5	$(y_1 + y_2 + y_5 + y_6) / 8 =$ $(52,7 + 30,0 + 27,8 + 23,4) / 4$ = 33,4	$(y_1 + y_3 + y_5 + y_7) / 8 =$ $(52,7 + 37,7 + 27,8 + 13,5) / 4$ = 32,9
Niveau +1	$(y_5 + y_6 + y_7 + y_8) / 8 =$ $(27,8 + 23,4 + 13,5 + 6,5) / 4$ = 17,8	$(y_3 + y_4 + y_7 + y_8) / 8 =$ $(37,7 + 21,7 + 13,5 + 6,5) / 4$ = 19,8	$(y_2 + y_4 + y_6 + y_6) / 8 =$ $(30,0 + 21,7 + 23,4 + 6,5) / 4$ = 20,4
Effet global	$17,8 - 35,5 = -17,7$	$19,8 - 33,4 = -13,6$	$20,4 - 32,9 = -12,5$

A.3 Calcul des interactions entre les facteurs étudiés

	Puissance (W) * Temps (s)	
	Puissance : Niveau -1	Puissance : Niveau +1
Temps : Niveau -1	$(y_1 + y_2) / 2 = (52,7 + 30,0) / 2 = 41,3$	$(y_5 + y_6) / 2 = (27,8 + 23,4) / 2 = 25,6$
Temps : Niveau +1	$(y_3 + y_4) / 2 = (37,7 + 21,7) / 2 = 29,7$	$(y_7 + y_8) / 2 = (13,5 + 6,5) / 2 = 10,0$
	Puissance (W) * Pression (10^{-3} mbar)	
	Puissance : Niveau -1	Puissance : Niveau +1
Pression : Niveau -1	$(y_1 + y_3) / 2 = (52,7 + 37,7) / 2 = 45,2$	$(y_5 + y_7) / 2 = (27,8 + 13,5) / 2 = 20,6$
Pression : Niveau +1	$(y_2 + y_4) / 2 = (30,0 + 21,7) / 2 = 25,8$	$(y_6 + y_8) / 2 = (23,4 + 6,5) / 2 = 14,9$
	Temps (s) * Pression (10^{-3} mbar)	
	Temps : Niveau -1	Temps : Niveau +1
Pression : Niveau -1	$(y_1 + y_5) / 2 = (52,7 + 27,8) / 2 = 40,2$	$(y_3 + y_7) / 2 = (37,7 + 13,5) / 2 = 25,6$
Pression : Niveau +1	$(y_2 + y_6) / 2 = (30,0 + 23,4) / 2 = 26,7$	$(y_4 + y_8) / 2 = (21,7 + 6,5) / 2 = 14,1$

B. Mesures des pertes de masse du PMMA par le plasma

Caractéristiques techniques de la balance MS105



Portée maximum	120 g
Temps de stabilisation	1,5 s
Précision d'affichage	0,01 mg
Résolution	0,01 mg

Fig B.1. MS Semi-Micro-Balance MS105 Fournisseur : METTLER TOLEDO

Précision des résultats

Pour des résultats toujours précis, le réglage automatique de la température FACT utilise 2 poids internes pour tester la sensibilité et la non-linéarité.

Manipulation efficace

Recommandation : Travaillez plus rapidement et de manière plus ergonomique en ouvrant le pare-brise ErgoDoor d'une main tout en plaçant simultanément l'échantillon de l'autre.

Gain de place

Les portes du pare-brise ne dépassent pas de la balance et les ports d'interface sont montés latéralement pour tirer le meilleur parti de votre espace de travail.

C. Simulation SRIM

C.1 Notions rapides sur le logiciel SRIM

SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) est un logiciel de simulation des interactions ion/matière. Le logiciel a été développé par James F. Ziegler et Jochen P. Biersack en 1980 [184]. Il a été mis à jour plusieurs fois depuis sa publication. Actuellement, le logiciel est disponible gratuitement dans sa version 2013 [185].

Le principe de fonctionnement de SRIM est basé sur la méthode Monte Carlo. Il permet d'estimer la plage d'arrêt des ions dans la matière en raison de la cascade de collisions, la plage d'apparition des atomes reculés et d'autres effets comme la pulvérisation et l'implantation ionique. Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé le logiciel TRIM (TRansport des Ions dans la Matière), c'est le programme le plus complet inclus dans la version SRIM-2008. TRIM comprends une large bibliothèque de matériaux d'étude dont le PMMA. Dans le cadre de notre étude, le logiciel TRIM va nous permettre de calculer à la fois la distribution des ions d'oxygène dans le PMMA ainsi que tous les phénomènes cinétiques associés l'endommagement du substrat, la pulvérisation, l'ionisation et la production de phonons.

C.2 Interface SRIM

La figure C.1 montre l'interface du logiciel SRIM avec les principales options et paramètres de calcul. Le logiciel est composé de plusieurs paramètres d'entrée (de 1 à 6) et de sortie (7).

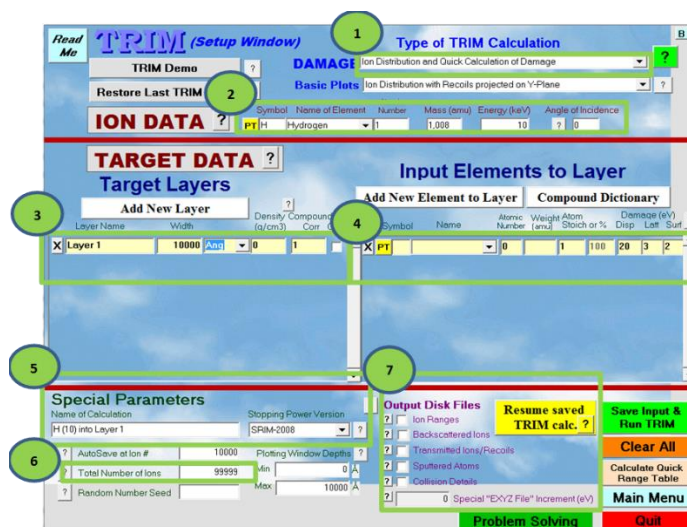


Fig.C.1 Interface du logiciel SRIM-2008.

Afin de réaliser une simulation TRIM des interactions entre les ions d'un gaz plasmagène et un matériau cible. Nous commençons par choisir le phénomène à étudier (1). Le logiciel propose plusieurs options telles que l'endommagement de la cible, la distribution des ions et la pulvérisation. Ensuite, nous choisissons les données des ions incidents (nature de l'ion, énergie et angle d'incidence) (2). L'étape suivante consiste à choisir le matériau soumis au bombardement ionique (3). Pour cela, il faut spécifier le nom, le nombre atomique, la stoechiométrie et l'énergie de liaison des atomes (4). Il est également possible de choisir un matériau à partir de la bibliothèque TRIM en utilisant l'option « Compound Dictionary ». Après avoir spécifié les propriétés du matériau d'étude, nous choisissons le nom de la simulation (5) et le nombre d'ions injectés (6) qui définit la vitesse et la précision du calcul. La dernière étape, avant de lancer la simulation, consiste à choisir les sorties, c'est-à-dire les résultats à afficher à la fin du calcul (7) telles que la distribution des ions dans le matériau ciblé, la cinétique des ions transmis et rétrodiffusés et la perte d'énergie des ions.

C.3 Schématisation de l'interaction ion/PMMA

Nous représentons sur la figure C.2 un schéma représentatif de l'interaction entre un ion d'oxygène et le PMMA. Lorsqu'un ion incident d'énergie E et de nombre atomique Z_1 entre en collision avec atomes du PMMA, l'énergie de l'ion diminue jusqu'à une énergie E_1 . Les atomes du PMMA quant à eux auront une énergie $E_2 > 0$.

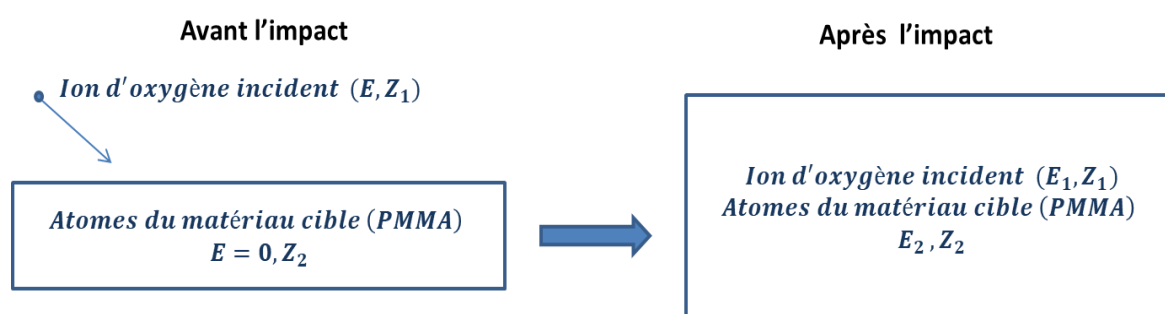


Fig.C.2 Schéma représentatif de l'interaction entre un ion d'oxygène et la surface du PMMA

Plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu en fonction des énergies des E_1 , E_2 et l'énergie de déplacement d'un atome du PMMA (E_{Disp}) :

- Si $E_2 > E_{Disp}$: un atome du PMMA est déplacé de sa position.
- Si $E_1 > E_{Disp}$ et $E_2 > E_{Disp}$: Les deux atomes sont éjectés du réseau (création d'une lacune).

- En réalité l'énergie E_2 est réduite à cause des collisions des ions avec les atomes de surface du PMMA (pulvérisation). $E_2 < E_{\text{Disp}}$: les atomes du matériaux cible reprennent leurs position initiale (libération de phonons).
- Si $E_1 < E_{\text{Disp}}$ et $E_2 > E_{\text{Disp}}$ et $Z_1 = Z_2$ (même élément) : l'atome incident remplace l'atome de la ciblé (replacement collision), E_1 est libérée sous forme de phonon.
- Si $E_1 < E_{\text{Disp}}$ et $E_2 < E_{\text{Disp}}$: l'ion devient un interstitiel et $E_1 + E_2$ est libérée sous forme de phonons (vibration atomique dans le polymère).

[184] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, The Stopping and Range of Ions in Matter, in: D.A. Bromley (Ed.), Treatise on Heavy-Ion Science: Volume 6: Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter, Springer US, Boston, MA, 1985: pp. 93–129. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3.

[185] James Ziegler - SRIM & TRIM, (n.d.). <http://www.srim.org/> (accessed March 15, 2021).

Résumé

Le polyméthacrylate de méthyle PMMA est l'un des polymères les plus utilisés dans divers secteurs de l'industrie (automobile, décoration ...). Cependant, celui-ci est connu pour avoir une très mauvaise adhérence aux films minces d'aluminium déposés par plasma froid (PVD). Dans la gamme de fabrication actuelle, l'obtention d'une bonne adhérence Al/PMMA nécessite l'utilisation d'un vernis d'accrochage déposé par voie liquide. Cette solution nécessite de nombreuses étapes de préparation (nettoyage chimique et électrostatique, transfert du substrat vers le réacteur d'enrobage...) et elle est à l'origine de déchets liquides et gazeux. Il était donc nécessaire d'envisager une solution de traitement de surface par voie sèche permettant à la fois d'améliorer les propriétés adhésives du PMMA et mieux comprendre les mécanismes de l'adhésion polymère/métal. Pour cela nous avons choisi la technologie de traitement de surface par plasma froid qui est une technologie propre, peu coûteuse et qui peut être réalisée dans le même réacteur de métallisation.

A travers ce projet, nous avons pu montrer que les traitements de surface par plasmas froids à gaz réactifs, particulièrement le CO₂, améliorent l'adhérence du PMMA. Cette amélioration a été corrélée avec une augmentation de l'énergie de surface du polymère grâce au greffage de groupements chimiques riches en oxygène (C-O, C=O, O=C-O) comme nous l'avons montré par XPS. La suite de l'étude a été concentrée sur l'interaction entre les espèces énergétiques du plasma (radiations UV, atomes et ions) et la surface du PMMA. Nous soupçonnons que les mécanismes de l'adhérence sont régis par deux phénomènes simultanés : la fonctionnalisation (activation) de surface par le greffage de groupements chimiques oxygénés et la dégradation de la surface par des mécanismes de scission de chaînes carbonées.

Mots clés : PMMA, Aluminium, PVD, Adhésion, XPS, Traitement plasma, Dégradation de surface.

Abstract

Polymethylmethacrylate (PMMA) is a polymer widely used in various industrial fields (automotive, decoration, etc.). However, PMMA is known to have very poor adhesion to aluminum thin films deposited by magnetron sputtering (PVD). To ensure a good adhesion between PMMA and aluminum, the industrial partner uses a varnish deposited by wet coating process. This solution requires many preparation steps (chemical and electrostatic cleaning, substrate transfer to the coating reactor ...) and it is a source of liquid and gaseous wastes. Therefore, it was necessary to consider a dry surface pre-treatment solution to improve the adhesive properties of PMMA and better understanding the polymer/metal adhesion mechanisms. Hence, we have chosen the cold plasma pre-treatment technology, which is a clean, inexpensive, and can be carried out in the same metallization reactor.

Through this study, we showed that surface pre-treatments by cold plasma with reactive gases, particularly CO₂, improves the adhesion of PMMA. This improvement was correlated with an increase in the surface energy of the polymer thanks to the grafting of oxygen rich functional groups (C-O, C=O, O=C-O). The next study was focused on the interaction between the energetic species of the plasma (UV radiation, atoms, and ions) and the surface of PMMA during plasma pre-treatment. We suspect that the mechanisms of adhesion are governed by two simultaneous phenomena: surface functionalization (activation) by the incorporation of oxygen functional groups and surface degradation by carbon chain scission mechanisms.

Keywords: PMMA, Aluminum, PVD, Adhesion, XPS, Plasma treatment, Surface degradation.

