



HAL
open science

Développement d'une fonctionnalisation de surfaces hybride laser et plasma afin de réduire l'encrassement de moules d'injection d'élastomères

Ronny Elleb

► **To cite this version:**

Ronny Elleb. Développement d'une fonctionnalisation de surfaces hybride laser et plasma afin de réduire l'encrassement de moules d'injection d'élastomères. Matériaux. Le Mans Université, 2022. Français. NNT : 2022LEMA1028 . tel-03935790

HAL Id: tel-03935790

<https://theses.hal.science/tel-03935790>

Submitted on 12 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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DU MANS

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Chimie moléculaire et macromoléculaire

Par

Ronny ELLEB

Développement d'une fonctionnalisation de surfaces hybride laser et plasma afin de réduire l'encrassement de moules d'injection d'élastomères

Thèse présentée et soutenue à Strasbourg le 17.11.2022
Unité de recherche : Institut des Molécules et des Matériaux du Mans - UMR 6283
Thèse N° : 2022LEMA1028

Rapporteurs avant soutenance :

Laurent Vonna Maître de Conférences à l'Université de Haute Alsace
Gérard HENRION Directeur de Recherche à l'Université de Lorraine

Composition du Jury :

Examineur :	Frédéric Antoni	Professeur à l'Université de Strasbourg
Examineur :	Frédéric Mermet	Responsable activité Micro Applications à IREPA LASER
Dir. de thèse :	Fabienne Poncin-Epaillard	Directrice de Recherche au CNRS
Co-dir. de thèse :	Thierry Engel	Maître de conférences à l'INSA Strasbourg

*« Je sais que ce n'est pas encore démontré par les scientifiques mais on ne peut pas leur en vouloir,
ils sont lents... »*

Rav Benchetrit – Conférences Quantique Média – "Exister, mode d'emploi"

Le travail de cette thèse CIFRE présenté dans ce mémoire a été réalisé sur deux sites. La partie académique s'est déroulée à l'IMMM dans l'équipe Polymères Colloïdes et Interfaces (UMR CNRS 6283) de l'Université du Maine et la partie industrielle s'est déroulée au centre de transfert technologique IREPA LASER à Illkirch-Graffenstaden. Plusieurs personnes ont rendu possible cette ambitieuse entreprise et d'autres l'ont rendue agréable et c'est pourquoi je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance.

En premier lieu, je tiens vivement à remercier ma directrice, Fabienne Poncin-Epaillard et mon directeur Thierry Engel. Leur implication, leur dévouement et leur bienveillance ont embelli mon doctorat tout en me guidant de main de maître. Ils ont su m'immerger avec rigueur dans une ambiance de travail de haut niveau tout en laissant place, les moments adéquats, à des rires mémorables. De même, un immense merci à mon encadrant industriel Frédéric Mermet avec qui j'ai passé la majorité de mon temps de travail, convaincu de son expertise. Il m'est difficile d'être exhaustif sur les aspects positifs, tant j'ai appris et je me suis construit grâce à lui. Les éléments principaux engendrant ma profonde gratitude sont sa pédagogie, sa maîtrise du sujet, sa bonté et sa bonne humeur communicative. Dans l'ensemble, je me sens humblement privilégié d'avoir été formé par trois personnalités aussi grandes que marquantes.

Un chaleureux merci à Laurent Vonna et Gérard Henrion d'avoir généreusement accepté d'être rapporteurs pour cette thèse. Les encouragements de Laurent m'ont servi à tenir bon dans les moments les plus critiques, je ne l'oublierai pas. Je suis très reconnaissant et honoré envers Frédéric Antoni d'avoir accepté d'examiner mon travail. Outre ses remarques toujours pertinentes et son expérience, sa jovialité m'a tout simplement donné l'envie de démarrer ce doctorat. Un merci également à Joël Fontaine qui a répondu favorablement à l'invitation et qui a pris régulièrement de son temps pour donner son avis éclairé et éclairant sur mes travaux.

Un merci sincère à Patrice Raynaud du comité de suivi pour ses précieux conseils et son soutien constant dans ce projet. Aux membres du consortium, Bernard Koszo, Cédric Martin, Jean-Michel Duchazeaubeneix, Patrick Vanhille et Sandra Duquesne, je ne peux que leur en être reconnaissant. Nos échanges cordiaux et nos discussions souvent joviales m'ont particulièrement marqué.

Je remercie également les membres du staff d'IREPA ainsi que du laboratoire PCI. Nous y retrouvons d'un côté Jean-Paul, Mathieu, Sylvie, Vincent, Yannick, Nicolas, Pierre-Alain, Franck, Didier, Jérôme, Jean, Monique, Emanuelle, Fanny, Liudmila, Isabelle et Victor ; de l'autre Dominique, Cyrille, Anthony, Lazhar, Florent, Andreii et Frédéric. Parmi les collègues j'aimerais pouvoir un par un vous remercier pour votre amitié mais la liste est trop longue. Je regrouperai en remerciant Marisol, David, Hien, Samir, Agapy, Théo, Thomas et Lingsam pour nos magnifiques soirées et notre complicité. Ludo, Paul, Vaibhav, Armel, Ela, Guillaume, Eric, Lolo, Adeline, Samuel, Laetitia, Nico et les 3 Stéphanes, merci pour votre extrême sympathie toutes ces années. Pour finir, à mes amis galériens de la BNU, Ephraïme, Yannick, Khadija, Omar, Mor et surtout Basma, vous êtes géniaux, merci pour tout et courage à vous !

A la famille proche et à mes amis je vous retourne en mille tout l'amour dont vous avez fait preuve à mon égard et notamment mes parents, mon oncle et Vidal. Grâce à votre générosité votre affection et votre soutien indéfectible, cette thèse a pu être menée à son terme. A mon épouse qui tout ce temps a su courageusement gérer le foyer et nos trois adorables enfants, me remplacer, patienter, et même par moment peiner, je souhaite lui exprimer toute mon admiration. Bravo à toi, et merci de m'avoir permis d'être ce que je suis. Enfin, je ne peux pas ne pas remercier le grand Ordonnateur qui a mis en place tout l'échiquier afin que d'un simple pion je puisse malgré les embûches et les épreuves parvenir à cette promotion.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	- 2 -
GLOSSAIRE	- 6 -
INTRODUCTION GENERALE	- 8 -
CHAPITRE 1	
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA FONCTIONNALISATION DE SURFACES METALLIQUES PAR PROCÉDES LASER ET PLASMA	
I.1 GENERALITES SUR LA FONCTIONNALISATION DE SURFACE	- 13 -
<i>I.1.A Les enjeux de la maîtrise d'une interface</i>	- 13 -
<i>I.1.B La mouillabilité d'une surface</i>	- 16 -
a. Notion d'énergie de surface	- 16 -
b. Définition d'une surface superhydrophobe	- 17 -
c. Les différents modèles d'interprétation	- 23 -
<i>I.1.C La superhydrophobie inspirée du vivant</i>	- 29 -
I.2 TEXTURATION DE SURFACES METALLIQUES PAR TRAITEMENT LASER FEMTOSECONDES	- 31 -
<i>I.2.A Caractéristiques du faisceau LASER</i>	- 31 -
<i>I.2.B Les mécanismes d'interaction laser matière en régime femtosecondes</i>	- 35 -
<i>I.2.C Application à la texturation de surface</i>	- 40 -
a. Rôle de différents paramètres laser	- 40 -
b. Propriétés des différentes textures	- 42 -
c. La recherche du caractère superhydrophobe	- 50 -
d. Notion de maturation chimique post traitement	- 50 -
I.3 POLYMERISATION PAR PLASMA	- 52 -
<i>I.3.A Définition d'un plasma</i>	- 52 -
<i>I.3.B Croissance et propriétés d'un polymère plasma</i>	- 55 -
a. Les mécanismes réactionnels et les paramètres influençant les dépôts	- 56 -
b. Plasma à pression réduite	- 59 -
c. Plasma atmosphérique	- 61 -
<i>I.3.C Influence de la structure chimique du précurseur</i>	- 62 -
a. Les organosilanes	- 63 -
b. Les fluorocarbones	- 64 -
c. Les hydrocarbures	- 64 -
I.4 COMBINAISON DES PROCÉDES DE FONCTIONNALISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE SURFACES	- 65 -
<i>I.4.A Modification de surface par laser femtosecondes couplé à un procédé chimique</i>	- 65 -
<i>I.4.B Modification de surface par un procédé physique couplé à une polymérisation plasma</i>	- 67 -
<i>I.4.C Procédé hybride par laser femtosecondes et polymérisation plasma</i>	- 68 -

I.5 CONCLUSION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	- 69 -
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1	- 70 -
CHAPITRE 2	
DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX NECESSAIRES A LA REALISATION DE SURFACES SUPERHYDROPHOBES ET OUTILS DE CARACTERISATION	- 80 -
II.1 REALISATION DE TEXTURES MULTI-EHELLES SUR ACIER PAR LASER FEMTOSECONDES	- 81 -
<i>II.1.A Choix et caractéristiques du matériau utilisé</i>	- 81 -
<i>II.1.B Equipement laser femtosecondes pour texturation 2D</i>	- 82 -
a. Laser à fibre Tangerine	- 82 -
b. Oscillateur	- 83 -
c. Amplification	- 84 -
d. Les différents éléments de la plateforme de micro-usinage MUSE	- 85 -
e. Les caractéristiques du faisceau laser	- 87 -
<i>II.1.C Elaboration de micro et nano structures</i>	- 88 -
a. Préparation des surfaces	- 88 -
b. Choix des motifs de texturation et paramètres laser sélectionnés	- 89 -
c. Les paramètres modifiables	- 90 -
d. Les paramètres non modifiables	- 91 -
e. Equipements post-traitement laser	- 92 -
II.2 SYNTHÈSE DE COUCHES MINCES DE POLYMERES PLASMA	- 93 -
<i>II.2.A Les précurseurs chimiques et gaz porteurs</i>	- 93 -
a. Les hydrocarbures	- 93 -
b. Les fluorocarbones	- 94 -
c. Les organosilanes	- 94 -
d. Les gaz porteurs	- 95 -
<i>II.2.B Traitement de surfaces par dépôt plasma à pression réduite</i>	- 96 -
a. Le réacteur plasma radio-fréquence capacitif	- 96 -
b. Protocole de dépôts plasma monocouche	- 98 -
c. Protocole de dépôts mixtes	- 99 -
<i>II.2.C Traitement de surfaces par dépôt plasma sous pression atmosphérique</i>	- 99 -
a. Equipement plasma atmosphérique AXCYS	- 100 -
b. Protocole de vaporisation des précurseurs	- 102 -
II.3 TECHNIQUES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES SURFACES ET DEPOTS	- 103 -
<i>II.3.A Mesure de mouillabilité</i>	- 103 -
a. Goniométrie optique	- 103 -
b. Goniométrie numérique et traitement d'image	- 104 -
c. Appareil de mesure de gouttes pico-litres	- 105 -
<i>II.3.B Caractérisation physique des surfaces</i>	- 107 -
a. Microscope électronique à balayage (MEB) sur matériau conducteur	- 107 -

b. Profilométrie confocale (ALICONA)	- 108 -
c. Microscopie interférométrique	- 108 -
II.3.C Caractérisation chimique des surfaces et dépôts	- 109 -
a. Spectroscopie Raman	- 109 -
b. Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (FTIR)	- 110 -
c. Spectroscopie Photoélectronique de rayons X (XPS)	- 111 -
d. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	- 112 -
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2	- 113 -

CHAPITRE 3

DEVELOPPEMENT DE COUCHES POLYMERES PAR PECVD

(PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)	- 114 -
III.1 CHOIX DES MONOMERES PRECURSEURS DES DEPOTS PLASMA A PRESSION REDUITE	- 115 -
<i>III.1.A Etude de la polymérisation plasma du précurseur hydrocarboné</i>	<i>- 117 -</i>
a. Influence du débit du précurseur et de la puissance injectée sur les propriétés physicochimiques de surface du dépôt	- 117 -
b. Influence de la puissance sur la structure chimique du dépôt	- 123 -
<i>III.1.B Etude de la polymérisation plasma des deux précurseurs fluorocarbonés</i>	<i>- 124 -</i>
<i>III.1.C Etude de la polymérisation plasma des deux précurseurs organosiliciés</i>	<i>- 127 -</i>
III.2 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DILUTION VIA L'AJOUT D'UN GAZ PORTEUR POUR LES DIFFERENTS DEPOTS PLASMA	- 129 -
<i>III.2.A Influence de la dilution par l'argon</i>	<i>- 130 -</i>
<i>III.2.B Influence de la dilution par l'hélium</i>	<i>- 132 -</i>
<i>III.2.C Influence de la dilution par le tétrafluorométhane</i>	<i>- 134 -</i>
III.3 ETUDE DES DEPOTS PLASMA A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE	- 135 -
<i>III.3.A Etude physico-chimique de la polymérisation plasma d'HMDSO</i>	<i>- 135 -</i>
<i>III.3.B Analyse qualitative des dépôts plasma à pression atmosphérique</i>	<i>- 137 -</i>
a. Etude de la torche plasma	- 137 -
b. Influence du gaz porteur	- 139 -
c. Adhérence et dépôts poudreux	- 140 -
III.4 CONCLUSION DE LA PARTIE POLYMERES PLASMA	- 141 -
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3	- 143 -

CHAPITRE 4

ÉTUDE DES PHENOMENES DE MATURATION CHIMIQUE SUITE À L'INTERACTION

LASER MATIERE (ARTICLE)	- 146 -
IV.1 PREAMBULE	- 147 -
IV.2 MODIFICATIONS DU PROTOCOLE DE TEXTURATION ET LEURS CONSEQUENCES	- 149 -
<i>IV.2.A Les conséquences du nettoyage au bain à ultrasons</i>	<i>- 149 -</i>
<i>IV.2.B Les conséquences du conditionnement sur la maturation</i>	<i>- 151 -</i>

IV.3 ARTICLE _____	- 154 -
IV.4. ETUDE DE LA MATURATION DES SUBSTRATS TEXTURES SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE _____	- 171 -
IV.5 INFLUENCE DE LA NATURE DU MATERIAU SUR LA MATURATION ET LA MOUILLABILITE DES SURFACES TEXTUREES _____	- 175 -
IV.6. SIMULATION DE L'INTERACTION LASER FEMTOSECONDE AVEC LE MATERIAU _____	- 177 -
I.V.7 CONCLUSION DE LA PARTIE LASER FEMTOSECONDE _____	- 181 -
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4 _____	- 183 -
CHAPITRE 5	
SURFACES ACIER HYBRIDES TRAITÉES PAR LASER ET PLASMA _____	- 186 -
V.1 DEPOT PLASMA A PRESSION REDUITE SUR LES DIFFERENTS ACIERS TEXTURES PAR LASER _____	- 187 -
<i>V.1.A Propriétés physico-chimiques des surfaces hybrides pour un dépôt plasma HMDSO _____</i>	<i>- 188 -</i>
<i>V.1.B Influence de la chimie sur l'obtention du caractère superhydrophobe de l'acier texturé _____</i>	<i>- 192 -</i>
<i>V.1.C Influence de la rugosité sur le caractère superhydrophobe de l'acier texturé _____</i>	<i>- 194 -</i>
V.2 ETUDE DE LA DURABILITE DES TRAITEMENTS _____	- 195 -
<i>V.2.A Stabilité thermique post-traitement _____</i>	<i>- 196 -</i>
<i>V.2.B Réduction des oxydes métalliques par plasma H₂ _____</i>	<i>- 197 -</i>
V.3. ENCRASSEMENT PAR MOUILLAGE THERMODYNAMIQUE _____	- 199 -
<i>V.3.A Influence de la viscosité du liquide sonde sur la mouillabilité des surfaces hybrides _____</i>	<i>- 200 -</i>
<i>V.3.B Cinétique de mouillage _____</i>	<i>- 202 -</i>
a. Précisions sur les gouttes μL _____	- 202 -
b. Gouttes pL _____	- 203 -
V.4 DEPOT PLASMA D'HMDSO A PRESSION ATMOSPHERIQUE SUR ACIER TEXTURE _____	- 205 -
V.5 CONCLUSION DE LA PARTIE HYBRIDE _____	- 206 -
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5 _____	- 208 -
CONCLUSION GENERALE _____	- 210 -
ANNEXES _____	- 214 -

Glossaire

Termes	Définitions
g	Accélération de la pesanteur (N/kg)
Σ	Aire du liquide considéré (m ²)
θ_e	Angle à l'équilibre entre le liquide et la surface
θ_c	Angle critique permettant d'anticiper l'immersion ou non d'une surface
θ_a et θ_r	Angle d'une goutte de liquide à l'avancée et au retrait
WCA	Angle de contact d'une goutte d'eau (Water Contact Angle)
DCA	Angle de contact d'une goutte de diiodométhane (Diiodomethane Contact Angle)
α	Angle de tilt, correspond à l'angle du plan incliné au moment du glissement
C_e et C_i	Chaleurs spécifiques du gaz électronique et du réseau ionique (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)
γ^A ou γ^+ et γ^B ou γ^-	Composante de γ issue des interactions d'un électro-donneur/attracteur (mJ/m ²)
γ^{LW} et γ^{AB}	Composante de γ issue des interactions de Lifshitz-Van der Waals et acide-base (mJ/m ²)
γ^p et γ^d	Composante polaire et dispersive d'une tension interfaciale γ (mJ/m ²)
K_e et K_i	Conductivité thermique du gaz électronique et du réseau ionique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
g (modélisation laser)	Constante de couplage électron-phonon liée à l'interaction coulombienne (W.m ⁻³ .K ⁻¹)
τ (laser)	Constante de temps de l'exponentielle (h)
D_i	Débit de précurseur ou de gaz i (sccm ou mL/min)
Δz	Défocalisation, distance de travail par rapport au point de focalisation (mm)
δ	Déformation d'une goutte de liquide (mm)
α (plasma)	Degré d'ionisation
θ (géométrie du laser)	Demi-angle de divergence du faisceau
d_i	Densité de l'espèce i
n_i , n_e et n_0	Densité des ions, électrons et des éléments neutres
n	Densité du plasma
S (modélisation laser)	Densité volumique de puissance associée à l'impulsion laser (W.m ⁻³)
D_{foc}	Diamètre de focalisation à une distance focale donnée (μ m)
\varnothing_{Pint} et \varnothing_{Pext}	Diamètre du disque intérieur et extérieur du spot de la torche plasma (mm)
D_{faisc}	Diamètre du faisceau en sortie de la source (μ m)
d_θ et d_A	Diamètre du faisceau et diamètre au sein duquel le processus d'ablation a lieu (μ m)
L_{foc}	Distance focale (μ m)
r (géométrie du laser)	Distance radiale (μ m)
E_s	Energie d'une goutte de liquide en interaction unique avec l'air (mJ)
E_{imp}	Energie par impulsion (μ J)
γ_G	Facteur de grandissement
M^2	Facteur de qualité
F	Fluence d'un faisceau laser correspondant à la quantité d'énergie par unité de surface (J/cm ²)
Φ_s	Fraction de surface occupée par le sommet des rugosités (mm ²)
ν_{rep}	Fréquence de répétition des impulsions laser (kHz)
$\Delta\theta$	Hystérèse d'une goutte de liquide

Δ_{rep}	Intervalle de temps entre chaque pulse (ms)
w	Largeur du faisceau à une distance de $1/e^2$ du centre (μm)
κ^{-1}	Longueur capillaire (mm)
λ_0	Longueur d'onde centrale du faisceau (nm)
Z_R	Longueur de Rayleigh (μm)
ρ_L	Masse volumique d'un liquide (kg/L)
N_{imp}	Nombre d'impulsions par spot
N	Nombre de répétitions d'un motif par le laser
S	Paramètre d'étalement (mJ/m^2 ou mN/m)
R_z	Paramètre de rugosité, défini comme la hauteur maximale du profil. Il indique l'écart vertical absolu entre la hauteur maximale des pics et la profondeur maximale des vallées pour la longueur de la mesure effectuée (μm)
R_a	Paramètre de rugosité, défini comme la rugosité moyenne arithmétique. Ce terme indique l'écart moyen entre les pics et les creux d'une surface pour la longueur de la mesure effectuée (μm)
r (mouillabilité)	Paramètre de rugosité, défini comme le rapport entre la surface rugueuse réelle et la surface apparente d'une surface rugueuse ou texturée
Δ_T	Pas, appelé aussi pitch, correspondant à l'espacement des lignes parallèles lors d'un balayage laser (μm)
p_T (plasma)	Pression de travail (mbar)
p_l (plasma)	Pression limite (mbar)
P (plasma)	Puissance de décharge plasma (W)
P_{moy}	Puissance moyenne du laser (W)
R	Rayon d'une goutte de liquide (mm)
R_C	Rayon de l'aire de contact d'une goutte de liquide avec la surface (mm)
R_L	Recouvrement longitudinal des spots laser (%)
R_T	Recouvrement transversal des spots laser (%)
S_r (Simulation)	Seuil d'ablation relatif
θ_{st} (laser)	Steady state, valeur de plateau de l'exponentielle pour l'angle de contact
T_i et T_e	Température du réseau ionique et du nuage d'électrons d'un métal (K)
τ_{pulse}	Temps d'impulsion (fs)
Δ_{th}	Temps de dissipation de l'énergie thermique dans le matériau (μs)
τ_{e-e}	Temps de relaxation des électrons-électrons pendant la thermalisation (fs)
τ_{e-ph}	Temps de relaxation des électrons-phonons pendant la mise en équilibre thermodynamique (ps)
γ_{ij}	Tension interfaciale entre les phases i et j (mJ/m^2)
W_{ij}	Travail d'adhésion entre les phases i et j (mJ/m^2)
θ^*	Valeur d'angle de contact d'un liquide sur surface lisse équivalente non texturée
F_0	Valeur de la fluence au centre d'un faisceau gaussien (J/cm^2)
η_i	Viscosité dynamique (mm^2/s)
V (laser et plasma)	Vitesse de balayage du laser ou de la torche plasma (mm/s)
w_0	Waist ou col du faisceau, défini comme le point de focalisation du faisceau. Il correspond également au diamètre de spot (μm)

Introduction Générale

Certains comportements étonnants observables dans la nature font l'objet de recherches actives et sont sources de nombreuses innovations technologiques. Parmi eux, se trouve la propriété auto-nettoyante que peuvent avoir certaines plantes ou feuilles. La démarche biomimétique, très en vogue, consiste à scruter, analyser puis comprendre les phénomènes physiques mis en jeu et tenter de les reproduire. Dans notre cas, la faculté qu'ont ces organismes à sembler toujours immaculés réside dans la possibilité en cas de pluie, de faire perler et glisser les gouttes d'eau, emportant avec elles les impuretés. On s'y réfère de nos jours au moyen de l'expression « effet lotus ». Ce mode singulier d'interaction avec l'eau provient directement d'une propriété physico-chimique des surfaces que l'on qualifie de superhydrophobe. Cette notion regroupe deux conditions du liquide vis-à-vis d'un solide : sa très faible adhérence et sa propension à réduire au maximum son aire de contact à l'interface. De nombreux secteurs d'applications exploitent ce phénomène, comme pour l'optique (netteté des surfaces en verre), en science des matériaux (revêtements auto-nettoyants), en aéronautique (prévention du givre), dans le biomédical (stents métalliques biocompatibles), et dans d'autres domaines encore. Cependant, si l'observation de ces propriétés date d'il y a des centaines voire des milliers d'années (la fleur de lotus a été retrouvée dessinée en Egypte en hiéroglyphe [0]), il a fallu attendre la fin du XXème siècle pour qu'émerge une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de l'effet lotus. Les chercheurs ont établi les deux causes menant à ce phénomène : une d'ordre physique, l'autre d'ordre chimique. La première correspond à une morphologie à deux échelles de rugosité, constituées de "micro-pics" recouverts de "nano-poils" ; la deuxième est la présence d'une couche organique hydrophobe que la feuille génère constamment. Dès lors, l'eau ne réussit pas à s'infiltrer entre les micro-pics, à l'image d'un tapis de fakir, et glisse en raison de l'incompatibilité chimique des zones ponctuelles de contact. La transposition de cette découverte sur des surfaces minérales est un enjeu constant dans le monde des sciences des matériaux, et les approches sont multiples.

Les travaux de cette thèse se situent dans cette lancée. A l'initiative de ce projet, trois acteurs du monde scientifique : des industriels fabricants de pièces élastomères (polymères type caoutchouc) et utilisant des moules métalliques, des laboratoires de recherche dans le domaine de la chimie des plasmas, et un centre spécialisé dans la technologie laser de pointe. L'objectif

est de fonctionnaliser des parois de moules en leur conférant un effet auto-nettoyant et faiblement encrassable. Le polymère est à l'état liquide lors de son injection à haute pression et température dans le moule, puis se solidifie. En extrapolant le comportement de l'eau au polymère fondu, il est attendu un démoulage avec un minimum de résidu sur le métal, une augmentation du nombre de cycles avant de désencrasser les parois et donc une plus grande productivité. Mon travail de recherche a été d'étudier expérimentalement la faisabilité d'un tel projet, en réalisant la jonction ambitieuse entre : le domaine de la texturation laser femtoseconde sur des surfaces en acier pour la partie morphologique, et le domaine de la polymérisation plasma pour la partie dépôt chimique hydrophobe. Ainsi, il a été nécessaire de rechercher les paramètres laser et plasma optimaux afin de générer des surfaces hybrides au comportement superhydrophobe. Notons que l'apparente séparation physique/chimique de notre étude n'est en réalité pas si délimitée. Pour ne citer qu'un exemple, la chimie de surface qui résulte du passage du laser est un domaine d'étude à part entière, que l'on nomme la maturation chimique.

Les objectifs intermédiaires sont :

- investiguer l'interaction laser matière, en particulier l'interaction laser-acier, et suivre l'évolution de la mouillabilité vis-à-vis des paramètres extérieurs,
- rechercher et tester les précurseurs chimiques ayant des propriétés hydrophobes lors de leur polymérisation plasma,
- réaliser des surfaces superhydrophobes en sélectionnant les meilleurs substrats des texturations laser et des dépôts plasma.

De nombreux questionnements sont soulevés. Par exemple, quelles sont les conditions favorables ou non à l'évolution naturelle de la mouillabilité post-traitement laser ? Quels sont les éléments chimiques impactants lors de l'étape de maturation ? Comment se rapprocher du mieux possible des conditions de moulage pour évaluer le taux d'encrassement de nos surfaces hybrides ? Les réponses à ces questions non exhaustives sont progressivement traitées tout au long du manuscrit.

Le premier chapitre regroupe l'étendue des connaissances et des avancées dans les trois thématiques que sont la fonctionnalisation de surface, la texturation de métaux par laser fs et la polymérisation plasma. Ce chapitre se clôture par une étude bibliographique sur les procédés de fonctionnalisation mêlant à la fois une approche physique et chimique.

Dans le deuxième chapitre, sont décrits les différents instruments de mesure et techniques d'analyses mis à notre disposition. En outre, ce chapitre explicite les paramètres laser et plasma utilisés par la suite.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de trois catégories de précurseurs chimiques reconnus pour générer des polymères plasma à caractère hydrophobe. Les dépôts s'effectuent dans un premier temps à pression réduite puis à pression atmosphérique, tout en se restreignant à des surfaces lisses.

Le quatrième chapitre est de fait une publication analysant le phénomène de maturation chimique à partir des caractérisations de surfaces réalisées. Le procédé laser servant à élaborer les texturations est explicité, en y commentant l'effet du conditionnement des échantillons, d'un post traitement et d'un confinement gazeux. Par ailleurs, en fin de chapitre, nous présentons une simulation numérique pouvant apporter de nombreuses données et informations complémentaires au travail expérimental.

Dans le cinquième et dernier chapitre, sont exposées les différentes étapes de réalisation des surfaces hybrides. Nous testons ensuite la durabilité des substrats élaborés puis nous étudions la corrélation entre la superhydrophobie et l'encrassement des moules par les élastomères.

CHAPITRE 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA FONCTIONNALISATION DE SURFACES METALLIQUES PAR PROCÉDES LASER ET PLASMA.

Ce premier chapitre comporte un état de l'art des procédés laser et plasma appliqués aux matériaux comme les aciers pour modifier et contrôler leur mouillabilité. Des généralités sur la fonctionnalisation de surface seront abordées dans un premier temps. Ensuite, nous traiterons des procédés de texturation laser et de polymérisation plasma. Enfin, nous parlerons des fonctionnalisations de surface mêlant à la fois les procédés physiques et chimiques.

I.1 Généralités sur la fonctionnalisation de surface

I.1.A Les enjeux de la maîtrise d'une interface

L'emploi d'un métal spécifique pour une application donnée est généralement déterminé par ses caractéristiques intrinsèques. Nous pouvons citer la ductilité, la densité, le point de fusion/ébullition, la conductivité (électrique ou thermique) voire les propriétés magnétiques. Le point commun de ces propriétés réside dans le fait qu'elles caractérisent l'ensemble du matériau, aussi bien dans la masse qu'à la surface. Cependant, les propriétés caractérisant l'interface entre le solide et son environnement sont tout aussi capitales :

- d'un point de vue mécanique, en tribologie, par exemple la résistance à l'usure
- du côté physico-chimique, comme sa faculté à s'oxyder, sa mouillabilité, ou sa capacité autonettoyante
- sous l'aspect esthétique, sa couleur, sa réflectivité, sa rugosité, etc...

Réaliser un procédé permettant de modifier l'une de ces propriétés est communément appelé fonctionnaliser une surface, i.e. conférer au métal de nouvelles fonctions. Il est possible de distinguer deux types de fonctionnalisations : par voie physique ou chimique.

Procédés physiques de modification de surface

Une grande variété de méthodes peut amener à une fonctionnalisation par voie physique. Citons sans être exhaustif, des procédés mécaniques qui agissent directement sur la rugosité du métal. Le polissage est l'exemple le plus flagrant car très accessible et pratique. Il permet d'obtenir directement le niveau de rugosité R_a souhaité, ce paramètre correspondant à l'écart

moyen entre les pics et les creux. Le sablage ou le grenailage [1] correspond à la projection de grains de sable ou de billes afin de décaper, nettoyer ou simplement créer une rugosité particulière. Pour finir, la compression d'un rouleau texturé (rolling texture) permet de transférer un motif prédéfini sur une surface [2] (voir figure 1.1).

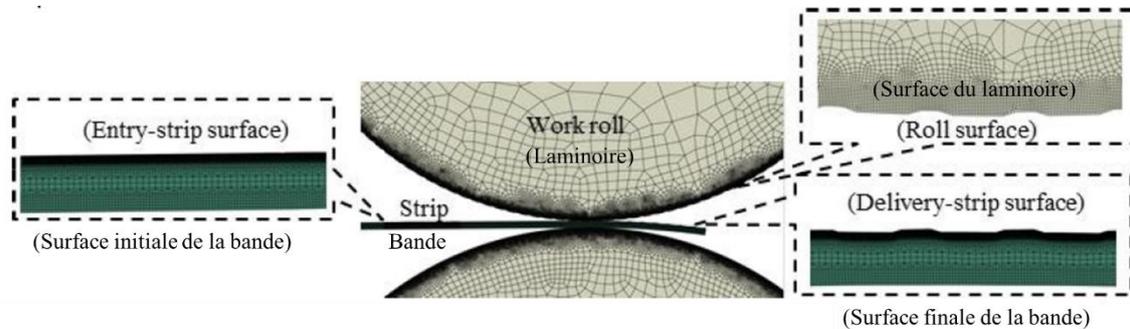


Figure 1.1 - Procédé "rolling texture" permettant le transfert d'une rugosité sur une surface sous l'effet d'une compression des matériaux. Source Yasuyuki Fujii et al. [2]

Avec l'arrivée des lasers autour des années 1960 et leur première utilisation par l'industrie quelques années plus tard [3], les possibilités de fonctionnalisation des métaux se sont décuplées. La modification d'outillages pour améliorer leurs performances [4], réduire leur usure [5] ou améliorer l'adhésion d'autres composés chimiques [6], sont les cas de figure les plus courants. Il peut s'agir de réalisation de micro-trous remplis de lubrifiants [7], de texturation de la surface pour modifier la rugosité ou bien d'une technologie plus avancée telle que LASAT, "Laser Shock Adhesion Task", permettant de générer une haute résistance à la contrainte [8]. Des pièces métalliques essentielles au bon fonctionnement d'un appareil peuvent être traitées pour augmenter le rendement de la machine. C'est le cas de pistons texturés par laser avec un maillage de micro-disques abaissant d'environ 40% la consommation d'essence d'un moteur (figure 1.2) [9].

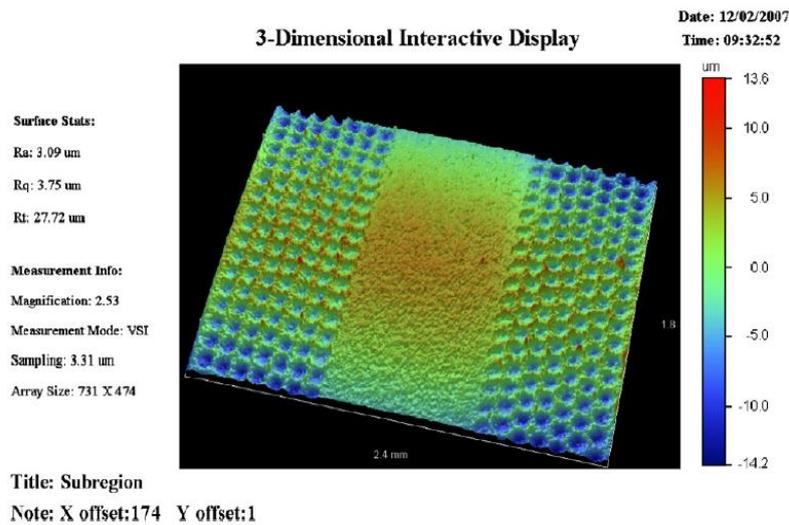


Figure 1.2 - Représentation 3D de la topographie de la surface interne d'un piston, présentant des micro-disques réalisés par laser afin de réduire les frictions. *Source I. Etsion et al. [9]*

Procédés de modification de la chimie de surface

Il serait illusoire de lister l'ensemble des méthodes de fonctionnalisation chimique qu'il est possible de réaliser sur une surface. Citons plutôt quelques approches les plus courantes en se focalisant sur les métaux.

Les dépôts de couches minces sont les procédés chimiques les plus courants. Un grand nombre de techniques de dépôt existent :

- des dépôts physiques par PVD (Physical Vapor Deposition) [10], par PLD (Pulsed Laser Deposition) [11] ou tout simplement par trempage ou centrifugation (spin coating)
- des dépôts chimiques par CVD (Chemical Vapor Deposition) [12] ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [13]–[15]
- des dépôts électrochimiques par placage autocatalytique (electroless plating) [16]

Des variantes sont possibles pour certains dépôts comme la lithographie optique dans le domaine des semi-conducteurs en micro-électronique. Une résine spin-coatée sur un substrat de silicium, est bien étalée de manière homogène si la surface est préalablement "activée" par un passage sous plasma O_2 [17]. De cette manière, la mouillabilité du substrat est augmentée facilitant un dépôt homogène.

La fonctionnalisation d'une surface induisant une variation de la mouillabilité constitue l'élément principal de ce mémoire.

Etablissons à présent les principes de sa caractérisation et les modèles physiques mis en jeu.

I.1.B La mouillabilité d'une surface

a. Notion d'énergie de surface

Dans les années 1800, Thomas Young théorisa de manière qualitative le principe de tension de surface en observant les phénomènes de capillarité [18]. Les molécules présentes dans un liquide sont soumises à des forces cohésives dans toutes les directions, ce qui donne lieu à une force résultante nulle. En surface, ces forces cohésives sont moitié moins nombreuses, ce qui a comme conséquence de renforcer les liaisons des éléments en surface (voir figure 1.3)

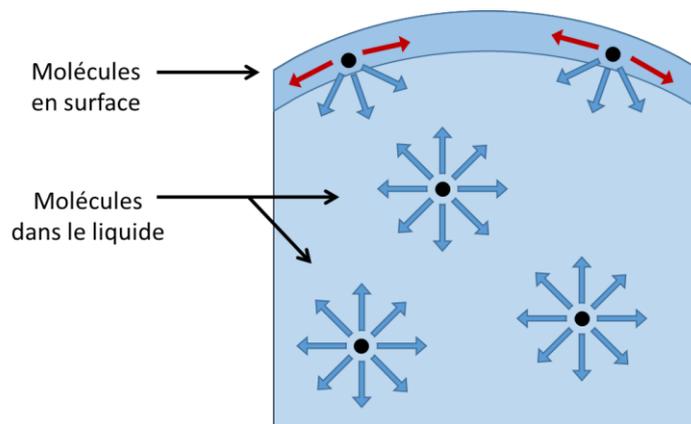


Figure 1.3 - Illustration du comportement moléculaire des forces cohésives des particules en surface et dans le liquide

Cet excédent énergétique E_s est proportionnel à l'aire Σ de liquide que l'on considère :

$$E_s = \gamma \Sigma \quad (1 - 1)$$

où γ est le coefficient de proportionnalité appelé tension de surface (ou tension interfaciale) [19]. Il est généralement exprimé en mJ/m^2 ou en mN/m . C'est une constante caractéristique du liquide étudié. L'énergie E_s d'une goutte en interaction unique avec l'air (en apesanteur par exemple), est la plus faible lorsque la surface est minimisée (cf équation 1-1). A l'inverse, une modification de la forme du liquide entraîne nécessairement une augmentation de sa surface et

donc de son énergie. Il faut donc exercer une force plus importante pour pénétrer la surface, d'où la notion de "peau de l'eau" et de capillarité.

b. Définition d'une surface superhydrophobe

Lorsqu'une surface a très peu d'affinité avec l'eau, l'étalement et l'adhérence du liquide sont alors fortement réduits. Afin d'explicitier ce phénomène de manière quantitative, 3 notions sont à définir : l'angle de contact, le régime de mouillage, et l'hystérèse.

Angle de contact

Les tensions interfaciales γ sont liées aux forces dites de capillarité f_{ij} par la relation

$$\gamma_{ij} = \frac{df_{ij}}{dl} \quad (1 - 2)$$

avec i et j les indices respectifs des phases considérées et dl le déplacement infinitésimal d'une phase vers l'autre. Lors d'un dépôt de liquide sur un solide, 3 différentes tensions interfaciales sont présentes. On les représente généralement par les vecteurs γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} pour solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur (figure 1.4). Au croisement des trois phases, zone appelée aussi ligne triple, les points d'application de ces trois vecteurs coïncident, avec pour direction la tangente à l'interface de leurs phases respectives et leur sens orienté de manière à réduire leur surface.

A l'équilibre, par projection des tensions interfaciales sur la surface du solide, nous obtenons la relation de Young :

$$\gamma_{LV} \cos(\theta_e) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1 - 3)$$

où θ_e correspond à l'angle à l'équilibre entre le liquide et la surface [18]

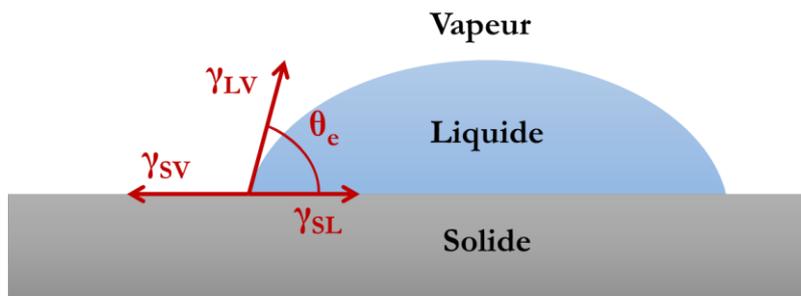


Figure 1.4 - Représentation des trois tensions interfaciales dans le cas d'une goutte de liquide posée sur un solide et formant un angle de θ_e

La mesure de cet angle renseigne donc sur la mouillabilité de la surface. Plus l'angle est élevé, moins la surface présente d'affinité avec le liquide et réciproquement. Cet angle permet aussi de déterminer les valeurs de γ_{SV} , γ_{SL} par l'utilisation de différents liquides sondes ayant différentes γ_{LV} connues (cf §I.1.B.c). La géométrie de la goutte est dépendante de ce paramètre γ_{LV} . En effet, la longueur seuil permettant de déterminer la transition d'un régime à l'autre est la longueur capillaire noté κ^{-1} et se définit par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho_L g}} \quad (1 - 4)$$

avec ρ_L la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur. Les gouttes de faible volume (faible rayon $R < \kappa^{-1}$) ont plutôt une forme quasi-sphérique une fois déposées associées au régime de capillarité alors que les gouttes de fort volume (rayon plus élevé $R > \kappa^{-1}$) ont tendance à s'aplatir correspondant à un effet de gravité.

Les mesures de mouillabilité se font généralement avec des gouttes de l'ordre du μL . Le tableau 1.1 liste les correspondances entre des volumes usuels et les rayons correspondants exprimés en mm, d'après la formule du volume d'une sphère.

Volume (μL)	Rayon (mm)
1	0,620
2	0,782
5	1,06
10	1,34

Tableau 1.1 - Volumes typiques et rayons de goutte sphériques pour la mesure de mouillabilité de surface.

Par exemple, une goutte d'eau ultra pure à 25°C d'un rayon R de moins d'un millimètre (volume de 2 μL) est représentative d'un régime de capillarité car son rayon est inférieur à κ^{-1} ($\approx 2,71$ mm).

Toutefois, même en régime de capillarité, une faible déformation δ existe (figure 1.5). La valeur de cette déformation est proportionnelle au carré du rayon R_C de l'aire de contact [20]. Son expression est de la forme :

$$\delta \sim \frac{R_C^2}{R} \quad (1 - 5)$$

Cette déformation reste négligeable et la forme de la goutte est donc considérée comme sphérique.

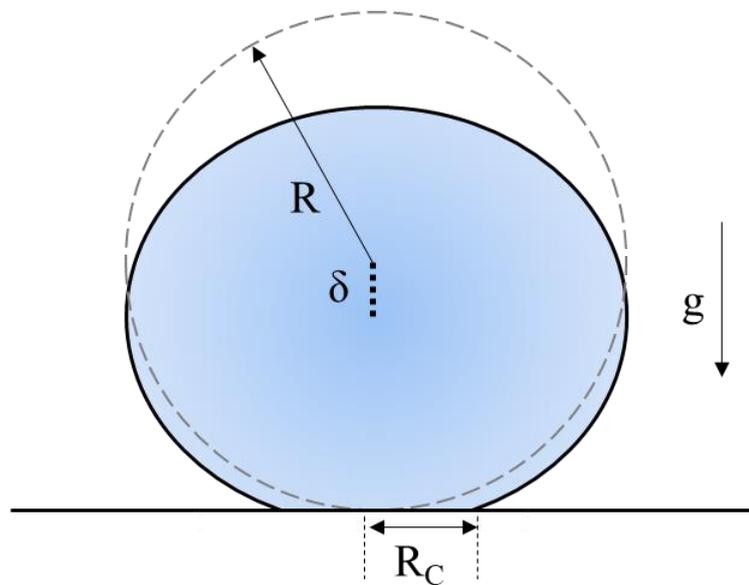


Figure 1.5 - Schéma de la déformation δ d'une goutte de liquide de rayon R en contact avec un solide formant une aire de contact de diamètre $2R_C$. Source L. Mahadevan et al. [20]

En comparant les tensions de surface, il est possible de prédire l'étalement ou non de la goutte de liquide au contact du solide. Le paramètre d'étalement S donné par :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (1 - 6)$$

permet de déterminer la configuration de plus faible énergie, et donc le régime de mouillage :

- pour $S < 0$, $\gamma_{SV} < \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$; l'énergie de surface du solide sec est la plus faible. Le mouillage est donc partiel. On a donc $\theta_e \neq 0^\circ$ (figure 1.6 a)
- pour $S > 0$, $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$; l'énergie de surface du solide mouillé est la plus faible. Le mouillage est donc total. On a donc $\theta_e = 0^\circ$ (figure 1.6 b)

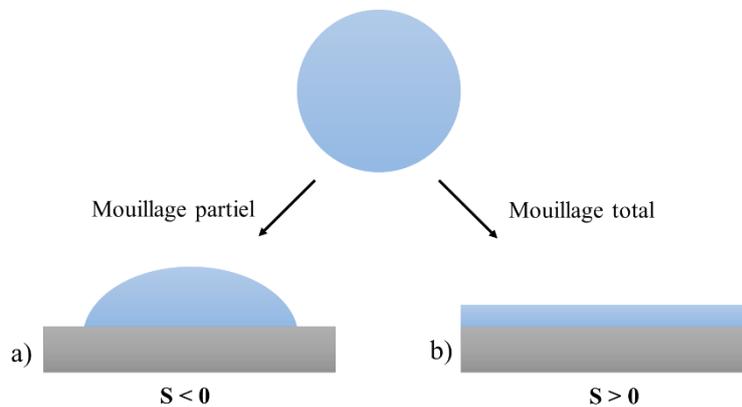


Figure 1.6 - Illustration d'un mouillage partiel (a) et total (b)

Pour l'eau, la recherche de la superhydrophobie passe notamment par la réduction de l'énergie de surface, proportionnelle à γ_{SV} afin d'obtenir l'angle θ_e le plus élevé possible. Dans la suite, cet angle sera nommé WCA pour water contact angle. Lorsque l'on utilisera du diiodométhane comme liquide sonde, l'acronyme DCA pour diiodomethane contact angle sera employé.

Quatre cas de figures permettent de résumer les configurations possibles :

- $WCA = 0^\circ$, le mouillage de la surface est total, c'est la superhydrophilie.
- $0^\circ < WCA < 90^\circ$, le mouillage est partiel, avec une affinité élevée de l'eau envers la surface. On dit que la surface est hydrophile.

- $90^\circ < \text{WCA} < 150^\circ$, le mouillage est partiel avec une affinité faible envers la surface. La surface est dite hydrophobe
- $\text{WCA} > 150^\circ$, la surface peut être qualifiée de non mouillante. Si l'on rajoute une condition de non adhérence de la goutte sur la surface, on parlera alors de superhydrophobie.

Dès lors, la dernière étape consiste à déterminer le principe d'évaluation du niveau d'adhérence d'un liquide sur une surface.

L'hystérèse de l'angle de contact

La rugosité d'une surface est un facteur d'augmentation de l'aire de contact entre le liquide et le solide. De plus, les aspérités génèrent une variation de l'angle de contact, ce qui a pour effet de favoriser ou d'empêcher le mouvement de la goutte. Ceci est associé au phénomène d'ancrage physique, observé lors du passage d'une marche par un liquide [21]. L'hétérogénéité chimique de la surface peut provoquer un ancrage chimique et ainsi perturber le déplacement de la goutte. Cependant, cela reste un cas de figure assez rare.

Ces hétérogénéités physique ou chimique de la surface sont appréciées par la mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide en variant son volume : en maintenant la seringue dans la goutte et en lui injectant ou retirant du liquide, la ligne triple maintient sa position jusqu'à que l'angle de contact atteigne un angle limite au-delà de laquelle la ligne se déplace [22]. Les angles obtenus sont l'angle d'avancée θ_a et l'angle de retrait θ_r (figure 1.7 a).

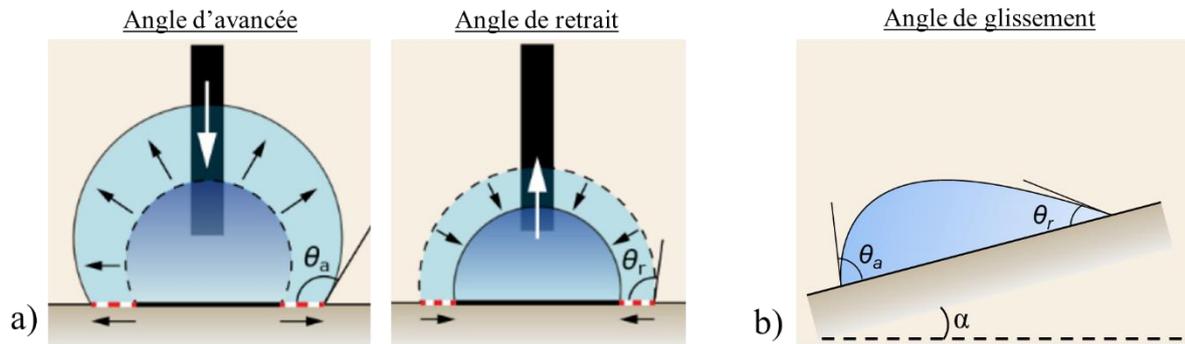


Figure 1.7 - Les deux procédures de détermination de l'angle d'avancée θ_a et de retrait θ_r par variation de volume (a) ou par inclinaison d'un angle α (b). Source T. Huhtamäki et al. [22]

L'hystérèse du mouillage correspond à la différence des deux angles :

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (1 - 7)$$

Une surface est superhydrophobe si $WCA > 150^\circ$ et si $\Delta\theta$ est nul ou de quelques degrés. Une conséquence directe d'une hystérèse faible est que la goutte ne roule pas sur un plan incliné mais glisse (figure 1.7 b).

Une observation peut être faite concernant les forces en jeu. L'adhérence prédomine lorsque le poids de la goutte est inférieur aux forces capillaires [23], ce qu'on exprime par la condition :

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho g \sin(\alpha) < \pi R_c \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1 - 8)$$

où R correspond au rayon de la goutte, R_c le rayon de contact, et α l'angle du plan incliné.

On peut citer les applications typiques que sont par exemple les surfaces autonettoyantes ou les applications modifiant les caractéristiques d'écoulement [24].

c. Les différents modèles d'interprétation

Modèles de mouillage de surfaces texturées

Après texturation, une surface lisse ayant un angle de contact non nul pour un liquide sonde donné, peut changer de régime de mouillage. Par exemple, avec l'eau (comme liquide sonde), une surface lisse hydrophobe pourrait après texturation devenir hydrophile, superhydrophile ou même superhydrophobe. Par souci de simplicité, nous n'utiliserons dans cette partie que l'eau pour la phase liquide.

Toutes les situations où la texture d'une surface influe sur sa mouillabilité peuvent être réparties selon 4 modèles [21] : Cassie-Baxter (figure 1.8 a), Wenzel (1.8 b), mixte (1.8 c) ou imprégné (1.8 d).

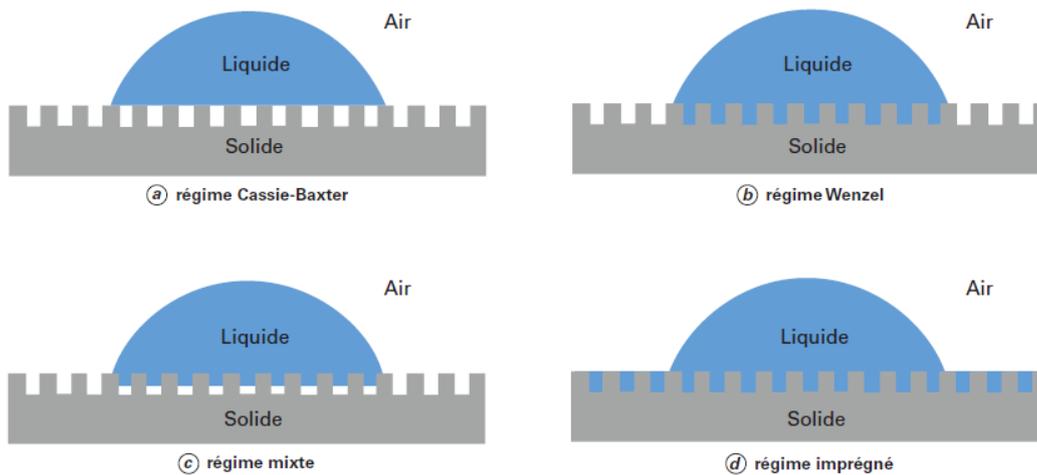


Figure 1.8 - Schéma de 4 modèles de mouillage sur surface texturée. *Source L. Vonna [21]*

Le modèle de Cassie-Baxter, du nom des deux scientifiques qui ont proposé cette approche, permet de décrire le cas où la goutte d'eau ne parvient pas à pénétrer dans les aspérités du substrat (à l'image du tapis de fakir) [25], [26]. Cette situation met en jeu la fraction de surface Φ_s occupée par le sommet des rugosités et la fraction complémentaire $1 - \Phi_s$ correspondant à la part d'air sous la goutte. Le lien avec le WCA noté θ^* est donné par [19] :

$$\cos \theta^* = \Phi_s \cos(\theta_e) - (1 - \Phi_s) \quad (1 - 9)$$

où θ^* correspond au WCA à l'équilibre sur la surface non texturée. Ce modèle décrit bien le comportement des mouillages nuls ayant des hystérèses faibles comme dans le cas de la

superhydrophobie. Le facteur Φ_s peut être un paramètre difficile à déterminer dans le cas d'une rugosité naturelle ou aléatoire, mais elle est accessible lors de l'élaboration de textures géométriquement prédéterminées comme par exemple en micro-usinage.

Robert N. Wenzel décrit en 1936 le cas où une goutte formerait un contact intime avec la texturation [27]. Le paramètre de rugosité r est défini comme le rapport entre la surface rugueuse réelle et la surface apparente, celle-ci évaluée en prenant la projection sur le plan sur solide. Il en conclut la relation éponyme [21] :

$$\cos \theta^* = r \cos(\theta_e) \quad (1 - 10)$$

Dans ce cas, le liquide a une aire de contact maximale, impliquant un ancrage fort et une hystérèse importante. L'augmentation du paramètre de rugosité a pour effet d'amplifier le type de mouillage, dans un sens ou un autre. En effet, si la surface non texturée présente un angle $\theta_e < 90^\circ$, il en résultera un WCA noté θ^* plus faible sur la texture (r étant obligatoirement supérieur à 1). A l'inverse, si $\theta_e > 90^\circ$, l'angle sur la surface texturée est plus grand.

Les deux modèles précités correspondent à des cas extrêmes. Le plus souvent, un régime dit mixte s'installe, avec un comportement simultané type Wenzel et Cassie-Baxter [28]. Ce modèle exprime un mouillage partiel dans lequel est produit un piégeage d'air sous la goutte. Une équation proposée par A. Marmur [28] le décrit :

$$\cos \theta^* = r \Phi_S \cos(\theta_e) + \Phi_S - 1 \quad (1 - 11)$$

Les angles de contact sont généralement élevés sans pour autant conduire à une surface superhydrophobe. Cependant, cette situation mixte présente un ancrage important du liquide. A l'instar de l'effet lotus, c'est l'effet pétale de rose qui a lieu : un modèle Cassie-Baxter pour expliquer la mouillabilité à l'échelle nanométrique, et Wenzel pour la partie micrométrique [29]. Le pétale de rose peut en effet, avoir des WCA au-delà de 150° mais une hystérèse de 180° [30].

Le modèle imprégné proposé par J. Bico *et al.* [31] permet de décrire le cas où la goutte constitue une sorte de réservoir pour le liquide formant un film dans la texture :

$$\cos \theta^* = 1 - \Phi_S(1 - \cos(\theta_e)) \quad (1 - 12)$$

De plus, il définit un angle critique θ_c qui, comparé à θ_e permet d'anticiper l'immersion ou non de la surface. Cet angle θ_c est donné par :

$$\cos \theta_c = \frac{1 - \Phi_S}{r - \Phi_S} \quad (1 - 13)$$

De cette manière, si l'angle de contact sur la surface non texturée $\theta_e < \theta_c$, le liquide immergera la surface. Ce modèle décrit parfaitement les textures régulières de type micro-plots répartis sur une surface [21] mais peut également convenir pour des textures aléatoires [31].

Il est important de noter qu'une mesure peut différer selon l'angle de vue du substrat si la rugosité de la surface présente une morphologie différente selon l'orientation. C'est le cas des métaux, présentant une morphologie en stries dues au laminage, ou bien pour certains types de texturations. Un effet de gouttière peut être généré augmentant de 5° voire de 10° les angles de contact.

Compatibilité chimique.

Lorsqu'un liquide et une surface sont constitués tous deux de molécules polaires ou apolaires, les matériaux sont susceptibles d'être attirés. Dans le cas contraire, ils n'ont pas ou peu d'attraction. Par exemple, dans la recherche du comportement hydrophobe, l'eau étant polaire, une surface moins polaire, voire apolaire comme le téflon, favorisera ce caractère non-mouillant. Pour comprendre les mécanismes menant à tel ou tel autre type de mouillage, listons tout d'abord les types d'interactions mises en jeu [32].

Les interactions de Van der Waals peuvent être de trois types : les forces d'orientation de Keesom (interactions entre dipôles permanents), les forces d'induction de Debye (interactions entre dipôles permanents et induits) et les forces de dispersion de London-Lifshitz (interactions des dipôles instantanés des molécules). Ces forces de London sont le plus souvent majoritaires et ce sont les seules existantes pour les molécules apolaires (absence de dipôles permanents).

Les interactions acide-base ont quant à elles deux types de contributions : les forces dites d'association responsables des liaisons hydrogènes, et les forces de transfert par recouvrement des orbitales. Ces deux types de liaisons sont plus importants que les interactions de Van der Waals mais plus faibles que les liaisons covalentes.

Les travaux de Fowkes en 1964 [33] ont permis de décrire le travail d'adhésion W_{ij} entre deux phases distinctes et menant dans le cas solide/liquide à :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad (1 - 14)$$

γ_S et γ_L correspondant respectivement à γ_{SV} et à γ_{LV} décrits plus haut.

La moyenne géométrique ci-dessus peut être exprimée en termes de tensions de surface solide/liquide :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L + 2\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad (1 - 15)$$

En combinant cette relation avec l'équation de Young (1-3) on a :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta_e) = 2\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad (1 - 16)$$

Etant donné que γ_L est une caractéristique connue du liquide et que θ_e est une valeur expérimentale, plusieurs théories ont été développées afin de déterminer l'énergie de surface γ_S . Trois approches existent dans la littérature. La première [34] est celle utilisant les équations d'état, qui consiste en une prise en compte globale des interactions existant à l'interface solide/liquide. La deuxième, représentée par le modèle de Zisman [35], est une approche empirique basée sur le concept d'énergie de surface critique du solide en dessous de laquelle le mouillage serait total. La troisième consiste à rechercher plusieurs γ_{SL} par l'emploi de divers liquides sondes. C'est cette dernière approche que nous détaillerons et utiliserons dans le cadre de cette thèse. La méthode de Zisman et la recherche des énergies de surface par équation d'état ne seront pas traitées ici. A titre indicatif, les deux équations d'état les plus utilisés sont l'approche de Berthelot [36] et l'approche de Newmann [37].

Modèle de calcul des énergies de surface.

En décomposant les tensions superficielles du solide et du liquide en parties polaire (p, ou non-dispersive) et apolaire (d, ou dispersive), on obtient :

$$\begin{cases} \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \\ \gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \end{cases} \quad (1 - 17)$$

Une première simplification proposée par Fowkes [33] est de considérer que les forces dispersives sont prépondérantes à l'interface solide/liquide (comme pour l'hexadécane ou le

diiodométhane). En combinant l'équation (1-17) à (1-16) et en négligeant les composantes polaires du liquide et du solide, on obtient :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta_e) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (1 - 18)$$

Bien entendu, cette relation ne convient pas dans le cas où les liquides et/ou solides ont une composante polaire non nulle (comme avec l'eau).

Owens et Wendt [38] ont tenu compte de la partie non dispersive qu'ils attribuent aux liaisons hydrogène. En supposant que le travail d'adhésion puisse se mettre sous la forme d'une moyenne géométrique, l'équation (1-14) devient :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (1 - 19)$$

Il vient :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (1 - 20)$$

En le combinant avec la relation de Young (1-3) on obtient

$$\gamma_L(1 + \cos \theta_e) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (1 - 21)$$

En réorganisant l'équation (1-21) pour lui donner la forme affine $Y = aX + b$ il vient alors [10], [39] :

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta_e)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (1 - 22)$$

avec Y et X deux valeurs connues ou mesurables et $a = \sqrt{\gamma_S^p}$ et $b = \sqrt{\gamma_S^d}$ deux valeurs à déterminer en utilisant différents liquides sondes. Deux liquides suffisent pour obtenir mathématiquement les valeurs recherchées mais un troisième permettra de diminuer la marge d'erreur. Le choix des liquides sera également judicieux. L'emploi d'un liquide fortement polaire comme l'eau et d'un second liquide très peu polaire comme le diiodométhane (voire apolaire comme l'héxadécane) permet une importante simplification des calculs. Le tableau (1-2) liste les différentes composantes de ces trois liquides sondes à 20°C.

Liquides	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^d (mJ/m ²)	γ_L^p (mJ/m ²)
Eau ultra pure	72,8	21,8	51,0
Diiodométhane	50,8	49,5	1,3
Hexadécane	27,5	27,5	0,0

Tableau 1.2 - Tension de surface et ses composantes polaire et dispersive pour l'eau, le diiodométhane et l'hexadécane à 20°C

Ce modèle basé sur le travail d'adhésion sous la forme d'une moyenne géométrique, peut aussi être étudié sous forme d'une moyenne harmonique selon les travaux de S. Wu [40] afin d'obtenir l'énergie de surface :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - 4 \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (1 - 23)$$

Et on obtient donc par l'apport de la relation de Young (1-3) :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta_e) = 4 \frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + 4 \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (1 - 24)$$

Cette méthode est compatible avec une recherche des inconnues à deux et trois liquides sondes.

La décomposition menant à la relation (1-17) n'est pas la seule approche pour décrire les interactions moléculaires. Le dernier modèle que nous analyserons a été introduite par Van Oss et al. [41], en considérant la tension de surface comme la somme des contributions des 3 interactions de Lifshitz-Van der Waals (LW) et des 2 interactions acide-base (AB). Cette méthode prend en compte deux sous-catégories via la notion d'accepteur d'électrons (acide au sens de Lewis, noté γ^A ou γ^+) et de donneur d'électrons (base au sens de Lewis, noté γ^B ou γ^-). Dès lors, la tension interfaciale d'une quelconque phase s'écrit :

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (1 - 25)$$

avec $\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$

Leurs travaux d'adhésion respectifs sont donnés par les moyennes géométriques :

$$\left\{ \begin{array}{l} W_{SL}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \end{array} \right. \quad (1 - 26)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} W_{SL}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \end{array} \right. \quad (1 - 27)$$

Les interactions AB sont asymétriques, car les acides du solide interagissent avec les bases du liquide ($2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-}$) et les bases du solide avec les acides du liquide ($2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+}$).

Le travail d'adhésion total est donc :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \quad (1 - 28)$$

En reliant avec l'équation de Young (1-3) on obtient :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta_e) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \quad (1 - 29)$$

Cette fois-ci, trois liquides sont nécessaires. Encore une fois, en prenant un liquide ayant une composante polaire nulle c'est-à-dire $\gamma_L^+ = \gamma_L^- = 0$, les valeurs de γ_S^{LW} peuvent être déterminées et réimplantées dans les équations des deux autres liquides.

Chacune de ces méthodes a des avantages et des inconvénients. Cependant, l'approche d'Owens et Wendt [38] utilisant une paire de liquides polaire et apolaire permet d'obtenir des résultats fiables comme le conclut Hejda *et al.* [39]. D'un point de vue calculatoire, l'utilisation de l'eau et du diiodométhane permet des interpolations minimisant les incertitudes des mesures.

Leur article présente également un comparatif entre les différentes approches, ce qui leur permet de conclure sur 3 autres points notables :

- la méthode acide-base présente un problème de sensibilité mais des données consistantes pour les énergies de surface élevées.
- les résultats sont satisfaisants pour l'approche de Zisman sauf pour les hautes énergies de surface.
- la voie utilisant les équations d'états leur semble impraticable.

Dans la suite de nos travaux, nous utiliserons l'approche proposée par Owens et Wendt [38], se rapprochant le plus de notre cadre de travail.

I.1.C La superhydrophobie inspirée du vivant

Le caractère superhydrophobe défini par une surface ayant un WCA au-delà de 150° et une hystérèse de quelques degrés ne fait pas consensus dans la communauté scientifique [21]. Notamment par la difficulté des mesures lorsque le liquide a une affinité nulle ou proche de zéro avec la surface analysée. La marge d'erreur est d'autant plus grande que le WCA est élevé.

Il faut que la goutte soit, ni trop petite pour permettre la lecture, ni trop grosse afin d'éviter la déformation due à la gravité (cf. I.1.B.b). Il faut de plus, veiller à ne pas lui conférer une énergie cinétique lors de la pose pour ne pas fausser la mesure. Il arrive également que la goutte soit repoussée par la surface, rendant la méthode de la goutte posée (sessile drop) difficile voire impossible à réaliser. En cas de superhydrophobie forte, la mesure par cette méthode devient impossible, la goutte restant sur l'aiguille (figure 1.9).

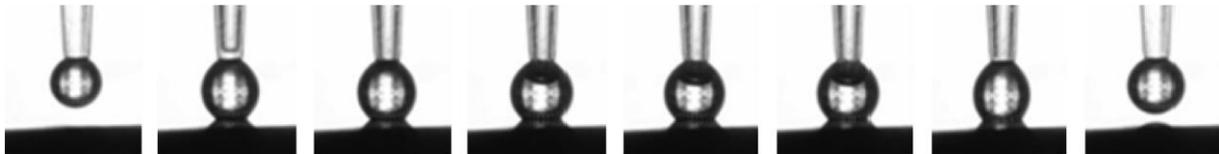


Figure 1.9 - Prises de vue successives de la mesure impossible d'une surface superhydrophobe par la méthode sessile drop. Source A.M Kietzig et al. [42]

Nous avons vu dans la partie I.1.B.c. que le WCA d'une surface quelconque est plus élevé si par ailleurs son θ_e était élevé (l'angle obtenu sur cette même surface mais lisse). Il est donc primordial de connaître ou de maîtriser la chimie de surface indépendamment de la rugosité. Par ailleurs, la rugosité du matériau amplifie le caractère hydrophobe et, en raison du mécanisme du piégeage d'air [26], plus la fraction du support en contact avec le liquide est faible, moins la goutte de liquide adhère (cf équation de 1-9 à 1-13). La maîtrise de l'aspect physique est donc tout aussi essentielle.

L'observation du phénomène superhydrophobe dans la nature confirme ces deux critères. Historiquement dès les années 1960, Dettre et Johnson [43] ont pu recréer pour la première fois cette propriété en utilisant une couche de cire hydrophobe associée à une rugosité contrôlée par le biais de microbilles de verre. Mais il a fallu attendre la fin des années 1990 pour que les techniques de caractérisation et les procédés de fabrication (et de micro-fabrication) soient assez sophistiqués pour comprendre la nature des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. En 1997, les travaux de Barthlott et Neinhuis [44], [45] ont décrit les mécanismes présents pour de nombreuses plantes leur conférant ces propriétés superhydrophobes et autonettoyantes. Ils mettent en lumière une double échelle de rugosité micro et nanométrique (figure 1.10) associée à une couche de cire hydrophobe [46].

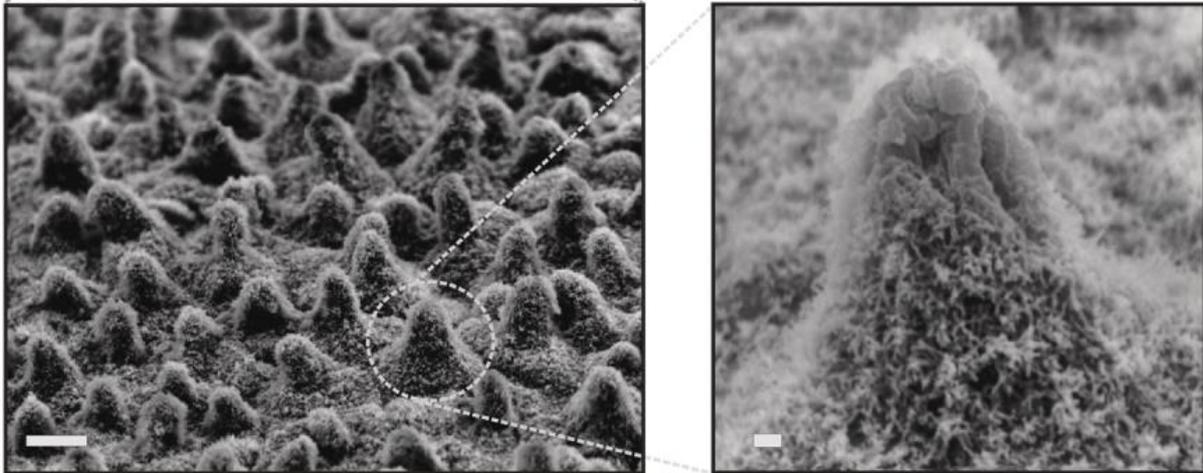


Figure 1.10 - Images MEB de la morphologie d'une feuille du *Nelumbo nucifera* lotus superhydrophobe montrant les deux niveaux de rugosité. La barre d'échelle correspond à 1 μm . Source Vassilia Zorba et al. [46]

C'est à partir de leurs travaux et les suivants que la notion d'effet lotus apparaît [44]. Afin de reproduire sur les métaux la double échelle de rugosité et la chimie hydrophobe par biomimétisme, les scientifiques ont par exemple, exploité les avancées techniques des lasers nanosecondes (ns) puis femtosecondes (fs) comme nous le verrons dans la partie suivante. L'utilisation de la PECVD a permis l'obtention de surfaces hydrophobes avec une grande maîtrise, notamment grâce aux procédés de polymérisation plasma. Cette approche fera l'objet de la section 3 dans ce chapitre. La partie 4 sera dès lors consacrée aux publications traitant des procédés à la fois physiques et chimiques aboutissant à l'état de superhydrophobie sur métaux.

I.2 Texturation de surfaces métalliques par traitement laser femtosecondes

I.2.A Caractéristiques du faisceau LASER

Dans sa revue sur le développement du laser, Jeff Hecht [3] relate la création du premier laser à diodes à base de jonction p-n dopées, premier laser à impulsion microsecondes. En 1962, suite à une percée technologique concernant l'efficacité de l'émission de lumière d'une jonction

(d'aucuns penseront même à une violation de la seconde loi de la thermodynamique), un faisceau laser microsecondes a été produit. Plusieurs années se sont écoulées avant de voir cette technologie générer un faisceau continu.

Dans le domaine de la texturation laser, les lasers impulsionnels sont majoritaires. Les phénomènes physiques mis en jeu permettent une modification permanente et contrôlée des surfaces. Le type de laser choisi dépend fortement du choix du procédé et du type de matériau traité. Les durées des impulsions se situent principalement dans les nanosecondes (pour des impulsions au-delà de 1 ns) ou fs (pour les impulsions en dessous de 1 ps) [47].

La distribution énergétique du faisceau est un élément tout aussi important. Dans le cas d'un faisceau gaussien (figure 1.11) la fluence F (J/cm^2) suit une distribution définie par :

$$F(r, z) = F_0(z) \cdot e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} \quad (1 - 30)$$

avec r la distance radiale, $w(z)$ la largeur à $1/e^2$ (approximativement à un peu plus de 13,5%), et $F_0(z)$, fluence au centre du faisceau.

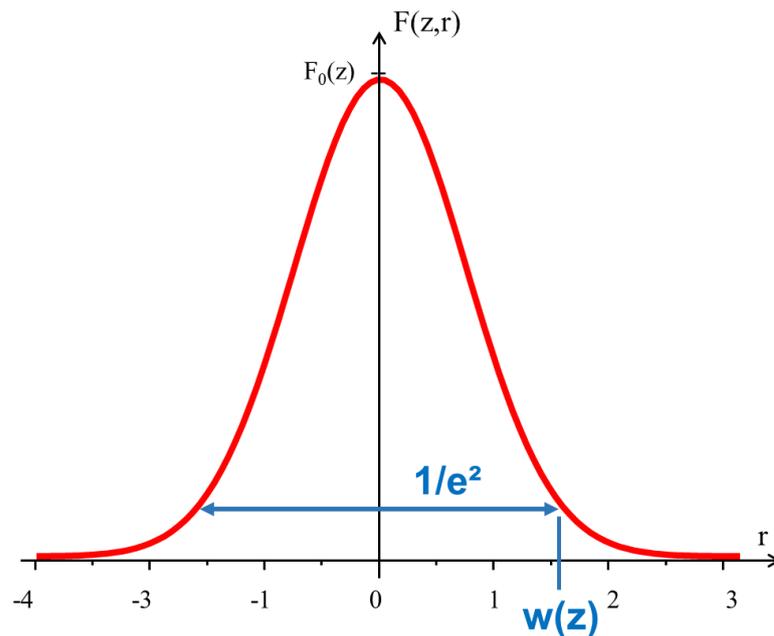


Figure 1.11 - Profil énergétique d'un faisceau laser gaussien dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation z .

Le paramètre $w(z)$ est assimilé au rayon du spot laser, car environ 86% de l'énergie se trouve dans cette région. Sa valeur diminue en sortie de laser pour atteindre un minimum noté w_0 pour ensuite augmenter comme représenté figure 1.12 [48]. Ce minimum est appelé communément

"waist" (« col » en français) et se situe à une position sur l'axe des z que l'on notera z_0 . Cette valeur est définie comme étant le point de focalisation du faisceau.

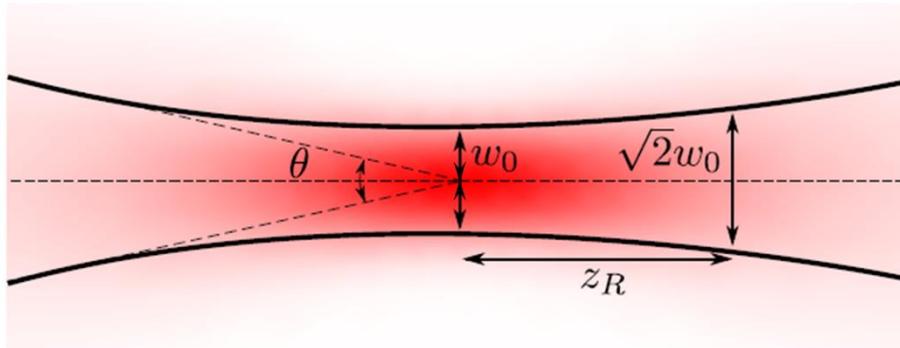


Figure 1.12 - Evolution du rayon $w(z)$ du faisceau centré au point de focalisation z_0 . Source : Fabienne Schneiter et al. [48]

L'évolution de $w(z)$ est donnée par la relation :

$$w(z)^2 = w_0^2 + \left(\frac{w_0}{Z_R}\right)^2 (z - z_0)^2 \quad (1 - 31)$$

En définissant $Z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ la longueur de Rayleigh, on peut caractériser le type de courbure au niveau du waist. En effet, la forme particulière de l'équation (1-31) permet de faire apparaître le coefficient $\frac{w_0}{Z_R}$ que l'on peut, en première approximation, relier au demi-angle de divergence θ au "near-field beam", c'est-à-dire autour du waist (voir figure 1.13).

$$\theta = \frac{w_0}{Z_R} = \frac{\lambda}{\pi w_0} \quad (\text{avec } \tan\theta \approx \theta) \quad (1 - 32)$$

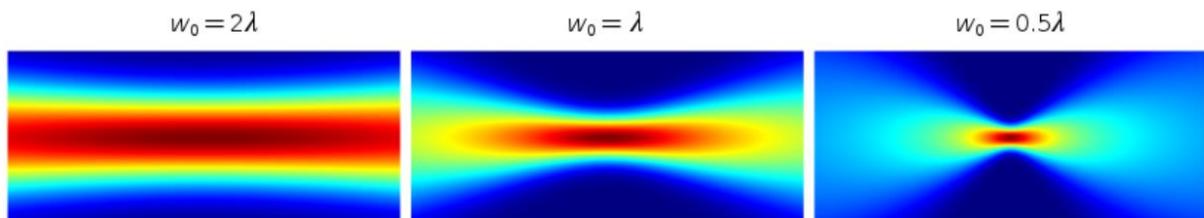


Figure 1.13 - Simulation Comsol montrant la divergence d'un profil gaussien pour différents waists à une longueur d'onde donnée. Source : Yosuke Mizuyama [49]

D'après (1-31), on note qu'au niveau de la longueur de Rayleigh (quand $|z - z_0| = Z_R$), la taille de spot est donnée par :

$$w(z_0 \pm Z_R) = 2\sqrt{w_0} \quad (1 - 33)$$

Ce qui implique une surface du spot doublée par rapport au point de focalisation z_0 .

A une distance éloignée du waist, "far field beam", l'équation (1-31) devient au premier ordre :

$$w(z) = \frac{w_0}{Z_R} \cdot z, \quad \text{avec } z \rightarrow +\infty \quad (1 - 34)$$

autrement dit, $w(z)$ varie linéairement lorsque $z \gg Z_R$.

Les calculs et les modèles cités permettent d'expliquer le fonctionnement d'un faisceau gaussien idéal. Dans la réalité, il est commun d'implanter aux équations un facteur de "qualité" noté M^2 . Vers la fin des années 1997, Siegman propose un formalisme pour décrire ce facteur [50], en précisant toutefois qu'aucun consensus n'est établi pour le définir ou le calculer. Sa recherche est encore sujette à controverse. Selon lui, une bonne approche serait de comparer le rayon $w(z)$ idéal avec le rayon $W(z)$ réel de tel sorte que :

$$w(z) = \frac{W(z)}{M} \quad (1 - 35)$$

Ce faisant, les équations (1-31) et (1-34) deviennent :

$$W(z)^2 = W_0^2 + \left[M^2 \frac{w_0}{Z_R} \right]^2 (z - z_0)^2 \quad (1 - 36)$$

$$W(z) = M^2 \frac{w_0}{Z_R} \cdot z, \quad \text{avec } z \rightarrow +\infty \quad (1 - 37)$$

L'auteur précise que ces gaussiennes n'ont pas nécessairement de réalité physique mais que ces équations peuvent contribuer à exprimer le type de propagation que l'on mesure. Il liste néanmoins une série de problèmes liés à ce facteur, notamment son incompatibilité avec les profils top-hat (voir figure 1.14) [51].

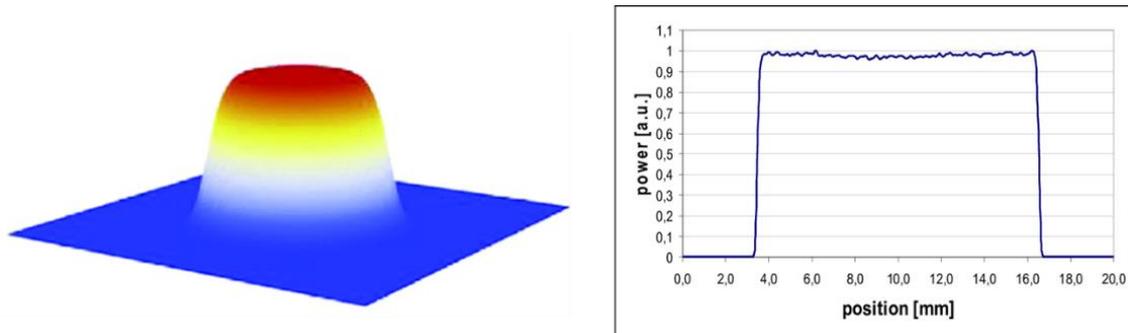


Figure 1.14 - Profil de faisceau laser avec une distribution énergétique de type top-hat. Source E. Gamaly et al. [51]

Une nuance existe toutefois entre la fluence d'un faisceau gaussien F_{gauss} et celle d'un top-hat $F_{\text{top-hat}}$. Les fluences sont directement liées à l'énergie par impulsion E_{imp} donnée par la puissance moyenne P_{moy} du laser et sa fréquence de répétition ν_{rep} .

Lors d'une distribution homogène de type top-hat on a [52] :

$$F_{\text{top-hat}} = \frac{E_{\text{imp}}}{S_{\text{spot}}} = \frac{P_{\text{moy}}}{\nu_{\text{rep}}\pi W_0^2} \quad (1 - 38)$$

Lors d'une distribution gaussienne, on utilise plutôt [53], [54] :

$$F_{\text{gauss}} = \frac{2E_{\text{imp}}}{S_{\text{spot}}} = \frac{2P_{\text{moy}}}{\nu_{\text{rep}}\pi W_0^2} = 2F_{\text{top-hat}} \quad (1 - 39)$$

Par souci d'uniformité, nous utiliserons toujours la même convention où $F_{\text{gauss}}=2F_{\text{top-hat}}$

I.2.B Les mécanismes d'interaction laser matière en régime femtosecondes

Afin de comprendre comment le laser interagit avec une surface métallique, nous étudions l'effet d'une impulsion de l'ordre de la fs sur la surface métallique cristalline.

Absorption et relaxation d'une impulsion

La structure de bande d'un conducteur, étudiée hors phénomène d'agitation thermique, permet de comparer les ordres de grandeurs énergétiques en jeu. Dans un métal, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent. Les électrons de valence de la couche externe, peuvent dès lors réagir à la moindre sollicitation extérieure (quelques eV). Que cela soit de l'énergie thermique, ou d'une interaction avec un champ électromagnétique comme une source laser, les électrons ont assez d'énergie pour se déplacer d'une orbite à l'autre ou d'un atome à l'autre. Pour une radiation quelconque, l'énergie du photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde. Ainsi, par exemple, pour un rayonnement UV de 200 nm, l'énergie associée est de 6,2 eV, et pour un rayonnement IR de 1032 nm, elle est de 1,2 eV comme dans le cas de notre laser.

Considérons maintenant le matériau comme un réseau d'ions positifs constitués d'un noyau atomique et des électrons de cœur. Chaque ion est entouré d'électrons de valence faiblement liés. Ce problème complexe à N corps, auquel viendra s'ajouter une perturbation par l'impulsion laser, ne peut pas être calculé avec un hamiltonien prenant en compte les énergies potentielles et cinétiques de tous les éléments. Mais le modèle classique de Drude est suffisant pour avoir une description acceptable de l'interaction. Ce modèle considère le réseau d'ions et un nuage d'électrons quasi-libres de températures respectives T_i et T_e . Dans ce système, l'énergie des photons est directement absorbée par le "gaz d'électrons" dans un temps très court, d'environ 1 fs [55]. La température T_e augmente brusquement et un phénomène dit de thermalisation a lieu, permettant un retour à un équilibre thermodynamique. Des collisions successives entre les électrons, autrement dit, la relaxation, se déroule pendant une période τ_{e-e} plus longue d'une centaine de fs [56]. A noter que cette absorption a lieu jusqu'à une profondeur dite de pénétration de champ autour de 10 nm [57], [58].

Une deuxième thermalisation s'effectue cette fois-ci entre les électrons à l'équilibre (de température d'environ 10 000K [59]), et les ions d'inertie plus grande, restés à leur température initiale. Cette relaxation se déroule par couplage électrons-phonons [60] associé aux modes de vibration du réseau. Dans le cas des impulsions de l'ordre de la fs, cette interaction coulombienne peut être exploitée pour décrire les évolutions de T_e et T_i par le modèle à deux températures [61]. Le gaz d'électrons est décorrélé du bain de phonons selon le système d'équations :

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - g \cdot (T_e - T_i) + S(r, z, t) & (1 - 40) \\ C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \nabla(K_i \nabla T_i) + g \cdot (T_e - T_i) & (1 - 41) \end{cases}$$

où C_e et C_i sont les chaleurs spécifiques du gaz électronique et du réseau ionique, K_e et K_i leur conductivité thermique, g la constante de couplage électron-phonon liée à l'interaction coulombienne et $S(r,z,t)$ la densité volumique de puissance associée à l'impulsion laser. Cette dernière n'intervient que sur le gaz d'électrons comme expliqué plus haut. A noter que toutes ces constantes sont des valeurs moyennes

En 2003, Stéphane Valette a pu exploiter ce modèle sur de l'aluminium et du nickel avec des impulsions de 200 fs, voir figure 1.15 [62].

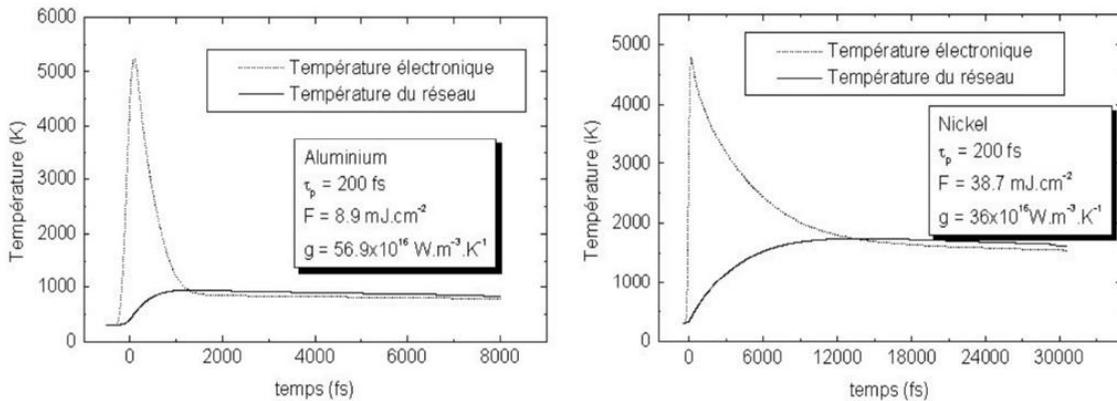


Figure 1.15 - Evolution de la température des électrons et des ions lors d'une impulsion de 200 fs à des fluences différentes sur de l'aluminium (à gauche) et du nickel (à droite). Source : Thèse Stéphane Valette [62]

Ces courbes illustrent parfaitement le choc thermique subi par les électrons et la passivité des ions. Nous voyons également le processus de retour à l'équilibre thermodynamique des deux systèmes. Ici le temps de relaxation électrons-phonons τ_{e-ph} est d'environ 2 ps pour l'aluminium et de 15 ps pour le nickel. Ce temps peut monter jusqu'à une centaine de ps selon le matériau métallique [60], [62].

Modifications permanentes du matériau sous irradiation laser femtosecondes.

Suite à cet équilibre électrons-ions, l'énergie thermique présente dans cette centaine de couches atomiques peut se dissiper à l'intérieur du matériau et dans une moindre mesure dans l'air ambiant ; ce qui est généralement le cas pour des trop faibles fluences ou des temps d'impulsion $\tau_{\text{pulse}} \gg \tau_{\text{e-ph}}$. Il s'agirait donc d'un simple échauffement localisé sans modification du matériau. Un deuxième cas de figure est que l'énergie emmagasinée est supérieure au seuil d'ablation et entraîne une éjection de matière. Un panache de plasma mêlant entre autres électrons, ions et photons au-dessus de la zone irradiée se forme alors sous forme de plume, et se dissipe entre 2 et 10 μs après le tir [63]. Une dernière situation, intermédiaire est la fusion de la zone puis solidification, modifiant la structure de manière permanente. Bien entendu, ces phénomènes peuvent être concomitants avec une prédominance de l'un ou des autres selon les paramètres lasers et les caractéristiques du matériau. Plus concrètement, pour des durées d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde, une certaine quantité d'énergie éjecte la matière. Le reste de l'énergie est diffusé dans le matériau dans une zone dite affectée thermiquement, la ZAT [47]. Ensuite, soit cette énergie se dissipe, soit elle produit la création de microstructures [64] (figure 16 a). Le phénomène est équivalent pour une impulsion fs mais la ZAT est quasi-inexistante. Pratiquement toute l'énergie déposée sert à l'ablation (figure 16 b).

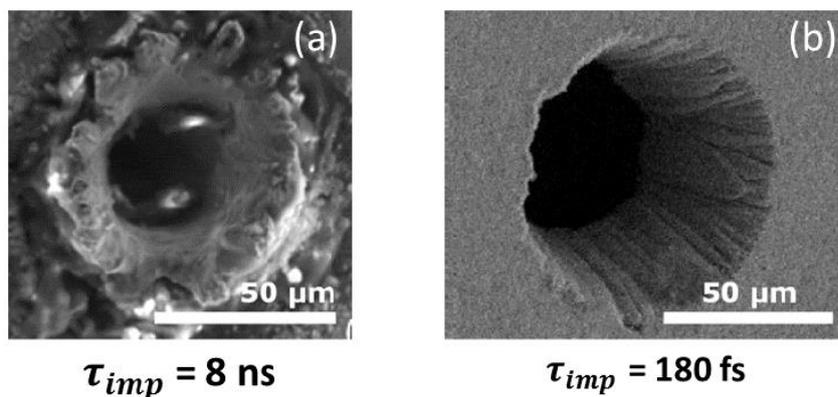


Figure 1.16 - Clichés montrant l'effet thermique prédominant obtenu par tir laser ns (a) et ablatif dominant obtenu par tir laser fs (b). Source : thèse de Ronan Le Harzic [64]

Une conséquence directe est la netteté du contour de l'ablation et donc une précision accrue des motifs que l'on souhaite produire selon la trajectoire prédéfinie du laser. Ce procédé dit athermique, laisse la possibilité de réaliser entre autres, du perçage, de la découpe, de la gravure, et de la microtexturation avec des effets de bord très limités.

Le seuil d'ablation est une valeur difficile à déterminer pour un matériau donné. Plusieurs méthodes ont été rapportées avec des résultats différents [65]. Une étude parue en 2001 par Masaki Hashida traite de 3 méthodes de calcul du seuil d'ablation pour un laser à 800 nm et de 70 fs par impulsion sur 7 métaux [66]. Les métaux sont tous irradiés pour des fluences seuil similaires autour de 0,018 J/cm² correspondant à un taux d'ablation d'environ 0,01 nm/pulse. Mannion et al. ont quant à eux, trouvé des fluences seuil entre 0,1 J/cm² et 10 J/cm² pour des durées de tir de 150 fs [67]. Cet écart peut s'expliquer par les différences entre les paramètres lasers (longueur d'onde, durée d'impulsion, ...) ou du type de balayage laser lors de l'irradiation de la surface.

Un dernier point essentiel au sujet de l'interaction laser matière est le phénomène d'accumulation énergétique selon la fréquence de répétition ν_{rep} du laser [53]. Lorsque l'ordre de grandeur du temps de relaxation $\tau_{\text{e-ph}}$ de l'énergie dans le réseau d'ions est en picosecondes, le temps de dissipation de l'énergie thermique dans le matériau Δ_{th} est de l'ordre de quelques microsecondes [63]. Pour des fréquences de répétition de l'ordre de quelques kHz, soit pour un intervalle Δ_{rep} entre chaque pulse en millisecondes, la dissipation de chaleur s'effectue de manière totale avant l'arrivée du pulse suivant (figure 1.17 a) [57], [68]. Pour des fréquences de répétition de l'ordre de quelques MHz, Δ_{rep} est donc du même ordre de grandeur que Δ_{th} (microsecondes), ce qui génère une accumulation thermique (figure 1.17 b)

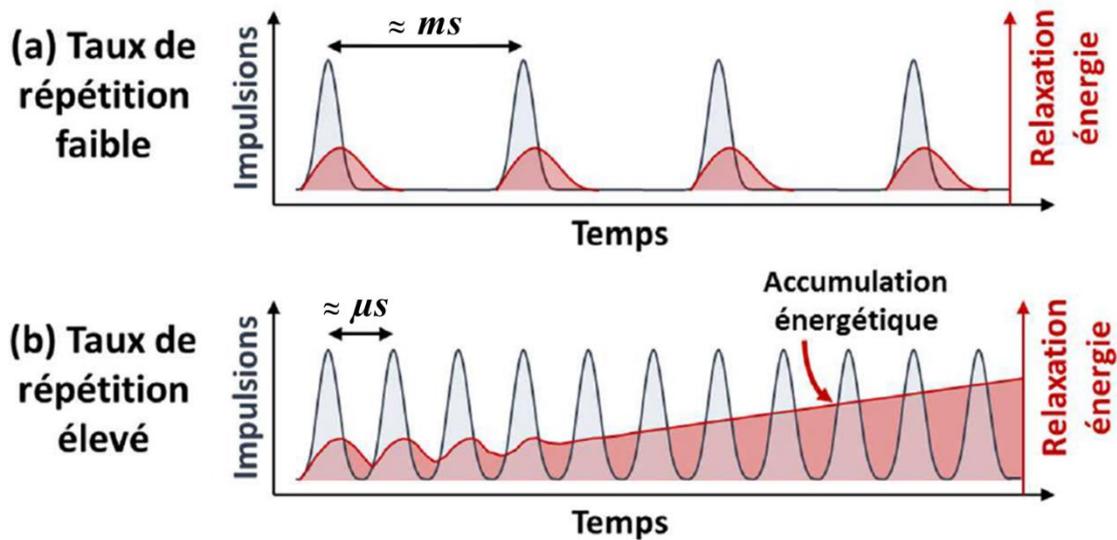


Figure 1.17 - Comparatif des temps de relaxation thermique et intervalle entre les impulsions. En rouge, la conséquence en termes d'accumulation énergétique pour de faibles fréquences (en haut) et hautes fréquences (en bas). Source : thèse Camille Hairaye [57], [68].

Cette accumulation d'énergie a comme impact direct la diminution du seuil d'ablation. Conjointement, la plume plasma, également présente durant quelques microsecondes, peut interférer selon que v_{rep} est élevée ou faible. Au-delà de 500 kHz, la présence de la plume perturbe le tir suivant en atténuant, diffractant et réfléchissant le faisceau [63]. C'est le phénomène appelé écrantage ("shielding"). Il s'ensuit une sorte d'équilibre avec l'effet antagoniste d'accumulation thermique mais au détriment de la qualité du traitement (présence de surfusion aux alentours de la zone irradiée).

I.2.C Application à la texturation de surface

a. Rôle de différents paramètres laser

Un large panel de paramètres laser peut être utilisé afin de modifier la morphologie d'une surface. Certains sont accessibles, d'autres sont inhérents à la configuration de l'équipement et donc non modifiables. Tous ces paramètres sont le plus souvent interdépendants.

Le choix de la longueur d'onde du laser dépend fortement des caractéristiques du matériau à traiter, notamment le coefficient d'absorption en surface, les températures de fusion et de vaporisation ou la diffusivité thermique. Le diamètre du faisceau est aussi influencé car variant proportionnellement avec la longueur d'onde. Ainsi, la finesse d'une texture est inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Ce diamètre dépend aussi du système optique, du type de lentilles employées et de la distance de travail Δz par rapport au point de focalisation du faisceau. Pour une défocalisation Δz , il s'exprime par :

$$w(\Delta z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda \Delta z}{\pi \Delta z w_0}\right)^2} = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta z}{Z_R}\right)^2} \quad (1 - 42)$$

ce qui correspond à un développement limité de l'équation (1-31). Cette forme fait apparaître toutes les variables liées au diamètre du spot.

La fluence F est directement liée à w et à l'énergie E_{imp} par impulsion (équation 1-38), elle-même liée à la puissance moyenne P_{moy} du laser et à la fréquence de répétition ν_{rep} . A titre indicatif, un laser de 30 W à 2 MHz délivre des impulsions d'environ 150 μ J.

Le balayage laser peut s'effectuer, soit par mouvement de la pièce, soit par déviation du faisceau (miroirs galvanométriques), soit par combinaison. A cette vitesse de balayage V_B est associée la notion de recouvrement longitudinal R_L qui, pour obtenir une géométrie donnée de l'ablation, dépend de la fréquence des impulsions et du diamètre de faisceau, selon la relation (figure 1.18 a) :

$$R_L = \left(1 - \frac{V_B}{2w_0 \cdot \nu_{rep}}\right) \times 100 \quad (1 - 43)$$

Ce recouvrement est donc proportionnel au nombre d'impulsions N_{imp} par spot, nombre qui est aussi fonction des paramètres laser :

$$N_{imp} = \frac{2w_0 \cdot \nu_{rep}}{V_B} \quad (1 - 44)$$

A noter que cette expression correspond à un profil top-hat du faisceau, mais qu'on utilise aussi ces relations pour un profil gaussien par souci de simplicité [58].

Il est nécessaire d'introduire ici un autre paramètre de recouvrement, le recouvrement transversal R_T correspondant au pourcentage de la superposition des lignes parallèles espacées d'un pas Δ_T (figure 1.18 b). Ce recouvrement est donné par :

$$R_T = \left(1 - \frac{\Delta_T}{2w_0}\right) \times 100 \quad (1 - 44)$$

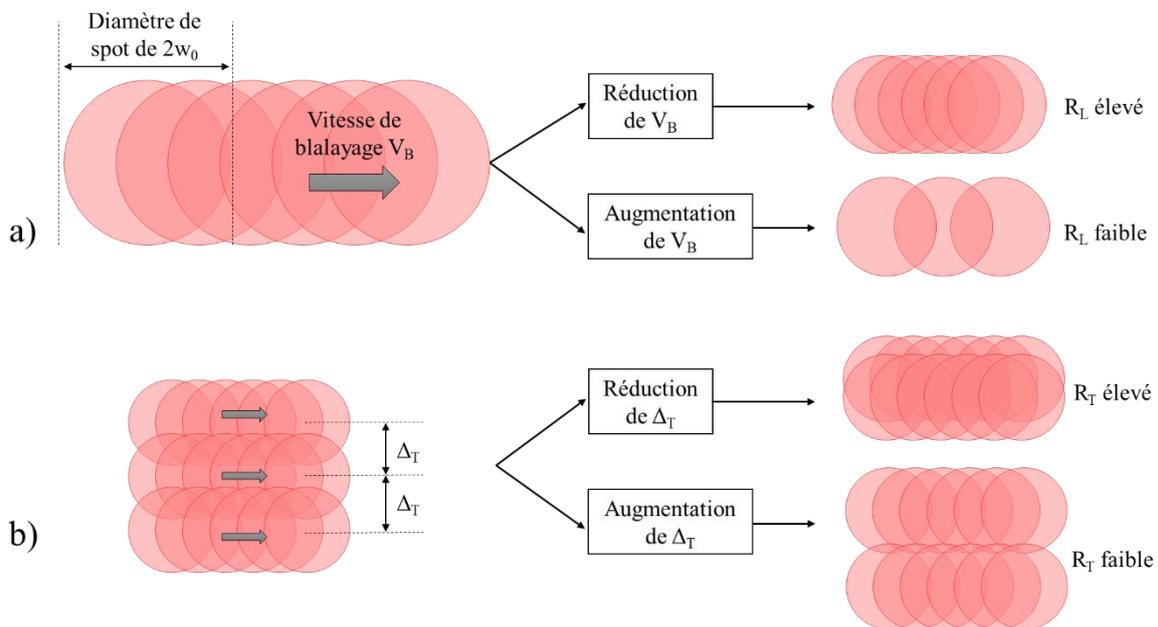


Figure 1.18 - Représentation des recouvrements longitudinaux R_L (a) et transversaux R_T (b) des spots laser lors du balayage à fréquence de répétition fixée.

Un dernier paramètre très utilisé est le nombre de passes N_P effectuées par le laser i.e. le nombre de répétitions du motif. Le choix de N_P dépend du taux d'ablation et de la topographie que l'on souhaite développer sur la surface.

b. Propriétés des différentes textures

On distingue deux grandes familles de texturation laser : les structures auto-organisées, généralement produites par irradiation homogène de la surface, et les texturations à motifs prédéterminés. Ces dernières impliquent des trajectoires spécifiques et sont réalisées à fluence élevée afin de privilégier uniquement le phénomène d'ablation.

Topologie des structures auto-organisées

Les structures auto-organisées peuvent être nanométriques ou micrométriques, périodiques ou aléatoires. La figure 1.19 présente ces 4 configurations que l'on peut trouver dans la littérature :

- Des nanostructures aléatoires issues de mécanismes hydrodynamiques [69] lors de fusions localisées (figure 1.19 a) [70]
- Des microstructures aléatoires formées en général à haute fluence créant des trous ou pics (spikes) [42], [54], [71] sachant que plus la fluence est élevée, plus les structures sont grossières (figure 1.19 b) [42].
- Des nanostructures périodiques se présentant sous l'aspect de vaguelettes périodiques s'apparentant aux rides de sable observables sur la plage ou dans les déserts ("sand ripples", d'où le nom ripples [19]. Habituellement, il est plutôt mentionné l'acronyme LIPPS pour Laser Induced Periodic Surface Structures. En cas de périodicité sub-micrométrique comme ici, on utilisera plutôt l'expression fine ripples, ou encore LSFLIPSS (Low Spatial Frequency LIPSS). Celles-ci sont observées pour la première fois en 1965 par Milton Birnbaum [72] et classées selon leurs dimensions, organisations et conditions d'irradiation [73], [74]. Leur périodicité est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du laser irradiant et dépendant fortement de sa polarisation [74], [75] (figure 1.19 c) [76].
- Des microstructures périodiques que l'on associe également à des "micro ripples" ou "coarse ripples" ou bien encore HSFLIPPS (High Spatial Frequency LIPSS) [65]. Elles peuvent atteindre des périodicités autour de 3 μm (figure 1.19 d) [52].

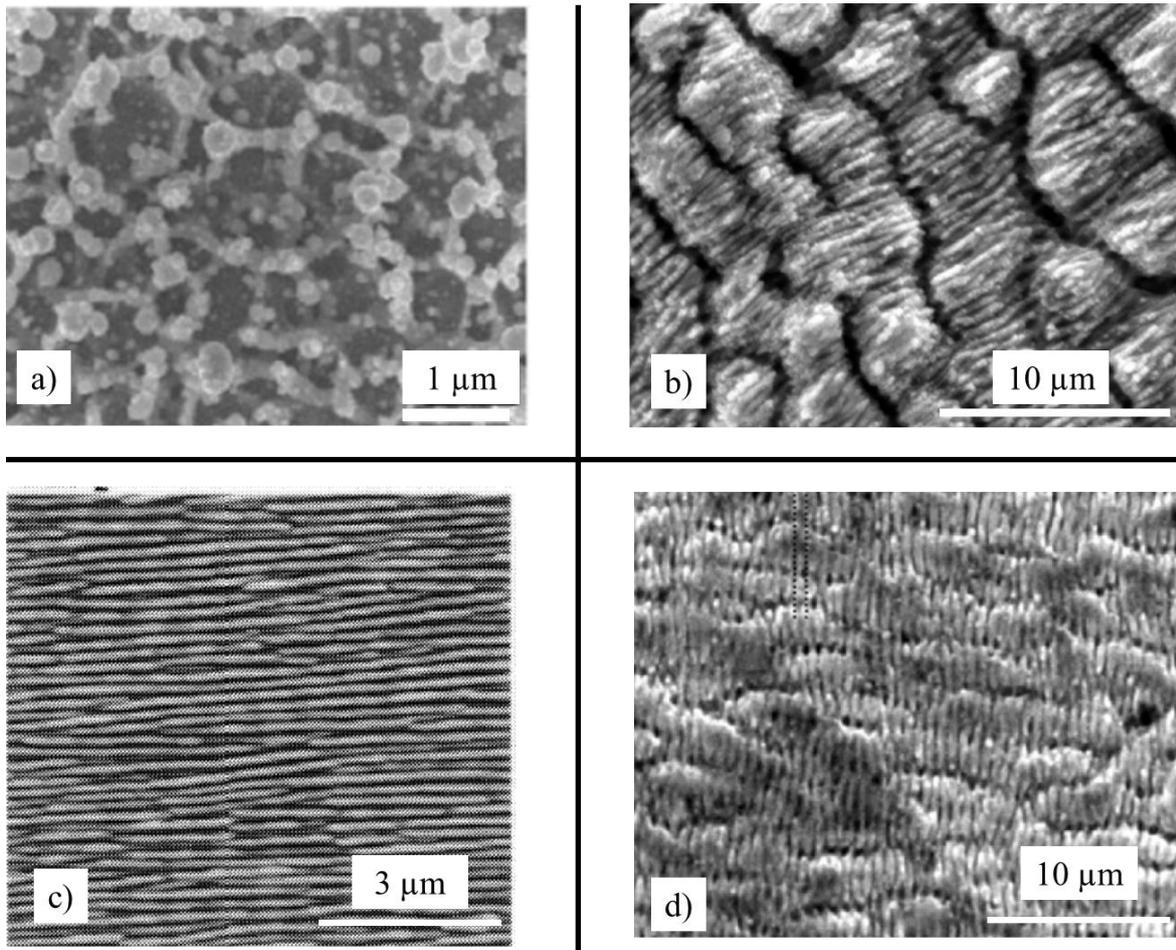


Figure 1.19 - Images MEB de structures auto-organisées suite à l'interaction laser fs : des structures nanométriques aléatoires (a) [70], micrométriques aléatoires (b) [42], nanométriques périodiques (c) [76], micrométriques périodiques (d) [52].

Il est possible enfin de fusionner deux structures auto-organisées afin de générer des micro-pics sur lesquels se superposent des ripples (figure 1.20) [77].

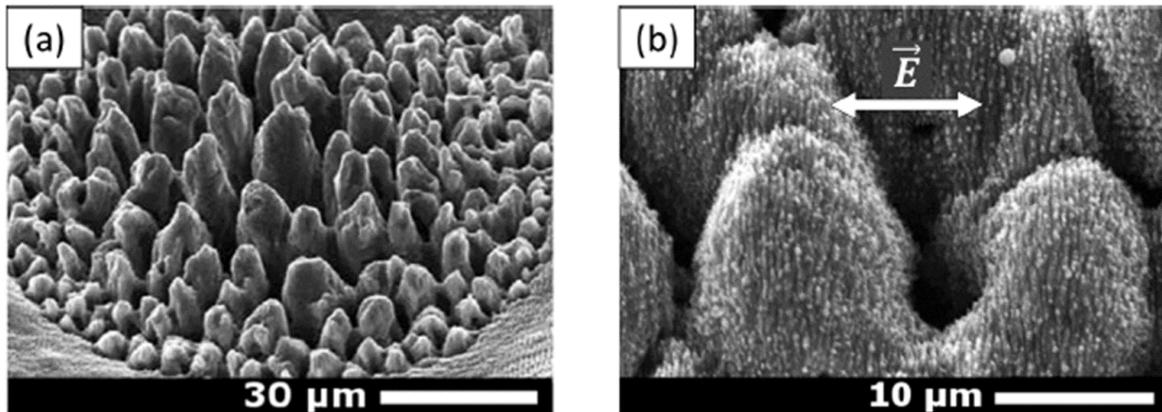


Figure 1.20 - Images MEB de micro pics auto-organisés a) et de micro pics avec une surcouche de nanostructures de type ripples. *Source V. Oliveira et al. [77]*

Cette morphologie a la particularité d'être à double échelle de rugosité, à l'image de la feuille de lotus présentée dans le paragraphe I.1.C.

Topologie des structures prédéfinies

Une grande majorité des publications traitent de l'apport fonctionnel que peut induire une topologie contrôlée. Dans ce cadre, la création de rainures (figure 1.21 a) [78] ou de quadrillages (figure 1.21 b) [79] à l'échelle micrométrique est privilégiée. Cette morphologie a depuis longtemps fait ses preuves pour réduire la mouillabilité d'une surface (métallique ou non). Des trous (figures 1.21 c) [63] ou des motifs 3D plus complexes tels que des morphologies inspirées des écailles de requin (fig 1.21 d) [80] peuvent aussi être envisagés pour des applications spécifiques. Lors de la réalisation de quadrillages micrométriques, des plateaux non texturés peuvent être traités dans un deuxième temps par irradiation totale à faible fluence pour ici aussi superposer des ripples à l'échelle nanométrique (fig 1.22) [81].

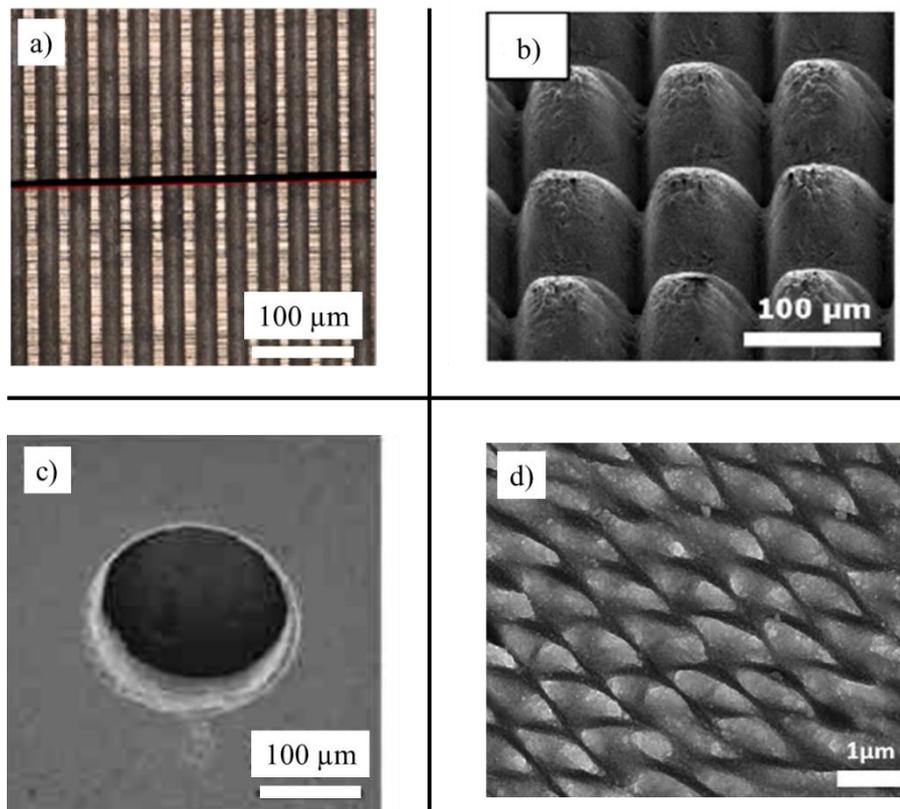


Figure 1.21 - Images MEB de morphologies micrométriques contrôlées réalisées sur métaux par laser fs. Des rainures (a) [78], quadrillages [79] (b), trous (c) [63] ou motifs 3D inspirés des écailles de requin [80] (d) peuvent être réalisés.

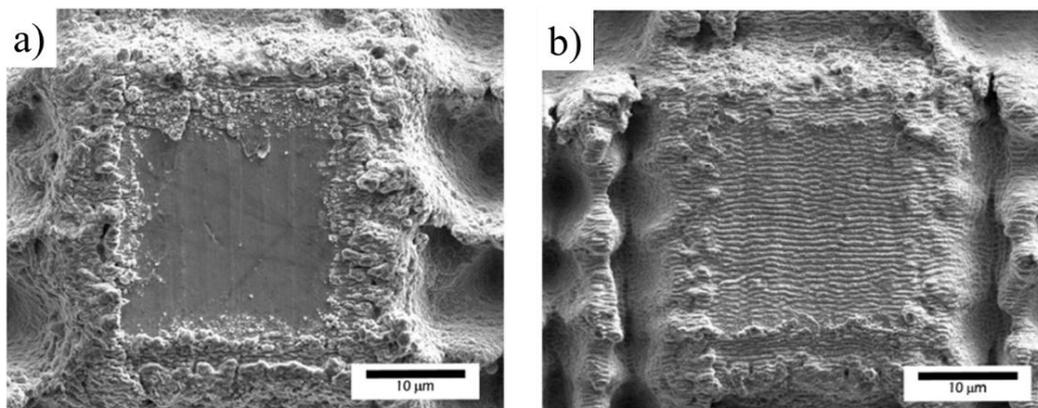


Figure 1.22 - Etape et rendu MEB de l'élaboration de quadrillages micrométriques (a) avec une surcouche de ripples sur aciers inox (b). Source : *Martínez-Calderona et al. 2015* [81]

Aspect esthétique de la texturation

Le type de lumière que l'on reçoit d'une source secondaire, est uniquement caractérisé par la surface réfléchi. Par exemple, la structure atomique génère la couleur d'un objet dépendant du type de longueur d'onde qu'il peut réfléchir. La rugosité est également une composante à prendre en compte car pouvant aboutir à des phénomènes diffractifs ou, à l'inverse, réduire drastiquement la réflexion.

Les texturations par laser fs permettent une modification de surface telle qu'une irisation de la lumière peut apparaître (figure 1.23 a) [82], permettant de réaliser de nombreux effets visuels. Les travaux de Dusser *et al.* [83] permettent de conclure que la maîtrise de l'orientation des ripples texturés en surface d'un métal peut aboutir à de véritables reproductions d'œuvres complexes (figure 1.23 b)

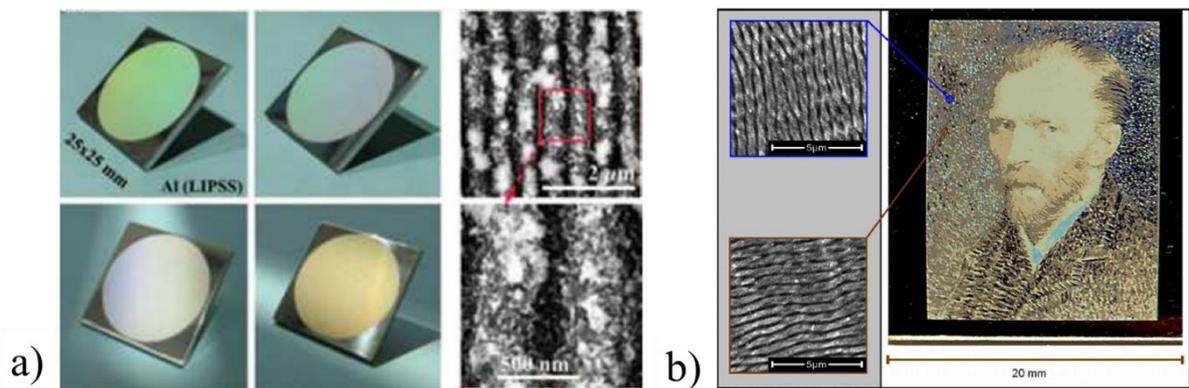


Figure 1.23 - Illustration du phénomène d'irisation d'une surface métallique par création de ripples formant un réseau de diffraction en a) et des reproductions d'œuvres célèbres si l'orientation est maîtrisée. Sources : A.Y. Vorobyev *et al.* 2008 et Benjamin Dusser *et al.* 2010 [82], [83]

Une surface peut également se comporter avec la lumière comme un "absorbeur" si une morphologie bien spécifique empêche toute réflexion. C'est le cas des textures de type spikes qui piègent les rayonnements et donnent à l'objet un visuel sombre, voire noir (figure 1.24) [84].

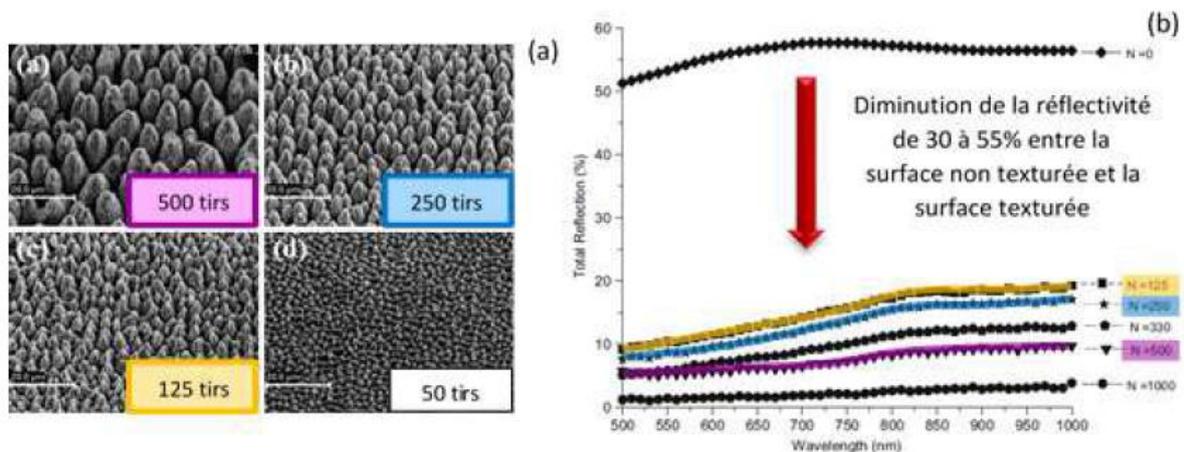


Figure 1.24 - Phénomène d'absorbance de la lumière sur une surface texturée en spikes. A gauche, les images MEB des différentes morphologies pour des nombres de tirs successifs. A droite, les pourcentages de réflexions correspondants. Source : Barada K. Nayak et al. 2010 [84]

La précision de l'ablation des lasers fs rend possible la réalisation de gravures de motifs complexes et hautement décoratifs. Des formes géométriques pensées, ou inspirées de la nature comme des apparences de type peau de crocodile, peuvent être dessinées avec une précision micrométrique (figure 1.25) [85]

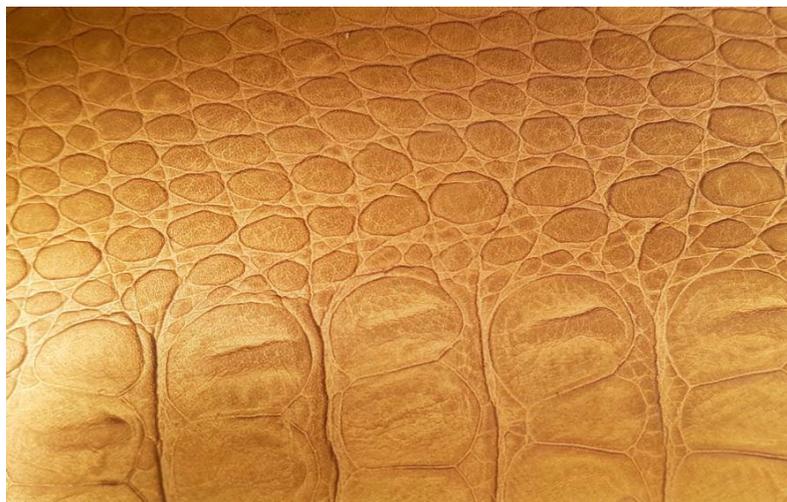


Figure 1.25 - Texturation par laser fs sur du laiton d'un motif à l'aspect peau de crocodile. Source : IREPA LASER [85]

Aspect fonctionnel des surfaces texturées

Une multitude de domaines peut être impactée par l'apport d'une fonctionnalisation de surface par laser. Sans chercher à être exhaustif, listons quelques secteurs d'applications.

Dans le domaine de l'hydrodynamique, la structure en peau de requin (figure 1.26 a) permet de réduire les phénomènes de résistance par leur morphologie particulière. Nombreux sont les avantages liés à cette structure : baisse de 10% de contrainte de cisaillement, réduction du bruit et réduction de la trainée conférant un avantage certain pour ce type de prédateur [86]. La texturation laser 3D permet de reproduire le motif initial sur du métal avec une grande ressemblance (figure 1.26 b) [85]

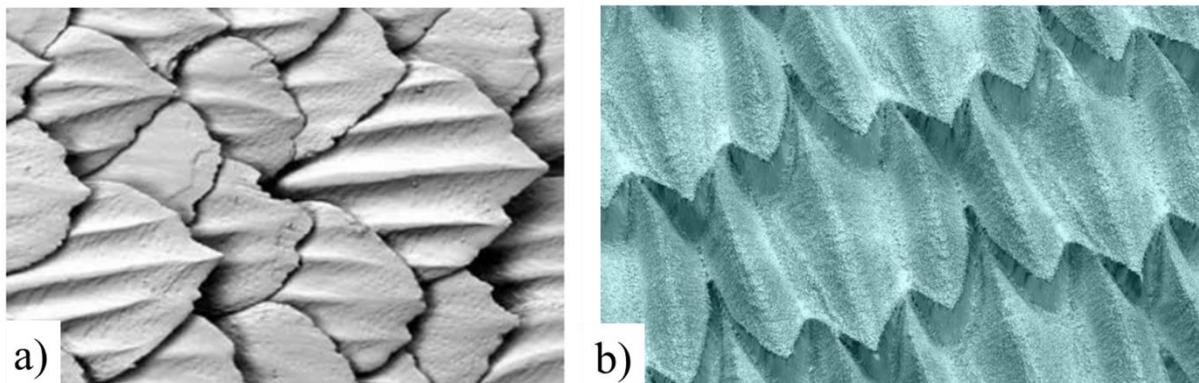


Figure 1.26 - Images de structures en peau de requin à gauche au MEB, à droite une texturation laser 3D fs réalisée sur acier inoxydable. Source : thèse François Pierre Ninove [86] et [85]

La modification de la morphologie d'une surface en vue d'une variation de mouillabilité est un axe d'étude constant depuis les travaux de Wenzel en 1936 [27] et plus encore depuis ceux de Barthlott et Neinhuis en 1997 [44], [45]. Les conséquences fonctionnelles peuvent être la réduction du givre [87], des surfaces autonettoyantes [45], [88], [89], ou la recherche de superhydrophobie, (cf I.2.C.c).

Nombreuses sont les études cherchant à comprendre les mécanismes mis en jeu afin de maîtriser cette mouillabilité. En se restreignant aux texturations par laser fs sur métaux, nous pouvons classer les travaux par type de morphologie développée.

c. La recherche du caractère superhydrophobe

Les premières études marquantes où les lasers fs ont été mis en avant, datent de 2009. Anne-Marie Kietzig et al. ont obtenu des surfaces superhydrophobes (de WCA jusqu'à 147° et d'hystérèse entre 1° et 6°) et même des surfaces totalement non-mouillantes par élaboration d'une double rugosité micro/nano ripples (voir figure 19 b) [42]. Par la suite, d'autres études à double échelle de rugosité [90]–[93], et triple rugosité [54] sont parues, avec les mêmes types de structures. Des ripples seuls sur une surface initiale de faible rugosité, peuvent avoir des comportements proches d'un état superhydrophobe sans que cela ait été toutefois quantifié [52].

Des tranchées peuvent être formées, soit par ablation rapide [78], [81], [94] soit lente [81], [94], et permettent d'augmenter l'angle de contact, différemment selon la direction de prise de vue. L'état de superhydrophobie peut être atteint dans certains cas [94].

Pour finir, une étude intéressante sur acier inoxydable, menée par Martínez-Calderon et al. en 2015, a mis en valeur l'apport d'une surcouche de ripples sur un quadrillage de près de $50\ \mu\text{m}$ de pitches et des tranchées de près de $10\ \mu\text{m}$ de profondeur [81]. Le WCA témoin (hors texturation) à $75^\circ \pm 2,5^\circ$ passe à $144^\circ \pm 2,5^\circ$ sur quadrillage et arrive à $156 \pm 2,5^\circ$ en y superposant les ripples (figure 1.22). Cependant, même si l'étude se base sur le modèle Cassie-Baxter, aucune mesure d'hystérèse n'est menée, les surfaces ne peuvent donc pas être qualifiées de superhydrophobes mais uniquement de très hydrophobes.

d. Notion de maturation chimique post traitement

Une des propriétés issues de la modification de surface est la mouillabilité, celle-ci pouvant évoluer au cours du temps après le traitement. Généralement, une première phase hydrophile voire superhydrophile est immédiatement observée après l'usinage [81], [95], [96]. Puis, une augmentation du WCA est observée sur une période de temps plus ou moins longue (en jours) selon les matériaux [95]–[97], pour finir par une phase stable en plateau, conférant la mouillabilité finale de la surface. Cette évolution est notée pour tout type de traitement de surface et matériau (laser [79] [93] [97], polissage mécanique des aciers inoxydables [95], du polypropylène modifié par plasma [98], des dépôts polyacétylènes plasma [99], etc...)

Ces évolutions portent le terme de vieillissement et peuvent être atténuées par différents traitements, dont des traitements thermiques [92] [94]. La cinétique de vieillissement des métaux traités par laser fs ou ns est décrite par l'équation exponentielle suivante [42] [96], [97], [100]–[103] [104]. Ne pouvant pas mesurer certains angles de contact du fait de la non adhérence de la goutte, ces auteurs proposent d'utiliser plutôt la limite θ_{eq} de l'exponentielle décrivant le WCA noté $\theta(t)$:

$$\theta(t) = \theta_{eq} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}} \right) \quad (1 - 45)$$

où λ correspond à la constante de temps donnant 63,2% de θ_{eq} .

Bien que la morphologie du matériau ait un rôle majeur dans les valeurs extrêmes de la mouillabilité d'une surface [42], elle n'a qu'un rôle mineur dans son évolution [90]. L'aspect chimique est donc un facteur important, et son altération dénommée maturation chimique est en lien direct avec l'évolution de la mouillabilité de la surface. Cette évolution dépend de plusieurs paramètres essentiels, tels que la nature du métal, la fluence, le type de confinement gazeux lors de l'interaction laser et enfin les conditions de stockage. Ce dernier point permet de distinguer l'impact d'une espèce chimique par la simple présence/absence d'un élément dans le processus de maturation. A notre connaissance, aucun consensus scientifique n'est établi sur le mécanisme du vieillissement. Néanmoins, deux éléments chimiques, le carbone et l'oxygène apparaissent comme les plus impactants comme le montre le suivi par l'analyse de surface XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry) [42] [105]. Pour Kietzig *et al.* [42], l'augmentation du caractère hydrophobe de la surface maturée est à relier à l'adsorption du carbone issu de la décomposition du CO₂ dans l'atmosphère alors que Bizi Bandoki *et al.* [105] observent quant à eux, une diminution du taux de carbone et d'eau adsorbée sur la surface traitée. Si la perte en carbone est moins forte que celle pour l'eau, cela aura pour conséquence une baisse de la polarité et donc une plus grande hydrophobie.

Une des solutions pour contrôler la mouillabilité d'une surface lisse ou texturée est de mettre en place un post-traitement comme le dépôt de substances hydrophobes. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons à la polymérisation plasma par PECVD. Tout d'abord, traçons les contours théoriques de la chimie des plasmas.

I.3 Polymérisation par plasma

I.3.A Définition d'un plasma

Exposé à une décharge électrique, un gaz peut s'ioniser donnant lieu à un plasma, considéré comme le 4^{ème} état de la matière. Macroscopiquement neutre, il se compose d'ions, d'électrons et d'espèces chimiques pouvant être fragmentées, neutres, excitées ou métastables. Le plasma se caractérise par les types d'interactions et la température des éléments qui le constituent. Un paramètre central permettant de classifier un plasma est le degré d'ionisation α donné par :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_0} \quad (1 - 46)$$

avec n_i et n_0 les densités respectives des ions et des neutres. En notant n_e la densité d'électrons, la neutralité du plasma impose donc que $n_i = n_e = n$ avec n défini comme la densité du plasma. Le degré d'ionisation α est un coefficient pouvant varier de 10^{-10} à 1 selon les types de plasmas :

- les plasmas froids, aussi appelés plasmas hors équilibre, sont peu ionisés ($\alpha < 10^{-4}$). Les molécules neutres sont en très grande majorité et les températures respectives des particules sont différentes. La dynamique des particules est assurée par les collisions entre ces molécules et les électrons (ou ions).
- les plasmas thermiques sont des gaz fortement ionisés ($\alpha > 10^{-4}$) et à l'équilibre thermodynamique (toutes les températures sont identiques). La dynamique de ces particules est soit déterminée par des interactions coulombiennes, soit dans le cas d'un plasma dit "dilué", par des champs électromagnétiques extérieurs, leurs conférant des trajectoires prédéterminées et sans collisions.

Typiquement les plasmas peuvent être obtenus à des températures allant de 3000 K à plusieurs millions de degrés. Cependant, cette estimation ne permet pas de rendre compte de la répartition énergétique des éléments présents. Par exemple, pour les plasmas froids, l'énergie moyenne des électrons est de l'ordre de l'eV, correspondant à des températures supérieures à 10^4 K, alors que la température du gaz est de l'ordre de quelques centaines de Kelvin (voir figure 1.27).



Figure 1.27 - Illustration de la propriété de certains plasmas hors équilibre (plasmas froids) d'avoir une température faible par rapport à la température des électrons.

Dans le cadre de nos travaux, nous nous intéresserons uniquement aux plasma froids.

Les plasmas naturels peuvent se retrouver dans la composition des étoiles, les aurores boréales, la foudre, etc... Pour en constituer artificiellement, il suffit de fournir un apport énergétique afin d'ioniser le gaz.

Les plasmas peuvent être générés par combustion (le cœur de flamme), par décharge luminescente (tubes néon, écrans, certaines lampes...) mais aussi lors de transformations nucléaires (nécessaires dans les processus de fusion). Le procédé le plus couramment exploité est la décharge. Le gaz est soumis à un champ électrique conférant aux électrons de l'énergie cinétique. L'ajout d'une espèce chimique dans le processus de dissociation peut induire la création d'espèces réactives. On les appelle des précurseurs lorsqu'ils contribuent à une succession de réactions chimiques avec les atomes d'une surface à traiter. Les modifications de surfaces générées par des plasmas froids sont multiples. Les fonctionnalisations permettent par exemple l'altération de la mouillabilité ou de l'adhésion de la surface. Une autre possibilité est de permettre le greffage d'atomes de manière covalente à la surface.

Les procédés plasmas suivent quatre phases, plus ou moins simultanées et concurrentes selon les paramètres utilisés :

- création de radicaux générant une activation de la surface (existant pour tout type de plasma). Rendre une surface active consiste à modifier l'énergie de surface d'un support en lui conférant ainsi des propriétés spécifiques.
- un processus d'ablation lié au bombardement de fragments de molécules, d'ions ou d'atomes très réactifs du plasma (ex : O, F, et leurs correspondants ioniques...), dégradant la surface et participant à la formation de produits volatils.
- le greffage chimique d'éléments fonctionnalisant les surfaces (possible avec les plasmas comportant des atomes de O, N, F, etc...)
- une réticulation issue de la recombinaison de radicaux formés sur un polymère sous l'impact d'espèces métastables (montrée pour les plasmas He, Ar).

Il est possible de favoriser une phase aux dépens des autres en jouant sur les conditions expérimentales. Citons par exemple le type de matériau (isolant, conducteur, polymère...), la composition, le débit et la pression du gaz, mais aussi l'intensité et le type de champ appliqué (continu, RF ou pulsé). D'autres paramètres d'ordre géométrique sont tout aussi importants. On peut citer les dimensions de l'enceinte, la position du substrat ou de l'arrivée du flux de gaz.

Nous pouvons distinguer deux différents modes de traitement de surface : les traitements réalisés en pression atmosphérique, et les traitements dans une enceinte à pression réduite. Lors d'un traitement plasma à pression réduite, on utilise un réacteur composé d'une enceinte connectée à un générateur de courant continu (figure 1.28 a), ou bien à un générateur de courant alternatif, exemple radio-fréquence (RF) (figure 1.28 b) ou micro-ondes (figure 1.28 c). Les substrats sont situés entre les deux électrodes du générateur. En pression atmosphérique, une torche plasma est générée en actionnant un flux de gaz de manière dirigée et contrôlée. Elle se déplace par rapport au substrat (figure 1.28 d) [106].

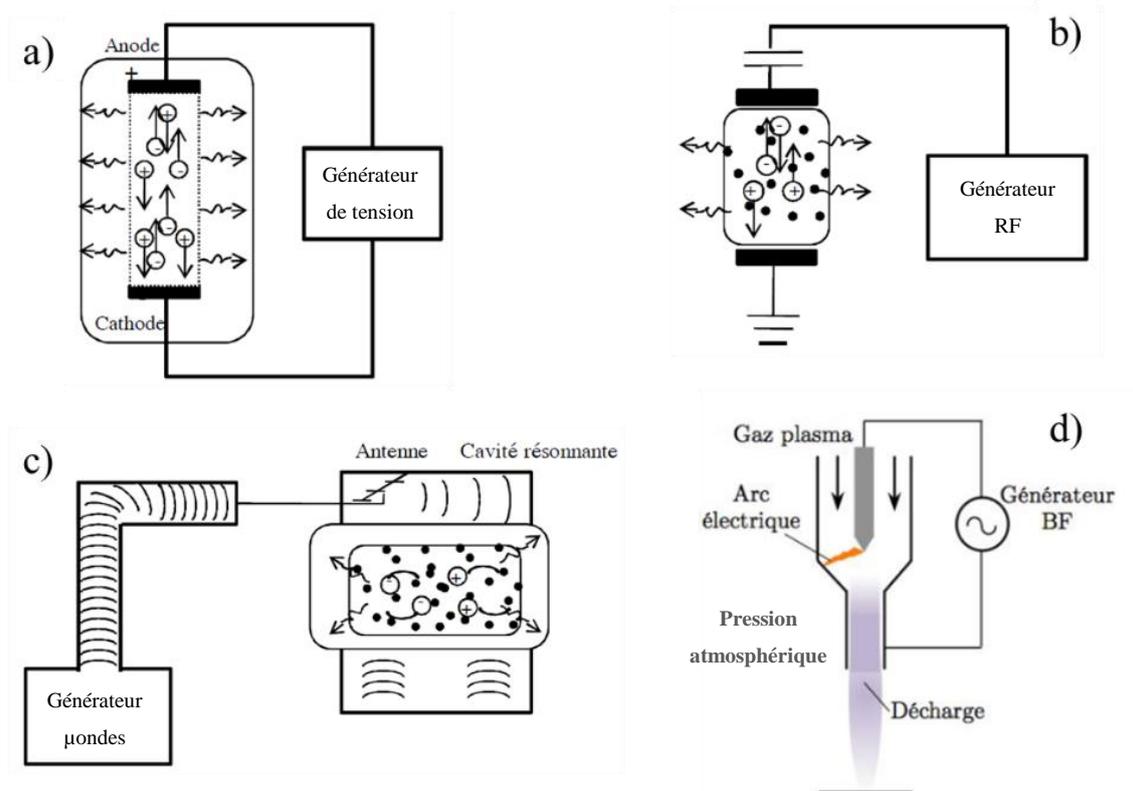


Figure 1.28 - Schémas de différentes enceintes de procédés plasmas. A pression réduite, un courant continu (a) ou alternatif (b) et (c), et à pression atmosphérique par une torche plasma (d). Source : [106]

Dans le cas d'un ajout de molécules organiques dans le plasma, celles-ci se fragmentent et un même bâti peut donc être exploité pour réaliser des dépôts. La couche mince ainsi formée correspond à ce que l'on appelle un polymère plasma [107], pour la première fois étudiée par König et Helwig en 1951 [108].

I.3.B Croissance et propriétés d'un polymère plasma

Le nom de polymère plasma est justifié par la similarité du mode de croissance établi pour les polymères conventionnels. En dehors de cela, les deux types de matériaux ont des propriétés et des structures chimiques bien distinctes. Si le polymère conventionnel est constitué d'une succession d'unités monomères réticulées ou non, le polymère plasma est, lui, considéré comme amorphe, composé de fragments de monomères interagissant entre eux, qui se déposent aléatoirement et de manière homogène sur les surfaces du réacteur [109]. Les dépôts sont généralement inertes chimiquement, non solubles et thermiquement stables. Ils sont donc très

utiles pour des dépôts de films type protection [110], pour l'optique [111] et dans bien d'autres domaines encore [112], [113].

Voici pour finir une liste non exhaustive de l'intérêt de l'utilisation de polymères plasma :

- toute molécule organique peut potentiellement être utilisée comme monomère pour la polymérisation plasma.
- le polymère plasma adhère à un panel très large de matériaux.
- aucun solvant n'est nécessaire à l'élaboration du dépôt.
- les films peuvent avoir des épaisseurs allant de la centaine d'Angströms à quelques micromètres.
- la grande variété des paramètres de dépôts permet une grande flexibilité du procédé et une grande maîtrise de la qualité du dépôt.

a. Les mécanismes réactionnels et les paramètres influençant les dépôts

Les mécanismes réactionnels

Comme explicité plus haut, la mention "polymère" est issue des similitudes des mécanismes de croissance avec les plasmas conventionnels. Les différentes interactions que peuvent avoir un composé quelconque avec la surface sont résumées schématiquement dans la figure 1.29 ci-dessous.

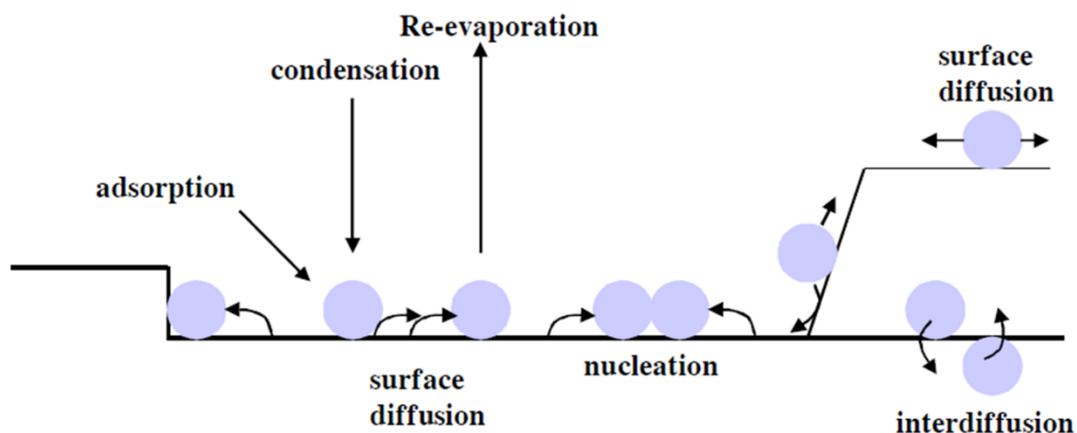


Figure 1.29 - Différents types d'interactions d'un composé chimique avec la surface lors d'une polymérisation plasma.

Les processus de condensation et d'adsorption participent à la croissance du film, en compétition avec les phénomènes de ré-évaporation (auxquels se rajoutent les phénomènes d'ablation des radicaux bombardant la surface). Il s'ensuit des réorganisations surfaciques, telles que la diffusion et la nucléation ou bien une réorganisation dans la profondeur appelée interdiffusion.

Pour comprendre la structure chimique du film déposé, il nous faut établir tout d'abord quels sont les éléments amorçant la polymérisation plasma.

Le mécanisme d'amorçage implique une molécule de monomère à l'état gazeux, noté M_g et un électron :



Le radical $R_g \cdot$ ainsi formé peut interagir avec une autre molécule de monomère. Au rang n d'interactions, on aura :



Ce qui correspond au phénomène de propagation en phase gazeuse.

Sur la surface S se déroule l'adsorption du monomère M_g ou des radicaux R_{g_n} :



Pour finir, la propagation des radicaux R_{S_n} en surface peut intervenir par interactions successives avec les deux phases du monomère :



Une approche plus approfondie proposée par Yasuda [114] explique les mécanismes d'une croissance multidimensionnelle, où le monomère M_i est excité par le plasma donnant lieu soit à des espèces mono ou biradicalaires $M_i \cdot$ soit $\cdot M_k \cdot$ selon la nature du précurseur initial.

Paramètres de dépôt

Comme dans tout système complexe, les paramètres opératoires impactant directement le procédé, sont interdépendants. Néanmoins, il est possible de mettre en évidence trois paramètres majeurs, en explicitant les principaux effets :

- la puissance du générateur permet de faire fluctuer le nombre d'électrons et donc le nombre de bombardements des molécules présentes dans le plasma. De manière générale, une augmentation de puissance traduit une augmentation de la vitesse de dépôt.
- la pression étant directement liée au nombre N de molécules par unité de volume, il affecte donc le libre parcours moyen L des molécules présentes, où : $L = \frac{1}{4\pi Nr^2}$ (avec r le rayon de la molécule). De ce fait, une pression élevée liée à la densité de gaz fera augmenter la vitesse de dépôt [115]. L'autre conséquence majeure d'une augmentation de pression est l'augmentation du temps de résidence du monomère dans le plasma impliquant une modification forte sur la composition du dépôt.
- le débit du gaz varie de manière proportionnelle avec la vitesse de dépôt jusqu'à une valeur seuil au-delà de laquelle cette vitesse de dépôt décroît. Ceci s'explique par la diminution du temps de résidence ne permettant plus l'activation des molécules de gaz [115].

Paramètre W/FM

Un outil régulièrement employé dans la littérature correspondant à une fusion de plusieurs variables, est l'énergie appliquée par quantité de monomère introduit. Proposé par Yasuda, ce nouveau paramètre s'écrit W/FM où W correspond à la puissance de la décharge, F le débit du gaz introduit dans le plasma et M la masse molaire du monomère [116].

Dans le cas où l'énergie apportée est forte, donc pour des valeurs élevées de W/FM, il n'y aura pas assez de monomères à fragmenter, ce qui diminuera la vitesse de dépôt. A l'inverse, pour de faibles valeurs de W/FM, i.e. lors d'une déficience énergétique, la concentration en monomère est suffisante pour "consommer" la puissance appliquée. Dans ce cas de figure, l'interface plasma-surface ne sera pas uniquement composée de radicaux mais aussi des espèces présentes dans la phase gazeuse.

En d'autres termes, la partie W/FM reflète l'espèce qui amorce la croissance de la chaîne. On notera également que le paramètre W/FM est indépendant de l'effet de la pression et de la géométrie du réacteur.

Plusieurs autres paramètres peuvent influencer voire empêcher la polymérisation si non maîtrisés. Nous pourrions citer à titre indicatif la température du substrat, la géométrie du réacteur ou bien la position du substrat entre les électrodes. Les conditions favorables à la formation d'un polymère plasma sont un faible libre parcours moyen afin de favoriser les collisions [117], ainsi qu'une faible valeur du paramètre W/FM [118] afin d'optimiser le dépôt en réduisant la fragmentation du précurseur.

Les dépôts peuvent s'effectuer dans deux conditions environnementales distinctes : à pression réduite ou à pression atmosphérique. Nous allons citer les avantages et inconvénients dans les deux cas.

b. Plasma à pression réduite

L'intérêt principal d'une polymérisation plasma sous vide est le contrôle de l'environnement gazeux et donc la très faible présence d'impuretés dans le processus. D'autre part, la méthode possède une grande précision et une facilité d'ajustement des paramètres expérimentaux. Enfin, du fait que l'énergie nécessaire est uniquement employée pour exciter les particules chargées (hautement réactives), ce procédé a un meilleur rendement que si l'on avait dû chauffer le gaz entièrement. En revanche, ce système reste onéreux et difficilement implantable dans une ligne de production. Le coût d'utilisation reste cependant faible car il concerne uniquement les ressources nécessaires à la polymérisation plasma.

Jusqu'aux années 2000, les articles traitaient exclusivement de polymérisation plasma à pression réduite [119], mais de plus en plus, nous voyons apparaître des travaux adaptés à la pression atmosphérique.

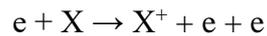
La décharge plasma sous vide génère plusieurs phénomènes particuliers que l'on peut expliciter en prenant par exemple le cas du précurseur acétylène. Les espèces chargées (électrons et ions), soumis au champ électrique et à l'agitation thermique, diffusent soit vers les parois du réacteur, soit vers les zones de plus basse densité. Ces mouvements aléatoires entraînent des réactions chimiques par collisions avec les autres composés (chargés ou neutres) du plasma. A titre d'exemple, nous allons détailler les mécanismes pour le plasma acétylène.

Lors d'une décharge d'acétylène, différentes espèces peuvent se constituer par décomposition de la molécule C_2H_2 initiale : CH , CH_2 , C_2H , C_2H_3 , CH_3 , C_2H_4 ... [120]. La polymérisation

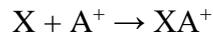
s'effectue grâce à ces espèces et au plasma. Le bombardement électronique provoque l'ionisation et la dissociation des molécules d'acétylène et de ses décompositions, ce à quoi il faudrait rajouter les réactions de recombinaison et de clustérisation.

Ionisation

Les mécanismes mis en jeu sont de deux types. Un atome ou une molécule X peut être ionisé soit par un choc électronique :

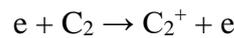


soit par un choc avec un ion moléculaire A^+ et procéder à un échange de charge :

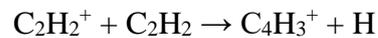
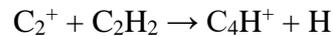
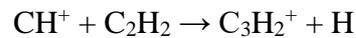
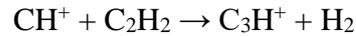


Pour l'acétylène, les ionisations possibles sont [121], [122]:

pour les chocs électroniques :

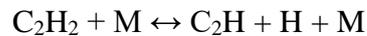


pour les transferts de charge :



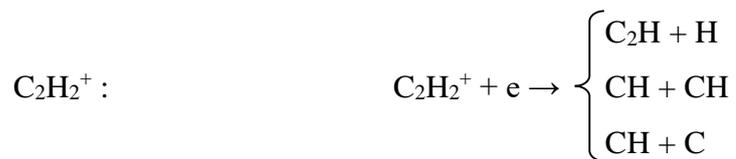
Dissociation

La principale réaction de dissociation lors d'un plasma acétylène est réalisée entre le composé initial C_2H_2 et un électron, un atome ou une molécule représenté par M :



Recombinaison

Les réactions de recombinaison d'acétylène concernent principalement les ions :



Il se peut également que les électrons s'attachent à la molécule d'acétylène formant un composé très instable :

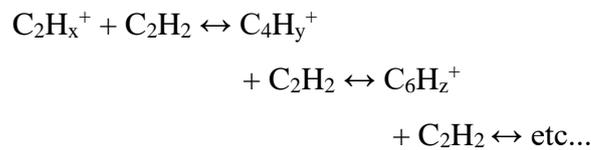


Clustérisation

Les réactions de clustérisation peuvent concerner un ion négatif et un élément neutre. En libérant un hydrogène, l'ion négatif ainsi formé est d'un ordre plus important :



Pour les ions positifs, la réaction principale met successivement en jeu le C_2H_2 par les réactions [123]:



De manière générale, dans le plasma acétylène, l'ion moléculaire C_2H_2^+ est le composé qui a le taux de présence le plus grand [121].

Stoykov et al. [120] décrivent un modèle de croissance du polymère plasma basé sur cette réaction d'initiation due à la forte présence d'acétylène :



Cette réaction est la plus rapide et est irréversible. Lorsque par la suite le nombre de $\text{C}_2\text{H}\cdot$ est suffisant, les réactions successives mentionnées plus haut se déroulent. Chaque radical créé peut également réagir avec l'acétylène pour former du $\text{C}_3\text{H}\cdot$ ou $\text{C}_4\text{H}_3\cdot$

c. Plasma atmosphérique

L'augmentation du nombre de publications décrivant des procédés plasmas atmosphériques [124] est à mettre en perspective avec les avantages qu'ils génèrent. Par correspondance avec ce qui a été cité plus haut, on peut lister : un faible coût des équipements, une facilité de prise en main (car les systèmes sont généralement ouverts) et une implantation possible dans une

chaîne de production. D'autres avantages peuvent être cités comme la possibilité d'utiliser des espèces chimiques à faible volatilité, de traiter de plus larges surfaces tout en localisant la pollution à la zone traitée (et non sur tous les murs d'une enceinte sous vide) [125], et enfin, la possibilité de traitement sur des tissus in vivo [126].

Un certain nombre de désavantages sont à noter. Outre le fait que la technologie est relativement récente, quelques paramètres d'ajustement posent problème comme la toxicité ou la corrosivité de certains produits lorsqu'ils sont fragmentés, les forts débits gazeux et l'emploi de gaz vecteur. De plus, la qualité du dépôt est souvent décrite comme s'apparentant davantage à une poudre faiblement adhérente qu'à un film mince [127], [128].

I.3.C Influence de la structure chimique du précurseur

L'utilisation du plasma permet donc de modifier des matériaux et plus précisément de changer leurs propriétés de surface. A chaque propriété ou ajout de fonctionnalité, sont associées plusieurs espèces chimiques correspondantes. Tous les paramètres plasmas mentionnés plus haut doivent s'adapter et s'ajuster aux éléments injectés dans le plasma et selon le type de matériau à traiter. Les espèces non polymérisables communément employées sont l'argon (Ar), le dioxygène (O₂), le diazote (N₂), l'hélium (He), le dioxyde de carbone (CO₂), l'ammoniac (NH₃) ou le tétrafluorure de carbone (CF₄). Dans le cas d'un traitement de surface, ces espèces peuvent, entre autres, augmenter ou diminuer l'énergie de surface du substrat [129]. Les surfaces ont tendance à devenir hydrophiles avec un plasma N₂ ou CO₂, ou bien hydrophobes, typiquement avec CF₄ (ou autre plasma fluoré). A l'échelle microscopique le traitement plasma mène à la formation de groupements fonctionnels. Les groupements polaires favorisent l'hydrophilie, et les apolaires l'hydrophobie. Il y a aussi un apport de radicaux libres en surface permettant ensuite un éventuel greffage chimique, efficace sur des polymères.

Lorsque les espèces chimiques non polymérisables sont utilisées avec un monomère, il y a formation d'un dépôt polymère plasma. On emploiera pour ces composés le terme de gaz vecteur ou gaz porteur, qu'il soit réactif (exemple : O₂, H₂) ou inerte (exemple : Ar).

Nous allons maintenant établir quelques caractéristiques propres des précurseurs en les regroupant selon trois structures chimiques distinctes : les organosilanes, les fluorocarbones et les hydrocarbures.

a. Les organosilanes

Lorsqu'un composé contient une ou plusieurs liaisons carbone-silicium, on parle de composé organosilicié. Les organosilanes sont donc des monomères à base de Si que l'on peut introduire dans le plasma afin de faire croître des dépôts et générer des fonctionnalités de surface.

Historiquement, depuis la fin des années 70' jusqu'au début des années 2000, le composé hexaméthylidisiloxane (acronyme HMDSO) a été le centre d'intérêt de la majorité des publications traitant de dépôt plasma [120] [122]. Sa bonne adhérence sur un grand nombre de substrats et sa haute vitesse de croissance en font un candidat polyvalent. De plus il est très exploité dans le domaine de dépôt de couches minces sur métaux [130]–[132] ou polymères [133]. Sa principale propriété est sa capacité très recherchée à former un dépôt hydrophobe de par sa teneur en carbone. De nombreux procédés expérimentaux sont explorés, comme par exemple son utilisation seule pour éviter la formation de glace [132], ou bien avec l'ajout de composés fluorés, pour générer un revêtement superhydrophobe [134], [135]. L'HMDSO a la particularité d'être peu onéreux, peu inflammable, et d'être volatil à température ambiante, facilitant son utilisation. Aussi, il s'avère que sa polymérisation plasma à pression réduite ou à pression atmosphérique se déroule de manière analogue [119].

Très récemment, est parue une publication de Jang et al. compilant un large éventail de travaux de polymérisation plasma en pression atmosphérique [136]. Concernant l'HMDSO, il a été possible pour la première fois de faire coïncider les mesures tribologiques et de mouillabilité avec les calculs analytiques mettant en jeu des surfaces des dimensions fractales [137]. Un autre article innovant publié en 2018 traite de l'utilisation de ce précurseur afin de rendre superhydrophobes des tissus en coton [138]. Le véritable apport réside dans la durabilité du traitement même après des mois de stockage, du respect des contraintes environnementales, la non modification des caractéristiques du coton (structure, couleur, perméabilité de l'air) et le respect des critères industriels de solidité des couleurs.

Un autre organosilane beaucoup traité dans la littérature est le tétraméthylsilane (TMS). C'est un composé à la fois stable et volatil, avec une bonne réactivité [127]. Durant ces deux dernières

décennies, plusieurs équipes de recherche l'ont employé à pression réduite, que ce soit pour réaliser des couches hydrophobes [13] ou pour la copolymérisation avec un composé fluoré [139]. La transposition à pression atmosphérique est également étudiée, car sa toxicité faible le rend acceptable. En 2013, Marchand et al. ont réussi avec le TMS, à réaliser un dépôt plasma polymère superhydrophobe en une étape, à la pression atmosphérique [127]. La compilation de J. Jang [136] présente également des récents travaux de dépôts superhydrophobes sur verre par copolymérisation plasma de TMS à pression atmosphérique [140].

Cette publication traitant de dépôt de film mince par plasma micro-ondes porte la technique TDMSO à un niveau d'intérêt élevé [141].

b. Les fluorocarbones

L'ajout de groupements fluorés en surface rendant celle-ci apolaire est le plus souvent réalisé au moyen de précurseurs du type CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , ... Des recombinaisons aléatoires du film fluoré permettent d'obtenir des fonctions $-CF_3$, $-CF_2$ et $-CF$. Le plus souvent, ces composés sont utilisés avec des gaz porteurs du type H_2 [142] ou Ar [143]. R. d'Agostino et al. ont pu également exploiter les composés fluorés afin de faire croître des films superhydrophobes, à la fois en plasma à pression réduite mais aussi en plasma atmosphérique [144].

Certaines publications traitent de fluorocarbones plus rares tels que le 3-fluoroaniline (3-F) [145] ou le 4(trifluoraethyl)aniline (4F) [146] pour leur structure chimique particulière. Par exemple, l'utilisation du 3F peut avoir un intérêt pour la formation de polymères plus linéaires et plus ordonnés qu'avec une aniline de base [147].

c. Les hydrocarbures

Les hydrocarbures, molécules de type C_xH_y , ont été classés par Yasuda en trois groupes distincts par ordre croissant de quantité d'hydrogène produit lors de la fragmentation [148]. Le groupe I contient les molécules à une liaison triple ou à structure aromatique/hétéroaromatique. Le groupe II, ceux présentant une double liaison, ou un cycle. Le groupe III est constitué des espèces saturées acycliques. L'hydrocarbure utilisé dans ce travail de thèse est l'acétylène, correspondant au groupe I, qui, lors de la polymérisation plasma, forme une quantité élevée de radicaux mais une faible production d'hydrogène. L'acétylène peut être utilisé comme

précurseur afin d'élaborer un dépôt de diamond-like carbon (DLC) [14] ou comme l'élaborent G. Le Dû et al. sur de l'argile, afin d'augmenter son caractère apolaire et organophile [15].

Ricci Castro et al. ont réalisé un dépôt sous pression atmosphérique par un mix argon/acétylène sur une large surface et avec un faible dépôt de poudre [149].

Pour finir, il est intéressant de noter que les hydrocarbures peuvent, sous certaines conditions, amener une surface à devenir également superhydrophobe et sans ajout de composé fluoré. C'est ce qu'une équipe menée par S.H. Lee a permis de réaliser en 2011, en utilisant un hydrocarbure à 6 carbones à pression atmosphérique [150].

Jusqu'à présent nous nous étions focalisés sur les modes de fonctionnalisation physique ou chimique. Dans la partie suivante, nous détaillerons les procédés existants qui s'effectuent dans les deux domaines simultanément, avec une attention particulière portée aux études impliquant les lasers fs et/ou la polymérisation plasma.

I.4 Combinaison des procédés de fonctionnalisation physico-chimique de surfaces

I.4.A Modification de surface par laser femtosecondes couplé à un procédé chimique

Les études concernant un traitement chimique à la suite d'une irradiation par laser fs traitent majoritairement du procédé de silanisation. Le procédé chimique de silanisation se résume à une fonctionnalisation d'un matériau par des organosilanes. Une des espèces chimiques récurrentes est le trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane ou TPFOS, qui peut se déposer soit par LPD (liquide phase deposition) soit par CVD (figure 1.30 a) [151]. Sa longue chaîne fluorée lui permet de provoquer un caractère fortement hydrophobe (figure 1.30 b).

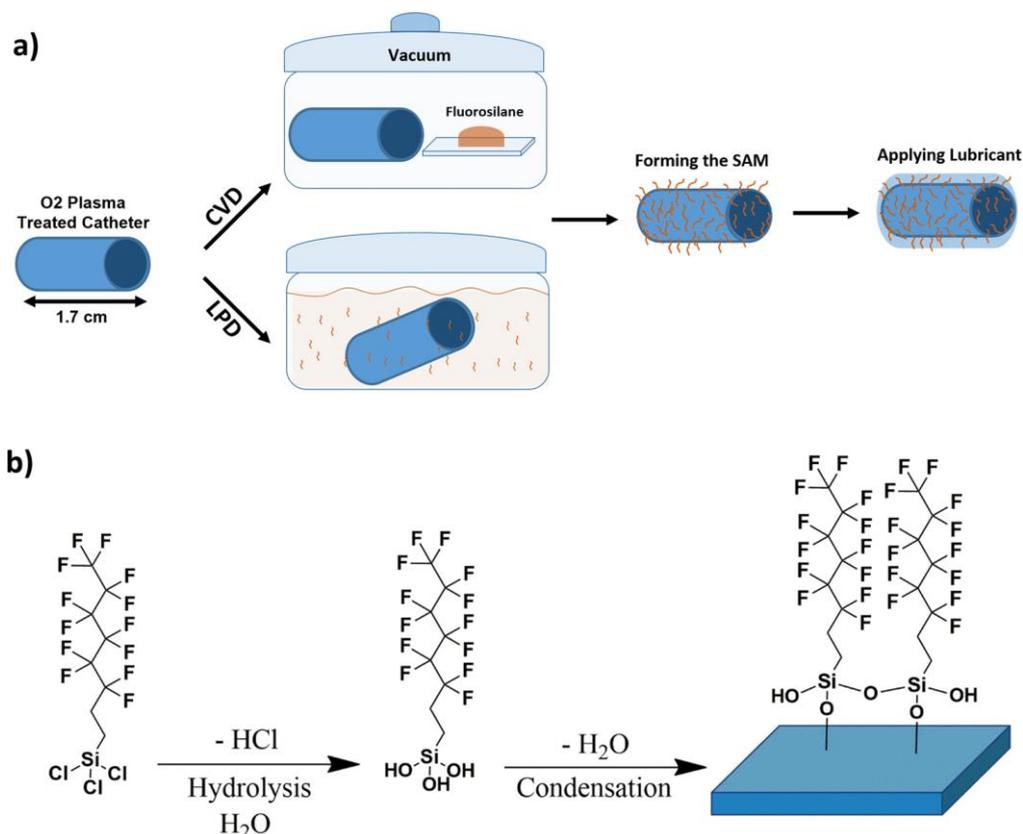


Figure 1.30 - Etapes d'un procédé de silanisation par l'organosilane TPFS, ici sur un cathéter. En a), un schéma des deux différentes méthodes de dépôt, CVD et LPD, et en b) l'évolution par étape de la structure chimique du TPFS lors de la fonctionnalisation du cathéter. Source : *Maryam Bady et al. 2017* [151].

Parmi les travaux associant laser fs et dépôt de TPFS nous pouvons citer ceux de Moradi et al. par LPD sur de l'acier inoxydable [54]. Sans traitement laser, sur surface plane, le dépôt chimique leur a permis d'atteindre un WCA d'environ 105°. Une irradiation générant une auto-organisation de l'acier aux échelles micro et nanométrique suivi de la silanisation leur a permis d'obtenir 160° d'angle de contact et 5° d'hystérèse. Ce caractère superhydrophobe avec TPFS a aussi été obtenu par CVD sur du titane [93] ou sur de l'acier inoxydable [91] produisant des mesures d'angles sensiblement similaires. La texturation en double échelle de rugosité par laser fs doublé de ce dépôt chimique permet d'obtenir un caractère faiblement mouillant pouvant même persister jusqu'à 30 jours de stockage à l'air ambiant.

La chimisorption d'un agent hydrophobe organosilicié fluoré sur de l'acier inoxydable traité par laser fs a pu augmenter d'environ 13° l'angle de contact après dépôt [94]. Le WCA partant de 145° sur la texture micro/nano vers 158° sur la texture traitée chimiquement, avec une hystérèse autour de 20°.

Malgré le fait qu'il ne s'agisse pas d'une texturation sur métal mais sur silicium, cette publication par l'équipe d'E. Stratakis et de S. Anastasiadis est assez pertinente [46]. Un silane, le DMDCS pour diméthylchlorosilane, connu pour son caractère hydrophobe, a tout d'abord été déposé par CVD sur du silicium initialement lisse (WCA de près de 104°). Ils ont ensuite texturé du silicium par laser fs puis silanisé (figure 1.31) afin de recréer les mêmes aspérités que l'on peut observer sur la feuille du *Nelumbo nucifera*, la feuille du lotus (figure 1.10).

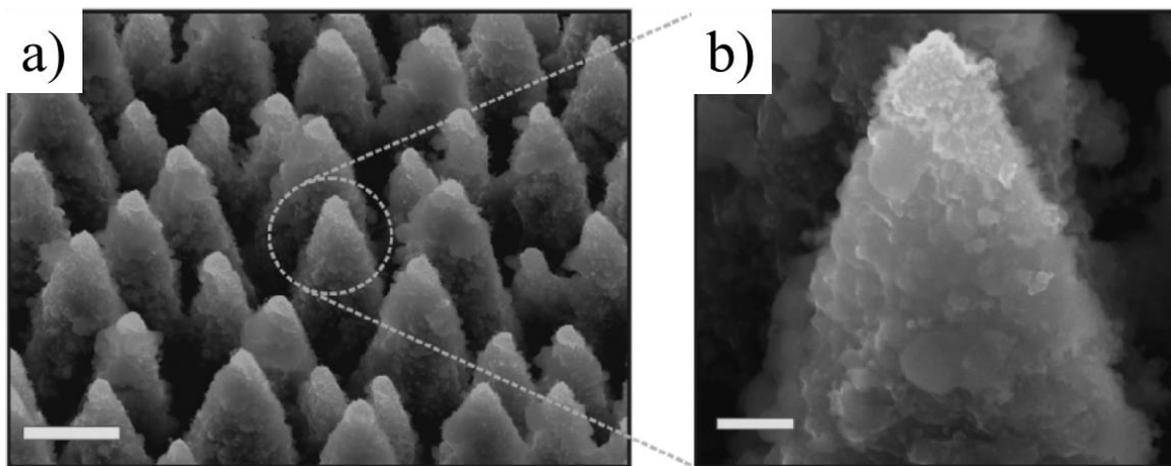


Figure 1.30 - Imageries MEB de la structure d'une surface de silicium après traitement laser. La barre d'échelle est de $1\mu\text{m}$ [46].

Les résultats des mesures faites sur le silicium traité ou sur la feuille sont sensiblement identiques : WCA proche de 154° ainsi que les roulements et rebonds des gouttes s'effectuent de manière équivalente.

I.4.B Modification de surface par un procédé physique couplé à une polymérisation plasma

Parmi toutes les études traitant de polymérisation plasma sur métaux, seule une équipe s'est penchée sur la problématique d'un éventuel prétraitement du substrat avant dépôt. Une série de publications sont parues, toutes dirigées par Diego Mantovani et Marie M. Haïdopoulos, sur des stents métalliques cardiovasculaires (petit tube en inox, expansible et intra-artériel) afin de déterminer un moyen d'éviter au maximum leur corrosion avec le pH élevé du milieu sanguin. Leurs recherches les ont amenés à tester sur des aciers inoxydables plusieurs procédés de

traitement de surface avant de réaliser une polymérisation plasma à pression réduite à base de précurseur fluoré [152]. La première étape était de déterminer lequel des deux prétraitements, entre le polissage mécanique ou l'électropolissage, était le plus compatible avec une polymérisation plasma au C_2F_6/H_2 à un ratio de 3 :1. Les critères étant à la fois, une bonne adhérence, une rugosité faible avec un minimum de défauts ainsi qu'un faible taux de contamination en carbone. Il est apparu que l'électropolissage présentait les meilleurs résultats en plus d'être une solution de traitement plus simple pour des stents de géométries complexes. Deux autres articles font suite, améliorant d'une part le procédé de polymérisation plasma [153], puis optimisant l'électropolissage tout en déterminant les avantages de ce choix de traitement par rapport à un procédé mécanique [154].

Une précision importante, régulièrement soulignée, est que le prétraitement du métal est obligatoire afin d'éviter les problèmes de formation de nanoparticules de fluorocarbones et donc une mauvaise protection contre la corrosion.

I.4.C Procédé hybride par laser femtosecondes et polymérisation plasma

Dans le cas des procédés de polymérisation plasma sur des matériaux traités par laser, aucun article n'a pu être trouvé. La majorité des publications purement physiques n'ont pas d'approche aboutie d'un point de vue de la maîtrise de la chimie de surface. Les publications traitant de la polymérisation plasma se focalisent généralement sur les précurseurs, les mécanismes de croissance ou bien sur des solutions de croissances de structures multi-échelles tout en un, avec un seul procédé, plasma en l'occurrence.

Les travaux dans le cadre de cette thèse seront ainsi les premiers se proposant de réaliser la passerelle entre ces deux domaines.

I.5 Conclusion de l'étude bibliographique

Les travaux présentés dans ce chapitre permettent de se rendre compte de l'importance de creuser les aspects morphologiques et chimiques lorsque l'on traite de la mouillabilité d'une surface. En ce qui nous concerne, à savoir l'hydrophobie sur métal, les études se basent généralement sur l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau par la méthode « sessile drop ». L'obtention du caractère superhydrophobe peut être obtenue en s'inspirant du vivant par une rugosité multi-échelle et une chimie hydrophobe. Deux conditions sont dès lors nécessaires : une faible adhérence obtenue en visant une morphologie donnant lieu au régime Cassie-Baxter, et un WCA supérieur à 120° ou 150° selon les conventions. Ces valeurs sont d'autant plus grandes que l'angle de contact obtenu sur la même surface mais lisse est grand. Toutefois, une limite expérimentale autour des 110° est à noter lors de la réalisation du caractère hydrophobe sur ces surfaces lisses. Les calculs d'énergie de surface sont effectués efficacement par la méthode d'Owens and Wendt qui emploie deux liquides sondes, l'eau ultra pure et le diiodométhane. Ce choix permet une plus grande fiabilité des résultats.

La réalisation d'une morphologie particulière sur les métaux s'effectue avec plus de précision par laser femtoseconde grâce à sa faible zone affectée thermiquement. L'apport fonctionnalisant par élaboration d'une double échelle de rugosité peut être effectué par un balayage laser prédéterminé donnant lieu à des structures micrométriques. Des structures nanométriques, les ripples, sont observables lors d'une irradiation de la surface et pouvant être cumulées avec le balayage. Par ailleurs, suite à tout type de modification du métal par le laser, un changement de mouillabilité de la surface s'effectue. Tout d'abord totalement mouillante, cette dernière acquiert progressivement un caractère hydrophobe, phénomène dit de vieillissement. La croissance exponentielle peut être plus ou moins rapide et atteindre des WCA plus ou moins grands, tout dépend des paramètres expérimentaux choisis. La littérature scientifique contient majoritairement des études sur des métaux tels que les aciers inoxydables, mais peu d'articles traitent d'acier.

L'élaboration d'une chimie hydrophobe par polymérisation plasma peut s'effectuer au moyen d'un vaste choix de précurseurs chimiques. Les hydrocarbonés, les fluorocarbonés et les organosiliciés sont les plus représentatifs. Cependant, aucun travail de polymérisation plasma combiné à une quelconque modification physique par laser n'a, à notre connaissance, été publié.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

- [0] M. A. Lenoir, *Nouvelle explication des hiéroglyphes, ou des anciennes allégories sacrées des Égyptiens*. 1809.
- [1] D. E. Packham, "Mould Sticking, Fouling and Cleaning - D.E. Packham." Rapra Publishing, 2002.
- [2] Y. Fujii, Y. Maeda, and R. Ifuku, "Prediction of Surface Roughness on Rolled Sheet by Texture Roll," *Procedia Engineering*, vol. 81, pp. 161–166, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.09.144.
- [3] J. Hecht, "A short history of laser development," *Appl. Opt.*, vol. 49, no. 25, p. F99, Sep. 2010, doi: 10.1364/AO.49.000F99.
- [4] R. Viana, M. S. F. de Lima, W. F. Sales, W. M. da Silva Jr., and Álisson Rocha Machado, "Laser texturing of substrate of coated tools - Performance during machining and in adhesion tests," *Surface and Coatings Technology*, vol. 276, pp. 485–501, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.025.
- [5] L. Rapoport *et al.*, "Friction and wear of MoS₂ films on laser textured steel surfaces," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 14, pp. 3332–3340, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.12.009.
- [6] D. Neves, A. E. Diniz, and M. S. F. de Lima, "Efficiency of the laser texturing on the adhesion of the coated twist drills," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 179, no. 1–3, pp. 139–145, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.03.068.
- [7] L. Rapoport *et al.*, "Wear life and adhesion of solid lubricant films on laser-textured steel surfaces," *Wear*, vol. 267, no. 5–8, pp. 1203–1207, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.wear.2009.01.053.
- [8] D. Courapied *et al.*, "Laser adhesion test for thermal sprayed coatings on textured surface by laser," *Journal of Laser Applications*, vol. 28, no. 2, p. 022509, May 2016, doi: 10.2351/1.4944451.
- [9] I. Etsion and E. Sher, "Improving fuel efficiency with laser surface textured piston rings," *Tribology International*, vol. 42, no. 4, pp. 542–547, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.triboint.2008.02.015.
- [10] O. Santos *et al.*, "Modified stainless steel surfaces targeted to reduce fouling—surface characterization," *Journal of Food Engineering*, vol. 64, no. 1, pp. 63–79, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2003.09.013.
- [11] F. Stock *et al.*, "High performance diamond-like carbon layers obtained by pulsed laser deposition for conductive electrode applications," *Appl. Phys. A*, vol. 123, no. 9, p. 590, Sep. 2017, doi: 10.1007/s00339-017-1207-8.
- [12] B. Elsener, A. Rota, and H. Böhni, "Impedance Study on the Corrosion of PVD and CVD Titanium Nitride Coatings," *Materials Science Forum*, vol. 44–45, pp. 29–38, 1989, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.44-45.29.
- [13] T. F. Wang and H. K. Yasuda, "Modification of wettability of a stainless-steel plate by cathodic plasma polymerization of trimethylsilane–oxygen mixtures," *Journal of applied polymer science*, vol. 55, no. 6, pp. 903–909, 1995.
- [14] L. Martínez *et al.*, "Application of diamond-like carbon coatings to elastomers frictional surfaces," *Tribology International*, vol. 42, no. 4, pp. 584–590, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.triboint.2008.06.016.
- [15] G. Le Dû, N. Celini, F. Bergaya, and F. Poncin-Epaillard, "RF plasma-polymerization of acetylene: Correlation between plasma diagnostics and deposit characteristics," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 12, pp. 5815–5821, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.10.025.
- [16] L. J. Chen, M. Chen, H. D. Zhou, and J. M. Chen, "Preparation of super-hydrophobic surface on stainless steel," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 5, pp. 3459–3462, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.07.122.
- [17] J.-F. Dayen *et al.*, "Nanotrench for nano and microparticle electrical interconnects," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 33, p. 335303, Aug. 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/33/335303.

- [18] T. Young, "An essay on the cohesion of fluids," *Royal Society of London*, vol. 95, Dec. 1804, doi: <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>.
- [19] P. Bizi Bandoki, "Structuration multi-échelle d'alliages métalliques au moyen d'un laser Femtoseconde," Theses, Ecole Centrale de Lyon, 2012. Accessed: Jun. 24, 2021.
- [20] L. Mahadevan and Y. Pomeau, "Rolling droplets," *Physics of Fluids*, vol. 11, no. 9, pp. 2449–2453, Sep. 1999, doi: 10.1063/1.870107.
- [21] L. Vonna, "Mouillabilité des surfaces superhydrophobes et superoléophobes," p. 28, 2017.
- [22] T. Huhtamäki, X. Tian, J. T. Korhonen, and R. H. A. Ras, "Surface-wetting characterization using contact-angle measurements," *Nat Protoc*, vol. 13, no. 7, pp. 1521–1538, Jul. 2018, doi: 10.1038/s41596-018-0003-z.
- [23] D. Richard and D. Quéré, "Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid," *EPL*, vol. 48, no. 3, p. 286, Nov. 1999, doi: 10.1209/epl/i1999-00479-1.
- [24] B. Bhushan and Y. Jung, "Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 225010, Apr. 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/22/225010.
- [25] A. B. D. Cassie, "Contact angles," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 3, no. 0, pp. 11–16, Jan. 1948, doi: 10.1039/DF9480300011.
- [26] D. Quéré, "Fakir droplets," *Nature Mater*, vol. 1, no. 1, pp. 14–15, Sep. 2002, doi: 10.1038/nmat715.
- [27] R. N. Wenzel, "RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, Aug. 1936, doi: 10.1021/ie50320a024.
- [28] A. Marmur, "Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? | *Langmuir*," 2003, Accessed: Jul. 14, 2021.
- [29] L. Feng *et al.*, "Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force," *Langmuir*, vol. 24, no. 8, pp. 4114–4119, Apr. 2008, doi: 10.1021/la703821h.
- [30] Q. Legrand, S. Benayoun, and S. Valette, "Biomimetic Approach for the Elaboration of Highly Hydrophobic Surfaces: Study of the Links between Morphology and Wettability," *Biomimetics*, vol. 6, no. 2, Art. no. 2, Jun. 2021, doi: 10.3390/biomimetics6020038.
- [31] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré, "Rough wetting," *EPL*, vol. 55, no. 2, p. 214, Jul. 2001, doi: 10.1209/epl/i2001-00402-x.
- [32] M. Bouteau, "Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes," 2007.
- [33] F. M. Fowkes, "ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES," *ACS Publications*, Dec. 1964, doi: 10.1021/ie50660a008.
- [34] A. W. Neumann, R. J. Good, C. J. Hope, and M. Sejpal, "An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 49, no. 2, pp. 291–304, Nov. 1974, doi: 10.1016/0021-9797(74)90365-8.
- [35] W. A. Zisman, "INFLUENCE OF CONSTITUTION ON ADHESION," *ACS Publications*, Oct. 1963, doi: 10.1021/ie50646a003.
- [36] D. Berthelot, "Berthelot, D., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 126, 1703, 1898," 1898.
- [37] D. Li and A. W. Neumann, "Determination of line tension from the drop size dependence of contact angles," *Colloids and Surfaces*, vol. 43, no. 2, pp. 195–206, Jan. 1990, doi: 10.1016/0166-6622(90)80288-F.
- [38] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, 1969, doi: 10.1002/app.1969.070130815.
- [39] F. Hejda, P. Solař, and J. Kousal, "Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches," p. 6, Jan. 2010.
- [40] S. Wu, "Calculation of interfacial tension in polymer systems - Wu - 1971 - *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* - Wiley Online Library," 1971, Accessed: Jul. 14, 2021.
- [41] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury, and R. J. Good, "Monopolar surfaces," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 28, pp. 35–64, Jan. 1987, doi: 10.1016/0001-8686(87)80008-8.

- [42] A.-M. Kietzig, S. G. Hatzikiriakos, and P. Englezos, "Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces," *Langmuir*, vol. 25, no. 8, pp. 4821–4827, Apr. 2009, doi: 10.1021/la8037582.
- [43] R. H. Dettre and R. E. Johnson, "Contact Angle Hysteresis. IV. Contact Angle Measurements on Heterogeneous Surfaces1 | The Journal of Physical Chemistry," *J. Phys. Chem*, May 1965, Accessed: Jul. 15, 2021.
- [44] W. Barthlott and C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1–8, Apr. 1997, doi: 10.1007/s004250050096.
- [45] C. Neinhuis and W. Barthlott, "Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces," *Annals of Botany*, vol. 79, no. 6, pp. 667–677, Jun. 1997, doi: 10.1006/anbo.1997.0400.
- [46] V. Zorba *et al.*, "Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 21, pp. 4049–4054, 2008, doi: 10.1002/adma.200800651.
- [47] R. Le Harzic *et al.*, "Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 21, pp. 3886–3888, May 2002, doi: 10.1063/1.1481195.
- [48] F. Schneider, D. Rätzel, and D. Braun, "The gravitational field of a laser beam beyond the short wavelength approximation," *Classical and Quantum Gravity*, vol. 35, Apr. 2018, doi: 10.1088/1361-6382/aadc81.
- [49] Y. Mizuyama, "Understanding the Paraxial Gaussian Beam Formula," *COMSOL Multiphysics*, Sep. 21, 2016. <https://www.comsol.com/blogs/understanding-the-paraxial-gaussian-beam-formula/> (accessed Jul. 21, 2021).
- [50] A. E. Siegman, "How to (Maybe) Measure Laser Beam Quality," in *DPSS (Diode Pumped Solid State) Lasers: Applications and Issues*, Washington, D.C., 1997, p. MQ1. doi: 10.1364/DLAI.1998.MQ1.
- [51] E. Gamaly, "Femtosecond laser-matter interaction: Theory, experiments and applications," *Femtosecond Laser-Matter Interaction: Theory, Experiments and Applications*, Aug. 2011, doi: 10.4032/9789814267809.
- [52] P. Bizi-Bandoki, S. Benayoun, S. Valette, B. Beaugiraud, and E. Audouard, "Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 12, pp. 5213–5218, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.089.
- [53] P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, and T. J. Glynn, "The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air," *Applied Surface Science*, vol. 233, no. 1, pp. 275–287, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.03.229.
- [54] S. Moradi, S. Kamal, P. Englezos, and S. G. Hatzikiriakos, "Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 41, p. 415302, Oct. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/41/415302.
- [55] J. Meijer, "Laser beam machining (LBM), state of the art and new opportunities," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 149, no. 1, pp. 2–17, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2004.02.003.
- [56] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicane, and G. Simon, "Femtosecond laser-induced heating of electron gas in aluminium," *Appl Phys A*, vol. 69, no. 1, pp. S109–S112, Dec. 1999, doi: 10.1007/s003399900228.
- [57] É. Audouard, "Lasers à impulsions ultrabrèves : applications : Nature spécifique de l'interaction laser-matière en mode ultrabref | Techniques de l'Ingénieur," Oct. 10, 2011.
- [58] Y. D. Maio, "Etude de l'interaction laser-matière en régime d'impulsions ultra-courtes : application au micro-usinage de matériaux à destination de senseurs," phdthesis, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2013. Accessed: Jul. 25, 2021.
- [59] J.-P. Colombier, "Théorie et simulation de l'interaction des impulsions laser ultracourtes à flux modéré avec un solide métallique," phdthesis, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2005. doi: 10/document.

- [60] M. I. Kaganov, E. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov, "Relaxation between electrons and the crystalline lattice," *Soviet Physics - JETP*, vol. 4, 1957, Accessed: Oct. 11, 2021.
- [61] S. I. Anisimov, "Emission of electrons from the surface of metals induced by ultrashort laser pulses," *Sov. Phys. JETP*, vol. 39, p. 375, 1974.
- [62] S. Valette, "Effets thermiques dus à l'interaction laser-matière dans les métaux en régime femtoseconde," phdthesis, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2003. Accessed: Oct. 10, 2021.
- [63] J. Lopez, E. Mottay, C. Loumena, Y. Zaouter, and M. Faucon, "Micromachining of metal and silicon using high average power ultrafast fiber lasers," *PICALO*, vol. 2010, no. 1, p. M503, Mar. 2010, doi: 10.2351/1.5057252.
- [64] R. Le Harzic, "Etude des procédés laser femtoseconde pour le micro-usinage à effets thermiques limités," These de doctorat, Saint-Etienne, 2003. Accessed: Oct. 10, 2021.
- [65] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, and M. Lenzner, "Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology," *Appl Phys A*, vol. 74, no. 1, pp. 19–25, Jan. 2002, doi: 10.1007/s003390100893.
- [66] M. Hashida, A. F. Semerok, O. Gobert, G. Petite, and J.-F. Wagner, "Ablation thresholds of metals with femtosecond laser pulses," *Nonresonant Laser-Matter Interaction (NLMI-10)*, vol. Proc. SPIE 4423, Jun. 2001, doi: <https://doi.org/10.1117/12.431220>.
- [67] P. Mannion, J. Magee, E. Coyne, and G. M. O'Connor, "Ablation thresholds in ultrafast laser micromachining of common metals in air," *Opto-Ireland 2002: Optics and Photonics Technologies and Applications*, vol. 4876, pp. 470–478, Aug. 2003, doi: 10.1117/12.463744.
- [68] C. Hairaye, "Fonctionnalisation de surfaces par microstructuration laser," Theses, Université de Strasbourg, 2017. Accessed: Feb. 10, 2021.
- [69] K. M. T. Ahmed, C. Grambow, and A.-M. Kietzig, "Fabrication of Micro/Nano Structures on Metals by Femtosecond Laser Micromachining," *Micromachines*, vol. 5, no. 4, Art. no. 4, Dec. 2014, doi: 10.3390/mi5041219.
- [70] A. Y. Vorobyev and C. Guo, "Femtosecond laser nanostructuring of metals," *Opt. Express, OE*, vol. 14, no. 6, pp. 2164–2169, Mar. 2006, doi: 10.1364/OE.14.002164.
- [71] D. H. Kam, S. Bhattacharya, and J. Mazumder, "Control of the wetting properties of an AISI 316L stainless steel surface by femtosecond laser-induced surface modification," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 22, no. 10, p. 105019, 2012, doi: 10.1088/0960-1317/22/10/105019.
- [72] M. Birnbaum, "Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 11, pp. 3688–3689, Nov. 1965, doi: 10.1063/1.1703071.
- [73] D. Dufft, A. Rosenfeld, S. K. Das, R. Grunwald, and J. Bonse, "Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 3, p. 034908, Feb. 2009, doi: 10.1063/1.3074106.
- [74] M. Guillermin, F. Garrelie, N. Sanner, E. Audouard, and H. Soder, "Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 19, pp. 8075–8079, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.02.093.
- [75] C. Hairaye, F. Mermet, T. Engel, P. C. Montgomery, and J. Fontaine, "Functionalization of surfaces by ultrafast laser micro/nano structuring," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 558, p. 012063, Dec. 2014, doi: 10.1088/1742-6596/558/1/012063.
- [76] J. Reif *et al.*, "Formation of self-organized regular nanostructures upon femtosecond laser ablation," Oct. 2004, pp. 737–742. doi: 10.1117/12.596765.
- [77] V. Oliveira, S. Ausset, and R. Vilar, "Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 17, pp. 7556–7560, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.04.027.
- [78] S. Divin-Mariotti *et al.*, "Effects of micro-knurling and femtosecond laser micro texturing on aluminum long-term surface wettability," *Applied Surface Science*, vol. 479, pp. 344–350, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.025.
- [79] K. M. T. Ahmed, E. J. Y. Ling, P. Servio, and A.-M. Kietzig, "Introducing a new optimization tool for femtosecond laser-induced surface texturing on titanium, stainless steel, aluminum and

- copper," *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 66, pp. 258–268, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.optlaseng.2014.09.017.
- [80] E. Skoulas, A. Manousaki, C. Fotakis, and E. Stratakis, "Biomimetic surface structuring using cylindrical vector femtosecond laser beams," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, p. 45114, Mar. 2017, doi: 10.1038/srep45114.
- [81] M. Martínez-Calderon, A. Rodríguez, A. Dias-Ponte, M. C. Morant-Miñana, M. Gómez-Aranzadi, and S. M. Olaizola, "Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS," *Applied Surface Science*, vol. 374, pp. 81–89, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.261.
- [82] A. Y. Vorobyev and C. Guo, "Colorizing metals with femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 4, p. 041914, Jan. 2008, doi: 10.1063/1.2834902.
- [83] B. Dusser *et al.*, "Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking," *Opt. Express, OE*, vol. 18, no. 3, pp. 2913–2924, Feb. 2010, doi: 10.1364/OE.18.002913.
- [84] B. K. Nayak and M. C. Gupta, "Self-organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation," *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 48, no. 10, pp. 940–949, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.optlaseng.2010.04.010.
- [85] A. Smouts, "La texturation de surface par laser," *IREPA LASER*. <https://www.irepa-laser.com/applications/fonctionnalisation-de-surface/texturation-de-surface> (accessed Jul. 14, 2022).
- [86] F. P. Ninove, "Texturation de surface par LASER femtoseconde en régime ElastoHydroDynamique et limite: application au contact Segment / Piston / Chemise d'un moteur thermique à combustion," p. 184, 2011.
- [87] G. Römer, D. A. del Cerro, R. C. J. Sipkema, M. N. W. Groenendijk, and A. J. Huis in 't Veld, "Ultra short pulse laser generated surface textures for anti-ice applications in aviation," *ICALEO*, vol. 2009, no. 1, pp. 30–37, Nov. 2009, doi: 10.2351/1.5061570.
- [88] M. Yamamoto *et al.*, "Theoretical Explanation of the Lotus Effect: Superhydrophobic Property Changes by Removal of Nanostructures from the Surface of a Lotus Leaf," *Langmuir*, vol. 31, no. 26, pp. 7355–7363, Jul. 2015, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b00670.
- [89] H. J. Ensikat, P. Ditsche-Kuru, C. Neinhuis, and W. Barthlott, "Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 1, pp. 152–161, Mar. 2011, doi: 10.3762/bjnano.2.19.
- [90] A.-M. Kietzig, M. N. Mirvakili, S. Kamal, P. Englezos, and S. G. Hatzikiriakos, "Laser-Patterned Super-Hydrophobic Pure Metallic Substrates: Cassie to Wenzel Wetting Transitions," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 25, no. 20, pp. 2789–2809, Jan. 2011, doi: 10.1163/016942410X549988.
- [91] B. Wu, M. Zhou, J. Li, X. Ye, G. Li, and L. Cai, "Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 1, pp. 61–66, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.07.061.
- [92] P. H. Wu, C. W. Cheng, C. P. Chang, T. M. Wu, and J. K. Wang, "Fabrication of large-area hydrophobic surfaces with femtosecond-laser-structured molds," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 21, no. 11, p. 115032, Nov. 2011, doi: 10.1088/0960-1317/21/11/115032.
- [93] B. Li, H. Li, L. Huang, N. Ren, and X. Kong, "Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity," *Applied Surface Science*, vol. 389, pp. 585–593, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.137.
- [94] P. N. Saltuganov *et al.*, "Fabrication of Superhydrophobic Coating on Stainless Steel Surface by Femtosecond Laser Texturing and Chemisorption of an Hydrophobic Agent," *Journal of Russian Laser Research*, vol. 36, no. 1, pp. 81–85, Jan. 2015, doi: 10.1007/s10946-015-9480-5.
- [95] D. Kim, J. G. Kim, and C. N. Chu, "Aging effect on the wettability of stainless steel," *Materials Letters*, vol. 170, pp. 18–20, May 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.01.107.

- [96] C.-V. Ngo and D.-M. Chun, "Fast wettability transition from hydrophilic to superhydrophobic laser-textured stainless steel surfaces under low-temperature annealing," *Applied Surface Science*, vol. 409, pp. 232–240, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.038.
- [97] V. D. Ta *et al.*, "Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition," *Applied Surface Science*, vol. 365, pp. 153–159, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.019.
- [98] Y. P. Li, W. Shi, S. Y. Li, and M. K. Lei, "Transition of water adhesion on superhydrophobic surface during aging of polypropylene modified by oxygen capacitively coupled radio frequency plasma," *Surface and Coatings Technology*, vol. 213, pp. 139–144, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.037.
- [99] P. W. P. Moreira *et al.*, "Acetylene plasma polymer treated by atmospheric dielectric barrier discharge," *Vacuum*, vol. 107, pp. 195–198, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.vacuum.2014.01.026.
- [100] V. D. Ta *et al.*, "Laser textured surface gradients," *Applied Surface Science*, vol. 371, pp. 583–589, May 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.03.054.
- [101] R. Jagdheesh, M. Diaz, S. Marimuthu, and J. L. Ocaña, "Hybrid laser and vacuum process for rapid ultrahydrophobic Ti-6Al-4 V surface formation," *Applied Surface Science*, vol. 471, pp. 759–766, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.047.
- [102] U. Trdan, M. Hožvar, and P. Gregorčič, "Transition from superhydrophilic to superhydrophobic state of laser textured stainless steel surface and its effect on corrosion resistance," *Corrosion Science*, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.04.005.
- [103] M. H. Kwon, H. S. Shin, and C. N. Chu, "Fabrication of a super-hydrophobic surface on metal using laser ablation and electrodeposition," *Applied Surface Science*, vol. 288, pp. 222–228, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.011.
- [104] S. Razi, M. Mollabashi, and K. Madanipour, "Nanosecond Laser Surface Patterning of Bio Grade 316L Stainless Steel for Controlling its Wettability Characteristics," *International Journal of Optics and Photonics*, vol. 9, no. 1, p. 10, 2015.
- [105] P. Bizi-bandoki, S. Valette, E. Audouard, and S. Benayoun, "Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations," *Applied Surface Science*, vol. 273, pp. 399–407, May 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.02.054.
- [106] apitrou#utilisateurs, "Poncin-Epaillard, Fabienne," Sep. 21, 2020. <https://imm.univ-lemans.fr/fr/annuaire-acces-directs/pages-personnelles/fabienne-poncin-epaillard.html?search-keywords=PCI> (accessed Jul. 14, 2022).
- [107] H. Biederman and D. Slavínská, "Plasma polymer films and their future prospects," *Surface and Coatings Technology*, vol. 125, no. 1–3, pp. 371–376, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00578-2.
- [108] H. König and G. Helwig, "Über dünne aus Kohlenwasserstoffen durch Elektronen- oder Ionenbeschuß gebildete Schichten," *Z. Physik*, vol. 129, no. 5, pp. 491–503, Sep. 1951, doi: 10.1007/BF01330048.
- [109] H. K. Yasuda, *IV-2 Glow Discharge Polymerization*, Academic Press. New-York, 1978.
- [110] S. T. Lim, Y. H. Hyun, H. J. Choi, and M. S. Jhon, "Synthetic Biodegradable Aliphatic Polyester/Montmorillonite Nanocomposites," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 4, pp. 1839–1844, Apr. 2002, doi: 10.1021/cm010377j.
- [111] Y. Osada, A. Mizumoto, and H. Tsuruta, "Photovoltaic and Catalytic Activity of Plasma-Polymerized Phthalocyanine Films," *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 24, no. 3–4, pp. 403–418, Mar. 1987, doi: 10.1080/00222338708074457.
- [112] M. Yamamoto, J. Sakata, and M. Hirai, "Plasma polymerized membranes and gas permeability. I," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 29, no. 10, pp. 2981–2987, 1984, doi: 10.1002/app.1984.070291004.
- [113] D. Janasek, U. Spohn, A. Kiesow, and A. Heilmann, "Enzyme modified membranes protected by plasma polymer layers," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 78, no. 1, pp. 228–231, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00817-6.

- [114] H. Yasuda and C. E. Lamaze, "Polymerization of styrene in an electrodeless glow discharge," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 15, no. 9, pp. 2277–2292, 1971, doi: 10.1002/app.1971.070150918.
- [115] H. Biederman, "Polymer films prepared by plasma polymerization and their potential application," *Vacuum*, vol. 37, no. 3, pp. 367–373, Jan. 1987, doi: 10.1016/0042-207X(87)90027-3.
- [116] H. Yasuda and T. Hirotsu, "Critical evaluation of conditions of plasma polymerization," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 16, no. 4, pp. 743–759, Apr. 1978, doi: 10.1002/pol.1978.170160403.
- [117] N. Célini, "Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère," These de doctorat, Le Mans, 2004. Accessed: Oct. 03, 2021.
- [118] C. Amorosi, "Polymérisation par plasma froid : un outil pour l'obtention de surfaces fonctionnalisées pour les applications de type biocapteur et pour les systèmes à libération de médicaments," These de doctorat, Strasbourg, 2012. Accessed: Oct. 03, 2021.
- [119] D. Hegemann, B. Nisol, S. Watson, and M. R. Wertheimer, "Energy Conversion Efficiency in Low- and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes, Part II: HMDSO," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 37, no. 1, pp. 257–271, Jan. 2017, doi: 10.1007/s11090-016-9754-x.
- [120] S. Stoykov, C. Eggs, and U. Kortshagen, "Plasma chemistry and growth of nanosized particles in a C₂H₂RF discharge," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, no. 14, pp. 2160–2173, Jul. 2001, doi: 10.1088/0022-3727/34/14/312.
- [121] A. Golanski *et al.*, "Hypersonic shock waves and hybridization of a-C:H thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 10, pp. 5911–5919, May 2003, doi: 10.1063/1.1567060.
- [122] F. J. Gordillo-Vázquez and J. M. Albella, "Influence of the pressure and power on the non-equilibrium plasma chemistry of C₂, C₂H, C₂H₂, CH₃ and CH₄ affecting the synthesis of nanodiamond thin films from C₂H₂(1%)/H₂/Ar-rich plasmas," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 13, no. 1, pp. 50–57, Nov. 2003, doi: 10.1088/0963-0252/13/1/007.
- [123] M. J. Vasile and G. Smolinsky, "The chemistry of radiofrequency discharges: Acetylene and mixtures of acetylene with helium, argon and xenon," *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, vol. 24, no. 1, pp. 11–23, May 1977, doi: 10.1016/0020-7381(77)83002-7.
- [124] M. J. Shenton and G. C. Stevens, "Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, no. 18, p. 2761, 2001.
- [125] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, and N. Gherardi, "Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1041–1073, Dec. 2012, doi: 10.1002/ppap.201200029.
- [126] M. G. Kong *et al.*, "Plasma medicine: an introductory review," *New J. Phys.*, vol. 11, no. 11, p. 115012, Nov. 2009, doi: 10.1088/1367-2630/11/11/115012.
- [127] D. J. Marchand *et al.*, "Atmospheric rf plasma deposition of superhydrophobic coatings using tetramethylsilane precursor," *Surface and Coatings Technology*, vol. 234, pp. 14–20, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.029.
- [128] W. J. Van Ooij, S. Eufinger, and S. Guo, "DC Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane," *Plasma chemistry and plasma processing*, vol. 17, no. 2, pp. 123–154, 1997.
- [129] J. Izdebska-Podsiadły, "Chapter 6 - Application of Plasma in Printed Surfaces and Print Quality," in *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*, S. Thomas, M. Mozetič, U. Cvelbar, P. Špatenka, and P. K. m., Eds. Elsevier, 2019, pp. 159–191. doi: 10.1016/B978-0-12-813152-7.00006-8.
- [130] S. Eufinger, W. J. van Ooij, and K. D. Conners, "DC-Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane Part II. Surface and Interface Characterization of Films Deposited on Stainless-steel Substrates," *Surf. Interface Anal.*, vol. 24, no. 13, pp. 841–855, Dec. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199612)24:13<841::AID-SIA192>3.0.CO;2-N.

- [131] L. Zhou, G.-H. Lv, H. Pang, G.-P. Zhang, and S.-Z. Yang, "Comparing deposition of organic and inorganic siloxane films by the atmospheric pressure glow discharge," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2552–2557, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.011.
- [132] L. Foroughi Mobarakeh, R. Jafari, and M. Farzaneh, "The ice repellency of plasma polymerized hexamethyldisiloxane coating," *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 459–463, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.07.119.
- [133] S. Zanini *et al.*, "Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 1–4, pp. 953–957, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.093.
- [134] F. Palumbo, R. Di Mundo, D. Cappelluti, and R. d'Agostino, "SuperHydrophobic and SuperHydrophilic Polycarbonate by Tailoring Chemistry and Nano-texture with Plasma Processing," *Plasma Processes and Polymers*, p. n/a-n/a, Jan. 2011, doi: 10.1002/ppap.201000098.
- [135] C.-R. Hsiao, C.-W. Lin, C.-M. Chou, C.-J. Chung, and J.-L. He, "Surface modification of blood-contacting biomaterials by plasma-polymerized superhydrophobic films using hexamethyldisiloxane and tetrafluoromethane as precursors," *Applied Surface Science*, vol. 346, pp. 50–56, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.208.
- [136] H. J. Jang, E. Y. Jung, T. Parsons, H.-S. Tae, and C.-S. Park, "A Review of Plasma Synthesis Methods for Polymer Films and Nanoparticles under Atmospheric Pressure Conditions," *Polymers*, vol. 13, no. 14, p. 2267, Jul. 2021, doi: 10.3390/polym13142267.
- [137] C. W. Karl, W. Rahimi, S. Kubowicz, A. Lang, H. Geisler, and U. Giese, "Surface Modification of Ethylene Propylene Diene Terpolymer Rubber by Plasma Polymerization Using Organosilicon Precursors," *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 3789–3796, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsapm.0c00401.
- [138] J. Yang, Y. Pu, D. Miao, and X. Ning, "Fabrication of Durably Superhydrophobic Cotton Fabrics by Atmospheric Pressure Plasma Treatment with a Siloxane Precursor," *Polymers*, vol. 10, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2018, doi: 10.3390/polym10040460.
- [139] J. Fresnais, J. P. Chapel, and F. Poncin-Epaillard, "Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 18–19, pp. 5296–5305, May 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.06.022.
- [140] Md. M. Hossain, Q. H. Trinh, D. B. Nguyen, M. S. P. Sudhakaran, and Y. S. Mok, "Formation of plasma-polymerized superhydrophobic coating using an atmospheric-pressure plasma jet," *Thin Solid Films*, vol. 675, pp. 34–42, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.02.017.
- [141] P. Supiot *et al.*, "Growth and Modification of Organosilicon Films in PECVD and Remote Afterglow Reactors," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 3, no. 2, pp. 100–109, 2006, doi: 10.1002/ppap.200500154.
- [142] M. Touzin *et al.*, "Study on the stability of plasma-polymerized fluorocarbon ultra-thin coatings on stainless steel in water," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 19, pp. 4884–4891, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.088.
- [143] C. Huang, C.-H. Pan, C.-Y. Tsai, and I.-Y. Tseng, "Fabrication of oleophobic fluorocarbon film by 13.56 MHz CH₂F₂/Ar plasma chemical vapor deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 231, pp. 47–52, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.060.
- [144] F. Fanelli, F. Fracassi, and R. d'Agostino, "Atmospheric Pressure PECVD of Fluorocarbon Coatings from Glow Dielectric Barrier Discharges," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, no. S1, pp. S430–S434, Apr. 2007, doi: 10.1002/ppap.200731201.
- [145] T. Mérian, D. Debarnot, and F. Poncin-Epaillard, "Effect of Fluorine Substitution of Aniline Ring on Pulsed Plasma Polymer Growth and Structure," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 8, no. 8, pp. 763–772, 2011, doi: 10.1002/ppap.201000204.
- [146] B. Minisini, S. Rolère, J.-F. Coulon, and F. Poncin-Epaillard, "Influence of the chemical composition and formulation of fluorinated epoxy resin on its surface characteristics," *European Polymer Journal*, vol. 112, pp. 452–460, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.01.035.

- [147] T. Mérian, "Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : application à la détection de gaz, l'ammoniac," These de doctorat, Le Mans, 2009. Accessed: Oct. 04, 2021.
- [148] H. Yasuda, M. O. Bumgarner, and J. J. Hillman, "Polymerization of organic compounds in an electrodeless glow discharge. IV. Hydrocarbons in a closed system," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 19, no. 2, pp. 531–543, 1975, doi: 10.1002/app.1975.070190216.
- [149] A. H. Ricci Castro, F. V. P. Kodaira, V. Prysiashnyi, R. P. Mota, and K. G. Kostov, "Deposition of thin films using argon/acetylene atmospheric pressure plasma jet," *Surface and Coatings Technology*, vol. 312, pp. 13–18, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.036.
- [150] S. H. Lee *et al.*, "One-Step Production of Superhydrophobic Coatings on Flat Substrates via Atmospheric Rf Plasma Process Using Non-Fluorinated Hydrocarbons," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 2, pp. 476–481, Feb. 2011, doi: 10.1021/am101052z.
- [151] M. Badv, "An omniphobic lubricant-infused coating produced by chemical vapor deposition of hydrophobic organosilanes attenuates clotting on catheter surfaces," *SCIEnTIFIC REPOrTS*, p. 10, Sep. 2017.
- [152] M. Haïdopoulos, S. Turgeon, G. Laroche, and D. Mantovani, "Surface modifications of 316 stainless steel for the improvement of its interface properties with RFGD-deposited fluorocarbon coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 197, no. 2–3, pp. 278–287, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.113.
- [153] M. Haïdopoulos, S. Turgeon, G. Laroche, and D. Mantovani, "Chemical and Morphological Characterization of Ultra-Thin Fluorocarbon Plasma-Polymer Deposition on 316 Stainless Steel Substrates: A First Step Toward the Improvement of the Long-Term Safety of Coated-Stents," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 2, no. 5, pp. 424–440, Jun. 2005, doi: 10.1002/ppap.200400066.
- [154] M. Haïdopoulos, S. Turgeon, C. Sarra-Bournet, G. Laroche, and D. Mantovani, "Development of an optimized electrochemical process for subsequent coating of 316 stainless steel for stent applications," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 17, no. 7, pp. 647–657, Jul. 2006, doi: 10.1007/s10856-006-9228-4.

CHAPITRE 2

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX NECESSAIRES A LA REALISATION DE SURFACES SUPERHYDROPHOBES ET OUTILS DE CARACTERISATION

Ce deuxième chapitre se subdivise en trois parties.

La première fait état du matériau et de l'équipement nécessaires à la production des substrats en acier, texturés par laser femtoseconde.

Ensuite, nous relatons les espèces chimiques et les équipements nécessaires aux dépôts de polymères plasma à pression réduite ou à pression atmosphérique.

Dans la dernière partie nous présentons les techniques d'analyses des surfaces et des dépôts. Les trois familles de caractérisation des surfaces sont : les mesures de mouillabilité, la mesure de la morphologie et la recherche de la composition chimique.

II.1 Réalisation de textures multi-échelles sur acier par laser femtosecondes

II.1.A Choix et caractéristiques du matériau utilisé

Dans le cadre de ces travaux, le matériau métallique employé est l'acier 40 CMD 8+S. Ce composé à base de fer est allié principalement à du chrome et du manganèse (voir tableau 2.1) donnant lieu à un métal ayant une assez bonne résistance aux chocs et de dureté initiale de 290/335 HB. Très utilisé chez les moulistes, cet acier est préconisé pour des moules pour matière plastique.

Plusieurs types d'échantillons avec des états de surfaces différents ont été employés. Les substrats retenus ont une rugosité de surface mesurée R_a de $0,6 \pm 0,07 \mu\text{m}$ et R_z de $3 \pm 0,4 \mu\text{m}$ avec des stries dues au laminage issu du procédé de fabrication. Les substrats se présentent en général sous une forme carrée de dimensions 10 cm x 10 cm x 5 mm. Ils sont recouverts d'un film gras d'une part venant de l'huile de découpe, et servant d'autre part de protection contre l'oxydation par l'humidité de l'air.

Éléments	Fe	Cr	Mn	C	Mo	S
Composition (% massique)	95,95	1,90	1,50	0,40	0,20	0,050

Tableau 2.1 - Composition nominale de l'acier 40 CMD +S

Etant donné que ce métal n'est pas inoxydable, il est nécessaire de conserver l'huile de découpe jusqu'au moment du traitement physico-chimique. Un premier nettoyage en profondeur sera dès lors nécessaire (voir paragraphe II.1.C.a). Une fois le corps gras évacué et le traitement réalisé, le substrat subira une oxydation lente pendant toute la durée d'un éventuel stockage à l'air ambiant. De même, toute analyse en mouillabilité constituera inévitablement une mesure destructrice.

II.1.B Equipement laser femtosecondes pour texturation 2D

Dans cette partie, nous décrivons l'environnement de travail nécessaire à la réalisation des structures multi-échelles sur acier. Ces texturations s'effectuent par laser à fibre dopé aux ions ytterbium (Yb^{3+}) et pompé par diode, émettant dans l'Infrarouge et ayant des impulsions de l'ordre des femtosecondes.

Après avoir expliqué les grands principes de génération et mise en forme de l'impulsion, nous présenterons la station d'accueil du laser puis dans un troisième temps, nous caractériserons le faisceau laser au moyen d'outils de mesures bien spécifiques.

a. Laser à fibre Tangerine

Le laser est généré par un équipement de la marque Amplitude Systèmes, modèle Tangerine. L'entreprise basée à Bordeaux en France est spécialisée dans le développement de sources lasers impulsions. Les caractéristiques des impulsions sont listées figure 2.1.



Durée d'impulsion :	Entre 300 fs et 10 ps
Longueur d'onde :	1030 nm
Puissance moyenne maximale en sortie de source :	30 W
Energie maximale par impulsion :	150 μJ
Taux de répétition :	Jusqu'à 2 MHz

Caractéristiques du Tangerine

Figure 2.1 - Source laser à fibre dopée à l'ytterbium d'Amplitude Systèmes, modèle Tangerine.

Une source laser impulsionnelle est constituée en général d'un oscillateur générant les impulsions ultracourtes et d'un système d'amplification permettant d'augmenter l'énergie délivrée pour chaque impulsion (voir figure 2.2). Le fonctionnement de ces deux dispositifs est détaillé séparément.

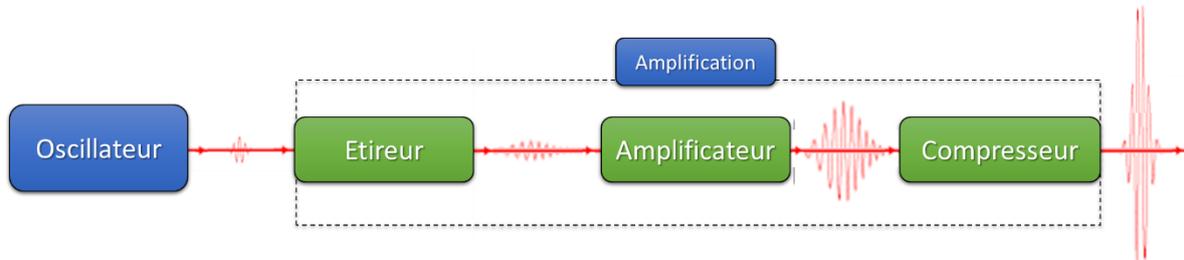


Figure 2.2 - Diagramme représentatif du dispositif de génération d'impulsions ultra-courtes

b. Oscillateur

Par définition, un oscillateur, appelé aussi résonateur, correspond à un système amplificateur de signal, ici optique, bouclé sur lui-même. Pour le laser, l'émission stimulée permet l'amplification, et le bouclage est réalisé par la cavité optique. Dans le cadre des oscillateurs femtosecondes, et plus particulièrement, dans le Tangerine, trois conditions supplémentaires sont nécessaires :

- la durée d'impulsion étant extrêmement courte, comme les écarts quadratiques moyens $\Delta\omega$ et Δt sont régis par l'équation $\Delta\omega\Delta t \geq 1/2$, la largeur spectrale associée à $\Delta\omega$ doit être élevée [1]. Dans notre cas, le milieu amplificateur est un cristal photonique en silicium dopé aux ions ytterbium (Yb^{3+}) correspondant à la fibre. La bande d'absorption correspondante couvre des longueurs d'ondes comprises entre 900 et 980 nm. Tenant compte de la longueur de la cavité, un grand nombre de modes longitudinaux contribueront à cette émission, $\Delta\omega$ pourra dès lors atteindre les 6 THz.
- le milieu amplificateur étant dispersif, une dérive de fréquence est générée lors des allers et retours de l'impulsion dans la cavité. Autrement dit, la vitesse des différentes composantes spectrales n'auront pas la même vitesse de groupe. Il faut donc implémenter des composants introduisant une dérive de fréquence négative tels que les miroirs dispersifs (*chirped mirrors*).
- si les modes longitudinaux de la cavité n'émettent pas avec la même phase, le faisceau est encore continu. Le principe dit de blocage des modes est assuré en utilisant dans la cavité un miroir absorbant saturable (*Semiconductor Saturable Absorber Mirror* ou

SEAM). Le principe réside sur la base d'une modulation des pertes de l'oscillateur : le miroir implique des pertes plus ou moins fortes selon la puissance optique. Lorsque la puissance crête est faible comme en régime continue, les pertes sont élevées, d'où l'expression blocage de cavité. Une inversion de population s'effectue augmentant le gain du milieu et induit une diminution des pertes de l'absorbant saturable.

L'oscillateur présent dans le Tangerine permet des impulsions à des fréquences de répétition de 41,5 MHz avec une grande stabilité.

c. Amplification

Les impulsions générées par ce type d'oscillateur n'ont en général pas une puissance suffisante. Cependant, réaliser une amplification du signal directement à sa sortie risquerait de générer des puissances de l'ordre de 10^{10} W [2], endommageant de manière irréversible le matériau amplificateur et provoquant des effets non-linéaires.

Afin de contourner ce problème, on emploie généralement la méthode d'amplification à dérive de fréquence (*Fiber Chirped Pulse Amplification* ou FCPA) développé par l'équipe de Gérard Mourou [3], [4]. Le schéma bilan figure 2.2 illustre l'enchaînement et le rôle des équipements successifs de cette technologie qui consiste tout d'abord à allonger le temps d'impulsion, diminuant fortement la puissance crête, puis à amplifier cette impulsion pour enfin recompresser sa durée en sortie d'oscillateur.

La figure 2.3 présente dans le détail les modifications d'une impulsion par passage dans les modules du Tangerine pour l'amplification de la source. En sortie d'oscillateur, la fréquence de répétition est de 41,5 MHz, l'énergie par impulsion est de l'ordre du nano-joule et les temps d'impulsion sont de l'ordre des femtosecondes. Le code couleur indique que l'impulsion ne présente pas de dérive de fréquence.

Notre système d'amplification commence en sortie d'oscillateur par un sélectionneur d'impulsion, que l'on appelle le *Pulse Picker*. Il s'agit d'un interrupteur acousto-optique (*Acousto-Optic Modulator*, ou AOM) contrôlé électriquement prélevant certaines impulsions permettant ainsi de faire passer la fréquence de répétition de 41,5 MHz à une plage de fréquence plus faible, comprise entre 200 kHz et 2 MHz. Son intérêt principal réside dans le fait de pouvoir répartir la puissance en sortie d'amplification (de 30 W), dans une gamme de fréquence restreinte (donnant une énergie de 150 μ J/pulse), ou dans une gamme de fréquences large (donc d'énergie de 15 μ J/pulse).

Pour étirer et compresser temporellement les impulsions sortant du *Pulse Picker*, une paire de réseaux de diffraction est employée. Une dérive de fréquence positive est observée en sortie du premier réseau constituant l'étireur, comme le montre l'illustration présentant le front d'onde rouge correspondant aux basses fréquences plus rapides. Suite à l'amplification de l'impulsion le deuxième réseau servant de compression provoque une dérive de fréquence négative afin de les faire coïncider temporellement.

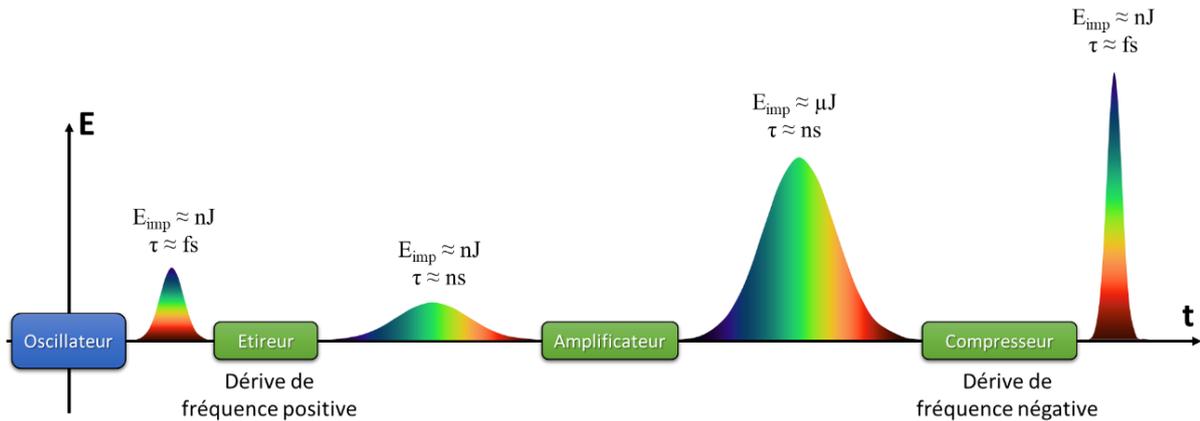


Figure 2.3 - Illustration du procédé d'amplification à dérive de fréquence. Source [2]

d. Les différents éléments de la plateforme de micro-usinage MUSE

La plateforme MUSE (pour Micro Usinage Système Expérimental) qui intègre la source laser a été développée par la société belge Optec (figure 2.4). Différents éléments optiques sont également présents servant au contrôle du faisceau.

La fréquence de répétition déterminée par le Pulse Picker et les 30 W de puissance obtenues par l'amplification peuvent respectivement être ajustées par un modulateur externe (le Modeff) et un atténuateur. Ainsi, une meilleure maîtrise de la sensibilité de la puissance effective sur nos substrats (mesurée au calorimètre) peut être envisagée.



Figure 2.4 - Plateforme MUSE de micro usinage développée par Optec.

Le faisceau traverse un extenseur de faisceau que l'on appelle usuellement BET pour *Beam Expander Telescope*. Il se compose de lentilles motorisées pouvant faire varier le diamètre du faisceau. En sortie, le facteur de qualité M^2 est inférieur à 1,3.

Le faisceau est ensuite dirigé vers la tête scanner qui se compose d'une lentille F-Theta de 100 mm de focale et permettant un champ de travail de 30 mm x 30 mm pour une résolution de près de 2,5 μm . La tête scanner permet de diriger le faisceau par deux miroirs montés sur deux galvanomètres pour l'axe X et Y permettant d'atteindre des vitesses de balayage jusqu'à 1875 mm/s à la distance de travail adéquate. La tête est installée sur un système motorisé permettant le contrôle de la hauteur en Z vis-à-vis du substrat.

Enfin, une platine de translation sur les axes X et Y permet un déplacement utile de 300 mm dans chaque direction. La précision des mouvements est de l'ordre du micromètre et permet d'atteindre des vitesses jusqu'à 700 mm/s.

L'ensemble de ces éléments est schématisé figure 2.5 ci-dessous.

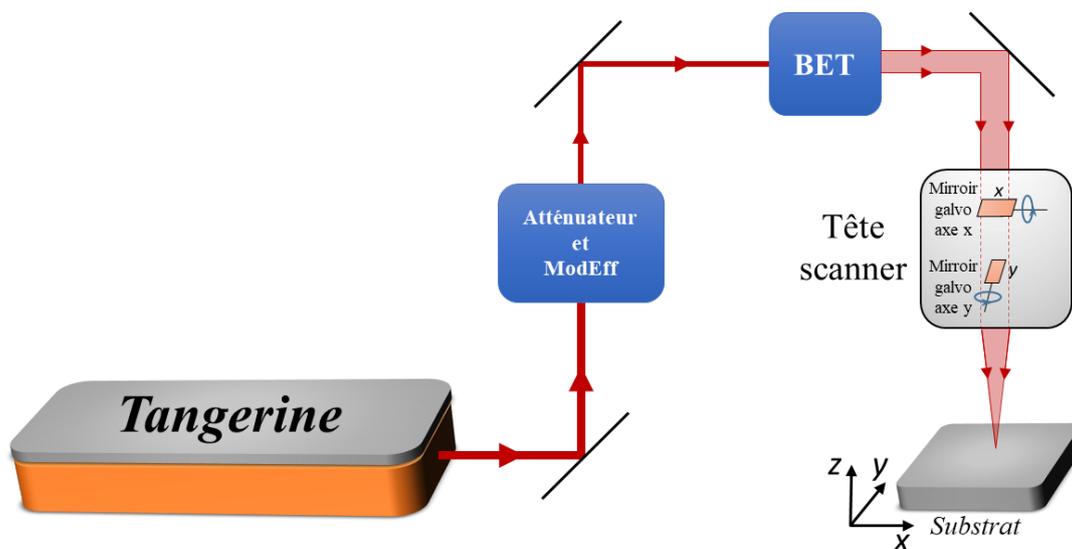


Figure 2.5 - Schéma bilan des différents modules et éléments optiques de la plateforme MUSE.

e. Les caractéristiques du faisceau laser

Pour déterminer expérimentalement les caractéristiques géométriques du faisceau laser, nous utilisons le profileur NanoScan de la société Ophir Photonics. La répartition énergétique 2D et 3D (voir figure 2.6) permettent d'en déduire le profil du faisceau gaussien et le diamètre du spot.

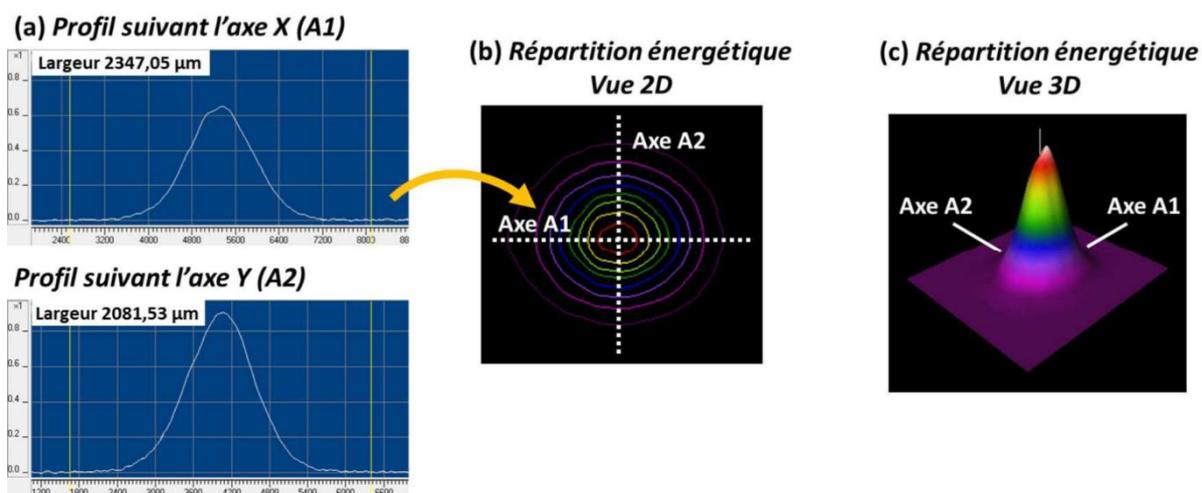


Figure 2.6 - Mesure expérimentale de la répartition énergétique du faisceau laser par le dispositif NanoScan. En (a) le profil énergétique suivant les axes A1 et A2, en (b) en vue 2D et en (c) en vue 3D.

Nous observons une ellipticité représentée par les deux axes A1 et A2, qui est souhaitée la plus faible possible. Elle peut être corrigée par un ajustement du chemin optique ou une modification de certains paramètres lasers. Une ellipticité trop importante aura des répercussions non négligeables sur la qualité de la texturation que l'on souhaite générer sur nos surfaces. En effet, un balayage laser suivant l'axe A1 n'aura pas la même surface de spot et donc de recouvrement longitudinal que lors d'un balayage sur l'axe A2.

Il est possible de déterminer le diamètre du spot D_{foc} à la distance focale L_{foc} , en fonction des paramètres géométriques du faisceau :

$$D_{foc} = 2\omega_0 = \frac{4 \lambda_0 L_{foc} M^2}{\pi D_{faisc} \gamma_G} \quad (2 - 1)$$

où γ_G correspond au facteur de grandissement, λ_0 à la longueur d'onde centrale du faisceau, et D_{faisc} le diamètre du faisceau en sortie de la source.

À $1/e^2$ du maximum énergétique, le diamètre D_{foc} mesuré par le Nanoscan est de $28,5 \pm 1,5 \mu\text{m}$. La fluence correspondante est calculée par la convention $F_{gauss} = 2F_{top-hat}$ donnée par l'équation (1-39).

II.1.C Elaboration de micro et nano structures

La double échelle de rugosité observée dans le vivant sur les surfaces naturellement superhydrophobes, est retranscrite sur les substrats en acier 40 CMD 8+S. Cette partie traite tout d'abord des étapes de nettoyage des surfaces en vue de l'usinage laser, puis des motifs utilisés et des paramètres lasers permettant de les mettre en place. Nous finirons par la présentation des équipements nécessaires pour les différents types de conditionnements.

a. Préparation des surfaces

Les substrats en acier sont initialement recouverts d'une huile de découpe servant également de protection contre la corrosion. Cette huile est enlevée par frottement non abrasif sous acétone sur toutes les surfaces, ce qui permet d'enlever la majeure partie du corps gras. Cette procédure n'est réalisée que lors de la première utilisation du substrat.

L'étape systématique précédant tout traitement laser est le nettoyage ultrasonique des échantillons dans un mélange de 50 % d'acétone et de 50% d'isopropanol. Le temps de nettoyage au bain à ultrasons est fixé à 5 min. Ce nettoyage peut s'avérer utile après le traitement laser comme nous le verrons par la suite, cf. IV.2.A.

Chaque échantillon nettoyé est stocké à l'air ambiant lorsqu'il n'est pas utilisé. Les conditions de température et d'hygrométrie sont respectivement comprises entre 21-23°C et entre 35-55% RH. Les substrats sont isolés de tout élément à proximité pouvant générer un relargage d'éléments impactants la mouillabilité des surfaces comme par exemple des produits chimiques ou des morceaux de silicones. Il est à noter qu'une fois le film protecteur enlevé de l'acier, le processus d'oxydation reprend du fait de la présence d'humidité dans l'atmosphère. Des taches de corrosion bien localisées peuvent apparaître au bout de quelques mois de stockage, mais n'impactant pas les procédés laser futurs. Une analyse de la mouillabilité mensuelle (voir l'article chapitre 4) démontre un faible impact de cette oxydation sur l'état de surface.

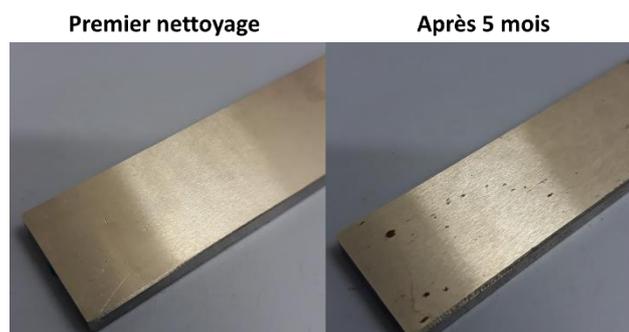


Figure 2.7 - Comparatif visuel entre un substrat fraîchement nettoyé et un substrat nettoyé puis stocké 5 mois en condition ambiante.

b. Choix des motifs de texturation et paramètres laser sélectionnés

La reproduction à l'identique des motifs présents sur la feuille de lotus est une démarche délicate. Notamment par la présence des protubérances micrométriques situées de manière aléatoire sur la feuille. L'approche d'un motif périodique mais respectant les mêmes ordres de grandeur à la fois micrométriques et nanométriques est privilégiée.

Dans le domaine de la texturation laser femtosecondes, il est courant dans la littérature scientifique de pouvoir observer l'usinage des métaux de manière itérative, réalisant des motifs prédéterminés. A titre d'exemple, les traitements de l'acier inoxydable dans l'article de Martínez-Calderon et al. se scindent en deux étapes : un procédé d'ablation du métal sous forme

de quadrillage à fluence élevée, puis un deuxième passage correspondant à une irradiation à faible fluence afin de générer des ripples en surface [5]. Dès lors, l'étape d'ablation permet d'élaborer la morphologie micrométrique et l'étape d'irradiation permet de réaliser une topographie nanométrique, constituant cette double échelle de rugosité recherchée.

La mise en place de ces procédés laser se concrétise par la maîtrise des paramètres laser et environnementaux qui s'avèrent être en général interdépendants. Etablissons de manière exhaustive ces paramètres en deux catégories : d'une part, les paramètres que nous aurons l'occasion de faire varier et d'autre part, les paramètres qui demeureront fixes tout au long de cette thèse ou tout simplement non-accessibles.

c. Les paramètres modifiables

La quantité d'énergie déposée par pulse peut varier en jouant sur l'atténuateur. Ce dernier permet de moduler la puissance en sortie d'environ 30 W au maximum, et selon un pourcentage plus ou moins grand. La taille de spot étant constant, il en résulte une fluence maîtrisée qui permet à fluence élevée une ablation nette et permettant d'élaborer des tranchées et/ou protubérance selon le motif choisi. A faible fluence, une auto-organisation de la matière prend place et permet la création de ripples. La gamme d'utilisation sur acier est, dans notre cas, une fluence comprise entre 0,56 J/cm² et 5,5 J/cm².

La fréquence de répétition des impulsions est un paramètre influant directement sur la qualité de l'ablation lors d'un passage. La quantité d'énergie déposée à une position donnée augmente avec la fréquence des pulses. Cependant cette variation n'est pas proportionnelle, car un phénomène d'accumulation thermique et d'écrantage plasma peut intervenir si la fréquence est trop importante (cf. I.2.B.). Les fréquences employées ici se situent entre 250 kHz et 750 kHz.

Le parcours du laser, calibré par rapport au choix du motif voulu, est une donnée non négligeable en ce qui concerne la texturation. Le chemin emprunté par le faisceau, le nombre de passages et la vitesse du balayage sont des facteurs déterminant en ce qui concerne la quantité d'énergie déposée, la qualité et le type d'ablation.

Pour finir, l'environnement gazeux dans laquelle la texturation laser s'effectue ou que la maturation chimique se déroule, permet un contrôle de la chimie de surface. L'état de confinement gazeux lors de l'ablation permet de générer sur une surface, un apport en élément en particulier, ou bien d'éviter sa présence en confinant sous gaz neutre ou inerte. Le type

d'environnement gazeux lors du stockage permet d'isoler les hypothèses lors du vieillissement de la surface par exemple en stockage sous vide ou sous gaz neutre. En conditionnant les échantillons texturés sous un gaz réactif tels que le CO₂ ou le O₂, une tendance peut être observée au vu de la composition chimique en fin de maturation.

d. Les paramètres non modifiables

Les caractéristiques géométriques du faisceau laser influent sur la texturation laser par leur façon d'interagir avec la surface. Le profil gaussien ou top-hat du faisceau induit des effets de bord plus ou moins prononcés selon les cas. L'inclinaison des parois de tranchées ablatées sera d'autant plus forte que le profil est carré. Le diamètre du spot laser est généralement lié à la forme de la source laser et au réglage du BET située avant la tête scanner. Il impacte directement la largeur de la zone d'ablation mais aussi la fluence car inversement proportionnel à la surface irradiée. Plus rarement, certaines têtes scanner montées sur des axes rotatifs peuvent réaliser un mouvement de précession du laser donnant lieu à des angles d'incidence inférieurs à 90°. De cette manière, des trous peuvent être usinés avec des parois droites et plus profondément, ou bien usinés avec un angle de découpe négatif ; procédé utile lors de motifs particuliers à parois incurvées.

Des paramètres concernant le type de faisceau laser employé peuvent être cités. La longueur d'onde du faisceau est un paramètre que l'on met en général en relation avec le type de matériau que l'on tente de texturer selon son absorbance. La longueur d'onde étant proportionnelle à la taille du waist (voir I.2.C.a), une longueur d'onde dans l'UV permet des tailles de spots d'environ 15 µm. Le laser que nous employons émet à 1030 nm donnant lieu à un diamètre de faisceau au point de focalisation d'environ 30 µm. Une autre caractéristique du faisceau est sa polarisation. Les ripples générés par irradiation de la surface à faible fluence sont orientés préférentiellement dans une direction perpendiculaire à la polarisation du faisceau. Une lame demi-onde est placée sur le chemin optique afin de privilégier une direction de polarisation rectiligne du faisceau. Elle ne sera pas modifiée durant nos travaux. Enfin, le faisceau peut être paramétré pour envoyer des impulsions comprises entre 300 fs et 10 ps. Nous fixons dans cette étude les pulses à 300 fs.

Des choix extérieurs aux caractéristiques du laser peuvent être par exemple le type de matériau et donc les propriétés physico-chimiques de sa surface. Les températures de

vaporisation, les capacités calorifiques et les conductivités thermiques sont inhérentes au choix du substrat, l'acier. L'autre choix externe sans possibilité de modification, se réfère aux conditions environnementales lors de la texturation, telles que la température, l'hygrométrie voire la pression. En effet, ces paramètres peuvent influencer sur la réaction de la surface soumise aux impulsions impliquant des différents types d'usinages.

Les paramètres liés à l'étude de l'interaction laser-matière sont nombreux. Différentes combinaisons de paramètres accessibles peuvent donner lieu à des morphologies équivalentes sans pour autant impliquer une chimie similaire. Le phénomène de maturation chimique est donc fortement impacté par le choix des paramètres lasers à motif égal. De plus, l'étendue des variables sur lesquelles nous n'interviendrons pas rend compte de la surabondance des expérimentations qu'il est possible de mener sur ce sujet.

e. Equipements post-traitement laser

Suite à l'usinage laser, les échantillons ont la possibilité d'être stockés dans divers endroits ou équipements selon l'objectif à atteindre :

- le dessiccateur à vide contenant des billes de gel de silice permet à la fois de créer un environnement faible en gaz, ainsi que de réduire au maximum l'humidité. Une succession de mises sous pression réduite de l'ordre du mbar et d'injection d'un gaz neutre comme l'argon ou actif comme le dioxygène permet un contrôle substantiel de la maturation chimique.
- une boîte de rangement hermétique à surpression de diazote permet d'éviter l'oxydation d'échantillons sensibles.
- un four industriel permet de maintenir à des températures contrôlées des substrats nécessitant un traitement thermique.

II.2 Synthèse de couches minces de polymères plasma

Dans cette partie, nous présentons les caractéristiques des précurseurs chimiques présentant un caractère hydrophobe une fois polymérisés, ainsi que des gaz porteurs que nous utiliserons dans nos travaux. Les monomères ont été sélectionnés selon divers critères comme leur fréquence d'apparition dans la littérature, leur potentiel hydrophobe, ou leur facilité d'adaptation en régime atmosphérique. Ils se scindent en trois groupes : les hydrocarbures et plus spécifiquement l'acétylène, les fluorocarbones, à savoir le 3-fluoroaniline (3-F) et le 4-(trifluorométhyl)aniline (4-F), et enfin les organosilanes, au nombre de deux, l'hexaméthylsilazane (HMDS) et l'hexaméthylsiloxane (HMDSO). Les gaz porteurs employés sont l'argon, l'hélium et le tétrafluorure de carbone (CF₄).

II.2.A Les précurseurs chimiques et gaz porteurs

a. Les hydrocarbures

L'acétylène (n° CAS : 74-86-2) est un hydrocarbure de formule brute C₂H₂ et ayant une formule semi-développée présentée ci-dessous :

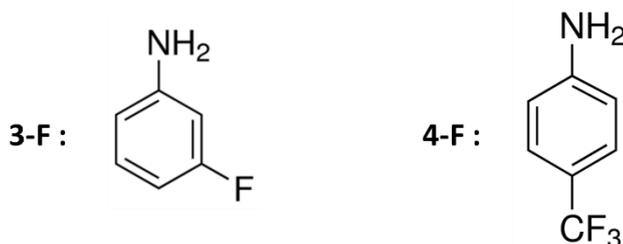


Sa température d'ébullition est à - 84,7 °C, il se présente donc sous forme de gaz, inodore, et hautement inflammable. Son application en tant que précurseur pour la polymérisation plasma à pression atmosphérique est donc délicate mais pas impossible. Sa masse molaire est de 26 g/mol, ce qui en fait le monomère le plus léger de la sélection.

Il est injecté dans l'enceinte plasma à pression réduite directement de la bonbonne à travers un débitmètre massique. De cette manière, il est possible de moduler la quantité de précurseur en jouant sur le débit d'acétylène en sccm (pour Standard Cubic Centimeters per Minute).

b. Les fluorocarbones

Le composé 3-F pour 3-fluoroaniline (n° CAS : 372-19-0), a comme formule brute C_6H_6FN , et le 4-F pour 4-(trifluorométhyl)aniline (n° CAS : 455-14-1) a comme formule brute $C_7H_6F_3N$. Ce sont des anilines avec une fonction fluorée comme le montrent leurs formules semi-développées ci-dessous :



Ces composés 3-F et 4-F sont sous forme liquide, leur température d'ébullition respective est de 186 °C et 83 °C. Leur masse molaire est respectivement proche de 111 g/mol et de 161 g/mol.

Ils sont placés dans une fiole et mis en contact avec le vide de l'enceinte plasma à pression réduite au moyen d'une valve. La quantité de précurseur évaporé dépend de la différence de pression avec le vide secondaire de l'enceinte, et de la pression de vapeur saturante des espèces. La pression de travail nous renseigne donc sur la quantité d'espèce injectée.

c. Les organosilanes

L'hexaméthylidisilazane noté HMDS (n° CAS : 999-97-3) et l'hexaméthylidisiloxane noté HMDSO (n° CAS : 107-46-0), sont deux organosiliciés de formules brutes respectives $C_6H_{19}NSi_2$ et $C_6H_{18}OSi_2$. Les formules développées sont présentées ci-dessous :



La température de vaporisation du HMDS est de 125 °C et de 101 °C pour le HMDSO. Leur utilisation sous forme liquide est identique aux fluorocarbones. De même, leur masse molaire est respectivement de 161 g/mol et de 162 g/mol.

Leur pression de vapeur saturante respective est connue. Elle est de 19 mbar pour l'HMDS et de 44 mbar pour l'HMDSO à 20 °C. La valve connectant les fioles contenant le monomère à l'enceinte à pression réduite ne doit être que très légèrement ouverte, afin de ne pas créer une évaporation trop élevée et une ébullition risquant de générer des projections. De plus, pour l'HMDS, la température du liquide chute rapidement lors du dépôt dû à la baisse de pression, ce qui a pour conséquence de générer un flux de gaz instable. Il est donc nécessaire de maintenir la fiole à température fixe, en la plongeant par exemple dans une cuve de glace pilée.

d. Les gaz porteurs

Les caractéristiques des 3 gaz porteurs que sont l'argon, l'hélium et le CF₄ sont résumées dans le tableau 2.2. Avec une pureté supérieure à 99,995 %, ce sont tous les trois des gaz incolores et inodores permettant de modifier le déroulement d'une polymérisation plasma.

	Argon	Hélium	CF ₄
n° CAS	7440-37-1	7440-59-7	75-73-0
Masse molaire (g/mol)	40	4	88
T ébullition (°C)	-185,85	-261,93	-127,8

Tableau 2.2 - Caractéristiques des 3 gaz porteur utilisés dans nos travaux

L'argon et l'hélium, inertes chimiquement, contribuent au bombardement et à la dissociation du monomère proportionnellement à leur masse volumique, l'argon étant 10 fois plus lourd que l'hélium. Le CF₄ est quant à lui un gaz réactif qui, en se dissociant, permet de générer des radicaux fluorés donnant une fonction apolaire donc hydrophobe aux surfaces. L'énergie de dissociation des liaisons C-F est assez élevée car proche de 485 kJ/mol. Cette énergie est plus élevée que celle d'une liaison carbone hydrogène simple (liaison C-H d'environ 411 kJ/mol) et équivalente à celle d'une liaison double O=O (de 494 kJ/mol).

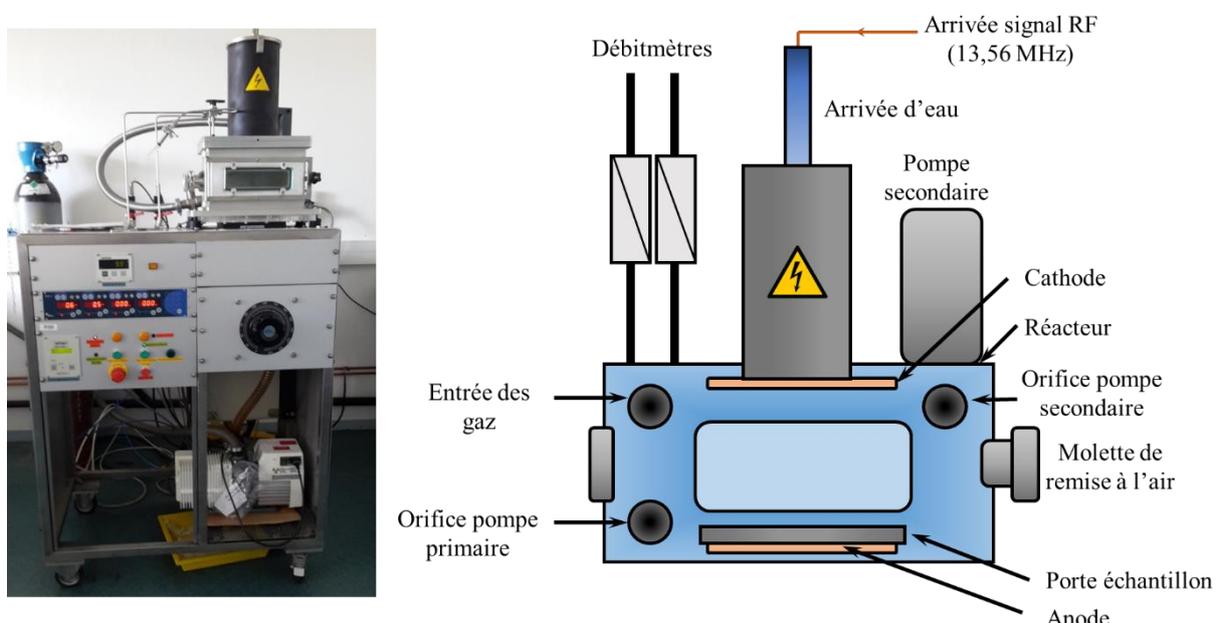
Les gaz sont injectés dans l'enceinte plasma à pression réduite au moyen de débitmètres massiques, réglés en fonction des poids moléculaires respectifs.

II.2.B Traitement de surfaces par dépôt plasma à pression réduite

Les dépôts plasma à pression réduite sont effectués dans le cadre de cette thèse par PECVD. Après avoir présenté le fonctionnement du réacteur et de ses composants, nous établissons les protocoles de traitement des surfaces par dépôt de couche mince par utilisation d'un monomère ou d'une mixture précurseur et gaz porteur.

a. Le réacteur plasma radio-fréquence capacitif

Pour pouvoir réaliser une polymérisation plasma à pression réduite, nous avons besoin d'un réacteur plasma composé d'un système d'excitation permettant de générer une onde électromagnétique, une enceinte que l'on appelle simplement le réacteur, et un groupe de pompage. Cet équipement a été mis au point par Metal Process (Grenoble) permettant le dépôt de polymère plasma mais conçu initialement pour le traitement de poudre. La figure 2.8 donne une représentation schématique du réacteur plasma.



Le système d'excitation correspond à un générateur radiofréquence capacitif (modèle Cesar RF Generator de Advanced Energy), à 13,56 MHz, permettant de délivrer des puissances comprises entre 5 W et 300 W avec 1 W de sensibilité. Un wattmètre (modèle RF Navio Matchbox de Advanced Energy) est installé permettant de mesurer les puissances incidentes et réfléchies réalisant aussi un ajustement automatique des paramètres internes comme l'impédance, afin de minimiser cette puissance réfléchie indésirable.

Le réacteur se compose d'une chambre en aluminium rectangulaire de dimension 310 mm × 255 mm. A l'intérieur se situent la cathode, plaque rectangulaire de 100 mm × 210 mm connectée au générateur et l'anode reliée à la masse sur lequel repose un porte échantillon conducteur. Les électrodes sont espacées d'une distance fixe de 120 mm. A l'embranchement du générateur, un flux continu d'eau permet de refroidir la cathode soumise à des hautes intensités. Deux vitres en quartz sont installées sur les façades du réacteur, l'une permettant un contrôle visuel de la décharge, l'autre tenant le rôle de fenêtre optique pouvant servir pour les analyses par spectroscopie d'émission optique en y connectant une fibre optique. Trois orifices sont situés à l'intérieur du bâti, l'un pour l'entrée des gaz et des précurseurs, un autre relié à la pompe primaire, un troisième à la pompe secondaire. Enfin, une molette de remise à pression atmosphérique est installée sur une des parois du réacteur.

Le groupe de pompage se compose d'une pompe primaire (CIT-ALCATEL Pascal n°2010 SD) et d'une pompe turbomoléculaire à aspiration modulable pouvant aller jusqu'à 27 000 rpm (ALCATEL ATP 80/100 et ADIXEN ACT Controller). Cette dernière permet d'atteindre des pressions résiduelles comprises entre 10^{-5} et 10^{-6} mbar. La pression de travail p_T est monitorée par une jauge Alcatel ACC 1009. La pression limite p_l avant tout dépôt fluctue entre $1,7 \cdot 10^{-5} \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$ mbar et $1,5 \cdot 10^{-4} \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Connectés au réacteur, deux débitmètres de type FC 7700 CDC (Area) sont installés afin de réguler l'arrivée des gaz. Ces deux éléments sont reliés à l'unité de contrôle (ROD-4 de Area) installée sous le réacteur, où l'on peut sélectionner les consignes (en sccm). A noter que cette configuration lie les consignes de débit et de pression de travail. A titre d'exemple, 10 sccm de gaz donnent lieu à une augmentation de pression d'environ 0,021 mbar.

b. Protocole de dépôts plasma monocouche

Les dépôts de films minces par utilisation d'un monomère dans la phase plasma suivant un protocole strict qui ne dépend ni du type de précurseur, ni du type de substrat inséré dans le réacteur :

- introduction du ou des substrats dans le réacteur sur le porte échantillon et fermeture de la porte ;
- fermeture de la vanne de pression atmosphérique et ouverture de la vanne reliant à la pompe primaire ;
- pompage à un vide primaire compris entre 10^{-1} mbar et 10^{-2} mbar ;
- allumage du ventilateur de la pompe turbomoléculaire ;
- ouverture de la vanne reliant à la pompe secondaire ;
- pompage à un vide secondaire autour de 10^{-5} mbar ;
- introduction du précurseur gazeux par ouverture de la vanne du débitmètre ou du précurseur liquide par ouverture progressive de la vanne reliée à la fiole ;
- ouverture de la vanne d'arrivée d'eau de refroidissement de la cathode ;
- extinction de la jauge de pression ;
- mise sous tension du générateur à la puissance voulue.

A cette dernière étape, le temps de dépôt est décompté. Nous l'avons maintenu à 5 min pour tous nos dépôts plasma. Un contrôle visuel systématique de la présence de la lueur de la décharge plasma permet de vérifier si le dépôt est en cours ou non. Egalement, une veille sur la valeur de la puissance réfléchie rend compte de la stabilité du procédé.

A la fin du temps prévu pour le dépôt plasma, la procédure d'extinction est la suivante :

- arrêt du générateur ;
- allumage de la jauge de pression ;
- fermeture de la vanne d'arrivée du précurseur ;
- fermeture de la vanne reliant le réacteur à la pompe secondaire ;
- ouverture de la vanne de remise à la pression atmosphérique ;
- sortie des échantillons et remise sous vide primaire du réacteur vide.

Notons l'allumage et l'extinction de la jauge de pression qui encadre les moments d'allumage et d'extinction du générateur. En effet, la jauge risque d'être détériorée par le dépôt plasma sur toutes les parois du réacteur et donc sur la sonde. De plus avant la fermeture du flux de

précurseur, la valeur du débit mesurée par la jauge permet de faire apparaître une éventuelle fluctuation de la pression durant les 5 min de dépôt et prendre les mesures nécessaires le cas échéant.

L'arrivée d'eau et le ventilateur de la pompe secondaire sont arrêtés si aucun dépôt ne suit.

c. Protocole de dépôts mixtes

La procédure lors du dépôt mixte précurseur/gaz porteur suit les mêmes étapes à la différence près que lors de la procédure de dépôt, on introduit le gaz porteur par le second débitmètre à l'étape suivant l'injection du précurseur. Lors de la procédure d'extinction, on ferme la vanne du second débitmètre avec la fermeture de la vanne du précurseur. Si l'ordre importe peu lors de l'extinction, la pression et le débit étant liés, il est toutefois important de connaître avec précision la quantité de précurseur injecté avant d'ouvrir le débitmètre du gaz porteur à la consigne souhaitée.

La part de précurseur dans la phase gazeuse est corrélée au ratio entre le débit de précurseur et le débit de gaz porteur, en fixant la quantité de gaz total constante. Par exemple, pour une étude de dépôt mixte à différentes puissances de décharge, trois ratios peuvent être étudiés à un débit de gaz maintenu à 50 sccm. Un ratio 1:1 avec $D_{\text{précurseur}} = D_{\text{gaz porteur}} = 25$ sccm, un ratio 2:1 avec $D_{\text{précurseur}} = 33,3$ sccm et $D_{\text{gaz porteur}} = 16,7$ sccm et un ratio 1:2 avec $D_{\text{précurseur}} = 16,7$ sccm et $D_{\text{gaz porteur}} = 33,3$ sccm.

II.2.C Traitement de surfaces par dépôt plasma sous pression atmosphérique

Conjointement avec le centre de transfert technologique du Mans (CTTM), des dépôts plasma en pression atmosphérique ont pu être étudiés. Les équipements sont situés en salle blanche ISO 7 réduisant ainsi de manière substantielle la quantité et la taille des impuretés dans l'espace de travail.

Nous présentons dans cette partie le système développé par la société AXCYS de traitement par plasma en pression atmosphérique puis dans un second temps, le protocole expérimental de vaporisation sur une surface.

a. Equipement plasma atmosphérique AXCYS

L'équipement AXCYS permettant la polymérisation plasma à pression atmosphérique (figure 2.9) comporte trois éléments distincts : le bâti support du système, la zone de vaporisation par plasma montée sur bras motorisés, et un logiciel de contrôle.

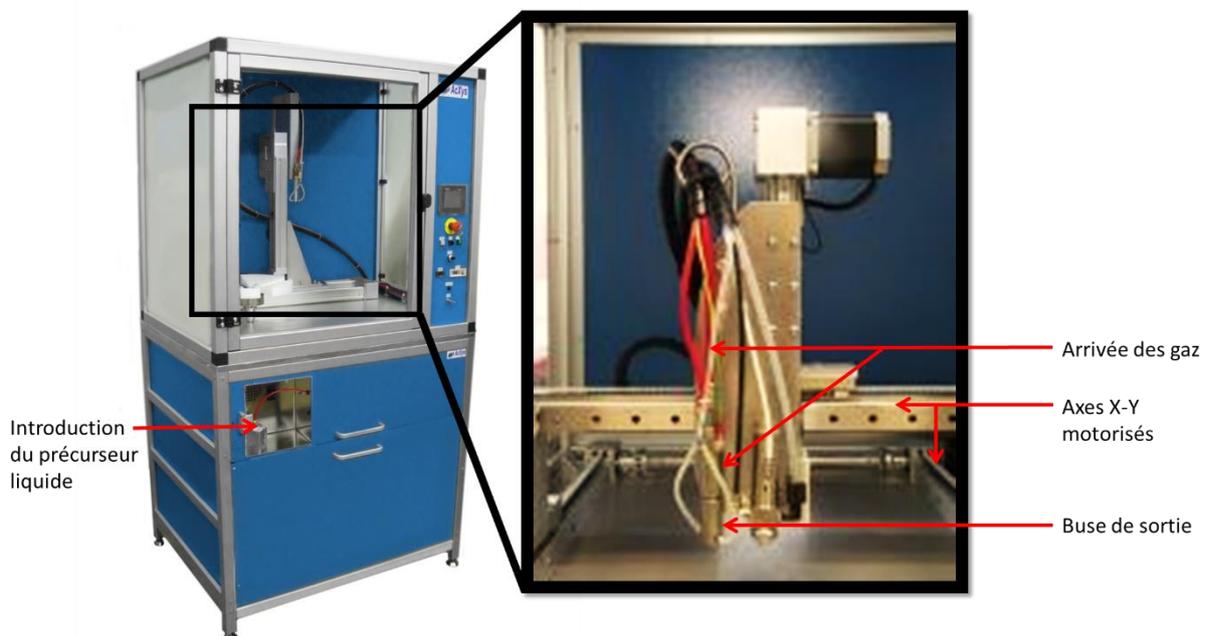


Figure 2.9 - Equipement de vaporisation de polymère plasma à pression atmosphérique développé par AXCYS.

Le bâti regroupe plusieurs éléments nécessaires au procédé plasma ou à son ergonomie. Tout d'abord il comporte un emplacement pour précurseur liquide délivré dans les tuyaux par une pompe péristaltique permettant un contrôle précis du débit de monomère à 0,1 mL/min près. Une interface utilisateur munie d'un écran tactile permet de réaliser les « recettes » c'est-à-dire les programmes de pulvérisation ou vaporisation des gaz en entrant les paramètres souhaités.

La structure permet également une connexion vers PC afin de transférer par un logiciel, l'ensemble des recettes réalisées sur tableur pour plus de facilité.

Grâce à deux bras motorisés, l'enceinte de traitement permet une enveloppe de balayage de 250 mm x 330 mm de la buse plasma. Cette dernière est le centre d'une décharge électrique alimentée par un gaz d'ionisation (appelé aussi gaz principal) et un gaz de vaporisation

contenant une faible proportion de gaz précurseur. Ces gaz d'ionisation et de vaporisation peuvent être soit de l'argon, soit de l'air comprimé. Une publication franco-belge de 2013 comporte un descriptif du fonctionnement interne d'une buse (figure 2.10) réalisée au CREPIM (France) [6].

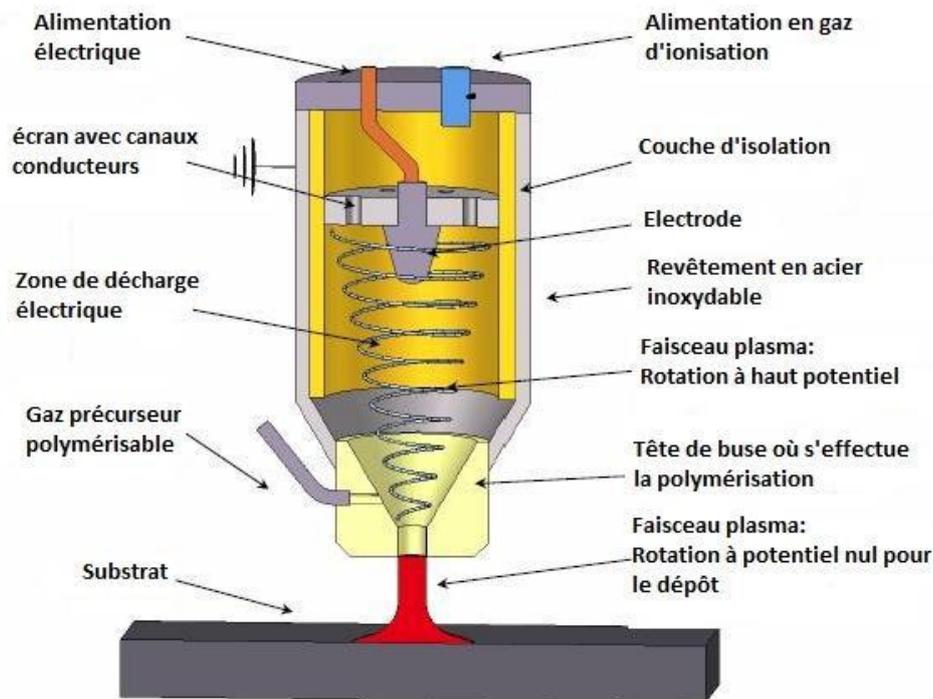


Figure 2.10 - Schéma descriptif du fonctionnement d'une buse plasma. *Source : Gaquere et al. [6]*

Les paramètres plasma et les considérations géométriques sont pour la plupart interdépendants. Voici les variables principales :

- le type et le débit D_{prec} du précurseur, entre 0 et 0,3mL/min ;
- le type et le débit D_{vapo} de gaz de vaporisation entre 0 et 20 L/min ;
- le type et le débit D_{ppal} du gaz ionisant entre 30 et 60 L/min ;
- le ratio entre le gaz ionisant et le gaz de vaporisation ;
- la hauteur z entre la buse et le substrat directement lié à la puissance du dépôt. Elle est comprise entre 10 et 30 mm ;
- la trajectoire du balayage comprenant à la fois : le chemin parcouru, le nombre de passages et la vitesse de balayage comprise entre 0 et 300 mm/s.

Bien entendu, le type de substrat est un facteur à prendre en compte. La chaleur dégagée par la torche plasma peut dégrader le matériau si la distance est trop petite. De plus, certains échantillons conduisent mieux la chaleur que d'autres.

b. Protocole de vaporisation des précurseurs

Les étapes nécessaires à la polymérisation d'un substrat sont communes à toutes les recettes transférées à la machine. Cependant, quelques essais à vide sont nécessaires lors de la première utilisation d'un précurseur.

Suite au remplissage du réservoir, l'équipement doit être activé une dizaine de minutes, afin que le gaz arrive au niveau de la buse en même temps que d'extraire les gaz précédents dans la tuyauterie. Une fois cette étape réalisée, on positionne les substrats selon le marquage donnant l'origine des axes X et Y de la buse, puis on ferme la porte désactivant ainsi la sécurité. On sélectionne sur l'écran tactile la recette préenregistrée ou transférée du PC puis on lance la polymérisation.

Une hotte aspirante s'active automatiquement afin d'évacuer les projections éventuelles de poudre et les gaz éjectés.

Pour le cas particulier du monomère HMDSO, son introduction s'effectue à différents débits par le gaz de vaporisation d'argon ayant un débit de 20 L/min. L'emploi de ce gaz porteur est le plus fréquent dans la littérature pour, entre autres, son inertie chimique et son faible coût [7], [8], [9]. Le flux de gaz ionisant est maintenu à une valeur de 60 L/min ce qui donne un ratio de 3:1 entre le gaz principal et le gaz vaporisateur contenant le précurseur. L'argon est également préféré pour le gaz principal plutôt que de l'air comprimé générant des dépôts excessivement poudreux. La vitesse de balayage de la torche plasma est de 50 mm/s et trois passages sont nécessaires pour générer un dépôt significatif.

II.3 Techniques d'analyses physico-chimiques des surfaces et dépôts

II.3.A Mesure de mouillabilité

a. Goniométrie optique

L'appareil optique de mesure d'angle de goutte posée est un goniomètre Ramé-Hart 100-10 composé de :

- une lunette pouvant grossir les gouttes jusqu'à 23 fois et posée sur un rail lui permettant de régler le focus ;
- un porte-échantillon réglable en hauteur et latéralement ;
- un système d'éclairage filtré ;
- une structure sur laquelle tout repose, permettant une rotation dans la direction d'observation, afin de mesurer les angles de glissement.

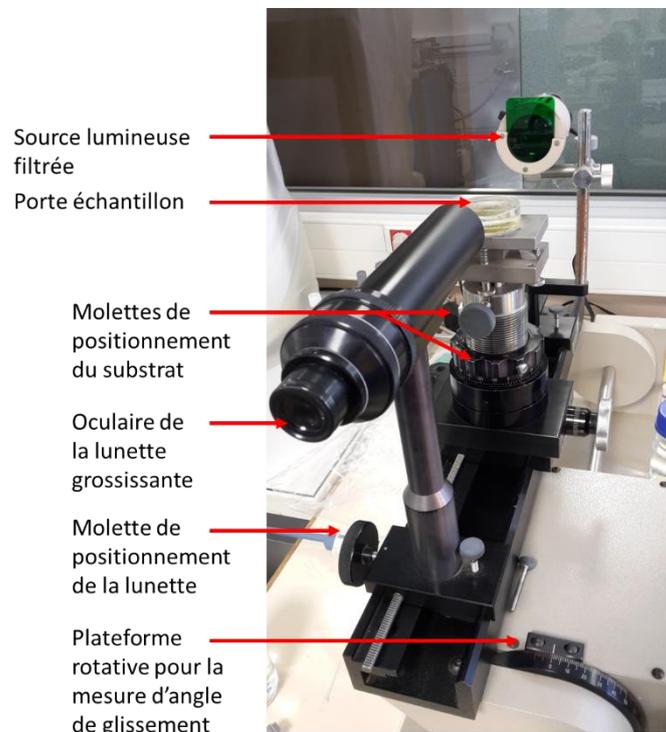


Figure 2.10 - Appareil de mesure optique pour l'étude de mouillabilité des surfaces.

A l'intérieur de la lunette, un filtre optique gradué permet de mesurer la tangente au point triple de la goutte.

Les gouttes sont déposées avec une micropipette à volume réglable, permettant de délivrer des gouttes de 2 μL .

b. Goniométrie numérique et traitement d'image

L'appareil numérique de mesure d'angle est le goniomètre Theta Lite de la société Biolin Scientific (figure 2.11). Il s'agit d'un dispositif semi-automatique contrôlé par ordinateur capturant l'image d'une goutte posée et mesurant l'angle sur les différentes prises de vues. Si deux liquides sont mesurés il peut également fournir les énergies de surface totales avec leurs composantes polaires et dispersives.

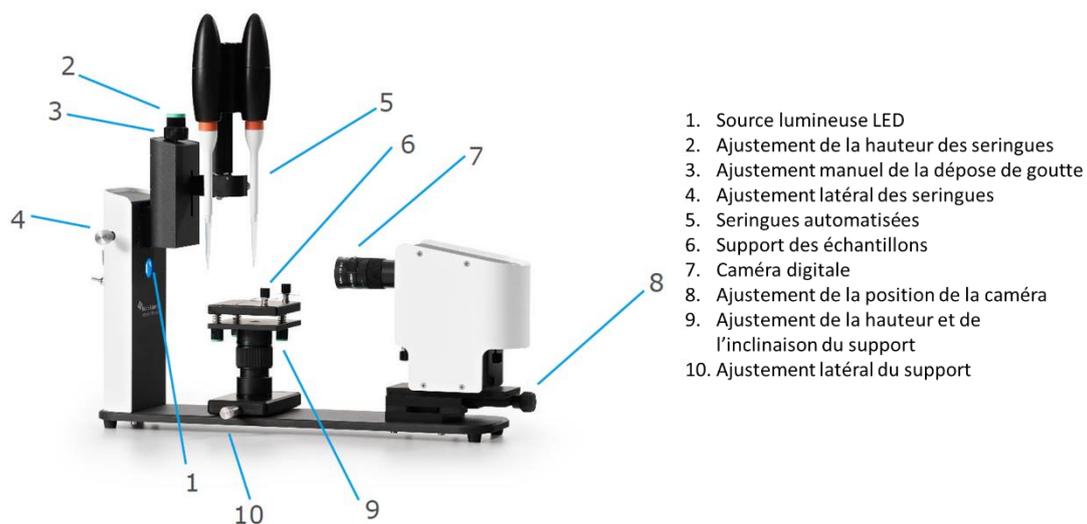


Figure 2.11 - Goniomètre numérique automatisé de la marque Biolin Scientific

Un des apports majeurs de ce type de dispositif est le logiciel correspondant, nommé OneAttention, pouvant piloter par rétrocontrôle vidéo le volume de la goutte en temps réel afin de délivrer le volume souhaité. Une fois que le moteur de la seringue a délivré le bon volume de liquide au bout de l'aiguille, la capture vidéo se lance à la détection de la dépose manuelle de la goutte. Le logiciel mesure les valeurs d'angles de la goutte statique, mais peut supporter les calculs dynamiques comme l'évaporation, l'angle d'avancé et de retrait ou bien l'angle de glissement.

La figure 2.12 présente un aperçu des mesures pour quatre prises de vues successives d'une mesure d'une goutte d'eau de 2 μL par la méthode sessile drop.

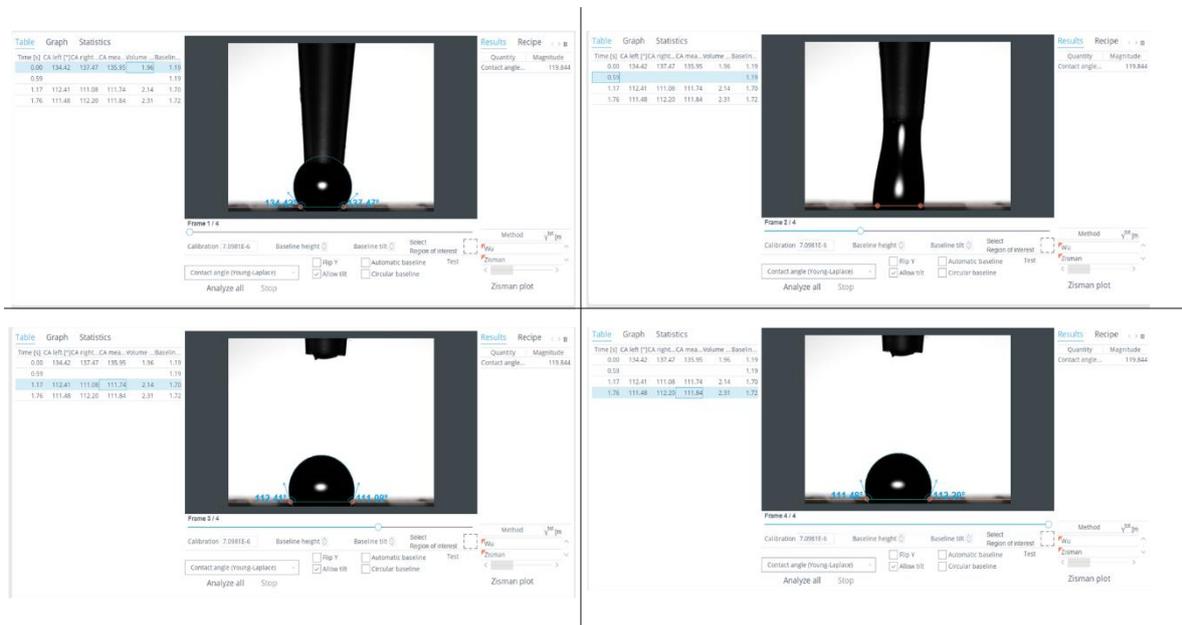


Figure 2.12 - Captures d'écran du logiciel OneAttention et les mesures d'une goutte d'eau de 2µL en temps réel

c. Appareil de mesure de gouttes pico-litres

Les surfaces présentant des morphologies inférieures ou égales au micromètre, n'auront pas le même comportement vis-à-vis d'une goutte de taille millimétrique ou micrométrique. Une goutte picolitre aura un diamètre de l'ordre du micromètre, ce qui rend les procédures de dépose et d'observation des gouttes plus complexes à mettre en œuvre. Pour ce faire, nous utilisons le goniomètre numérique DSA100M (de KRÜSS GmbH) qui comporte à la fois un système optique pour capturer une image grossissant, et un système perfectionné piézoélectrique pour l'éjection des pico-gouttes (figure 2.13).



Figure 2.13 - Dispositif de mesure de gouttes picolitres DSA100M de KRÜSS, avec un zoom sur les principaux éléments

Comme tout équipement de goniométrie numérique, il est relié à un logiciel (Advance Software) permettant le contrôle de l'appareil, la capture d'image et la mesure des gouttes.

Le principe de génération d'une unique goutte de cette dimension réside sur le fait de générer des impulsions électriques d'intensité, de fréquence et de durée réglables. La pico-goutte grossie progressivement afin d'atteindre la taille voulue grâce à un judicieux dosage des trois paramètres cités. De cette manière, il est possible de générer des gouttes ni trop grosses, ni trop rapides, ni trop nombreuses. Lorsque l'on utilise de l'eau ultra pure, il est nécessaire de dégazer le liquide au préalable, au moyen d'une pompe adaptée.

Le voltage appliqué au piézo, induit une augmentation de l'énergie de la goutte et doit être augmenté proportionnellement avec la viscosité du liquide. Un voltage trop élevé risque de faire éclabousser les gouttes du fait de leur excès d'énergie. La période entre chaque pulse divisée par la durée de chaque pulse donne une estimation du nombre de pulses reçues par la goutte. Ces deux paramètres sont exprimés en μs .

Les paramètres employés sont : une tension de 60 V, une largeur d'impulsion de 100 μs et une plage pour le volume de la goutte compris entre 1000 et 10 000 μL . Ces valeurs permettent un bon compromis par rapport à la viscosité, au volume de la goutte voulue et au nombre de gouttes voulues par impulsion du piézo.

II.3.B Caractérisation physique des surfaces

a. Microscopie électronique à balayage (MEB) sur matériau conducteur

La topographie des texturations a pu être observée à l'IMMM par microscopie électronique à balayage (MEB) de marque JEOL, modèle JSM 6510 LV (figure 2.14). Les substrats étant en acier, donc conducteurs, aucune préparation préalable n'est requise. Le principe de fonctionnement de ces microscopes est basé sur l'interaction électron/matière à pression réduite, donnant lieu à de multiples phénomènes (diffusion, diffraction, émission d'électrons rétrodiffusés, secondaires ou d'Auger, et émission de rayons X) dont certains peuvent être observés au moyen d'une sonde adaptée. Les électrons incidents sont émis par l'énergie thermique d'un filament de tungstène et sont accélérés par une tension comprise entre 0,5 kV et 30 kV. Ils interagissent avec les premières couches atomiques en générant des électrons secondaires, de faible énergie. Leur variation d'intensité renseigne sur la topographie de la surface. Si la surface est isolante, un trop faible contraste sera obtenu suivi d'un risque d'effet d'accumulation de charges électriques statiques perturbant l'analyse. Dans ce cas, on dépose avant l'analyse, une fine couche conductrice métallique ou carbonée à l'extrême surface.



Figure 2.14 - Microscopie électronique à balayage JSM 6510 LV de l'IMMM.

Le MEB permet de réaliser des grossissements de $\times 5$ à $\times 300\,000$, avec une résolution latérale de l'ordre du nanomètre.

b. Profilométrie confocale (ALICONA)

La rugosité et la topographie des substrats sont mesurés par un profilomètre 3D de la société ALICONA (Alicona Imaging GmbH, Autriche). Une reconstitution numérique est générée par le principe de variation de la focale en lumière blanche à faible profondeur de champ. Dès lors, il permet, comme le montre la figure 2.15, la manipulation de cartographies 3D d'une surface et d'en réaliser des mesures de profil.

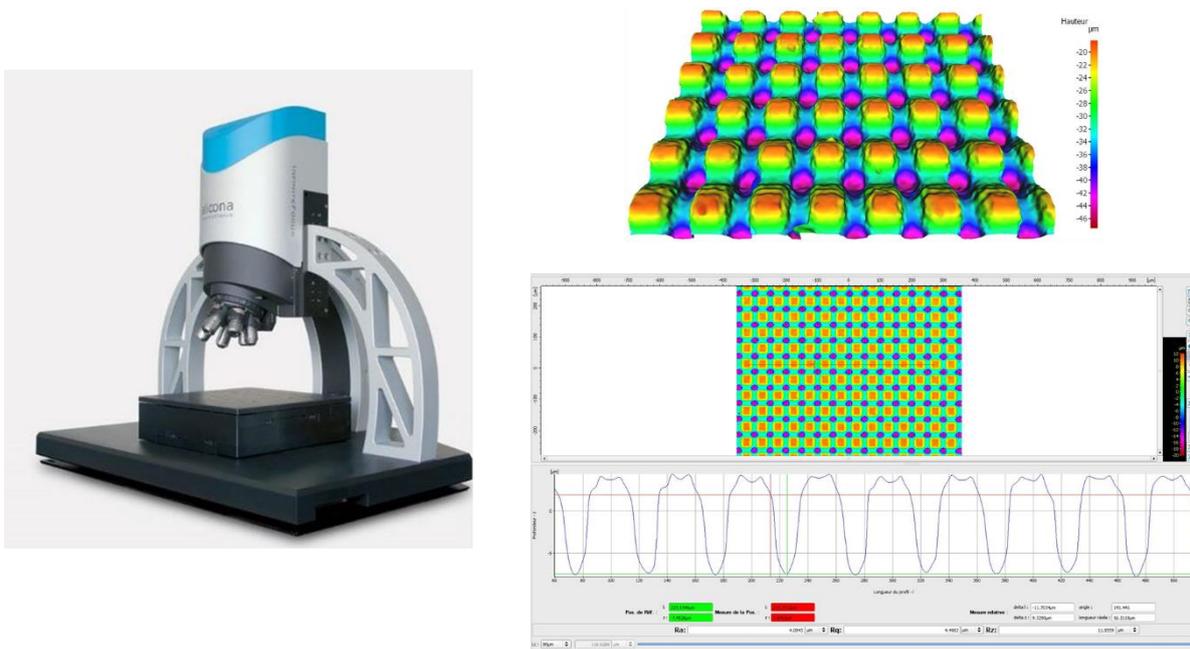


Figure 2.15 - Dispositif InfiniteFocus d'ALICONA permettant de générer une cartographie 3D d'une surface texturée et de mener des mesures de profil.

La résolution en z peut atteindre 10 nm. La résolution en x-y dépend directement du grossissement des microscopes employés, mais peut aller jusqu'à 0,5 µm.

c. Microscopie interférométrique

Une des méthodes pour mesurer avec précision des différences de marches sur une surface, est l'utilisation d'un dispositif de microscopie interférométrique. Comme son nom l'indique, on mesure la différence de phase entre des rayons déviés par une lame séparatrice tout en parcourant l'échantillon. Plusieurs type d'interféromètres existent, nous utilisons un

microscope interférométrique de type Leitz-Linnik automatisé disponible au laboratoire ICube à Strasbourg (voir figure 2.16) [10].

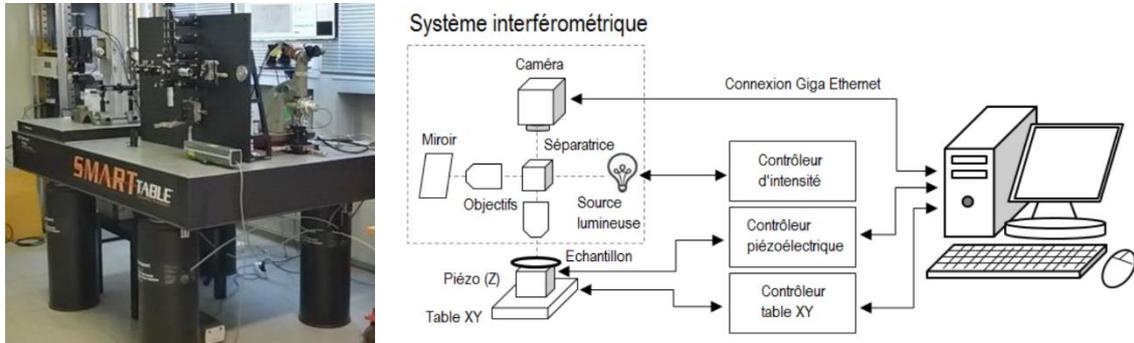


Figure 2.16 - Microscope interférométrique Leitz-Linnik du laboratoire ICube de Strasbourg ainsi qu'un schéma du dispositif de mesure. *Source : thèse Remy Claveau [10]*

Le substrat est monté sur une table se déplaçant dans les directions x-y et la direction z par un piézo. Le tout est contrôlé par un ordinateur connecté à haut débit.

Les résolutions latérales sont proportionnelles à la longueur d'onde employée. Pour des rayons de 800 nm, la précision est de l'ordre de 0,5 μm . La résolution en z est proche du micromètre.

II.3.C Caractérisation chimique des surfaces et dépôts

a. Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est une catégorie d'analyse vibrationnelle basée sur la diffusion inélastique d'une onde incidente par effet Raman. Celle-ci se produit lorsque l'on excite un matériau par une lumière monochromatique et où une infime partie de cette lumière sera diffusée dans la matière. Les diffusions élastiques, dites de Rayleigh sont prédominantes, les diffusions Raman correspondent aux diffusions inélastiques (de l'ordre de 1 photon sur 10^7) [11]. Un changement de fréquence va s'opérer, dépendant des propriétés du matériau étudié.

Nous utilisons le spectromètre Raman Horiba Jobin Yvon (LabRam Aramis) du laboratoire ICube à Cronenbourg (figure 2.17). La source laser de 532 nm délivre une puissance de 40 mW, en deçà d'une puissance destructrice pour nos substrats.



Figure 2.17 - Spectromètre Raman Horiba Jobin Yvon de LabRam Aramis à ICube (Cronembourg).

b. Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (FTIR)

Une autre spectrométrie vibrationnelle, complémentaire au Raman, est la spectrométrie infrarouge. Les molécules vibrent constamment en déformant ou allongeant les liaisons. Si une onde infrarouge incidente entre en résonance avec la fréquence de vibration d'une liaison, elle sera absorbée. Les vibrations, décomposées en modes normaux, sont associées à une fréquence caractéristique d'une fonction chimique. Or, les modes de vibration dépendent des considérations géométriques et d'environnement local de la molécule. Dès lors, les bandes d'absorptions permettent d'identifier les fonctions chimiques.

L'équipement utilisé (figure 2.18) est un spectromètre FTIR modèle Vertex 70v (Bruker) de l'IMMM en transmission sur des pastilles de bromure de potassium KBr, transparent à l'infrarouge. Les spectres sont obtenus par détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutérée) entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} et avec un pas de 4 cm^{-1} .

Ces pastilles de 200 mg sont placées dans le réacteur plasma, puis analysées le plus rapidement possible afin d'éviter l'excès d'humidité. Dans le cas contraire, elles seront conservées dans une étuve à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

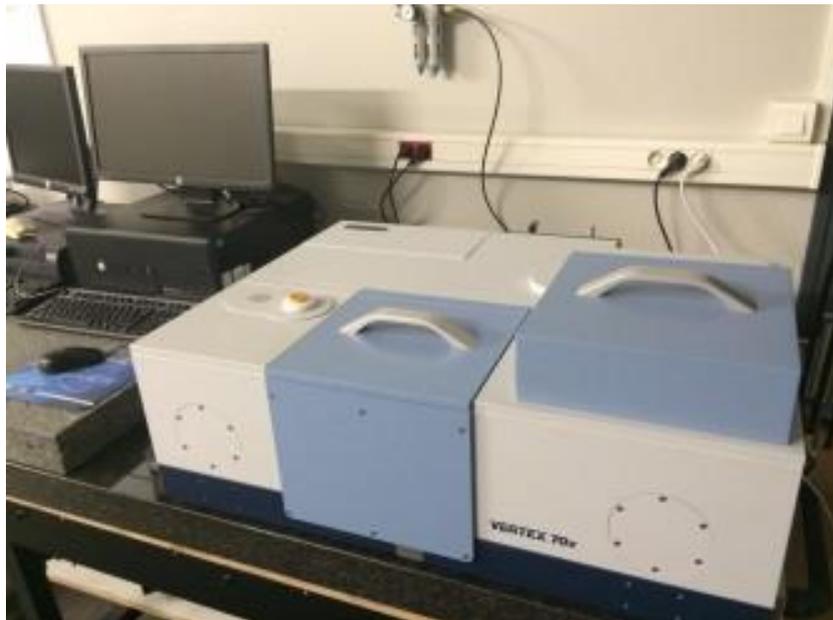


Figure 2.18 - Spectromètre FTIR Vertex 70v de la marque BRUKER.

c. Spectroscopie Photoélectronique de rayons X (XPS)

La technique d'analyse XPS pour spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis lors d'une excitation de la surface par des rayons X. La conservation énergétique impose que l'énergie $h\nu$ du photon incident soit égale à la somme de l'énergie de liaison E_L et de l'énergie cinétique E_C de l'électron émis. On a donc $E_L = h\nu - E_C$ permettant dès lors, une détermination du type et de la structure des éléments chimiques à l'extrême surface, entre 2 et 10 nm.

Les analyses sont menées au laboratoire des couches minces de l'Institut des Matériaux à l'Université de Nantes sur l'équipement Axis Nova (Kratos Analytical) (figure 2.19). L'énergie des rayons X incidents correspond à la raie $K\alpha$ du magnésium de 1,2536 keV.



Figure 2.19 - Dispositif XPS modèle Axis Nova (Kratos Analytical) situé à l'Institut des Matériaux à l'Université de Nantes.

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

Nous l'avons vu, la microscopie MEB fonctionne par émission d'électrons primaires sur une surface, générant entre autres, une émission de rayons X. Ces rayons sont issus de la recombinaison d'un électron d'un niveau élevé à un niveau plus faible, caractéristique de l'atome excité. En plaçant une sonde adaptée sur leur trajectoire, il est possible de caractériser chimiquement la surface. On estime que la profondeur d'analyse de la surface correspond à une « poire » d'environ 1 μm .

Le détecteur X-Max 20 mm² argenté et rétracté est visualisable figure 2.14. Le système d'analyse correspond au système EDS OXFORD, en liaison avec le logiciel AZtec.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

- [1] M. Joffre, "Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde," p. 144, Feb. 2014.
- [2] S. Valette, "Effets thermiques dus à l'interaction laser-matière dans les métaux en régime femtoseconde," phdthesis, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2003. Accessed: Oct. 10, 2021.
- [3] M. Pessot, P. Maine, and G. Mourou, "1000 times expansion/compression of optical pulses for chirped pulse amplification," *Optics Communications*, vol. 62, no. 6, pp. 419–421, Jun. 1987, doi: 10.1016/0030-4018(87)90011-3.
- [4] D. Strickland and G. Mourou, "Compression of amplified chirped optical pulses," *Optics Communications*, vol. 55, no. 6, pp. 447–449, Oct. 1985, doi: 10.1016/0030-4018(85)90151-8.
- [5] M. Martínez-Calderon, A. Rodríguez, A. Dias-Ponte, M. C. Morant-Miñana, M. Gómez-Aranzadi, and S. M. Olaizola, "Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS," *Applied Surface Science*, vol. 374, pp. 81–89, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.261.
- [6] G. Ludovic *et al.*, "Amélioration des propriétés hydrophobes et ignifuges des isolants naturels a base de fibres de lin et de chanvre par traitement au plasma atmosphérique," p. 10, 2013.
- [7] D. Hegemann, B. Nisol, S. Watson, and M. R. Wertheimer, "Energy Conversion Efficiency in Low- and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes, Part II: HMDSO," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 37, no. 1, pp. 257–271, Jan. 2017, doi: 10.1007/s11090-016-9754-x.
- [8] L. Zhou, G.-H. Lv, H. Pang, G.-P. Zhang, and S.-Z. Yang, "Comparing deposition of organic and inorganic siloxane films by the atmospheric pressure glow discharge," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2552–2557, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.011.
- [9] Y.-Y. Ji, S.-S. Kim, O.-P. Kwon, and S.-H. Lee, "Easy fabrication of large-size superhydrophobic surfaces by atmospheric pressure plasma polymerization with non-polar aromatic hydrocarbon in an in-line process," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 8, pp. 4575–4578, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.002.
- [10] R. Claveau, "Caractérisation spectrale locale à l'aide de la microscopie interférométrique : simulations et mesures," p. 224.
- [11] F. Stock, "Traitements laser UV de couches de carbone amorphe adamantin (DLC) obtenues par ablation laser pulsée (PLD): application à la synthèse d'électrodes transparentes," Université de Strasbourg, 2019.

CHAPITRE 3

DEVELOPPEMENT DE COUCHES POLYMERES PAR PECVD (PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)

L'objectif de ce chapitre consiste à déterminer les meilleurs procédés de polymérisation plasma de manière à générer un film organique hydrophobe sur les aciers. Ces dépôts sont tout d'abord réalisés à pression réduite dans le but d'obtenir une bonne maîtrise des variables d'ajustement. Afin de découpler les effets morphologiques des effets chimiques, les substrats utilisés dans ce chapitre sont des lames de verre. L'impact de la texturation sur les propriétés physico-chimiques sera dès lors écarté. Cinq précurseurs ont été sélectionnés d'après la littérature pour leur capacité à générer des dépôts hydrophobes ainsi que pour leur faible toxicité.

Une première partie concerne le choix et l'étude de ces précurseurs en ciblant l'influence du débit ou de la puissance de décharge sur la mouillabilité et l'énergie de surface des dépôts obtenus. Par la suite, nous traitons de l'influence de la dilution des précurseurs par trois gaz porteurs, sélectionnés pour leurs apports dans la croissance ou la fonctionnalisation des films. Enfin, la dernière partie porte sur l'étude des dépôts par plasma à pression atmosphérique du précurseur ayant montré les meilleurs résultats à pression réduite. La polymérisation plasma à pression atmosphérique a la particularité d'être aisément exportable, plus ergonomique et permet un traitement de substrats à la chaîne.

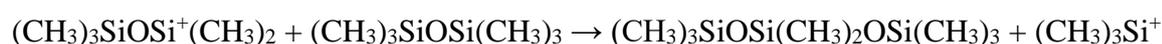
III.1 Choix des monomères précurseurs des dépôts plasma à pression réduite

La polymérisation plasma à pression réduite étudiée ici se déroule avec un seul composé dans la phase gazeuse, choisi en fonction de sa structure chimique, à savoir un précurseur hydrocarboné, l'acétylène ou deux précurseurs fluorocarbonés, le 3-fluoroaniline (3-F) et le 4(trifluorométhyl)aniline (4-F) ou bien encore deux précurseurs organosiliciés, l'hexaméthylidisilazane (HMDS), et l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO). Les formules développées sont présentées dans la section II.2.A.

Les composés 3-F et 4-F font partie de la famille des anilines avec une fonction fluorée. Outre les mécanismes généralisables de dégradation cités au paragraphe I.3.B.a, leur spécificité réside dans les deux aspects suivants. Leur groupement fluoré apporte une composante apolaire au dépôt, donc contribue au caractère hydrophobe. Ces précurseurs donnent lieu également à un polymère plus linéaire et donc plus ordonné qu'avec leur homologue non fluoré, l'aniline [1] expliqué par une fragmentation moins importante des liaisons C-F que C-H ou C-C en raison de leur plus forte énergie de liaison.

L'hexaméthylsilazane HMDS et l'hexaméthylsiloxane HMDSO sont deux organosiliciés, comportant des groupements méthyle et un enchaînement respectif Si-N-Si ou Si-O-Si. A chaque précurseur, correspond un mécanisme réactionnel de polymérisation plasma.

Rau et Kulisch ont comparé par analyse infrarouge, le spectre du monomère HMDSO seul et celui du pp-HMDSO dilué à l'argon [2]. Un premier mécanisme est la création de ponts Si-CH₂-Si résultant d'une recombinaison de radicaux. Mais ce type de liaison ne permet pas d'expliquer certaines caractéristiques du dépôt comme la perte des espèces du type SiC_xH_y. Wrobel et al. ont alors proposé le mécanisme suivant [3]. Lors de l'étape d'ionisation de HMDSO, l'élément (CH₃)₃SiOSi⁺(CH₃)₂ se forme et interagit avec le monomère par clustérisation :



Cette relation est un processus capital pour la polymérisation plasma de l'HMDSO. De cette réaction, apparaissent les éléments (CH₃)_xH_{3-x}Si⁺ (avec x=1, 2 ou 3), responsables de la perte des fragments SiC_xH_y mentionnés plus haut [2].

Chaque dépôt a été caractérisé par spectrométrie FTIR, par mesure de la mouillabilité et calcul de l'énergie de surface afin de retenir le meilleur candidat pour l'application recherchée : l'élaboration d'un revêtement hydrophobe.

Pour ce faire, chaque dépôt est réalisé à un temps fixe de 5 min sur une lamelle en verre dont le WCA est de 53 ± 1° et le DCA de 42 ± 5°. L'énergie de surface de la lame de verre est donc 51,4 ± 3,8 mJ/m² avec une composante polaire de 20,5 ± 3,8 mJ/m² et une dispersive de 30,9 ± 3,8 mJ/m².

III.1.A Etude de la polymérisation plasma du précurseur hydrocarboné

a. Influence du débit du précurseur et de la puissance injectée sur les propriétés physicochimiques de surface du dépôt

Variation du débit

L'enceinte utilisée ne permet pas de moduler le débit du précurseur gazeux sans faire varier la pression de la chambre, les pressions obtenues sont écrites en parenthèses dans le texte. Pour une puissance du générateur fixée à 50 W, nous faisons varier le débit d'acétylène dans l'enceinte entre 10 sccm ($p_T = 10^{-3}$ mbar) et 100 sccm ($p_T = 10^{-1}$ mbar). La dépendance des angles de contact pour l'eau et le diiodométhane en fonction du débit d'acétylène est donnée figure 3.1.

Pour l'eau, l'angle baisse légèrement ($47 \pm 2^\circ$ pour 10 sccm) puis remonte au-delà de 20 sccm pour se maintenir autour de 60° avec un maximum à $66 \pm 2^\circ$ pour 50 sccm. Pour le diiodométhane, les valeurs fluctuent entre $24 \pm 1^\circ$ et $32 \pm 2^\circ$. Le dépôt de poly(acétylène) plasma à faible débit modifie la chimie de la lame de verre, mais probablement pas de manière suffisante comparé aux débits plus élevés.

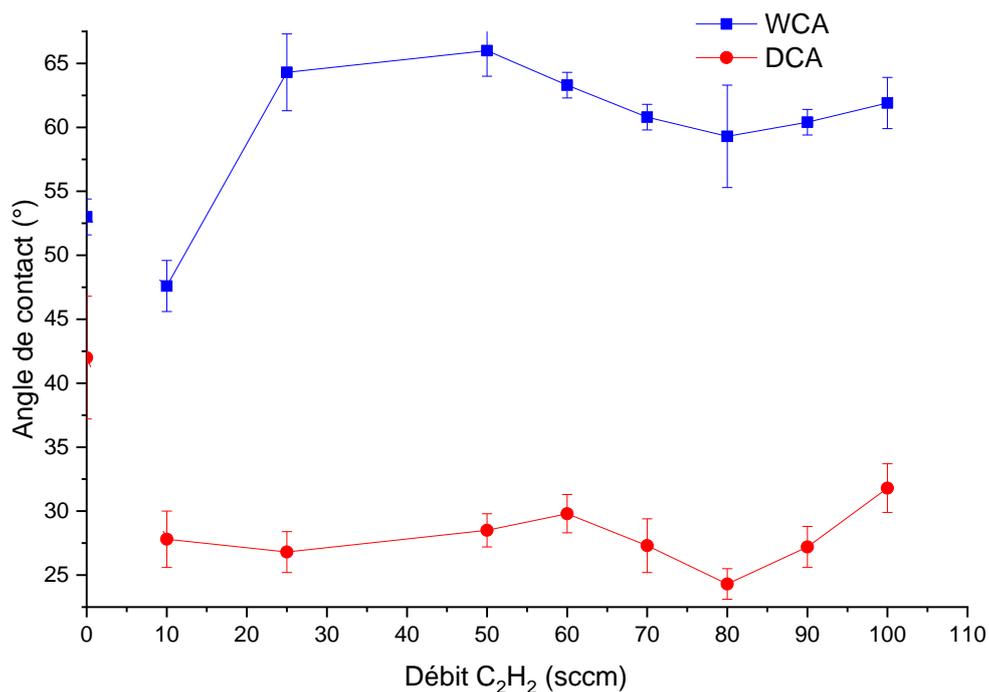


Figure 3.1 - Influence du débit sur les angles de contact de l'eau et du diiodométhane sur le dépôt plasma d'acétylène ($t = 5$ min, $P = 50$ W). Le substrat témoin en verre est donné à $D = 0$ sccm.

La dépendance des énergies de surface totale, polaire et dispersive en fonction du débit d'acétylène est présentée dans la figure 3.2. Pour des débits variant jusqu'à 25 sccm, les variations de l'énergie de surface totale du dépôt sont faibles atteignant un minimum de $48,9 \pm 2$ mJ/m² pour 50 sccm. L'énergie dispersive augmente puis se stabilise vers 40 mJ/m² alors que l'énergie polaire après une décroissance aux faibles débits stagne autour de 12 mJ/m².

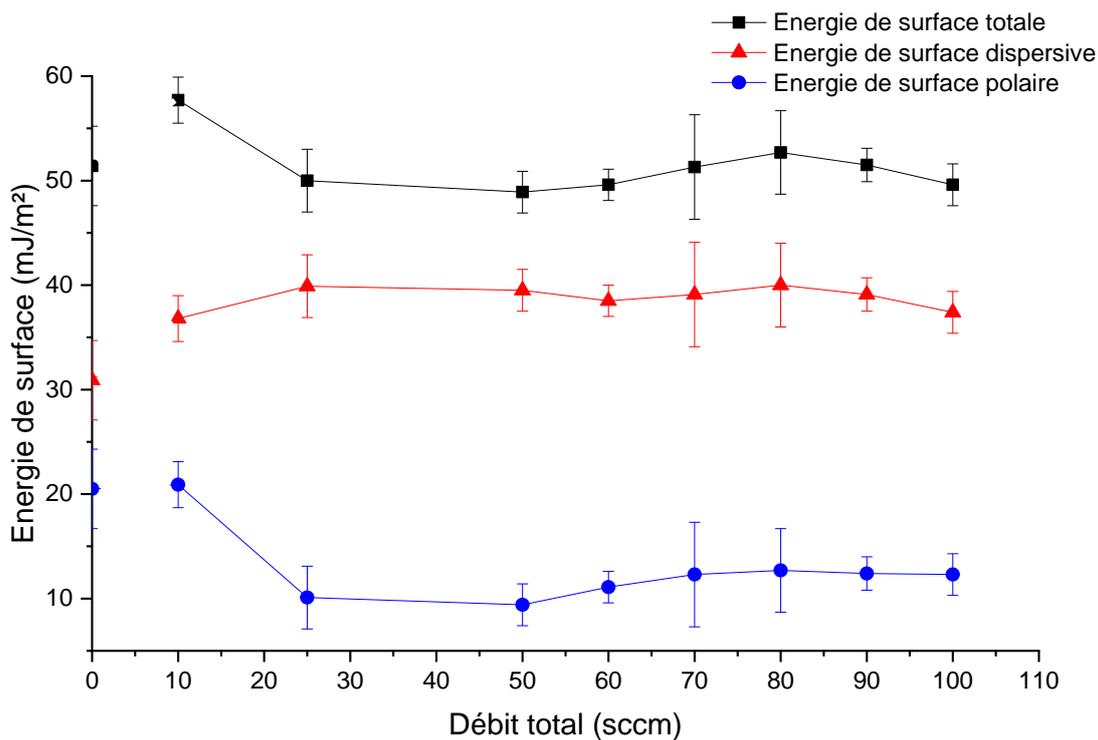


Figure 3.2 - Influence du débit sur les énergies de surface du dépôt plasma d'acétylène ($t = 5 \text{ min}$, $P = 50 \text{ W}$). Le substrat témoin en verre est donné à $D = 0 \text{ sccm}$.

En résumé, à une puissance fixée à 50 W , l'influence du débit gazeux sur les propriétés physicochimiques du poly(acétylène) plasma déposé sur une lamelle de verre est faible avec une légère diminution de l'énergie de surface totale de $2,5 \text{ mJ/m}^2$ pour une augmentation du WCA de 13° à un débit D de précurseur de 50 sccm . Ces paramètres plasma sont retenus pour l'étude de l'impact de la puissance injectée.

Variation de la puissance

Pour $D_{\text{C}_2\text{H}_2} = 50 \text{ sccm}$ ($p_T = 5.10^{-2} \pm 3.10^{-3} \text{ mbar}$), nous faisons varier la puissance du générateur 10 à 100 W . La dépendance de la mouillabilité en fonction de la puissance fournie est présentée dans la figure 3.3.

Le WCA du dépôt augmente pour de faibles puissances, entre 10 W et 30 W , avec un maximum de $68,0 \pm 2,5^\circ$ à $P = 25 \text{ W}$. Au-delà, le WCA décroît et tend vers des valeurs proches de celle du témoin. Pour le DCA, les valeurs diminuent progressivement avec l'augmentation de puissance jusqu'à un plateau de $20 \pm 1^\circ$.

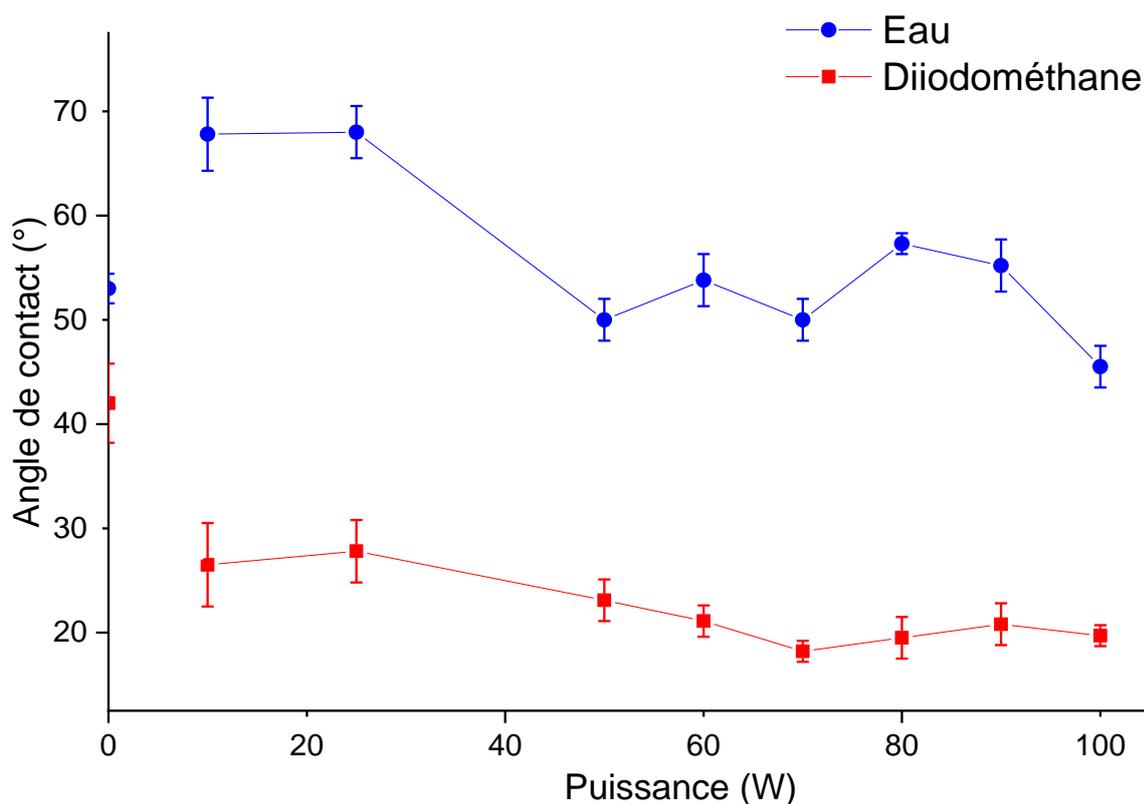


Figure 3.3 - Influence de la puissance injectée sur les angles de contact de l'eau et du diiodométhane sur le dépôt plasma acétylène ($t = 5$ min , $D = 50$ sccm). Le substrat témoin en verre est donné à $P = 0$ W.

Après une diminution aux faibles puissances inférieures à 25 W, l'énergie de surface totale du dépôt (figure 3.4) croît avec la puissance injectée pour atteindre une valeur de $60,2 \pm 0,8$ mJ/m² à $P = 100$ W. Cette diminution initiale se retrouve aussi pour la composante polaire avec une valeur minimale de 8 ± 3 mJ/m² aux puissance faibles. Pour des puissances plus fortes, ce terme polaire augmente aussi pour tendre vers l'énergie polaire de la lame sans dépôt. L'énergie dispersive demeure constante autour de 40 mJ/m² quelle que soit la puissance.

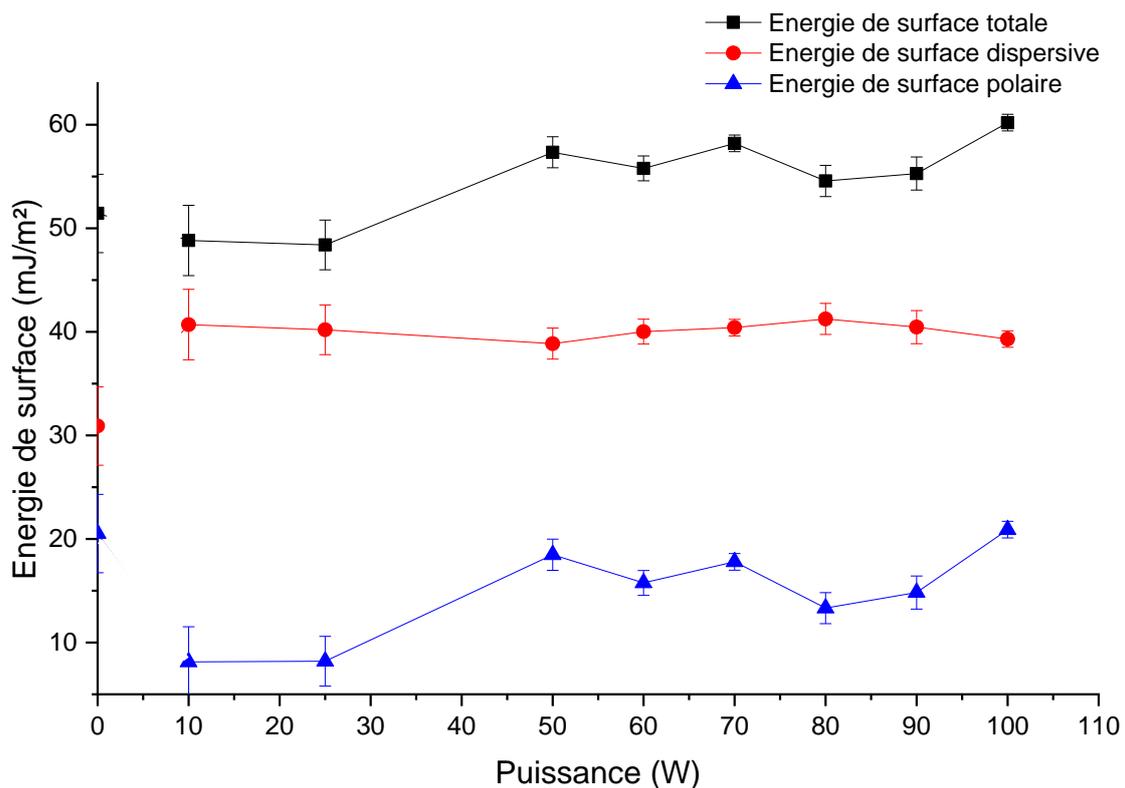


Figure 3.4 - Influence de la puissance sur les énergies de surface du dépôt plasma d'acétylène (t = 5 min , D = 50 sccm). Le substrat témoin en verre est donné à D = 0 sccm.

De cette étude paramétrique, nous retenons que le poly(acétylène) plasma le plus hydrophobe avec $\gamma = 48,4 \pm 2,4$ mJ/m² et WCA = $68,0 \pm 2,5^\circ$ est obtenu pour un temps dépôt de 5 min, un débit de 50 sccm ($p_T = 8,2 \cdot 10^{-2}$ mbar) et une puissance de 25 W.

L'épaisseur du dépôt plasma a été déterminée par interférométrie pour ces conditions opératoires, au niveau d'une marche générée par obstruction du dépôt (figure 3.5). L'épaisseur mesurée est de $20 \pm 2,5$ nm.

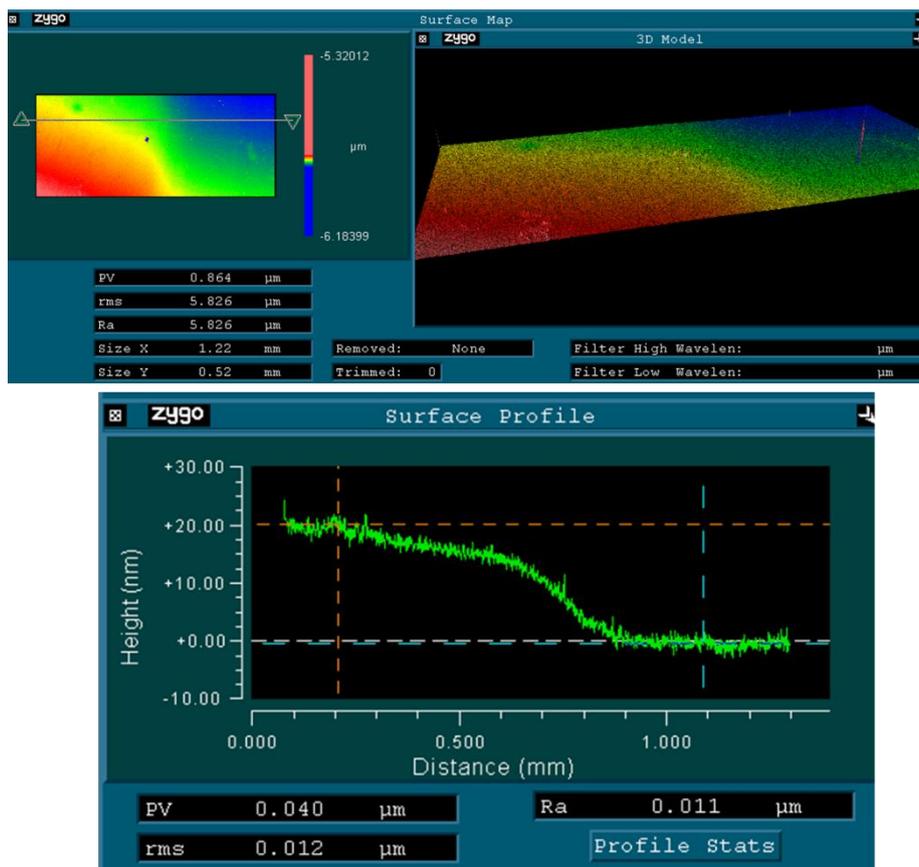


Figure 3.5 - Détermination de l'épaisseur du poly(acétylène) plasma par mesure interférométrique.
(P = 25 W ; D = 25 sccm ; t = 5 min)

La vitesse de dépôt pour ces conditions est donc de l'ordre de 4 nm par min donnant ainsi un bon ordre de grandeur sachant que cette vitesse dépend aussi de la puissance de la décharge ou plus précisément du rapport W/FM, comme explicité chapitre 1 paragraphe 3.B.a. Pour rappel, ce paramètre est d'autant plus grand que la fragmentation est grande et/ou que la quantité de précurseur est faible [4].

L'équipement n'ayant pas la possibilité de séparer les paramètres débit D et pression p, l'étude ne portera donc pas sur l'influence de la pression sur la chimie des dépôts. Pour la suite, nous présentons la dépendance qui existe entre la puissance de décharge et la structure chimique du dépôt.

b. Influence de la puissance sur la structure chimique du dépôt

Afin de déterminer la nature chimique du dépôt d'acétylène, nous procédons à une analyse FTIR à $t = 5$ min, $D = 50$ sccm et pour trois puissances : 10 W, 50 W et 100 W (figure 3.6). L'attribution des bandes observées est donnée dans le tableau 3.1. La structure chimique des dépôts est caractéristique d'un polymère plasma hydrocarboné [1].

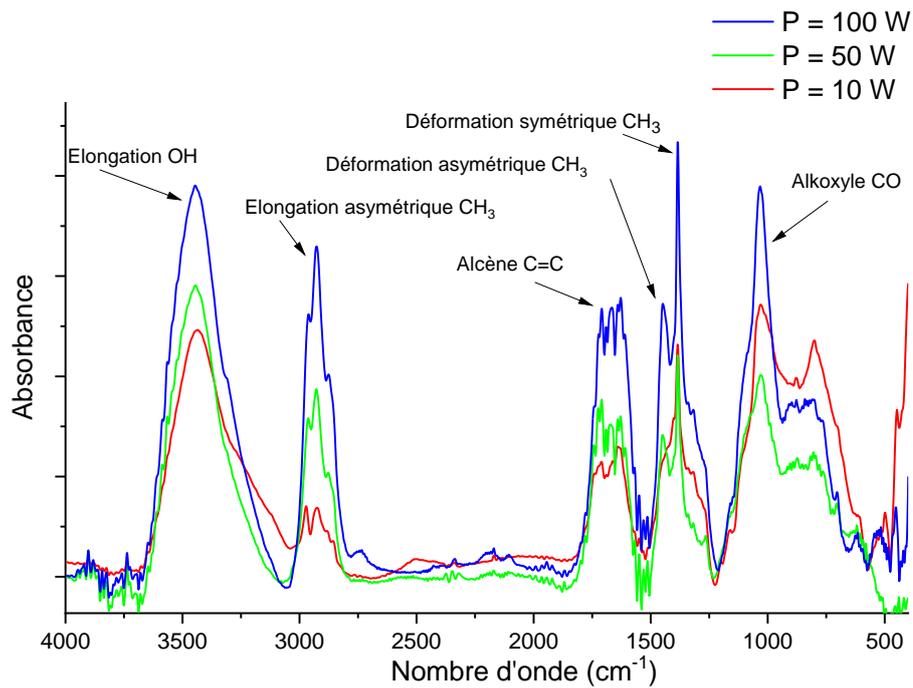


Figure 3.6 - Spectres FTIR des poly(acétylène) plasma pour trois puissances. ($t = 5$ min , $D = 50$ sccm)

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des pics
3446	Elongation des OH
2965	Elongation asymétrique des CH_3
1645 - 1695	Elongation des $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$
1463	Déformation asymétrique CH_3
1387	Déformation symétrique CH_3
1008	Elongation $\text{C}-\text{C}$

Tableau 3.1 - Attribution des bandes d'absorption les plus caractéristiques du poly(acétylène) plasma

Nous observons six bandes d'adsorption caractéristiques : quatre correspondant à des modes d'élongation d'hydroxyle (3446 cm^{-1}) ; des liaisons C-H (2965 cm^{-1}) ; des alcènes (1645 cm^{-1} et 1695 cm^{-1}) et des liaisons C-C (1008 cm^{-1}). Deux autres bandes correspondent à des modes de déformation des groupes CH_3 asymétriques à 1463 cm^{-1} et symétriques à 1387 cm^{-1} .

La présence des liaisons C=C et C-C induit la scission des liaisons carbone triplement liées en double et simple liaisons pendant la croissance du polymère plasma. La présence d'atomes d'oxygène inexistant dans le monomère, implique que les fonctions oxydes sont dues à l'adsorption d'oxygène de l'air ou de la vapeur d'eau lors de chaque ouverture par retour à la pression ambiante. En effet, l'acétylène provoque l'apparition d'une forte concentration de radicaux libres en surface [5]. Enfin, l'absence de bandes d'absorption correspondant à la liaison triple carbone – carbone (2200 cm^{-1} et 2100 cm^{-1}) suggère leur fragmentation et disparition.

Au regard de ces différentes analyses (FTIR et mouillabilité), les dépôt plasma d'acétylène sont oxydés, polaires et relativement hydrophiles en raison de la présence de fonctions C-O ou O-H. C'est pourquoi nous n'avons pas poussé plus précisément leur caractérisation (par XPS ou Raman) comme décrit dans la littérature [6]

III.1.B Etude de la polymérisation plasma des deux précurseurs fluorocarbonés

Les deux précurseurs 3-F et 4-F sont liquides à la température ambiante et, par conséquent, la quantité introduite dépend de leur tension de vapeur et de l'efficacité de pompage. C'est pourquoi, seule la pression passant de 10^{-5} mbar à 10^{-4} mbar lors de l'introduction de l'un ou l'autre des précurseurs est maintenue constante pendant les 5 min de plasma. D'après la littérature [7], il est possible de polymériser les anilines halogénées sur une large gamme de puissance ($\approx 10\text{ W}$ à $\approx 200\text{ W}$) avec l'avantage pour les fortes puissances de se rapprocher des conditions énergétiques des plasmas atmosphériques.

Pour le 3-F (fig. 3.7 haut), la mouillabilité vis-à-vis de l'eau entre $52,8$ et $53,7 \pm 1,9^\circ$ est sensiblement identique à la mouillabilité avant le dépôt pour les puissances jusqu'à 100 W . Au-delà, elle diminue progressivement jusqu'à 200 W , atteignant un WCA maximum de $67,4 \pm$

1,5°. La mouillabilité vis-à-vis du diiodométhane reste grossièrement inchangée, autour des 40°. Pour le 4-F (fig. 3.7 bas), si le DCA fluctue autour des 40°, la variation de WCA est plus complexe avec un plateau entre 30 et 100 W à $74 \pm 3^\circ$ et une décroissance jusqu'à $68,4 \pm 0,5^\circ$ pour 100 W de puissance. Au-delà, le substrat devient hydrophile à 150 W et superhydrophile à 200 W (WCA = 0°, la goutte est absorbée par le film). Cette puissance extrême peut avoir causé une dégradation du groupement fluoré apolaire responsable du caractère hydrophobe.

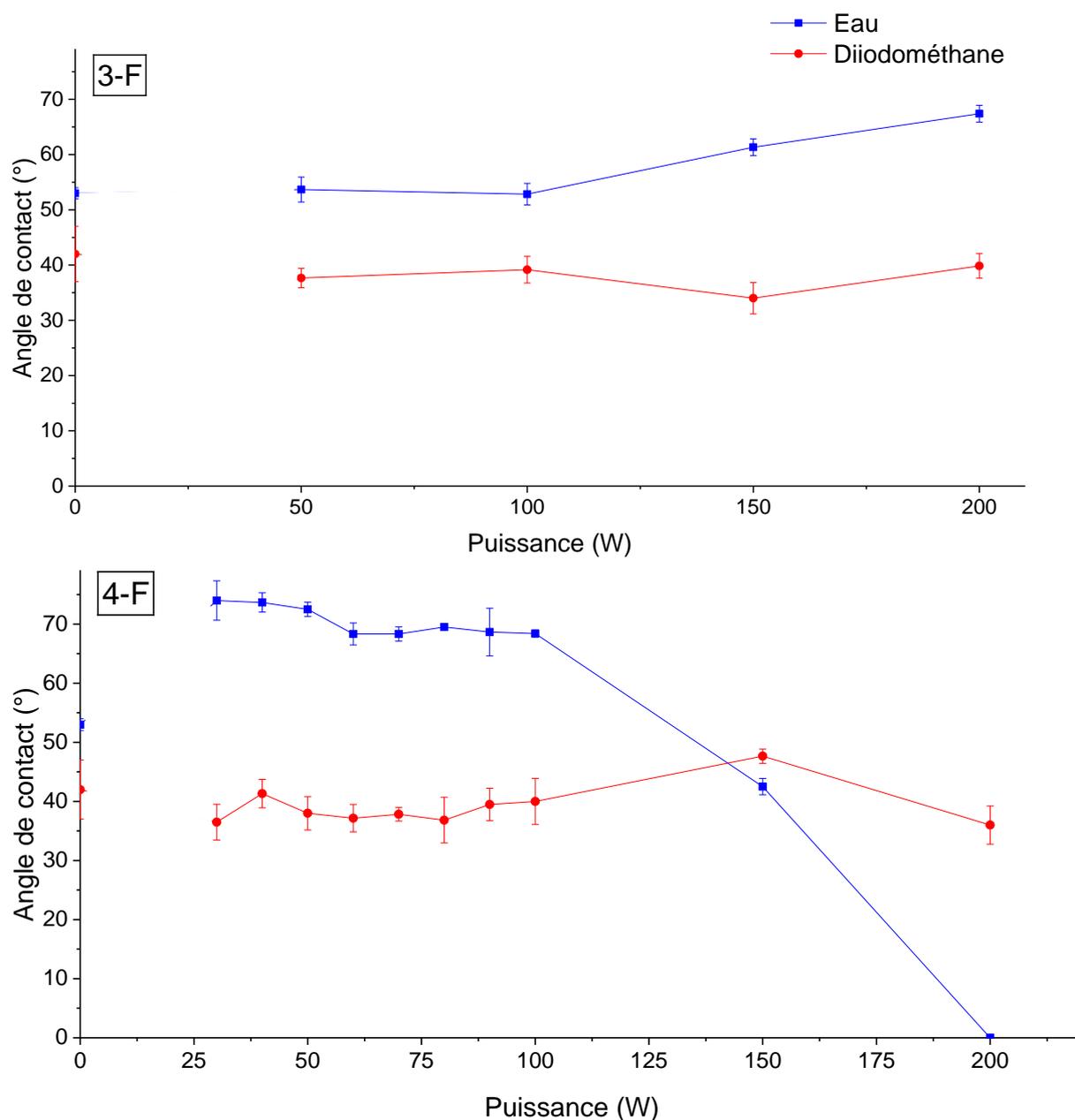


Figure 3.7 - Influence de la puissance sur les angles de contact pour l'eau et le diiodométhane des dépôts plasma 3-F (en haut), et 4-F (en bas), ($t = 5$ min). Le substrat témoin en verre est donné à $P = 0$ W

La figure 3.8 présente les énergies de surface des polymères plasma fluorés. L'énergie totale et sa composante polaire de 3-F décroissent en fonction de l'augmentation de la puissance et la composante dispersive reste stable. Pour 200 W, un minimum de $44,7 \pm 2,2$ mJ/m² est calculé, soit une baisse de près de 7 mJ/m² après dépôt. Pour le 4-F, les énergies plus faibles qu'initialement se maintiennent autour de 44 mJ/m² jusqu'à 100 W de puissance. Au-delà, l'énergie totale et sa composante polaire augmentent et par conséquent, l'énergie dispersive décroît. A 200 W, les énergies polaire et totale atteignent respectivement les valeurs de $29,8 \pm 3,2$ mJ/m² et $73,7 \pm 3,2$ mJ/m² correspondant à une hausse de plus de 43% de la valeur initiale.

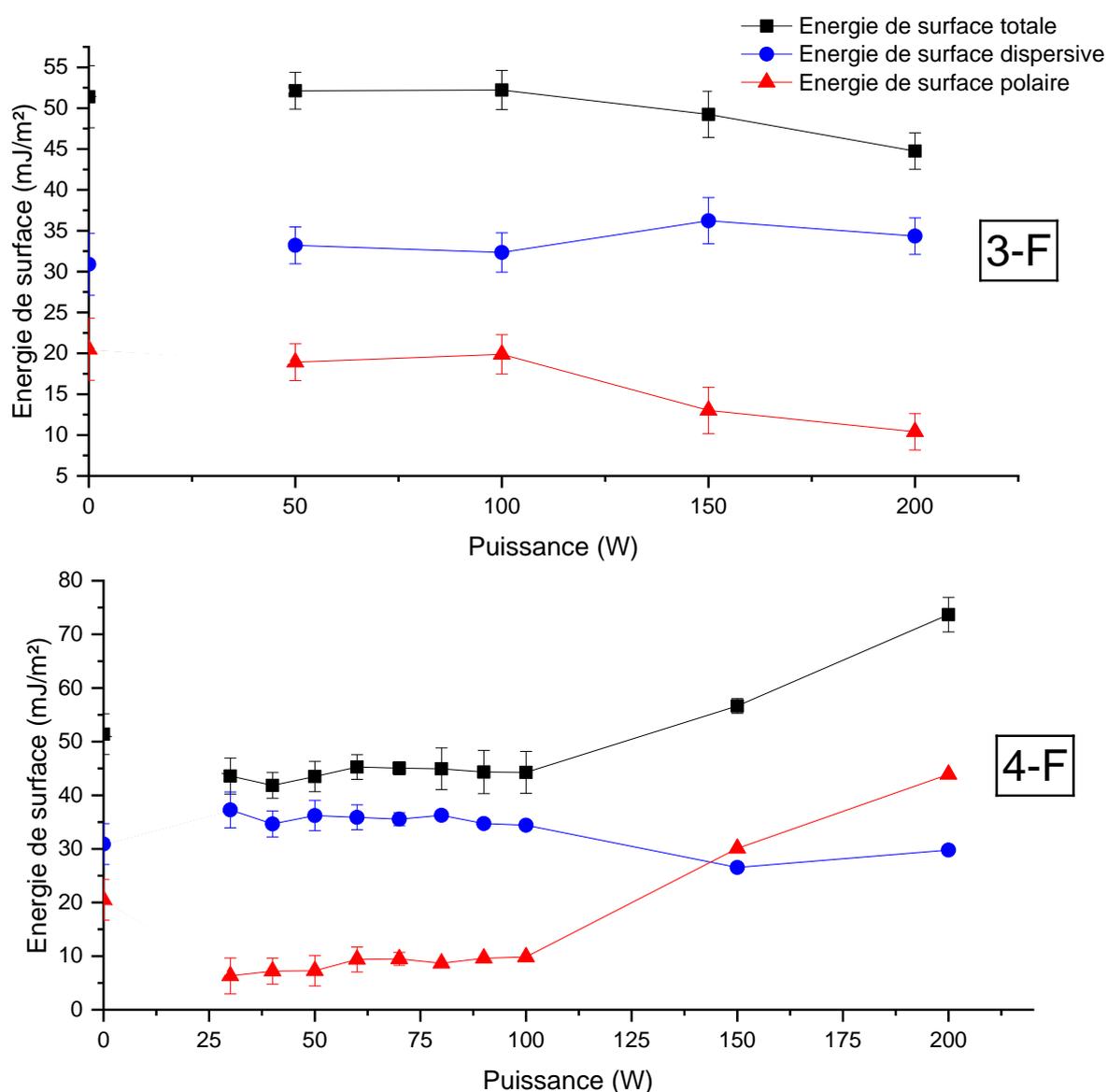


Figure 3.8 - Influence de la puissance sur les énergies de surface du dépôt plasma 3-F (en haut) et 4-F (en bas) (t = 5 min). Le substrat témoin en verre est donné à P = 0 W sccm

Ces deux précurseurs n'ont donc pas le même comportement. Pour des puissances de décharge modérées, la mouillabilité du polymère plasma issu de 3-F évolue peu mais de fortes puissances induisent une légère accentuation du caractère hydrophobe avec une diminution de l'énergie de surface. A l'inverse, les puissances modérées induisent un caractère hydrophobe plus marqué pour le polymère plasma issu de 4-F et une augmentation de la puissance engendre une perte marquée de l'hydrophobicité du film. Ceci implique que le précurseur 3-F est plus stable dans la phase plasma que 4-F, ce dernier se dégradant fortement pour des puissances élevées et, par conséquent, s'oxydant lors de la remise à l'air. Il serait judicieux de réaliser d'autres dépôts dans les régions à très faible puissance, c'est-à-dire entre 10 et 30 W afin de comparer avec la littérature [8], [9].

III.1.C Etude de la polymérisation plasma des deux précurseurs organosiliciés

Les précurseurs organosiliciés sont liquides, leur débit est donc contrôlé par la pression de travail. Dans un premier temps, une pression faible de travail de 1.10^{-2} mbar est tout d'abord employée pour différentes gammes de puissances (de 20 W à 100 W pour l'HMDSO et de 50 W à 250 W pour l'HMDS). La figure 3.9 présente la mouillabilité pour l'eau et le diiodométhane des films polymères plasma obtenus. Pour ces deux composés, un comportement hydrophobe est relevé, ce que démontre les WCA proches de 100° pour l'HMDS et autour de 105° pour l'HMDSO quelle que soit la puissance. Le DCA passe de près de 42° à $68 \pm 0,8^\circ$ pour l'HMDS à 50 W et à $73,0 \pm 2,3^\circ$ pour l'HMDSO à 20 W. Aux puissances plus élevées, ces valeurs se maintiennent avec un maximum atteint à 100 W pour l'HMDSO d'un WCA de $108 \pm 1,4^\circ$. Comme le montre la majorité des publications traitant de l'hydrophobie des surfaces par polymérisation plasma HMDS/HMDSO [10], [11], les WCA sont proches de la limitation expérimentale de 110° atteignable sur surfaces lisses.

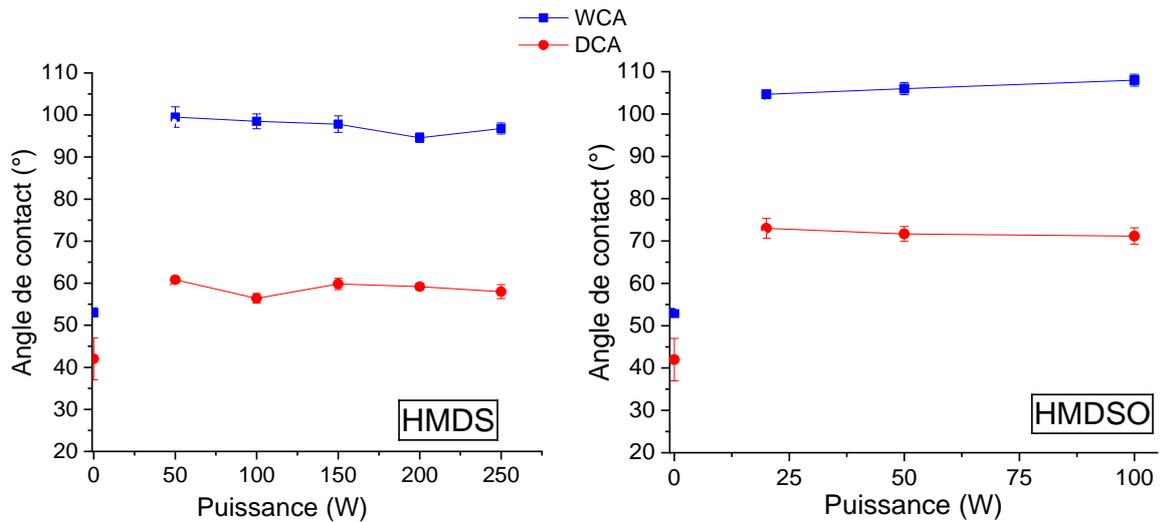


Figure 3.9 - Influence de la puissance sur les angles de contact de l'eau et le diiodométhane sur les dépôts plasma HMDS (à gauche) et HMDSO (à droite) ($p_T = 1.10^{-2}$ mbar ; $t = 5$ min). Le substrat témoin en verre est donné à $P = 0$ W

Les énergies de surface correspondantes ont été déterminées (figure 3.10).

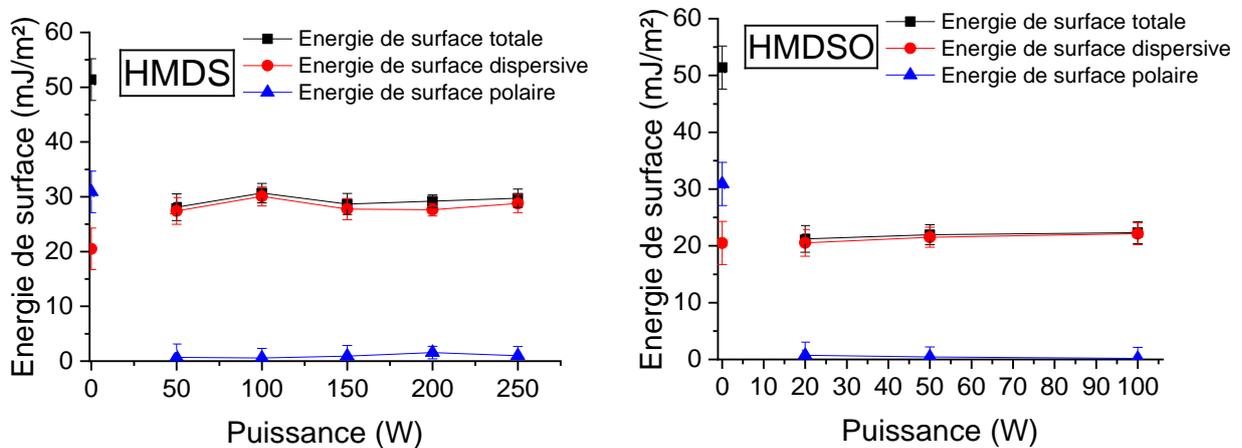


Figure 3.10 - Influence de la puissance sur les énergies de surface des dépôts plasma d'HMDS (à gauche) et d'HMDSO (à droite) ($p_T = 1.10^{-2}$ mbar ; $t = 5$ min). Le substrat témoin en verre est donné à $P = 0$ W

Nous observons que l'énergie de surface totale pour les deux dépôts dépend essentiellement du terme dispersif de l'énergie avec une composante polaire négligeable. En effet, pour l'HMDS, la décroissance de l'énergie totale est liée à l'apparition d'un plateau à environ 30

mJ/m² (maximum à $30,1 \pm 1,8$ mJ/m² pour 100 W de puissance de décharge) ; ce plateau apparaît dès 50W. Un même comportement si ce n'est une quasi-invariance du terme dispersif est observé pour HMDSO mais avec une valeur de plateau de 20 mJ/m² dès 20 W.

Les dépôts avec HMDSO sont donc plus hydrophobes, aussi nous évaluons l'impact d'une augmentation de la pression sur la mouillabilité et énergie de surface du polymère plasma. De cette manière, nous cherchons à déterminer si le caractère hydrophobe s'accroît ou s'amenuise à pression croissante. Les deux pressions choisies sont 5.10^{-2} et 1.10^{-1} mbar.

Pour la pression de 5.10^{-2} mbar, le maximum pour le WCA est de $103,3 \pm 1,5^\circ$ et pour le DCA de $70,3 \pm 0,8^\circ$ pour 100 W de décharge. Pour la pression de 1.10^{-1} mbar, le maximum de WCA est de $105,8 \pm 1,2^\circ$ et un maximum pour le diiodométhane de $69,8 \pm 0,8^\circ$ également pour une décharge à 100 W. Les énergies totales de surface ont pour les deux pressions de travail, une composante polaire faible mais non nulle comme pour les faibles pressions. Elles avoisinent les 3 mJ/m² et les 5 mJ/m² pour les pressions de 5.10^{-2} mbar et de 1.10^{-1} mbar respectivement (les énergies totales sont de 24 mJ/m² et 27 mJ/m² respectivement).

Tout comme lors de la faible pression de travail, les substrats obtiennent pour toutes les puissances, un caractère hydrophobe. Les valeurs de mouillabilité sont sensiblement moins prononcées. On note que les dépôts plasma HMDSO sont les plus hydrophobes à 100 W quelle que soit la pression. Plus particulièrement, un WCA maximum de $108,0 \pm 1,4^\circ$ est obtenu pour la pression de 1.10^{-2} mbar.

Nous ciblons donc l'HMDSO pour précurseur organosilicié, une pression 1.10^{-2} mbar, et une puissance de 100 W pour la suite de l'étude.

III.2 Etude de l'influence de la dilution via l'ajout d'un gaz porteur pour les différents dépôts plasma

Le dépôt plasma à partir de précurseurs liquides se fait le plus souvent à l'aide d'un gaz porteur qui facilite l'introduction et l'homogénéité des vapeurs organiques dans l'enceinte. Ce gaz porteur lorsqu'il est un gaz « neutre » permet une fragmentation du précurseur organique

et lorsqu'il est réactif apporte de nouvelles fonctions chimiques au dépôt. Nous allons ici étudier l'effet du gaz porteur (Ar, He et CF₄) sur le caractère hydrophobe des différents dépôts. Les résultats d'une étude systématique des paramètres plasma sont donnés en annexe (A.1) et nous reportons ici que les valeurs plateau.

III.2.A Influence de la dilution par l'argon

L'argon est choisi comme gaz de dilution pour son côté chimiquement inerte et permettant d'induire la formation d'espèces dans des états métastables de haute énergie. Des ruptures de liaisons du monomère sont ainsi provoquées impliquant des réarrangements des fragments des molécules [12].

Le tableau 3.2 ci-dessous rend compte des meilleurs résultats des différentes mesures réalisées sur les dépôts de précurseurs dilués à l'argon. Les paramètres plasma de ces essais sont inspirés des expérimentations menées sans gaz porteur, et représentent donc les substrats référence.

t= 5 min	Paramètres plasma	WCA _{max} (°)	DCA (°)	Energie totale (mJ/m ²)	Energie dispersive (mJ/m ²)	Energie polaire (mJ/m ²)
Ac	P = 25 W D _{Ac} = 50 sccm	68,0 ± 2,5	27,8 ± 3,0	48,4 ± 2,4	40,2 ± 2,4	8,2 ± 2,4
Ac/Ar	P = 20 W D _{Ac} = 25 sccm D _{Ar} = 25 sccm	80,5 ± 1,4	31,2 ± 1,0	44,2 ± 1,4	41,2 ± 1,4	3,0 ± 0,3
3F	P = 200 W	67,4 ± 1,5	39,8 ± 2,2	44,7 ± 2,2	34,3 ± 2,2	10,4 ± 1,0
3F/Ar	P = 200 W D _{Ar} = 10 sccm	57,2 ± 1,9	33,7 ± 1,4	51,3 ± 1,9	35,7 ± 1,9	15,6 ± 1,9
4F	P = 30 W	74,0 ± 3,3	36,5 ± 3,0	43,6 ± 3,3	37,3 ± 3,3	6,3 ± 0,6
4F/Ar	P = 30 W D _{Ar} = 20 sccm	83,9 ± 0,5	50,8 ± 0,8	35,0 ± 0,8	31,0 ± 0,8	4,0 ± 0,4
HMDSO	P = 100 W p _T = 1.10 ⁻² mbar	108,0 ± 1,4	71,2 ± 1,9	22,3 ± 1,9	22,1 ± 1,9	0,2 ± 0,05
HMDSO/Ar	P = 100 W D _{Ar} = 20 sccm p _T = 1.10 ⁻² mbar	109,0 ± 1,9	68,3 ± 2,2	24,1 ± 2,2	24,0 ± 2,2	0,1 ± 0,05

Tableau 3.2 - Bilan des angles de contact maximaux de l'eau pour chaque dépôt plasma de précurseur dilué à l'argon. Sont également listés les angles du diiodométhane et les énergies de surface des dépôts plasma sans dilution.

Pour la dilution à l'argon de l'acétylène, on obtient un WCA_{max} de $80,5 \pm 1,4^\circ$, c'est-à-dire une amélioration de l'angle maximal de près de 12° à une puissance de décharge proche. Une baisse de 10° pour le 3-F dilué est à noter ramenant le WCA_{max} à $57,2 \pm 1,9^\circ$, alors que pour son correspondant fluoré (4-F) nous obtenons un WCA_{max} de $83,9 \pm 0,5^\circ$, soit une hausse de près de 10° . Pour l'HMDSO, les résultats sont équivalents lors de son utilisation seule WCA_{max} de $108,0 \pm 1,4^\circ$ ou par dilution par argon donnant lieu à un WCA_{max} de $109,0 \pm 1,9^\circ$.

Les énergies de surface totales suivent la même tendance, à l'exception de l'HMDSO qui gagne près de deux points. Cependant aucune conclusion ne peut être tirée car cette différence se confond avec la marge d'erreur expérimentale.

On observe qu'à l'exception du 3-F, tous les précurseurs ont amélioré leur caractère hydrophobe. Ces essais ont fait ressortir la configuration ayant le WCA le plus élevé de notre étude sur surface lisse : l'HMDSO à 100 W dilué à 20 sccm d'argon pour un angle proche de $109,0 \pm 1,9^\circ$.

Le dépôt HMDSO/Ar a été analysé par spectrométrie FTIR (figure 3.11). Les paramètres plasmas choisis ($P = 100$ W et un débit d'argon de 20 sccm) correspondent au dépôt le plus hydrophobe.

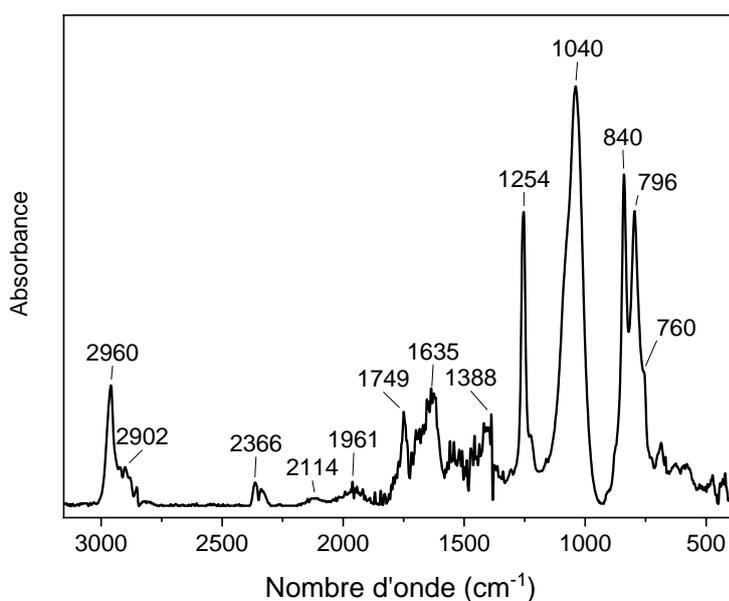


Figure 3.11 - Spectre FTIR du polymère plasma HMDSO obtenu en présence d'argon ($D_{Ar} = 20$ sccm, $P = 100$ W, $t = 5$ min).

Sur ce spectre, sont identifiées les bandes caractéristiques d'un dépôt plasma HMDSO telles que décrites dans la littérature [13], [14], et notamment dans les travaux de Ooij et al. [15] :

- les deux bandes à 2960 et 2902 cm^{-1} correspondant à l'élongation CH_3 symétrique et asymétrique ;
- la bande liée à la polymérisation de l'HMDSO à 2114 cm^{-1} provenant de l'élongation des liaisons Si-H ;
- la bande bien définie à 1254 cm^{-1} associée aux déformations symétriques des Si- CH_3 ;
- l'élongation des Si-O-Si observée par la bande la plus intense et étroite à 1040 cm^{-1} ;
- la région entre 840 cm^{-1} et 760 cm^{-1} correspondant aux déformations des Si- CH_3 issues des fonctions $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$.

Certaines bandes ou continuums situés entre 1961 cm^{-1} et 1388 cm^{-1} ne sont pas notés dans la littérature. Ces bandes peuvent correspondre à l'absorption d'eau. De même, les deux bandes à 2366 cm^{-1} sont généralement attribuées à l'adsorption du CO_2 de l'air qui n'ont pas été complètement soustraites.

Cette analyse FTIR montre que malgré des conditions plasma plus drastiques (puissance plus élevée et pression plus faible), le dépôt ainsi obtenu a une structure chimique proche de celle décrite dans travaux de Ooij et al [15] avec des bandes bien définies et relativement étroites. Ce type de signature est typique d'un polymère linéaire et peu réticulé. Il serait intéressant de réaliser un essai avec un fort débit d'argon, ce qui aurait pour effet de promouvoir la scission de quelques liaisons afin de préserver l'unité monomère HMDSO, notamment les liaisons Si- CH_3 qui donnent le caractère hydrophobe.

III.2.B Influence de la dilution par l'hélium

L'hélium est lui aussi choisi comme gaz de dilution pour son inertie chimique et sa capacité de formation d'espèces dans des états métastables de haute énergie. De plus, ce gaz porteur, près de 10 fois moins lourd que l'argon, est reconnu comme pouvant aisément augmenter la réticulation avec la puissance de décharge [16].

Comme pour l'étude précédente, les différents paramètres plasma ont été ajustés afin d'accroître le caractère apolaire des couches. Tous les résultats sont reportés en annexe (A.1) et le tableau 3.3 regroupe les meilleurs résultats obtenus

t = 5min	Paramètres plasma	WCA _{max} (°)	DCA (°)	Energie totale (mJ/m ²)	Energie dispersive (mJ/m ²)	Energie polaire (mJ/m ²)
Ac	P = 25 W D _{Ac} = 50 sccm	68,0 ± 2,5	27,8 ± 3	48,4 ± 2,4	40,2 ± 2,4	8,2 ± 2,4
Ac/He	P = 40 W D _{He} = 50 sccm	77,0 ± 4,0	30,2 ± 0,8	45,2 ± 4,0	40,9 ± 4,0	4,3 ± 0,4
3F	P = 200 W	67,4 ± 1,5	39,8 ± 2,2	44,7 ± 2,2	34,3 ± 2,2	10,4 ± 1,0
3F/He	P = 200 W D _{He} = 10 sccm	54,8 ± 1,2	37,5 ± 0,8	51,5 ± 1,2	33,5 ± 1,2	1,8 ± 0,8
4F	P = 30 W	74,0 ± 3,3	36,5 ± 3,0	43,6 ± 3,3	37,3 ± 3,3	6,3 ± 0,6
4F/He	P = 30 W D _{He} = 10 sccm	83,1 ± 2,7	51,6 ± 0,1	34,8 ± 2,7	30,4 ± 2,7	4,4 ± 0,4
HMDSO	P = 100 W p _T = 1.10 ⁻² mbar	108,0 ± 1,4	71,2 ± 1,9	22,3 ± 1,9	22,1 ± 1,9	0,2 ± 0,05
HMDSO/He	P = 100 W D _{He} = 70 sccm p _T = 1.10 ⁻² mbar	103,0 ± 1,3	65,4 ± 0,9	25,5 ± 1,3	25,0 ± 1,3	0,5 ± 0,1

Tableau 3.3 - Bilan des angles de contact maximaux de l'eau pour chaque dépôt plasma de précurseur dilué à l'hélium. Sont également listés les angles du diiodométhane et les énergies de surface des dépôts plasma sans dilution.

Le dépôt d'acétylène en présence d'hélium présente un WCA_{max} de 77,0 ± 4,0°, légèrement en-deçà des 80,5 ± 1,4° avec l'argon mais pour une puissance de décharge double (40 W pour l'hélium au lieu de 20 W pour l'argon) à débits équivalents. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'hélium étant plus léger, il nécessite une plus grande puissance pour une fragmentation similaire. On observe une baisse de plus de 12° pour le (3-F) dilué par rapport au (3-F) seul comme le prouve le WCA_{max} à 54,8 ± 1,2°. Pour son correspondant fluoré 4-F, nous obtenons un WCA_{max} de 83,1 ± 2,7°, soit une hausse de près de 9°. Pour l'HMDSO, 5° sont perdus par rapport à une dilution par argon donnant lieu à un WCA_{max} de 103,0 ± 1,3°.

On peut enfin noter que l'ajout d'hélium au plasma de précurseurs fluorés ou siliciés n'induit pas d'augmentation du caractère hydrophobe, comparés au précurseur seul. Dans les deux cas, les composantes polaires de l'énergie de surface sont toujours aussi faibles : moins de 5 mJ/m² pour les 3-F et 4-F et proche de 0 mJ/m² pour l'HMDSO.

III.2.C Influence de la dilution par le tétrafluorométhane

Contrairement aux deux autres gaz porteurs, le CF_4 est un gaz réactif. Il est principalement utilisé pour renforcer le caractère hydrophobe d'une surface à traiter [17].

A l'image des travaux précédents, le tableau 3.4 liste les essais les plus performants parmi les dépôts plasma des quatre précurseurs avec ajout du gaz porteur CF_4 . En annexe (A.1) se trouvent les graphiques complémentaires à ces expérimentations.

t = 5min	Paramètres plasma	WCA _{max} (°)	DCA (°)	Energie totale (mJ/m ²)	Energie dispersive (mJ/m ²)	Energie polaire (mJ/m ²)
Ac	P = 25 W D _{Ac} = 50 sccm	68,0 ± 2,5	27,8 ± 3	48,4 ± 2,4	40,2 ± 2,4	8,2 ± 2,4
Ac/CF ₄	P = 20 W D _{CF₄} = 20 sccm	82,6 ± 3,8	32,0 ± 1,4	43,6 ± 1,5	41,2 ± 1,5	2,4 ± 0,2
3F	P = 200 W	67,4 ± 1,5	39,8 ± 2,2	44,7 ± 2,2	34,3 ± 2,2	10,4 ± 1,0
3F/CF ₄	P = 200 W D _{CF₄} = 20 sccm p _T = 1.10 ⁻² mbar	110,7 ± 1,4	88,2 ± 0,4	13,7 ± 1,4	12,7 ± 1,4	0,9 ± 0,1
4F	P = 30 W	74,0 ± 3,3	36,5 ± 3,0	43,6 ± 3,3	37,3 ± 3,3	6,3 ± 0,6
4F/CF ₄	P = 100 W D _{CF₄} = 30 sccm p _T = 1.10 ⁻² mbar	105,1 ± 0,3	88,7 ± 0,1	14,2 ± 0,3	11,9 ± 0,3	2,3 ± 0,3
HMDSO	P = 100 W p _T = 1.10 ⁻² mbar	108,0 ± 1,4	71,2 ± 1,9	22,3 ± 1,9	22,1 ± 1,9	0,2 ± 0,05
HMDSO/CF ₄	P = 100 W D _{CF₄} = 30 sccm	100,3 ± 1,5	59,3 ± 2,5	29,0 ± 2,5	28,5 ± 2,5	0,5 ± 0,1

Tableau 3.4 - Bilan des angles de contact maximaux de l'eau pour chaque dépôt plasma de précurseur dilué au CF_4 . Sont également listés les angles du diiodométhane et les énergies de surface des dépôts plasma sans dilution.

Par ajout de CF_4 dans le plasma acétylène, on obtient un WCA_{max} de $82,56 \pm 3,8^\circ$, c'est-à-dire une amélioration de l'angle maximal de plus de 14° par rapport à l'acétylène pur, pour une puissance de décharge proche. Une augmentation de plus de 43° pour le 3-F dilué est à noter ramenant le WCA_{max} à $110,7 \pm 1,4^\circ$, et pour son correspondant fluoré 4-F, nous obtenons un WCA_{max} de $105,1 \pm 0,3^\circ$, soit une hausse proche de 31° . Pour l'HMDSO, aucune configuration

n'a permis d'améliorer le caractère hydrophobe. L'ajout du composé fluoré permet un WCA_{max} de $100,3 \pm 1,5^\circ$.

A l'exception de HMDSO, la tendance générale qui se dégage de ce tableau est une nette amélioration des propriétés hydrophobes, quel que soit le précurseur utilisé. Le caractère le plus hydrophobe est obtenu en mélangeant du 3-F avec CF_4 à 200 W, donnant lieu à des WCA de $110,7 \pm 1,4^\circ$ soit une augmentation de près de 64 % par rapport à celle sans ajout. De plus, le minimum d'énergie de surface, toutes expériences confondues, est atteint, et vaut $13,7 \pm 1,4$ mJ/m², soit une diminution de près de 70 %. L'ajout de CF_4 au plasma de HMDSO n'est pas aussi remarquable que pour l'HMDSO pur ou en présence d'Ar en termes d'hydrophobicité. Il serait intéressant de réaliser des essais à des gammes d'énergies plus faibles.

III.3 Etude des dépôts plasma à la pression atmosphérique

III.3.A Etude physico-chimique de la polymérisation plasma d'HMDSO

La figure 3.12 présente deux graphiques montrant la variation des angles de contact pour l'eau et le diiodométhane en fonction de la quantité de précurseur injecté. L'un pour une distance buse-substrat de $z = 25$ mm (figure 3.12 a), l'autre pour une distance de $z = 15$ mm (figure 3.12 b).

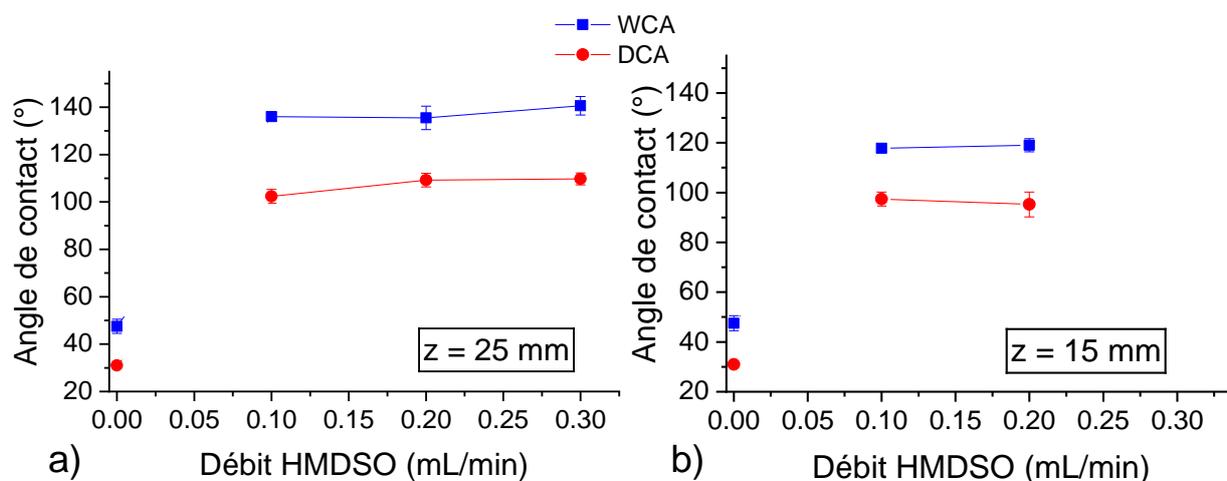


Figure 3.12 - Influence du débit HMDSO sur les angles de contact de l'eau et le diiodométhane pour le dépôt plasma HMDSO à pression atmosphérique sous flux d'argon. En a) pour une distance de 25 mm et en b) pour une distance de 15 mm. ($D_{vapo} = 20$ L/min ; $D_{ppal} = 60$ L/min ; $v = 50$ mm/s ; 3 passages)

Les graphiques indiquent que l'on obtient des valeurs d'angles de contact supérieures à la limitation expérimentale de près de 110° sur surface lisse. A $0,3 \text{ mL/min}$ de précurseur, lors d'un dépôt à 25 mm , on atteint pour l'eau un maximum de $140,6 \pm 3,9^\circ$ et pour le diiodométhane $109,8 \pm 2,5^\circ$. Ceci peut se justifier par la modification de la rugosité de la surface compte tenu de la qualité du dépôt. En effet, comme nous le verrons par la suite, la rugosité du dépôt réalisé sera d'autant plus élevée que le dépôt sera poudreux.

Il est possible de trouver dans certaines publications des mesures AFM permettant d'évaluer la rugosité des dépôts, pouvant aller de 9 nm [18] à 70 nm voire 116 nm [19]. L'augmentation de la quantité de précurseur n'accentue que très légèrement le caractère hydrophobe, et le fait de travailler à proximité du substrat (ici à 15 mm) implique une diminution des angles de contact.

L'impact de la hauteur de la torche plasma et du débit de précurseur, sur les différentes énergies de surface est résumé dans la figure 3.13.

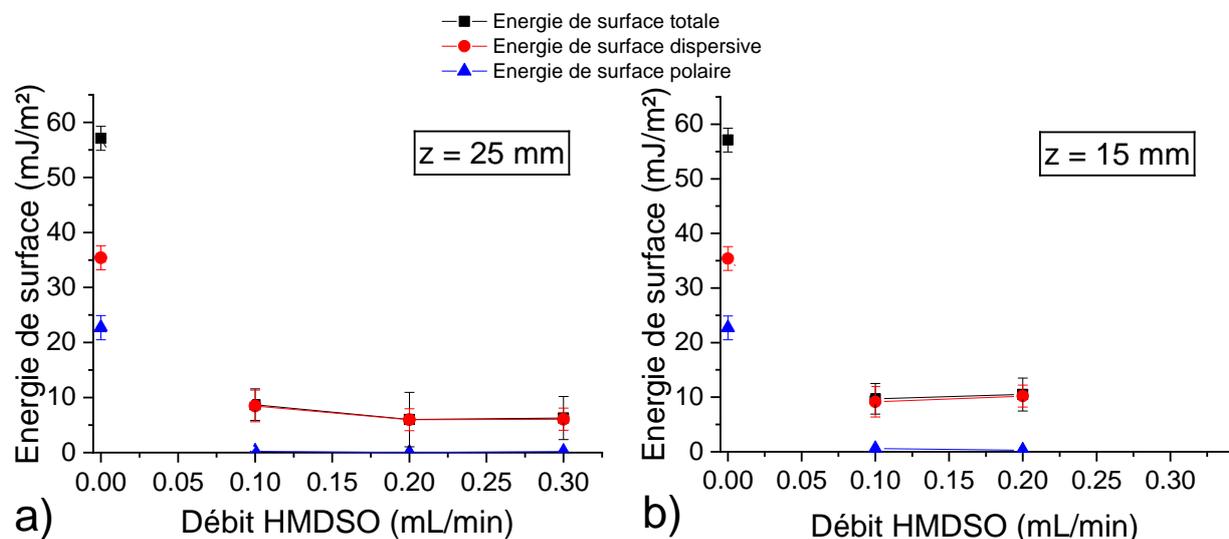


Figure 3.13 - Influence du débit HMDSO sur les énergies de surface du dépôt plasma d'HMDSO à la pression atmosphérique sous flux d'argon. En a) à 25 mm de distance et en b) à 15 mm de distance. ($D_{\text{vapo}} = 20 \text{ L/min}$; $D_{\text{ppal}} = 60 \text{ L/min}$; $v = 50 \text{ mm/s}$; 3 passages)

Dans les deux cas, les énergies de surface totales sont inférieures à 10 mJ/m^2 et leur composante polaire est quasi-nulle. Un minimum de $6,0 \pm 4,9 \text{ mJ/m}^2$ est atteint lorsque le débit d'HMDSO dans le gaz vaporisateur est de $0,2 \text{ mL/min}$. Ces valeurs sont en cohérence avec la

littérature, où l'on peut trouver des travaux sur le dépôt plasma HMDSO à la pression atmosphérique ayant une énergie de surface polaire de 1 mJ/m² et même de 0,01 mJ/m² en présence de toluène de par son apport en groupement phényle hydrophobe [19]. Notons tout de même que le calcul des valeurs d'énergies de surface est valide pour des surfaces n'ayant pas de WCA trop élevé (cf. I.1.B.c). Ces résultats sont susceptibles de ne pas correspondre totalement à nos expériences.

Même si les dépôts sont très hydrophobes répondant donc au cahier des charges initial, les expérimentations menant à ces résultats présentent un nombre trop élevé de paramètres nuisant comme nous le verrons, à la qualité du dépôt (uniformité, délamination et rugosité). Dans la partie suivante, nous traitons des principaux paramètres nécessaires à l'obtention de dépôts homogènes, adhérents, et sans présence de poudre en surface.

III.3.B Analyse qualitative des dépôts plasma à pression atmosphérique

a. Etude de la torche plasma

Nous étudions la distribution énergétique de la torche plasma sous différentes hauteurs dans le but de comprendre les variations de la qualité des dépôts observée. En sortie de buse, la torche, assimilée à un cône de révolution, est en contact avec le substrat en formant deux disques concentriques distinguables à l'œil nu : le disque centré à haute densité d'énergie et d'un faible diamètre noté $\varnothing_{P_{int}}$; le disque plus large de diamètre $\varnothing_{P_{ext}}$ est lui, de faible densité énergétique. Comme le montre la figure 3.14, sur deux positions extrêmes, plus la distance entre le substrat est élevée, plus la tache centrale est large, moins l'énergie déposée sera grande, et inversement.

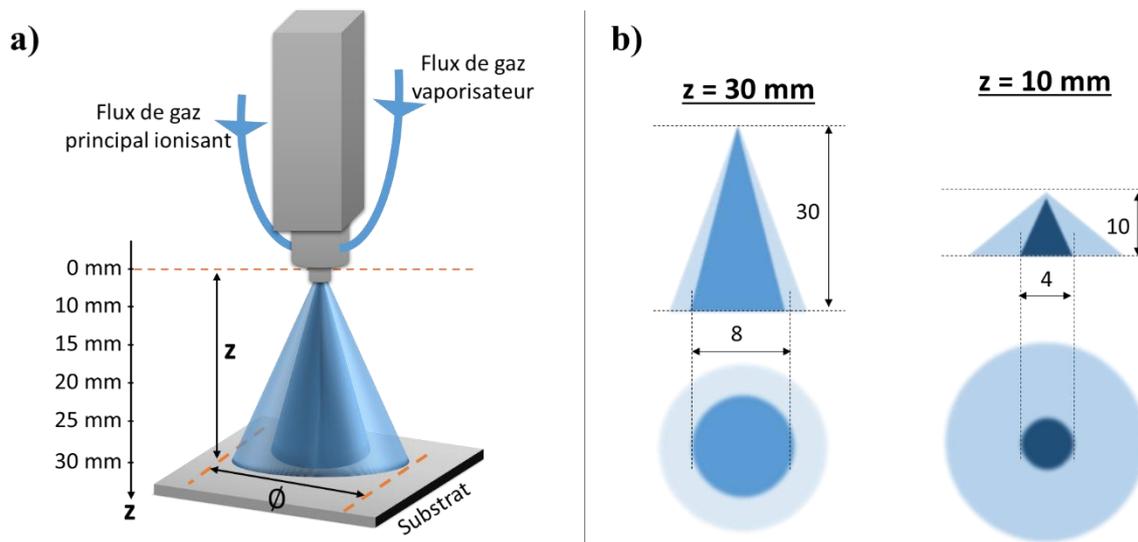


Figure 3.14 - Configuration de la torche plasma (a) et coupes transversales énergétiques aux cotes $z=30$ mm et 10 mm (b).

Les mesures réalisées sont rapportées figure 3.15 donnant les valeurs de $\varnothing_{\text{Pint}}$ pour les différentes distances buse-substrat. Nous observons, d'après la régression, un comportement linéaire du diamètre de la tache plasma de haute énergie avec la distance de travail.

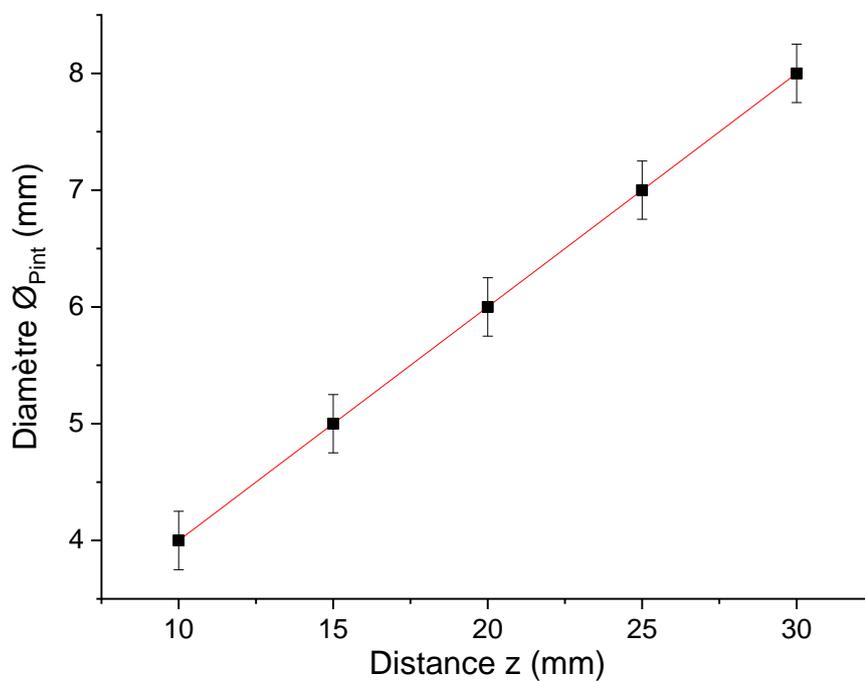


Figure 3.15 - Correspondances entre la distance z buse-substrat et le diamètre $\varnothing_{\text{Pint}}$ du spot à haute intensité énergétique.

A partir de ces données expérimentales, il est possible de calibrer la trajectoire du faisceau sur le substrat en fonction de la taille du spot, tout en prenant en considération l'aspect énergétique. En effet, il s'est avéré qu'au-delà de 30 mm de distance, l'énergie n'était plus suffisante pour réaliser un dépôt polymère plasma conséquent. Lorsque la distance est inférieure à 10 mm, la torche plasma génère un faisceau trop intense, pouvant briser les lames de verre. Le flux de gaz excessif empêche d'une part le bon déroulement du dépôt, et d'autre part, la chaleur émise par la torche atteint des degrés risquant de surchauffer et briser les substrats.

b. Influence du gaz porteur

Le choix du type de gaz porteur se porte généralement sur l'argon pour son côté inerte et sa masse atomique plus élevée que certains autres gaz. L'ajout du dioxygène permet dans certains cas afin de réduire le taux de carbone dans le film mince [18]. L'air comprimé peut être employé mais aucune configuration de notre équipement ne permet de réduire la présence de poudre du dépôt de manière concluante.

Avant de déterminer quelles sont les quantités et débits les plus judicieux, notons les critères qualitatifs des dépôts sur lesquels nous nous focalisons :

- l'aspect du film, s'il se présente sous la forme de poudre ou d'une couche mince ;
- l'homogénéité de la mouillabilité ou bien dans le cas contraire, un gradient de WCA sur le substrat de verre ;
- la stabilité de la goutte lors de la mesure de mouillabilité, ou son étalement plus ou moins rapide après la pose.

La vitesse de la torche plasma est fixée à 250 mm/s afin de déposer un film le plus fin possible, la recherche du caractère hydrophobe n'étant pas l'objectif de ces essais. La trajectoire de la torche vis-à-vis de la plaque de verre est un critère fondamental. Une des particularités de ce paramètre est que la mouillabilité dépendait fortement des zones de début et des zones de fin de balayage. Dès lors, nous notons $\Delta\theta$ la différence d'angle de contact que l'on peut observer entre ces deux emplacements du substrat (voir figure 3.16). Un $\Delta\theta$ nul induirait donc une bonne homogénéité du dépôt. Une étude est donc menée en faisant varier le débit d'argon du gaz ionisant, le débit d'argon du gaz de vaporisation ainsi que le débit de précurseur (ici l'HMDSO). Le but étant de révéler les paramètres les plus pertinents des critères qualitatifs mentionnés plus

haut. Le détail de l'étude est reporté en annexe (A.2) de ce rapport. Il en résulte qu'aucune configuration ne permet un dépôt de qualité. Les rares essais sans dépôt de poudre correspondent à un ratio entre gaz ionisant et gaz de vaporisation de 3:1. Les paramètres sélectionnés pour nos dépôts (paragraphe précédent) respectent ces critères, à savoir $D_{ppai} = 60$ L/min ; $D_{vapo} = 20$ L/min ; $v = 50$ mm/s et 3 passages.

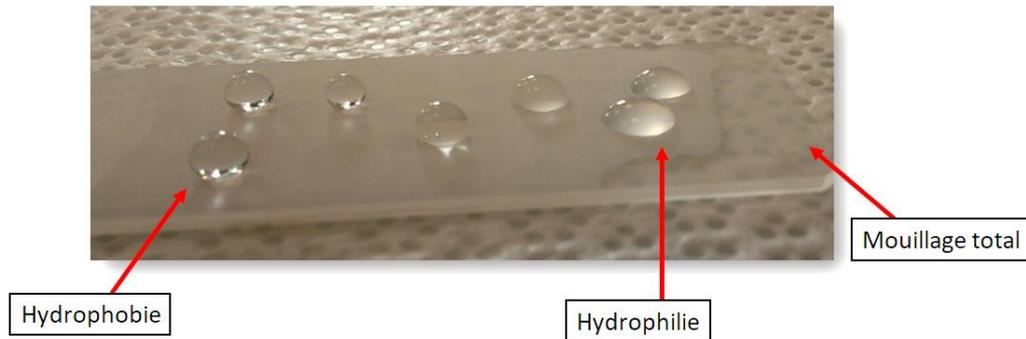


Figure 3.16 - Image d'un dépôt plasma HMDSO à pression atmosphérique comportant une mouillabilité inhomogène.

c. Adhérence et dépôts poudreux

L'apparition d'un film non adhérent voire poudreux lors des dépôts plasma à pression atmosphérique est bien connue dans la littérature scientifique [20], et la problématique a également été soulevée lors des premières publications en plasma à pression réduite [15]. Tous nos échantillons traités peuvent perdre leurs propriétés par un simple passage d'un tissu sur la surface ou par un rinçage rapide à l'eau distillée. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la morphologie d'une surface, typiquement, une augmentation de la rugosité permet une augmentation de l'angle maximal des WCA. Cependant, aucun rapprochement avec l'idée de superhydrophobie ne peut être envisagée car les gouttes adhèrent dans tous les cas aux substrats, quel que soit l'angle d'inclinaison pris.

La réduction du taux de poudre des dépôts a pu être maîtrisée par la recherche de l'homogénéité de la répartition de chaleur transférée par la torche au substrat. Une corrélation a été mise en relief entre la trajectoire de la torche, les différentes températures du substrat, et les WCA dans ces zones (voir figure 3.17)

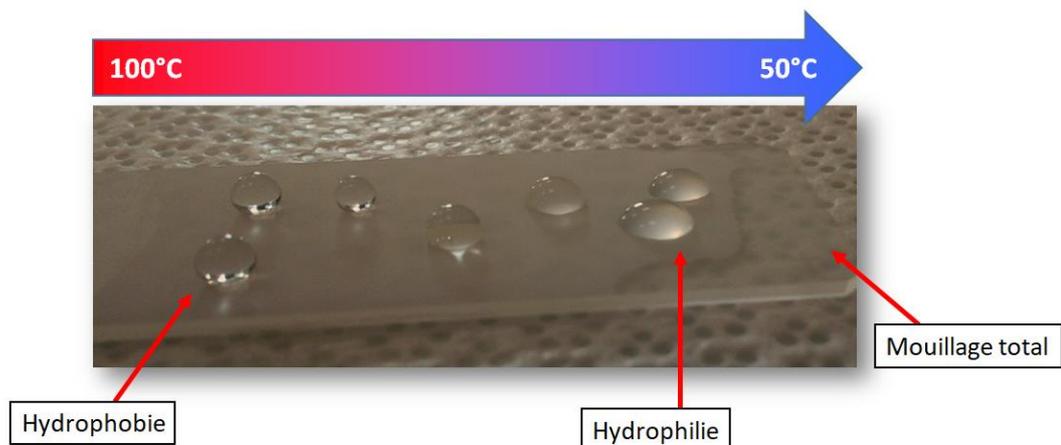


Figure 3.17 - Corrélation entre la mouillabilité du dépôt plasma sur lame de verre et la température mesurée juste après le traitement.

Une différence de 50°C est mesurée, entre le début et la fin de la trajectoire de la torche plasma. Pour contrer cet effet, une modification du balayage (notamment la vitesse, trajectoire empruntée et le nombre de passages) a permis de rendre plus homogène le gradient de température et par conséquent la mouillabilité.

Il en résulte une corrélation entre une température élevée avec le caractère hydrophobe de la lame de verre, et inversement. Cependant, aucune mention dans la littérature n'a pu être trouvée en ce qui concerne ces liens dans le domaine des dépôts plasma en conditions atmosphériques.

III.4 Conclusion de la partie polymères plasma

Les travaux menés nous permettent de mettre en lumière les procédés les plus pertinents donnant lieu à l'ajout d'un caractère hydrophobe sur acier par polymérisation plasma. Les dépôts sur lames de verre et effectués sous vide ou à pression atmosphérique ont permis d'évaluer cinq précurseurs, utilisés soit seuls soit dilués avec un gaz porteur. L'épaisseur des dépôts est estimée à quelques dizaines de nm par tranche de 5 min.

L'acétylène permet une bonne hydrophobie à puissance réduite tout en ayant une faible dépendance au débit. L'analyse IR montre cependant des groupements hydrophiles, impactant l'effet désiré. De plus, les différentes dilutions n'induisent pas d'améliorations significatives.

Le précurseur 3-F présente une bonne stabilité aux fortes puissances tandis que le 4-F présente une hydrophobie plus prononcée dans les puissances modérées. Une dilution de 3-F avec CF₄ a, par contre, permis de générer un dépôt sur surface lisse le plus hydrophobe de nos travaux, avec un WCA autour des 110°. Les dépôts organosilés sont les moins mouillants avec un net avantage pour l'HMDSO qui, lorsque dilué à de l'argon, a permis d'obtenir de hautes valeurs d'angles, également proches des 110°. Les analyses structurales ont montré que l'on était en présence d'un polymère linéaire faiblement réticulé.

Le précurseur HMDSO a été choisi pour l'étude du dépôt plasma à la pression atmosphérique. D'un point de vue général, les expérimentations menées n'ont pas permis de sélectionner un jeu de paramètres concluant, empêchant ainsi toute possibilité de transposition sur d'autres types de matériaux ou morphologies. En cause, des problèmes liés à un manque d'adhérence des dépôts, de présence de résidus poudreux et d'inhomogénéité. Pour contourner ces difficultés, il serait intéressant de réaliser ces mêmes essais sur un autre équipement, ayant des caractéristiques différentes au niveau de la torche plasma voire au niveau du design du bâti lui-même.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

- [1] N. Célini, "Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère," These de doctorat, Le Mans, 2004. Accessed: Oct. 03, 2021. [Online]. Available: <https://www.theses.fr/2004LEMA1014>
- [2] C. Rau and W. Kulisch, "Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers," *Thin Solid Films*, vol. 249, no. 1, pp. 28–37, Sep. 1994, doi: 10.1016/0040-6090(94)90081-7.
- [3] A. M. Wróbel, M. Kryszewski, and M. Gazicki, "Oligomeric Products in Plasma-Polymerized Organosilicones," *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 20, no. 5–6, pp. 583–618, Sep. 1983, doi: 10.1080/0022338308061795.
- [4] H. Yasuda and T. Hirotsu, "Critical evaluation of conditions of plasma polymerization," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 16, no. 4, pp. 743–759, Apr. 1978, doi: 10.1002/pol.1978.170160403.
- [5] H. Yasuda, M. O. Bumgarner, H. C. Marsh, and N. Morosoff, "Plasma polymerization of some organic compounds and properties of the polymers," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 14, no. 1, pp. 195–224, Jan. 1976, doi: 10.1002/pol.1976.170140118.
- [6] G. Le Dû, N. Celini, F. Bergaya, and F. Poncin-Epaillard, "RF plasma-polymerization of acetylene: Correlation between plasma diagnostics and deposit characteristics," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 12, pp. 5815–5821, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.10.025.
- [7] M. G. Olayo, M. A. Enríquez, G. J. Cruz, J. Morales, and R. Olayo, "Polymerization of halogenated anilines by plasma," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 5, pp. 4682–4689, 2006, doi: 10.1002/app.24461.
- [8] T. Mérian, "Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : application à la détection de gaz, l'ammoniac," These de doctorat, Le Mans, 2009. Accessed: Oct. 04, 2021.
- [9] T. Mérian, D. Debarnot, and F. Poncin-Epaillard, "Effect of Fluorine Substitution of Aniline Ring on Pulsed Plasma Polymer Growth and Structure," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 8, no. 8, pp. 763–772, 2011, doi: 10.1002/ppap.201000204.
- [10] L. Foroughi Mobarakeh, R. Jafari, and M. Farzaneh, "The ice repellency of plasma polymerized hexamethyldisiloxane coating," *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 459–463, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.07.119.
- [11] C.-R. Hsiao, C.-W. Lin, C.-M. Chou, C.-J. Chung, and J.-L. He, "Surface modification of blood-contacting biomaterials by plasma-polymerized superhydrophobic films using hexamethyldisiloxane and tetrafluoromethane as precursors," *Applied Surface Science*, vol. 346, pp. 50–56, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.208.
- [12] E. C. Rangel and C. M. Lepienski, "Influence of Arq ion irradiation on the properties of plasma polymerized acetylene films," p. 6, 2000.
- [13] S. Eufinger, W. J. van Ooij, and K. D. Conners, "DC-Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane Part II. Surface and Interface Characterization of Films Deposited on Stainless-steel Substrates," *Surf. Interface Anal.*, vol. 24, no. 13, pp. 841–855, Dec. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199612)24:13<841::AID-SIA192>3.0.CO;2-N.
- [14] F. Palumbo, R. Di Mundo, D. Cappelluti, and R. d'Agostino, "SuperHydrophobic and SuperHydrophilic Polycarbonate by Tailoring Chemistry and Nano-texture with Plasma Processing," *Plasma Processes and Polymers*, p. n/a-n/a, Jan. 2011, doi: 10.1002/ppap.201000098.
- [15] W. J. Van Ooij, S. Eufinger, and S. Guo, "DC Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane," *Plasma chemistry and plasma processing*, vol. 17, no. 2, pp. 123–154, 1997.
- [16] E. C. Rangel, N. C. Cruz, and C. M. Lepienski, "Effect of helium implantation on the properties of plasma polymer films," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam*

Interactions with Materials and Atoms, vol. 191, no. 1, pp. 704–707, May 2002, doi: 10.1016/S0168-583X(02)00637-7.

- [17] J. Fresnais, “Synthèse par voie de plasma de surfaces ultrahydrophobes et études de leurs propriétés de mouillage et de dé mouillage,” These de doctorat, Le Mans, 2001. Accessed: Oct. 06, 2021.
- [18] L. Zhou, G.-H. Lv, H. Pang, G.-P. Zhang, and S.-Z. Yang, “Comparing deposition of organic and inorganic siloxane films by the atmospheric pressure glow discharge,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2552–2557, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.011.
- [19] Y.-Y. Ji, S.-S. Kim, O.-P. Kwon, and S.-H. Lee, “Easy fabrication of large-size superhydrophobic surfaces by atmospheric pressure plasma polymerization with non-polar aromatic hydrocarbon in an in-line process,” *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 8, pp. 4575–4578, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.002.
- [20] D. J. Marchand *et al.*, “Atmospheric rf plasma deposition of superhydrophobic coatings using tetramethylsilane precursor,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 234, pp. 14–20, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.029.

CHAPITRE 4

**ÉTUDE DES PHENOMENES DE MATURATION
CHIMIQUE SUITE À L'INTERACTION LASER
MATIERE (ARTICLE)**

Le phénomène de maturation chimique, appelé couramment le vieillissement, est une altération du matériau faisant suite à l'interaction laser. La maturation est tributaire de la nature du matériau, des conditions de texturation laser, mais aussi des conditions de stockage entraînant une évolution de la mouillabilité du matériau liée à la composition chimique de surface. L'objectif de ce chapitre est de déterminer les conditions de cette maturation, d'identifier les paramètres prédominants et bien entendu, de comprendre les mécanismes physico-chimiques impliqués. Pour cela, nous commençons par présenter le protocole choisi. Dans un deuxième temps, nous faisons un point sur les deux paramètres majeurs post-texturation, à savoir : le nettoyage et le mode de conditionnement du substrat. L'article scientifique décrit les mécanismes possibles de maturation. Nous finissons ce chapitre par une approche de la texturation sous atmosphère contrôlée, étendue aussi à des métaux autres que l'acier et à la réalisation d'une simulation numérique de cette interaction laser-matière.

IV.1 Préambule

Comme mentionné dans la partie II.1.C, la recherche de paramètres optimaux de texturation ont permis d'élaborer des structures micrométriques (crêtes et tranchées) et nanométriques (ripples). Les principaux paramètres laser sont :

- la fluence F , représentative de l'énergie déposée par unité de surface. Elle est directement dépendante de la puissance moyenne du laser selon la fréquence de répétition choisie. Elle est fixée pour notre matériau autour de $0,56 \text{ J/cm}^2$ tout le long du chapitre. Cette valeur est suffisamment élevée pour permettre l'ablation, mais pas trop pour générer des ripples.
- la fréquence de répétition $\nu_{\text{rép}}$ des impulsions fs, maintenue à 250 Hz pour obtenir une texturation à la fois rapide (la vitesse de déplacement de la tête galvanométrique étant proportionnelle à la fréquence à recouvrement longitudinal fixe) tout en limitant l'accumulation thermique (cf. § I.2.B).
- le nombre de passes N_p , fixé à 40, de manière à obtenir une profondeur de tranchées entre $12 \mu\text{m}$ et $15 \mu\text{m}$ d'après les mesures réalisées par le profilomètre Alicona.
- le recouvrement longitudinal R_L (cf. I.2.C.a) regroupe les trois paramètres que sont la fréquence de répétition, la vitesse V_B du balayage, et le diamètre du spot laser \emptyset . Établi à 90%, chaque point du scan laser a donc subi 10 impulsions permettant ainsi une

ablation régulière de plus de $0,3 \mu\text{m}$ d'épaisseur à chaque passage (d'après le ratio profondeur de tranchées / nombre de passes).

- le recouvrement transversal R_T rend possible l'obtention d'un quadrillage directement lié à l'écart Δ_T entre les tranchées formées. Nous avons choisi d'étudier deux motifs différents : le premier lorsque $\Delta_T < \varnothing$, c'est-à-dire lors d'une superposition des tranchées ($0 \% < R_T < 100 \%$), le second lorsque $\Delta_T > \varnothing$, évitant une interaction d'une ligne à l'autre (R_T négatif). Sachant que dans notre cas, $\varnothing \approx 30 \mu\text{m}$, pour $\Delta_T < 30 \mu\text{m}$, nous prenons $R_T \approx 16 \%$ équivalent à un écartement $\Delta_T = 25 \mu\text{m}$, et pour $\Delta_T > 30 \mu\text{m}$ un $R_T \approx -32 \%$ correspondant à un pas $\Delta_T = 40 \mu\text{m}$.

La figure 4.1 présente en a) la distribution énergétique d'un seul spot, et en b) l'effet d'un recouvrement d'une tranchée à l'autre lors du balayage des lignes parallèles espacées de $25 \mu\text{m}$.

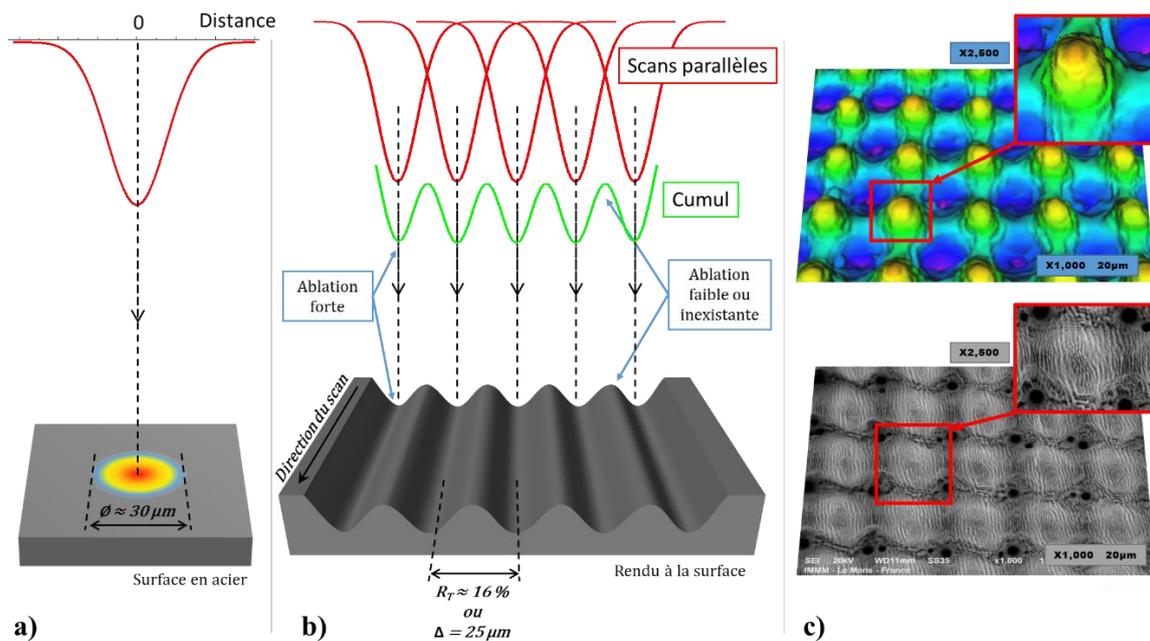


Figure 4.1 - a) Distribution énergétique gaussienne d'un spot laser sur une surface acier, b) superposition à 16 % des lignes parallèles de texturation avec la représentation du cumul énergétique et l'impact sur la surface, c) image MEB de la texturation G25 et profil 3D (Alicona)

On observe des zones cumulées de forte ablation recevant une haute densité énergétique et de zones de faible ablation ou sans possibilité d'ablation recevant une faible densité énergétique. A l'intersection des lignes perpendiculaires, on observe un quadrillage aux bordures arrondies à l'image d'une boîte d'œufs (voir figure 4.1.c). Par un raisonnement analogue, lors d'un

balayage de lignes espacées de 40 μm , nous développons des quadrillages à bords carrés présentant des plateaux non irradiés par le laser.

Ces deux motifs sont exploités et comparés en utilisant les nomenclatures G25 et G40 pour 25 μm et 40 μm Grid (quadrillage).

IV.2 Modifications du protocole de texturation et leurs conséquences

IV.2.A Les conséquences du nettoyage au bain à ultrasons

La procédure de nettoyage ultrasonique (US) précédant l'interaction laser a pour but principal de retirer la contamination organique de la surface et ce, jusque dans les moindres anfractuosités. De façon générale, les échantillons sont initialement recouverts d'une huile utilisée lors de la découpe ayant des propriétés anticorrosives impactant directement la qualité du traitement. Un nettoyage US minutieux permet d'avoir une surface aux propriétés plus homogènes afin d'obtenir une meilleure répétabilité des textures. Une fois la texturation laser effectuée, se pose la question de l'utilité d'un second nettoyage US, dit de finition. La littérature scientifique est assez pauvre à ce sujet ; la majorité de ces articles préconise un second bain mais sans explication sur son apport [1]–[3]

L'analyse MEB montre l'impact du 2nd nettoyage. La figure 4.2 montre une différence de morphologie avec un quadrillage de type G40 avant et après nettoyage. On distingue en effet une perte de matière au niveau du centre des crêtes correspondant à une zone de fragilisation et de faible adhérence de matière en surface. A contrario, les mêmes analyses sur des substrats de type G25 ne montrent aucune différence morphologique. Cela est expliqué par la répartition énergétique du faisceau laser n'induisant pas la formation de zone de fragilisation. Le bain US post-traitement n'a alors pas d'influence majeure sur la morphologie.

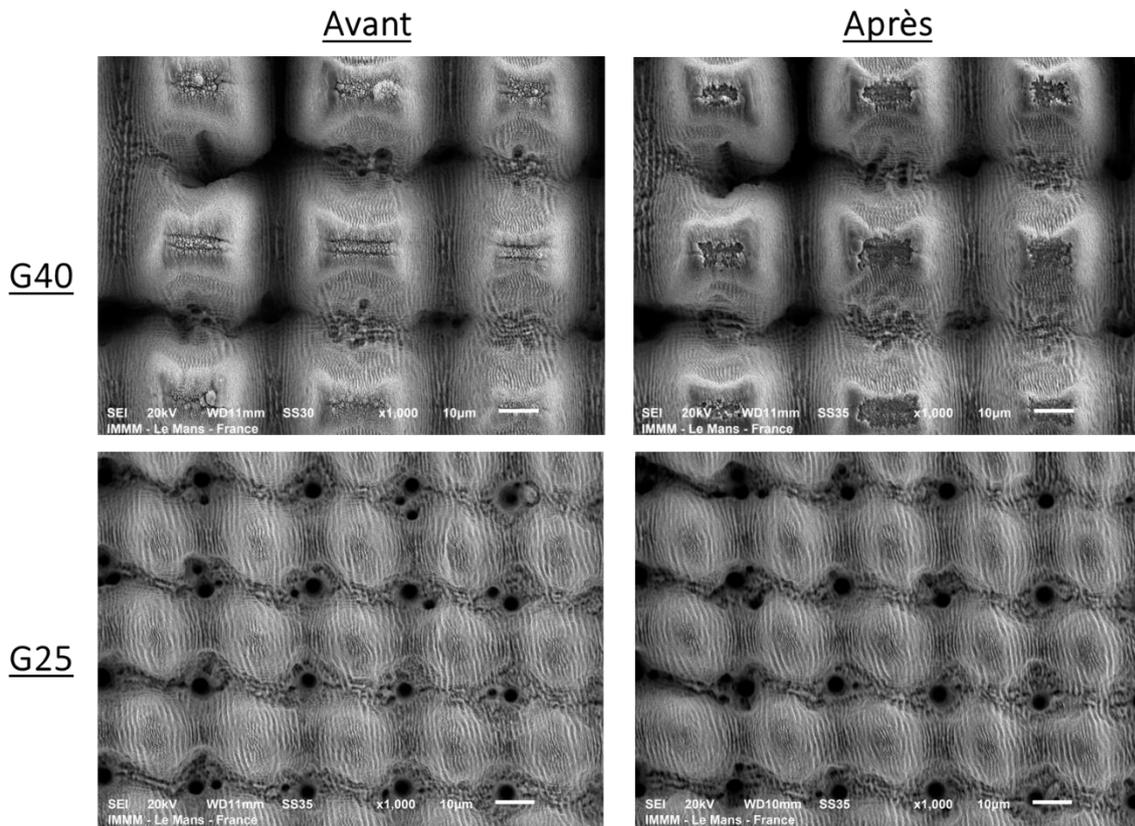


Figure 4.2 - Images MEB de quadrillages G25 et G40 grossies x1000 avant post-nettoyage ultrasonique (à gauche), avec post-nettoyage (à droite).

Le rôle d'un nettoyage de finition est aussi mis en évidence par la cinétique de mouillage. Pendant près d'un jour, les substrats traités par laser sans post-nettoyage se maintiennent dans un état hydrophile ne dépassant pas les 30° d'angle de contact avec l'eau (voir figure 4.3). A l'inverse, pour les substrats ayant subi le nettoyage US, on observe dès la sortie du bain, un angle supérieur à 100° significatif du caractère hydrophobe de la surface. L'évolution du DCA est indépendante du post-traitement, on peut en conclure que le nettoyage US influe sur le caractère polaire de la surface métallique.

Par ailleurs, indépendamment du nettoyage, nous observons une instabilité des gouttes d'eau les premiers jours suivant la texturation expliquée par un effet de capillarité dû à la morphologie particulière de la surface texturée. Ce phénomène s'estompe peu à peu pour disparaître au bout de 5 jours. Cette instabilité est dans la littérature scientifique encore sujette à débat [4] mais rend compte d'une réorganisation et d'une relaxation de la surface juste après l'interaction laser [5], [6], [7]. Un plateau est observé après 5 jours, correspondant à une stabilité des WCA.

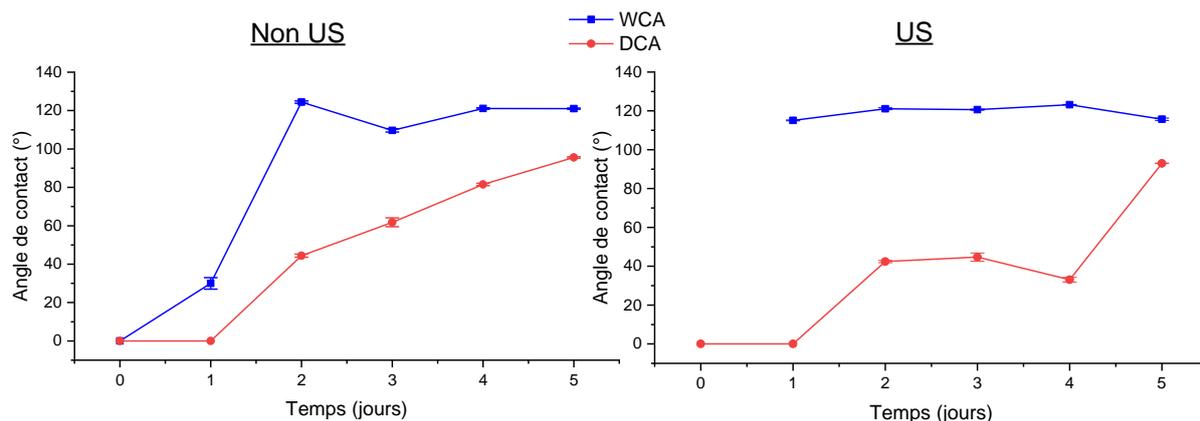


Figure 4.3 - Cinétique de mouillage des substrats G40 sans et avec post-nettoyage ultrasonique.

Cette étude cinétique fait ressortir un aspect important de la maturation immédiatement après l'irradiation laser qui est explicité dans l'article.

IV.2.B Les conséquences du conditionnement sur la maturation

Dans la démarche visant à comprendre le phénomène de maturation chimique, il est nécessaire d'étudier l'influence des conditions de stockage des échantillons sur une durée définie.

Dans une première approche, trois conditionnements ont été étudiés pendant deux mois (tableau 4.1) : stockage à l'air ambiant (ATM) à température moyenne de 21 °C, et une hygrométrie relative (RH) comprise entre 30 % et 40 %, stockage sous vide secondaire (VIDE), soit une pression de 10^{-5} mbar, et enfin stockage dans un sachet en PET (polytéréphtalate d'éthylène). Ainsi, nous pouvons observer quels sont les cas où l'état non-mouillant (WCA = 180°) est atteint. Dans le tableau 4.1, ne sont reportées que quelques valeurs de WCA au plateau pour le substrat G40 ayant ou non subi de post-nettoyage (notés US et non US).

WCA (°)	ATM		VIDE		Sachet PET	
	US	NON US	US	NON US	US	NON US
G40 à t=0	0	0	0	0	0	0
G40 à t + 2 mois	180	180	180	180	134 ± 0,2	124 ± 0,2

Tableau 4.1 - Valeurs de WCA pour des substrats G40 avec ou sans post-nettoyage (US, non US) pour différents temps et stockages.

Le temps t=0 correspond à la mouillabilité de chaque échantillon avant le stockage. Tous ces substrats sont totalement mouillants. Au bout de deux mois, seuls les échantillons stockés dans le sachet de PET n'ont pas atteint la superhydrophobie. Leur WCA est égal à environ 134° et 124 ± 0,2°. Une explication probable est l'adsorption chimique d'un polluant résiduel de l'atmosphère ou présent dans le PET et altérant la maturation de la surface texturée. On observe également que le nettoyage US de finition n'a pas d'impact sur cette maturation à long terme.

Enfin, un stockage sous atmosphère neutre (comme l'argon) et sèche avec dessiccateur (en présence de desséchant) est comparé avec celui à l'air ambiant pour les textures G25 et G40 avec ou sans post-traitement US (figure 4.4). On observe des cinétiques de croissance distinctes ainsi que différents plateaux selon le cas. Dans l'ensemble, le conditionnement dans un environnement neutre est sensiblement identique au conditionnement à l'air ambiant. Tous les substrats atteignent le caractère hydrophobe, certains plus tôt que d'autres comme par exemple les substrats sans post-traitement US.

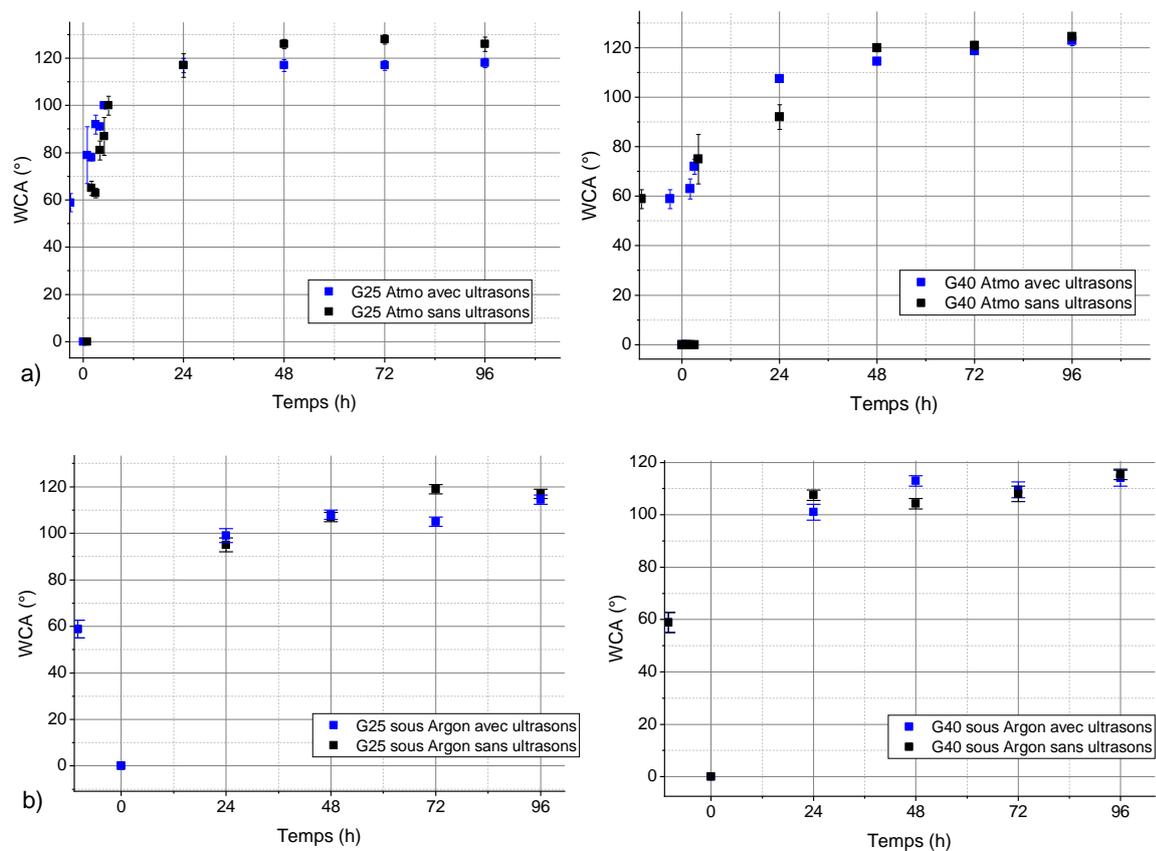


Figure 4.4 - Evolution de la mouillabilité des textures G25 et G40 pour différents post-traitements. En a) un conditionnement à l'air ambiant d'environ 40 % de RH, et en b) un conditionnement à sec sous argon (t = 0 correspond aux échantillons vierges).

Toutes ces investigations montrent que la texturation du matériau induit une altération de ses propriétés de surface pouvant aller jusqu'à la superhydrophobie, indépendamment de l'environnement. Il serait intéressant de stocker les substrats fraîchement texturés dans un environnement réactif tel que le dioxyde de carbone (CO₂) comme réalisé dans la publication de Kietzig et al [8] afin d'étendre leurs résultats aux aciers et de confronter les comportements des substrats G25 et G40 à ce type de maturation.

IV.3 Article

Study on aging effect of femtosecond laser multi-scale textured steel surface

Ronny Elleb^{1,2}, Thierry Engel^{2,3,4}, Frédéric Antoni⁴, Joël Fontaine^{3,4}, Frédéric Mermet², Fabienne Poncin-Épaillard¹

¹ IMMM, Institut des Molécules et Matériaux du Mans, CNRS UMR 6283, Le Mans Université, 72085 Le Mans, France

² IREPA LASER, Centre de Transfert Technologique, Parc d'Innovation, 67400 Illkirch France

³ INSA, Institut National des Sciences Appliquées, 67084 Strasbourg, France

⁴ ICUBE Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur, de l'Informatique et de l'Imagerie, UMR 7357, 67000 Strasbourg, France

Abstract

Keywords:

Femtosecond laser
Superhydrophobicity
Aging
Steel

Micro and nano scale structures are developed on steel material using femtosecond laser in order to observe and analyze the surface chemistry. These structures are able to age in humid ambient air, altering from hydrophilic after laser interaction, to hydrophobic state. Four different surface techniques were achieved on substrates, from first atomic layers to 1 μ m depth, to characterize two types of laser grid patterns. The carbon and oxygen rates were determined in respect to the material thickness and the maturation time. Two oxides, hematite and magnetite, were identified regarding the energy density of the gaussian laser beam. We explain the mechanism of their formation combining two pre-existing models, the appearance of laser induced active magnetite site and martitization process.

1. Introduction

In the past decades, most of the published works were focused on comprehensive studies of the interfacial behavior between solids and liquids [1]. Specifically, superhydrophobicity of material surfaces based on a multi-scale bio-inspired morphology is of great interest for both fundamental and applied researches. Such a surface behavior can be achieved by chemical etching [2], nanoparticle dispersion [3], plasma deposition or etching [4-5], electroless plating [6] and photolithography [7]. Dealing with metallic substrates, the superhydrophobic property is obtained thanks to material processes using both nanosecond or femtosecond laser patterning and (electro)chemical coating [8-12]. More precisely, in order to reach superhydrophobicity, i.e. values of water contact angles (WCA) above 150° and lowest contact angle hysteresis on metallic surfaces, double scale hierarchical structures are requested that can be obtained through laser processing leading to a composite solid-air-liquid interface. Hence, the contact area between droplets and surface decreases, and also its adhesive properties [13].

One may achieve a non-wetting effect with respect to a drop of water, by texturing a metal surface with a nanosecond laser [14-15], or with a femtosecond laser, giving thus a better precision [16-21]. In both cases, the initial effect of laser texturing is to drastically reduce the contact angle of a water drop on the surface. After laser irradiation, this hydrophilic property evolves over time to reach hydrophobicity or even superhydrophobicity in some cases [19-21]. The phenomenon is commonly known as aging. Investigations about wettability transition are mainly carried out in the literature from the chemical perspective [15-22] as the fresh surface goes through chemical reactions with the environment [23].

After laser interaction, the carbon and oxygen concentration are changing without the possibility to precisely determine the element or the reliable mechanism of the wettability alteration. Some authors, including Bizi-Bandoki *et al.* [17], mentioned an increase of oxides quantity as well as a decrease of the carbon amount, in order to explain the transition from hydrophilic to hydrophobic state, while other authors like Kietzig *et al.* [18], put forward the hypothesis that the key point of the chemical maturation is the increase of carbon proportion on surface by CO₂ adsorption correlatively with the decrease of oxygen amount.

Several aging techniques are being reported in the literature, for instance under controlled, active or neutral environment, or even under vacuum [23], [24]. Annealing is a further technique depicted in ref. [22], [24]. These various types of storage condition are useful to evaluate the impact of carbon, oxygen and humidity on WCA separately. Most of the publications are in concern with the ambient air moisture, like in our case. The texturing will be carried out by femtosecond laser on steel surfaces. Several analysis techniques are used to monitor the wettability, to determine the proportions of chemical elements present on the surface (EDX) as well as on the extreme surface (XPS), but also, the type of oxidation generated by the laser (Raman).

In this paper, special attention is focused on the variation in surface wettability, relating WCA measurements with chemical maturation in respect to the laser-generated ablation method. The knowledge of the chemical nature of formed oxides and their appearance mechanisms is an important step in order to give an explanation on the role of carbon and oxygen in our case.

2. Experimental part

2.1. Material

In this work, the sample is made of a 40CMD8+S steel, commonly used in mold industry. According to the manufacturer's datasheet, in addition to its 95.95% iron content, the bulk consists of several other elements such as 1.90% chromium, 1.50% magnesium, 0.4% carbon, 0.20% molybdenum and 0.05% sulphur. Samples with a thickness of 5 mm are treated without prior polishing, their initial roughness Ra is around 0.3 μm .

All the samples are ultrasonically cleaned in a solution composed of 50% acetone (CAS No. 0067-64-1) and 50% ethanol (CAS No. 0064-17-5) for 5 min, then dried rapidly with a unidirectional flow of hot air to avoid any trace of pollution or organic contamination. Considering the frequent presence of non-adherent oxides on the top of laser textured surfaces, the ultrasonic post-treatment also allows us to increase the repeatability of the measurements.

When the protective layer is removed from a steel surface (e.g. machining oil from manufacturing), it will locally but lightly oxidize after a few months of storage in the humid ambient air, which may affect the aging study. In order to estimate the impact of this slow natural oxidation, an empirical analysis of the evolution of ultra pure WCA was carried out during 5 months. According to the result table 1, we did not notice a significant evolution. The discrepancies in the values are mainly related to the inhomogeneity of the surface. Indeed, the deposition of a drop of water on a steel irreversibly alters the area. Each value of WCA is an average of 3 separate measurements.

Time (month)	1	2	3	4	5
WCA ($^{\circ}$)	77.8 ± 0.8	88.0 ± 1.7	88.5 ± 0.4	96.2 ± 0.9	91.6 ± 1.7

Table 1. Evolution of the contact angle of a drop of water on a 40CMD8+S steel surface stored in ambient air under 40% humidity over 5 months.

2.2. Laser texturing and maturation method

Laser surface texturing was performed with an ultrafast pulsed fiber laser process (Tangerine, from Amplitude Systèmes). It delivers pulses around 300 fs duration at 1030 nm

with a 250 kHz repetition rate. Mainly, the mean laser power was reduced to 1 W which corresponds to a fluence of 0.56 J.cm^{-2} for a Gaussian beam profile and a spot size of $30 \mu\text{m}$. The texturing of samples was ensured with a galvo head scanner and the pattern were chosen to approximate the lotus leaves morphology [1] in a square grid pattern. The grid consists of horizontal and vertical ablated lines called “trenches”, spaced $25 \mu\text{m}$ or $40 \mu\text{m}$ apart. The objective is to generate a multi-scale array of protrusions in two distinct ways, in order to compare the effect of a complete irradiated samples, and samples presenting un-textured zones with low or zero energy densities due to the Gaussian profile of the laser beam. Consequently, a first grid (G40) has been fabricated without trench overlap ($40\mu\text{m}$ pitch grid), and a second one (G25) has been made with a 20% trench overlap ($25\mu\text{m}$ pitch grid). As a matter of fact, G25 protrusions appear to be round shaped (figure 1a to 1c), whereas G40 ones turn out “more squared” with prominent “ridges” on the edges (figure 1e to 1g). A total of 40 scans was necessary to pattern trenches of around $15 \mu\text{m}$ deep. The longitudinal spot overlap was maintained at 90 % corresponding to 10 pulses per spot. The multiscale structure was reached with this process as shown on magnifications figure 1 c) and g) where Laser Induced Periodical Surface Structures (LIPSS) cover all irradiated zones.

After laser texturing processes and ultrasonic bath cleaning, samples were stored in ambient air at 40% RH, and regularly tested for wettability. Some of them were measured every hour, some other samples were analyzed once per day.

2.3. Surface characterization

Substrate roughness and topography were measured with a 3D profilometer (InfiniteFocus, Alicona Imaging GmbH, Austria). The horizontal resolution can reach $0.5 \mu\text{m}$ while vertical resolution is about 10 nm . Using the focus variation method in white light and a limited depth of field optical system, a numerical reconstitution can be achieved to study most of our micrometrical scale surface structures.

Morphologic surface characterization was carried out using a scanning electron microscope (SEM, JEOL, JSM 6510LV) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS). All spectrum was obtained with a 2048×1536 format resolution at 10 kV and averaged on 10 passes of 4 min each.

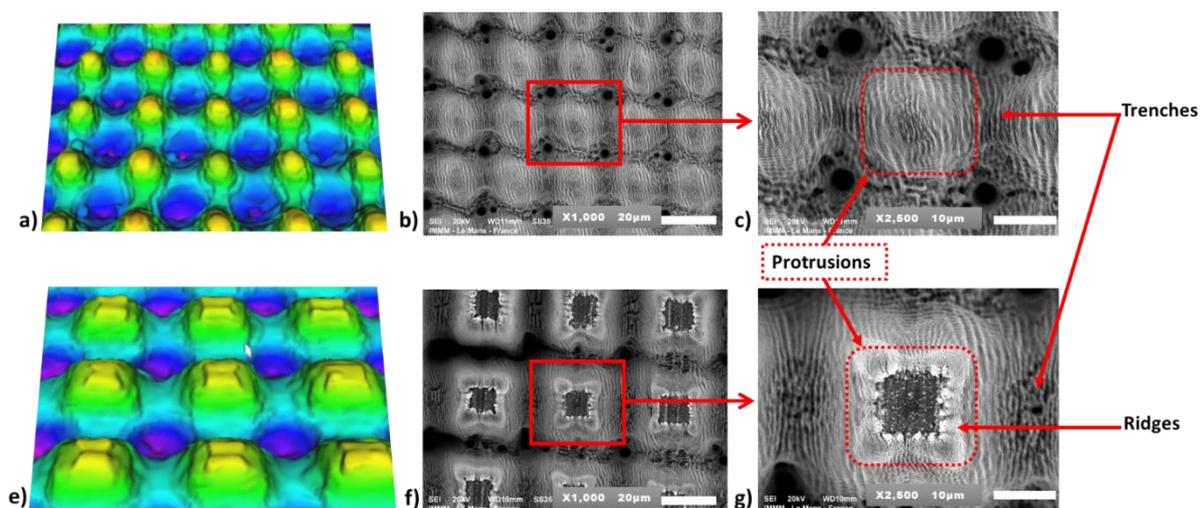


Fig. 1. Morphological structure of femtosecond laser texture steel samples. On top, the 3D profile of G25 substrate (a), with its corresponding SEM picture at x1000 (b) and x2500 magnification (c). On bottom, the 3D profile of G40 substrate (e), with its corresponding SEM picture at x1000 (f) and x2500 magnification (g).

Chemical surface characterization was performed with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) instrument (Kratos Axis Nova, Analytical, Manchester, UK, Institut des Matériaux de Nantes, France) with the monochromatic Al K α beam at the electron emission angle of 90° relative to the sample surface. The pass energies for survey spectra were 80 eV (0.5 eV increment). The background subtraction was performed, and the resolution fitting accuracy is 5%. The quantification of XPS spectrum was performed with CasaXPS software (Casa Software Ltd.). Low resolution XPS analysis allows the determination of the surface atomic composition. The measurements were performed on multiple substrates, textured at different periods of time. Due to measurement delay, the analysis was focused on the quantitative low resolution XPS spectra.

Raman spectra of samples were also performed with a LabRam ARAMIS spectrometer (Horyba Jobin Yvon, France) in ambient air. The spectra were excited with 632.8 nm radiation from 100 cm⁻¹ to 1550 cm⁻¹ with a resolution around 2 cm⁻¹. The scans were obtained during 20 seconds each 500 cm⁻¹ step size. The laser beam was focused on the substrate to obtain a spot size of 10 μm in diameter. The power was reduced below 0.4 mW to avoid sample degradation.

In order to evaluate the wetting properties, the static contact angle was measured using the sessile drop method [25] by mean of an automated optical tensiometer (Attension Theta Lite, Biolin Scientific, Sweden). The static contact angle of ultra pure water droplet of 2 μL was numerically captured and calculated by the embedded OneAttension software. Each WCA was measured three times on different areas of the same sample, and on three different samples

bearing the same texture. Then, the average values were used. Since water droplets had the tendencies to spread onto the textured surface, especially a few hours after laser interaction, the WCA measurement was taken one second after the separation of the droplet from the tip, thanks to the video camera. In this paper, samples were considered as superhydrophobic when the 2 μ L droplets were not be able to stick on the surface.

3. Results

3.1. Contact angle measurements

The evolution of WCA for the two substrates G25 and G40 is shown in figure 2. In order to highlight the role of the ultrasonic bath after laser treatment, two series of samples are studied: with and without cleaning after laser interaction. The reference sample has a static contact angle value of about $59^{\circ} \pm 3^{\circ}$, whatever the cleaning. Immediately after texturing, and regardless of the texturing conditions, substrates are totally hydrophilic ($WCA \approx 0^{\circ}$). This behavior lasted for 2 hours after irradiation. Four hours after irradiation, their respective WCA evolves rapidly to reach a plateau around 100° , i.e. almost 40° higher than with the untreated reference sample. However, the deposited drops are not stable during the measurement: they spread rapidly inducing high standard deviations during the first few hours (fig 2).

G25 substrates have a slightly faster kinetics than G40 substrates. One may fit the curves by an exponential equation like $WCA = \theta_{st} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$, where θ_{st} represents the WCA asymptotic value and τ the time constant. θ_{st} varies slightly from one substrate to another, with $126^{\circ} \pm 3^{\circ}$ for G25, and $125^{\circ} \pm 1^{\circ}$ for G40 without ultrasonic post treatment. In table 2, we summarize the different time constants τ and the WCA asymptotic value θ_{st} for G25 and G40 substrates. WCA_{st} with ultrasonic post-treatment is $118^{\circ} \pm 2^{\circ}$ for G25, and $123^{\circ} \pm 2^{\circ}$ for G40, which is approximately the same value as for the G25 and G40 without ultrasonic bath. The time constants range from around 2h to 4h with cleaning. At an equivalent energy density, A.M. Kietzig et al. mention similar time constants on steel surface [19]. Without cleaning, values are doubled.

It is important to note that, despite the mathematically calculated values of θ_{st} , all the studied substrates reach a superhydrophobic state after 2 or 4 months of storage. Indeed, the drops remain attached to the tip of the needle of the measuring device without sticking to the surfaces.

It should also be noticed that, cleaning any aged textured sample in an ultrasonic bath makes the substrate hydrophilic again. Then, such a sample will retrieve its initial WCA, and will sometimes become even superhydrophobic after one month.

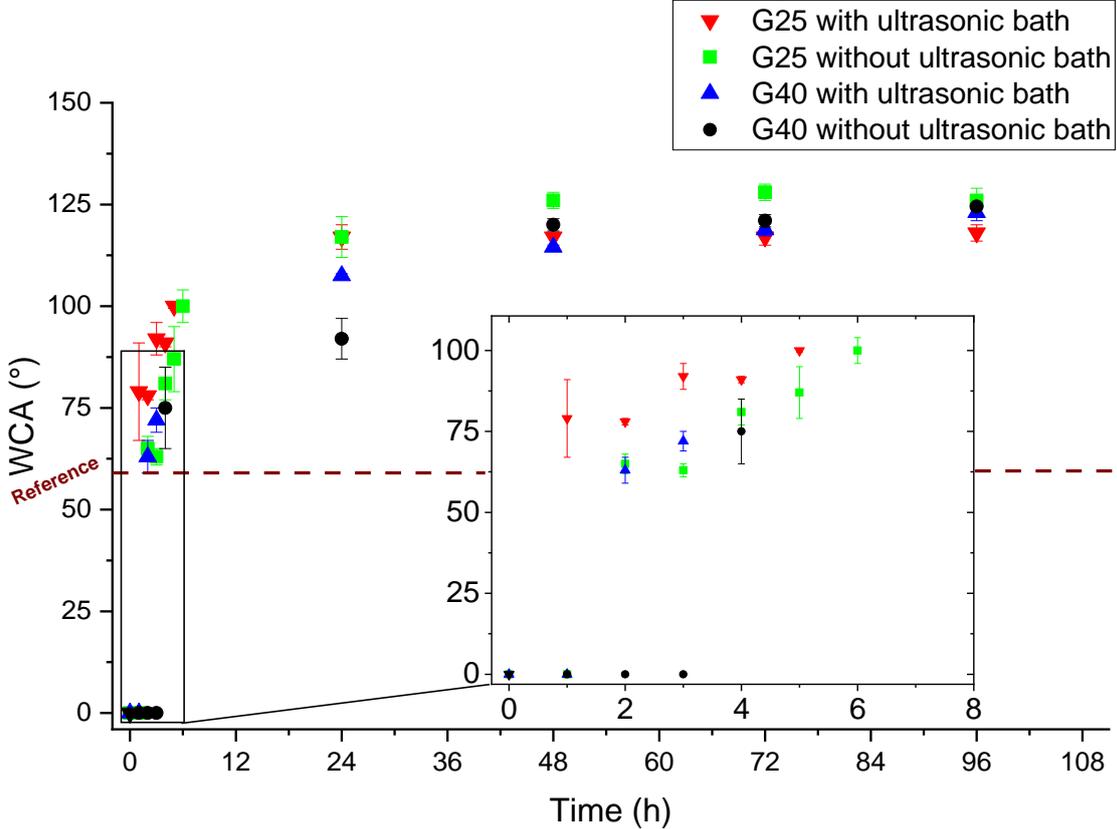


Fig. 2. Dependence on aging time of the G25 and G40 wettability with or without ultrasonic post treatment. The dash line at 59° shows the initial WCA of a non-textured substrate.

Substrate	τ	θ_{st}
	(h)	(°)
G25 with ultrasonic bath	1.98 ±0.1	118 ±2
G25 with no ultrasonic bath	4.03 ±0.03	126 ±3
G40 with ultrasonic bath	3.54 ±0.7	123 ±2
G40 with no ultrasonic bath	10.4 ±0.15	124 ±1

Table 2. Time constants and steady state WCA for the different substrates.

3.2. Raman analysis

The Raman analysis was performed in the first hours of maturation when the substrate is still fully wettable, in order to detect variations in chemical composition of the textured material on different locations.

The spectrum of untreated steel shows no vibration bands in the studied wave number range from 100 cm^{-1} to 1500 cm^{-1} (figure 3, a. curve). As a result, no trace of oxidation on the surface of the material is detected. The spectrum corresponding to the ridges of G40 substrate (figure 3, b. curve), shows narrow bands ($218, 282, 397, 486, 597$ and 671 cm^{-1}) matching the spectrum of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [26], [27], the most common and stable phase of iron oxide III. All these bands are also observed on a steel sample maintained in distilled water for 5 days (figure 3, c. curve). Hematite is therefore the main element in the corrosion layer developed on the surface. One may notice that spectra of pristine sample shown here (figure 3 a) and G40 protrusion centers (see SEM picture figure 1 g) are similar. Protrusions of irradiated sample has then an unchanged chemical composition.

From the laser patterning and its gaussian profile, it can be observed that the G40 ridges were formed by a low energy density, probably at an energy of the order of a high thermal treatment. Closer to the beam center, the interaction rather corresponds to laser ablation without any thermal oxidation. The G40 trench is therefore formed at high energy and its Raman signature (fig 4, a. curve) is compared to those of the entire G25 surface (fig 4 b and c). Despite the slight energy distinction that can be made between the high energy of the center of the beam for trenches and the lower energy density that forms G25 protrusions (with pitch scans overlapped by 20%), the three Raman spectra show the same wide band at 662 cm^{-1} of varying intensity corresponding to the formation of magnetite (Fe_3O_4) [26-28]. The presence of the same oxide under different texturing conditions allows us to state that energy distribution is a major factor in the formation of oxide on the surface sample.

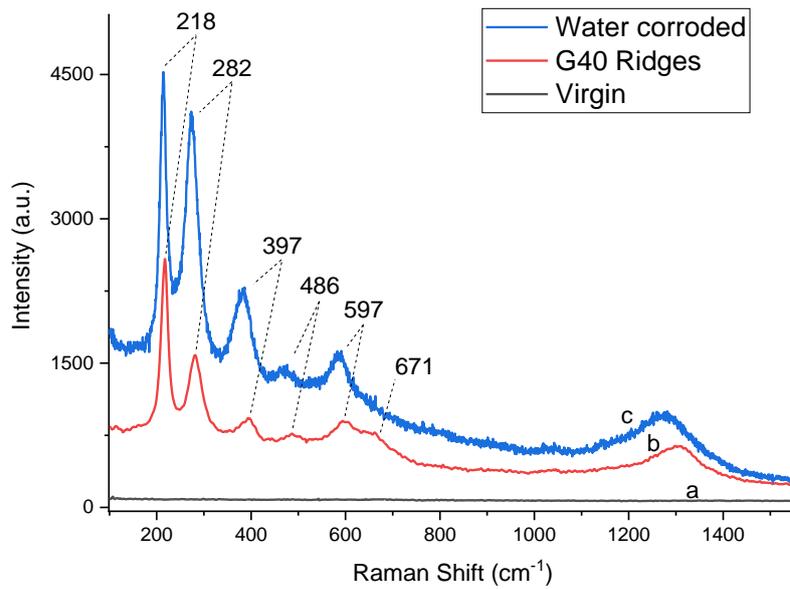


Fig. 3. Comparison of Raman spectra of 3 different steel surfaces: (a) Virgin sample, (b) ridge of a femtosecond laser textured protrusion few hours after the laser treatment, (c) corroded sample in distilled water for 5 days.

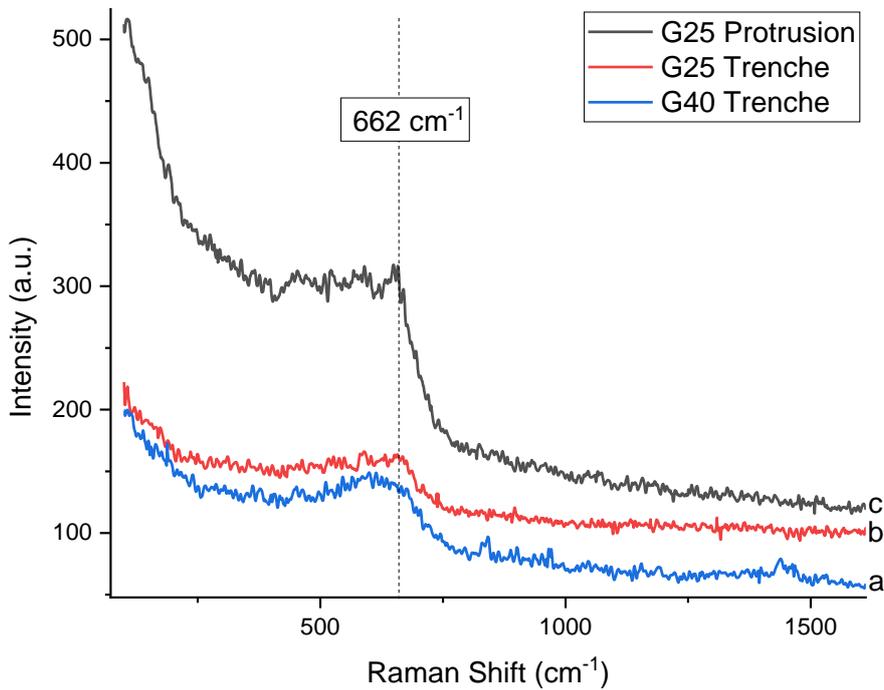


Fig. 4. Comparison of Raman spectra of magnetite peak (Fe_3O_4) at 3 different locations of a textured substrate: (a) G40 trench, (b) G25 trench, (c) G25 protrusion.

3.3. XPS Analysis

XPS is used to determine the elemental composition of the sample for both G25 and G40 patterns, after 2, 5 and 15 days of maturation. As expected, XPS survey spectra (fig 5) reveal peaks at 284.9 eV corresponding to C1s, 529.9 eV for O1s and 710.9 eV for Fe2p core electrons on both patterned structures. Other elements like Ca2p (at 347.4 eV) and Co2p (at 782.9 eV) are sometimes detected, but remain rare and with proportion low enough to be neglected. The G40 spectra for all maturation states (fig 5) show that femtosecond laser irradiation led to a substantial and progressive alteration of chemistry (G25 spectra are identical to G40 ones).

All normalized atomic percentages are summarized in figure 6. Atomic percentage of the virgin sample (marked as 0) was 50.5% \pm 2.2% for C1s and 34.1% \pm 1.2% for O1s and 15.4% \pm 1.4% for Fe 2p. For each surface structure, we notice an increasing proportion of oxygen (red curve) until the 15th day of aging with 49.9 % \pm 1.5% for G25 and 48.3% \pm 3.8% for G40, and a decrease of carbon (blue curve) of 36.0% \pm 1.0% for G25 and 34.8% \pm 6.8% for G40 as observed in Bizi-Bandoki *et al.* [17]. According to Divin-Mariotti *et al.* [20], the ablation process of several micrometers deep of stainless steel implies an important decontamination of the extreme surface and the appearance of a highly reactive surface. In our case (40CMD8+S steel), a similar process may occur and it becomes more significant in the case of full irradiated sample G25. In addition, the plateau values of all involved elements at the 15th day past laser irradiation are relatively close for G25 and G40 substrates, as shown in figure 6. No remarkable information were observed concerning Fe2p evolution.

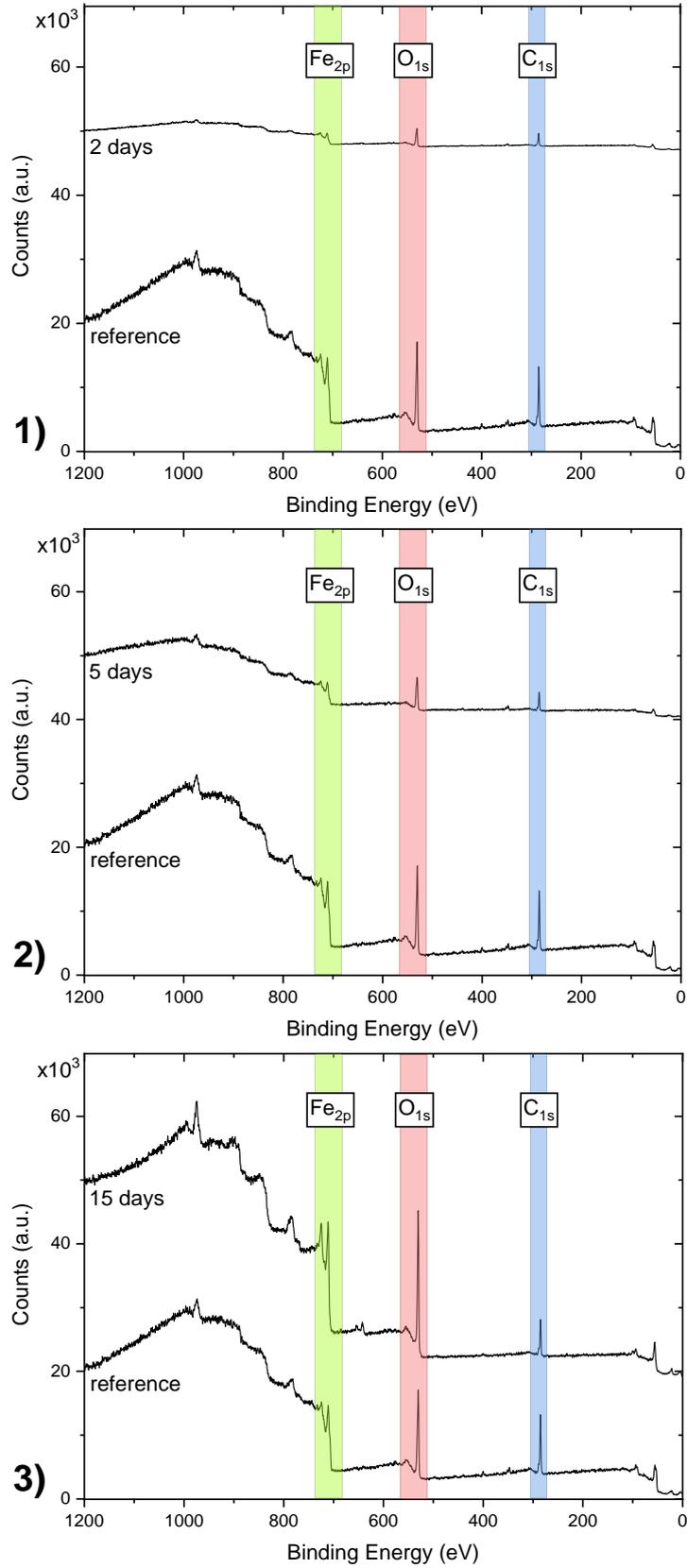


Fig. 5. Comparison of XPS survey spectra over aging time of 2, 5 and 15 days for 40 μm patterning structures and blank sample.

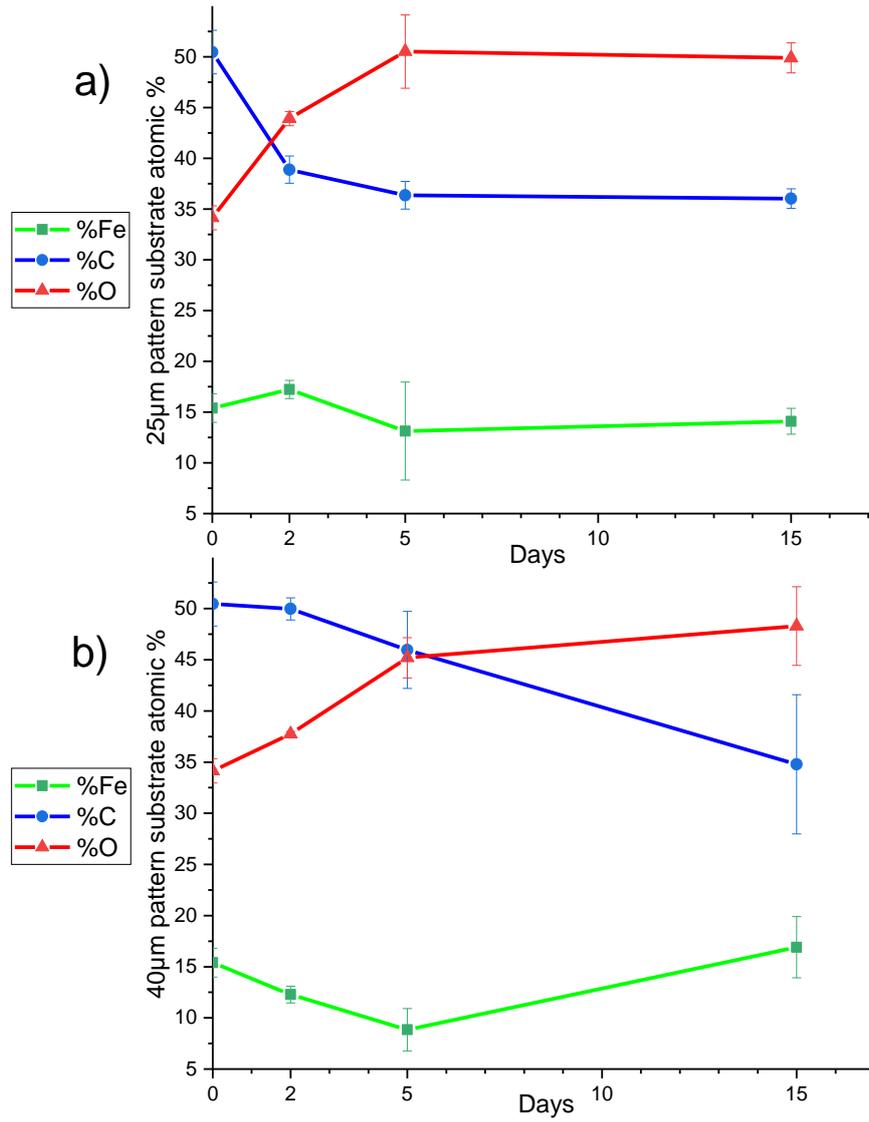


Fig. 6. Dependence of atomic proportion of iron, carbon and oxygen (issued from XPS spectra) on aging duration for 25 (a) and G40 (b).

3.4. EDX analysis

EDX mapping for the three elements was performed on textured samples aged in ambient humid air over 15 days (fig 7). The images highlight the repartition of the concentration of iron (in green), carbon (in red), and oxygen (in blue) for both patterns. SEM images (a) and EDX ones (b to d) are shown for G25 patterns (figure 7-1) and for G40 ones (figure 7-2). The horizontal dark strips on the colored EDX pictures are caused by the angle of the incident X-ray, and the impossibility for the photons to reach shaded areas. For G40 samples, the singular location of oxygen in a square shape indicates a high level of oxidation whereas the concentration of iron in the same area is decreased. In contrast, G25 samples generate a uniform distribution on almost all elements. One may observe the slightly brighter oxygen concentration at the protrusions spot: this can be explained by the repartition in deposited energy due to the gaussian profile of the beam which is the main difference between both G25 and G40 structures. This implies that the choice of a specific laser patterning strongly affects the surface chemistry.

Considering the theoretical composition of the 40CMD8+S issued from the datasheet, 95.95% of the bulk is composed of iron, 0.40% of carbon and no oxygen. Obviously, the EDX analysis of virgin sample (1 μ m deep only) shows a different chemistry, with a composition of iron 85.1% \pm 1.0%, carbon 10.1% \pm 1.0%, and oxygen 1.0% \pm 0.2% (see figure 8). The weighting of other elements (e.g. Mn, Cr, or Si) is not sufficient to be relevant. For both G25 and G40, the presence of oxygen increases caused by the oxidation induced by laser interaction. As expected from the colored levels of the elements in figure 7, G40 samples has 13 times more oxidized surface than virgin steel surface; for the G25, it is about (only) 4 times. These differences might be associated with the internal oxidation zone (under the border of the G40 ridges) compatible with the penetration length of EDX incident X-rays [29].

The amount of carbon located on the surface also rises after laser irradiation and is more significant for the G40 (16.5% \pm 1.0%) than for G25 (13.5% \pm 1.0%). This can be explained by the enhancement of C diffusion due to a low fluence at the edge of the gaussian beam that lead to thermal effect [30]. The lower the fluence below the ablation threshold, the bigger the thermal effect, thus followed by carbon diffusion.

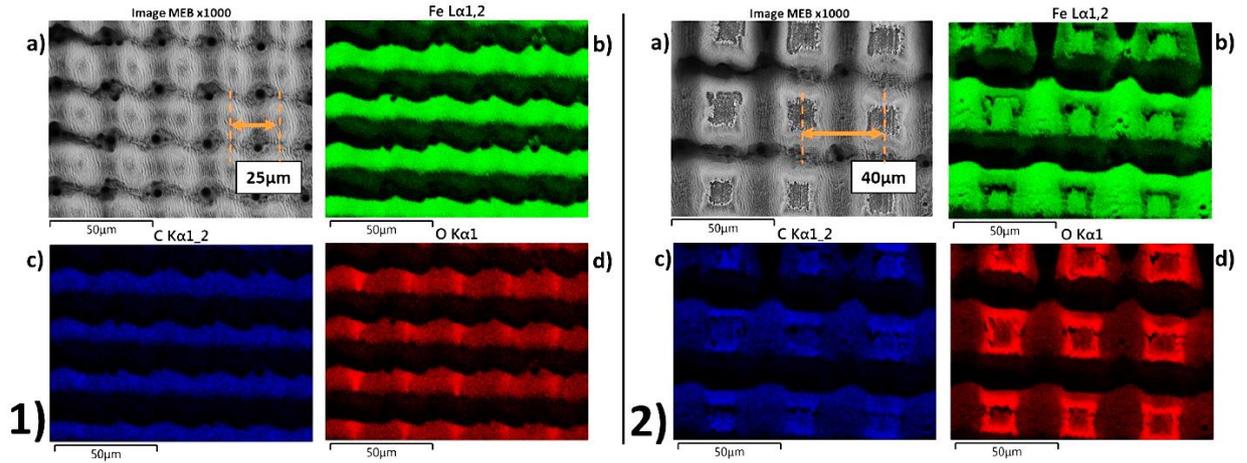


Fig. 7. SEM and EDX analysis of the G25 and G40 patterns 15 days after laser texturing. 1) On the left, G25 texture. 2) On the right G40 texture. SEM picture (a), and their corresponding EDX mapping (from b to d) for each main element.

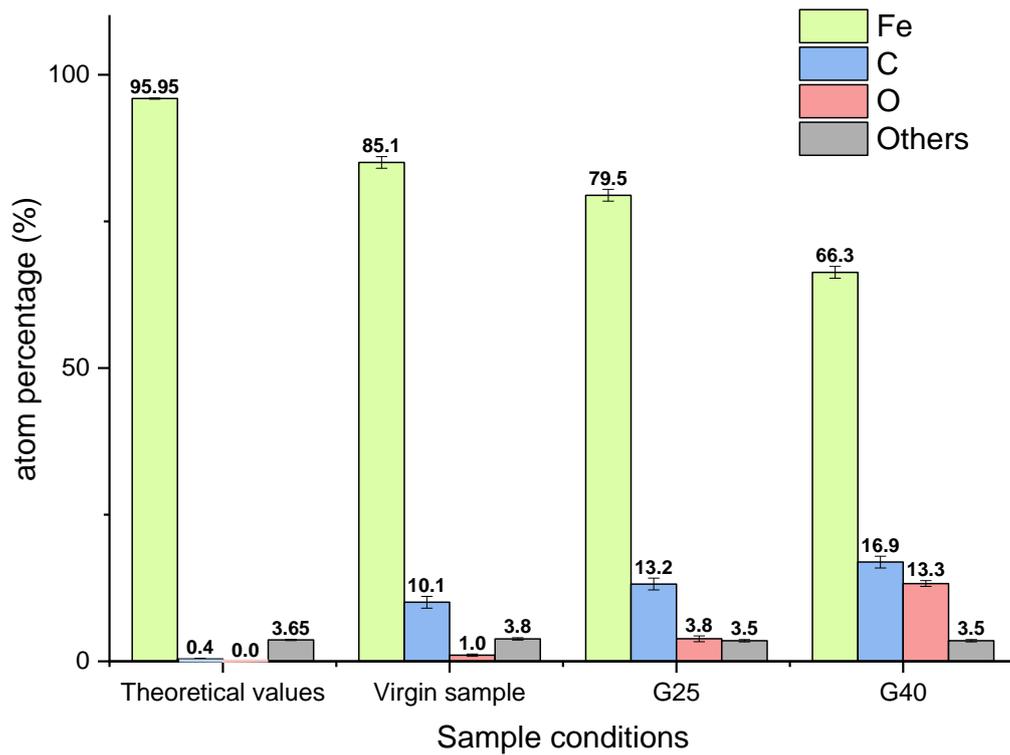


Fig. 8. Elemental percentage of iron, carbon and oxygen at the surface of the samples in different states compared to the datasheet values of 40CMD8+S. Virgin surface and two different laser patterning samples after 15 days of aging.

4. Discussion

Most of the papers dealing with wettability survey on aging after laser texturation, indicate a so-called steady state, where WCA no longer evolves [14], [20]. Our first results indicate the same trend since the WCA values at day 4 remain close to those at day 30. However, there is an apparent contradiction with the superhydrophobic phenomenon that occurs after a few months. As a matter of fact, it seems judicious to replace the usual exponential regression by a double regression, one with a short time constant of few hours, and a second one, more likely approaching several months.

To validate this hypothesis, one might explore long term analysis. Moreover, the reversibility of wettability condition, and hence the surface chemistry, after an ultrasonic bath, validate the reinterpretation of the steady state. The apparent phenomenon might be explained by an oxidation gradient over time along thickness of the material.

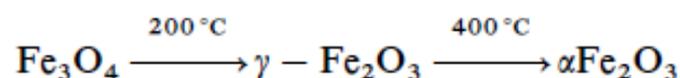
According to the energetic distribution of the laser applied to G25 and G40 configurations, and their corresponding Raman spectrum implying distinct chemistries, we expected a more significant difference between the measured contact angles. Nevertheless, the quantitative XPS results of the involved elements of the extreme surface, shows similar percentages for both patterns. The slight variation between the time constants of the two pitch grid substrates (table 2) may be due to hematite presence on G40 ridges slowing down the chemical surface reorganization. Indeed, G25 has been formed with a 20% overlap of the laser spots, so that the surface is essentially composed by magnetite. Also, when no post ultrasonic bath cleaning is performed, time constants are almost doubled, supporting the idea of a slow down in reorganization.

Like most of articles in the subject for the same material [18], [19], it can be found that G25 and G40 substrates evolve quickly hour after hour. However, time constants can be counted in days when different material is used or when one of the numerous choice of laser parameters is changed. Indeed, industrial steels like 40CMD8+S are not frequently studied; stainless steel is practically the only studied metal when it comes to laser processes aging topic. It may also confirm the lack of steady states in our experiments.

The XPS analysis allows us to calculated C1s/O1s ratio with an initial value of 1.5 before treatment, progressively decreasing to 0.72 for both patterning samples. Same values were already found on stainless steel by Divin-Mariotti *et al.* [20] but for a longer aging duration (53 days) in similar atmospheric storage conditions. As a result, it seems that there is an

equilibrium ratio of steel surface regardless of the kind of texturation. Therefore, one may conclude that the surface chemistry is prevalent, rather than the physical ablation; so further investigation has to be made.

Finally, Raman spectra show two kinds of surface oxidation type; for G25, only magnetite has been detected, and for G40, hematite has been spotted on protrusion ridges and magnetite on trenches. In order to have a further understanding of these distinct oxidation formation, we could consider Kietzig *et al.* model [18], in which laser interaction (with no further precision) induces the creation of active magnetite sites $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ ($0 < \delta < 1$) acting like a catalyst to CO_2 molecules in the dissociative adsorption. This model could explain the aging of textured samples and the rise of the carbon amount, according to the $1\mu\text{m}$ deep EDX spectrum. However, it cannot justify the hematite on the ridge of G40 protrusions. Chourpa *et al.* [26], leads to a better understanding of laser and oxide structures behaviors. They proceed to an invasive Raman analysis on a material called black iron oxide; in other terms, they used a laser power above the oxidation threshold. This material contains a mixture of hematite and magnetite. The Raman spectrum reveals hematite and laser-induced hematite due to magnetite oxidation. This common phenomenon of magnetite alteration into hematite is called martitization [25], [31]. An intermediary unstable oxide, maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), can be formed according to the following phase transition [25]:



A possible explanation for hematite presence in G40 ridges, would involve a martitization of the induced active magnetite sites as described by Kietzig *et al.* model [18]. Because of the low energetic profile of the border of the gaussian beam, there is not enough energy density to perform laser ablation. Nevertheless, knowing the high repetition rate of the laser inducing thermal accumulation [32], it may be sufficient to chemically alter the structure above 400°C and to take part in hematite formation. Femtosecond lasers has an extremely low thermal effect, so that laser ablation is the only phenomenon that occurs in G25, hence, it explains why magnetite is the only oxide that remains.

5. Conclusion

It has been shown that, texturing grid patterns on a 40CMD8+S steel with a femtosecond laser leads to a decrease of carbon and an increase of oxygen proportion on the extreme surface. Aging from hydrophilic to hydrophobic behavior was possible by the constant oxidation mechanism due to the humid ambient air of around 40% RH. Though, the gaussian profile of the laser implied that, on the first micrometers of the substrate, carbon amount increased due to carbon diffusion induced by low energy density region of the beam causing a thermal effect. Oxygen proportion also increases in this area. One of the main cause of this oxidation was established with the study of Raman spectrum on the ridges and the trenches. It has shown that the laser generates active magnetite sites on which martitization process occurs when thermal energy is induced; it explains also why these low density zones are principally hematite based, and why ablation leads to magnetite surface chemistry. Steel surfaces have their own maturation mode when wettability is focused. It allows us to develop more than one regression curve in order to explain the absence of steady state after sufficient aging time, and the short value of the time constant compared with most of the author's observations done on stainless steel. In the future, long duration aging surveys would be interesting, in order to determine precisely the time constant of the second exponential and when steady state is more likely to appear on laser textured steel samples. Also, a laser interaction modeling taking into account the thermal part of the gaussian beam is currently studied. In this way, a better understanding of laser induced oxidation will be proposed, as well as a better anticipation of the outcomes.

5. Acknowledgement

We thank the French ICUBE laboratory for the assistance with the Raman experiment and for providing us relevant assistance and advice.

This study is part of the FUI project "NEME" supported by the French agency ANRT. The authors wish to acknowledge and to associate the industrial and academic partners of this project; respectively Hutchinson, Meliad, Stacem, and IREPA LASER.

We thank IREPA LASER and the ANRT for funding the PhD scholarship

IV.4. Etude de la maturation des substrats texturés sous atmosphère contrôlée

Le dépôt par ablation laser pulsé (PLD) [9] sous flux de gaz (inerte ou réactif) a des conséquences sur la qualité du dépôt. Dans le cas de la texturation laser, c'est directement la surface ablatée qui est impactée. La station MUSE de texturation laser femtoseconde n'est pas équipée d'un système de mise sous vide. Il est néanmoins possible de diffuser un flux constant de gaz dans l'environnement proche de l'impact du laser que l'on nommera par la suite : gaz de confinement. Les gaz choisis sont l'argon pour son inertie chimique, le dioxygène pour son pouvoir oxydant, et le dioxyde de carbone par son caractère électrophile et pour l'apport de carbone à la surface impactant la mouillabilité d'une surface [8].

L'étude est focalisée sur les structures G40 avec post-nettoyage US. Toutes les texturations sont totalement mouillantes après l'irradiation laser. La figure 4.5 présente la cinétique de la mouillabilité du substrat témoin G40 texturé sous atmosphère standard, avec trois gaz de confinement, sur dix jours.

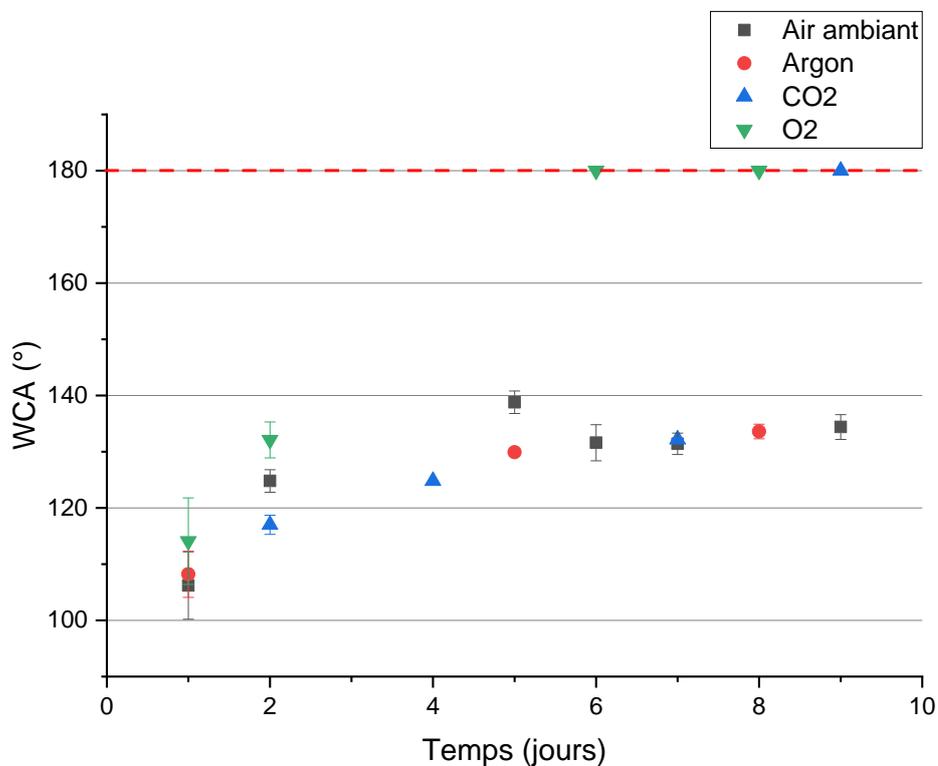


Figure 4.5 - Cinétique de la mouillabilité de substrats G40 texturés à l'ambiante, sous un flux d'argon, de dioxygène et de dioxyde de carbone.

On observe que la cinétique de maturation de l'échantillon sous argon, est identique à celle du témoin à l'air ambiant. Ils obtiennent des WCA autour de 133° et 134° au bout de 8 jours de maturation. L'apport de gaz inerte dans l'environnement proche du laser n'implique pas de cinétique particulière. Pour les gaz O₂ et CO₂, les substrats deviennent non mouillants au bout de 4 et 9 jours respectivement. Le dioxygène donne lieu au comportement superhydrophobe des surfaces texturées plus rapidement que le dioxyde de carbone. Une analyse XPS et la recherche des types de liaisons chimiques générées pourrait permettre de déterminer les raisons de cette différence en mouillabilité.

Par ailleurs, les substrats confinés à l'argon n'atteignent pas le stade non mouillant et ce, même après deux semaines de maturation contrairement à l'échantillon témoin. Il apparaît donc que la texturation sous confinement de gaz inerte rend plus difficile voire impossible l'obtention du caractère superhydrophobe. Ceci est expliqué par l'absence d'oxygène au moment de l'ablation et l'impossibilité d'oxyder la surface. Une analyse Raman sur chacun de ces substrats ou encore la réalisation de textures dans une chambre à vide secondaire (cf PLD) devrait confirmer cette hypothèse.

Les analyses EDX présentant les compositions atomiques des surfaces, montrent une disparité forte des éléments principaux : fer, carbone et oxygène. La figure 4.6 résume les pourcentages des éléments pour les substrats texturés à l'air libre et sous les trois confinements.

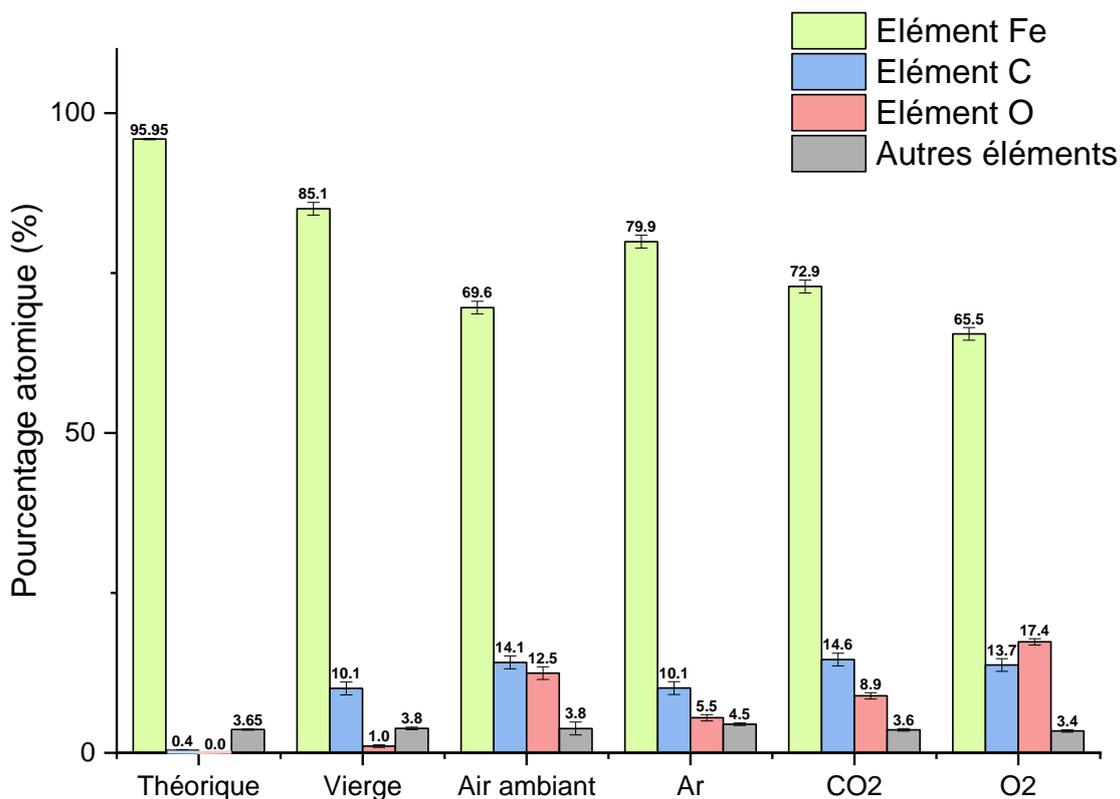


Figure 4.6 - Influence de l'atmosphère de traitement laser sur les pourcentages atomiques des éléments fer, carbone et oxygène, en référence à la composition théorique de l'acier mesurés par EDX pour l'acier vierge ou texturés G40 à l'air ambiant et sous 3 gaz de confinement

Ces valeurs sont comparées au substrat témoin sans texturation ainsi qu'à la composition théorique constructeur (cf. Tableau 1 de l'article). De manière générale, il apparaît que le plus fort taux de carbone est observé pour le flux de CO₂ (14,6 %) et que le plus fort taux d'oxygène correspond au flux d'O₂ (17,4 %). A l'inverse, le taux d'oxygène en présence de CO₂ (8,9 %) est plus faible qu'à l'air ambiant (12,5 %), de même pour le taux de carbone avec O₂ (13,7 % contre 14,1 %). Pour l'argon, les taux de carbone et d'oxygène sont moindres (respectivement 10,1 % et 5,0 % contre 14,1 % et 12,5 % pour le témoin). L'environnement gazeux lors du traitement laser influe directement sur le type d'élément présent en surface. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la composition atomique d'un substrat texturé en vide secondaire aurait sensiblement les mêmes proportions que la surface vierge de toute texturation laser. Les proportions en oxygène et carbone du substrat réalisé sous argon, et le fait que ces échantillons n'atteignent pas l'état superhydrophobe, montrent qu'une quantité seuil de ces éléments est nécessaire à la maturation vers l'état non mouillant au-delà de 5,5 % pour l'oxygène et 10,1 %

pour le carbone. Cependant, ce raisonnement ne tient pas compte du type de liaisons interatomiques générées par le laser et occulte le fait qu'une morphologie différente comme G25 ayant des proportions faibles en carbone et oxygène, atteint tout de même l'état non mouillant au bout de quelques mois (voir § IV. 3.4). Des mesures XPS sur les substrats confinés pourraient en partie lever cette indétermination.

La comparaison des images MEB des substrats des 4 environnements gazeux (figure 4.7) révèle une morphologie différente selon les cas. Les bordures sont plus ou moins prononcées selon les images des échantillons traités sous argon ou air ambiant. Les crêtes peuvent également doubler de taille selon le type de gaz : 10 μm x 10 μm pour le confinement à l'air libre et près de 20 μm x 20 μm pour le confinement O_2 . Nous en déduisons une modification de la qualité d'ablation selon les gaz, pouvant soit augmenter soit réduire la densité d'énergie déposée.

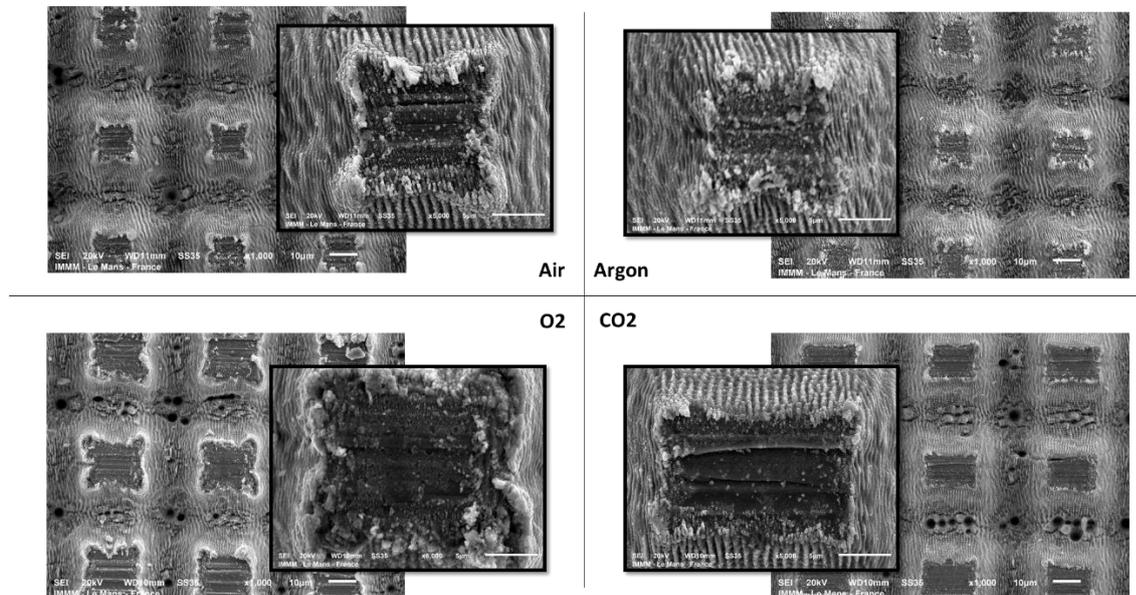


Figure 4.7 - Images MEB au grossissement x 1000 et zoom x 5000 des crêtes de substrat G40 réalisées à l'air ambiant, et sous confinement Ar, O_2 et CO_2 .

IV.5 Influence de la nature du matériau sur la maturation et la mouillabilité des surfaces texturées

L'emploi de métaux autres que l'acier permet non seulement d'étudier l'influence de la composition initiale ou la mouillabilité de la surface non traitée, mais aussi de travailler sur d'autres propriétés physiques comme la conductivité thermique, ces dernières ayant une incidence sur les fluences et fréquences de répétitions à adapter. Cette étude est menée sur l'acier inoxydable et l'aluminium pour le seul motif G40 obtenu pour une fluence de 0,91 J/cm² pour l'inox et de 1,78 J/cm² pour l'aluminium, contre 0,56 J/cm² pour l'acier. Tous les paramètres de texturation pour les trois matériaux sont résumés dans le tableau 4.2

	Fluence (J/cm ²)	Fréquence de répétition (Hz)	Nombre de passes	Recouvrement Longitudinal (%)	Recouvrement Transversal (%)
Acier	0,56	250	40	90	16 et -32
Acier inoxydable	0,91	100	10	68,5	-32
Aluminium	1,78	250	10	87,4	-32

Tableau 4.2 - Paramètres de texturation laser pour la réalisation de quadrillages G40 pour les trois métaux : acier, acier inoxydable et aluminium.

Quel que soit le matériau, la mouillabilité augmente avec le temps de maturation (figure 4.8) pour atteindre un caractère très hydrophobe voire superhydrophobe au bout de 15 jours pour l'acier, environ 9 jours pour l'aluminium et entre 4 et 6 jours pour l'inox (voir figure 4.8). Comme pour toute texturation, la mouillabilité initiale des échantillons est totale les premières heures. Ces différentes cinétiques avant l'hydrophobie ou la superhydrophobie viennent de la réactivité de chacun des matériaux et donc de leurs composition et structure chimiques de base et celles induites par le laser.

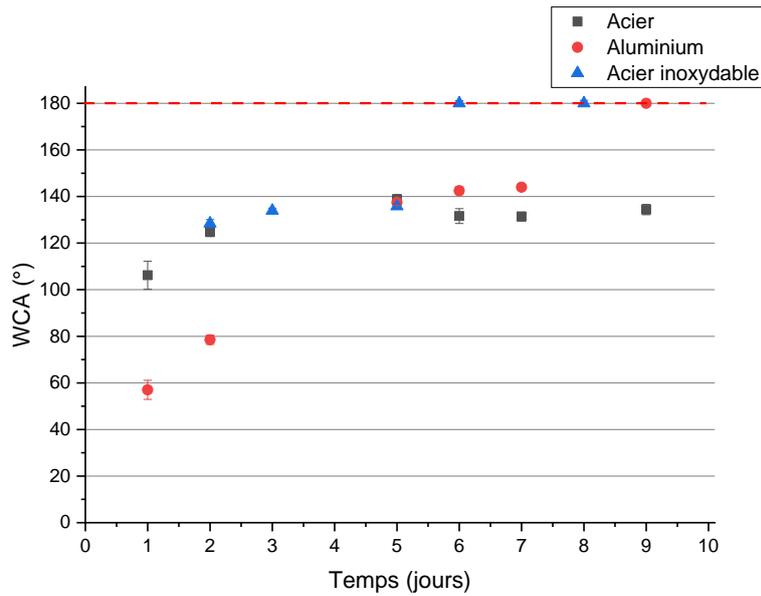


Figure 4.8 - Influence du temps de maturation sur WCA des trois substrats G40, en acier, aluminium et inox.

Le tableau 4.2 présente les pourcentages atomiques des différents substrats sans texturation (témoin) et avec (G40), obtenus par analyse EDX.

	Acier		Aluminium		Acier Inoxydable	
	Témoin	G40	Témoin	G40	Témoin	G40
Fe	85,06	69,6	--	--	72,14	51,15
Al	--	--	78,77	87,79	--	--
Ni	--	--	--	--	14,4	7,3
Cr	--	--	--	--	13,46	14,59
C	10,07	14,14	11,08	5,43	--	12,29
O	1,04	12,46	7,23	4,15	--	12,31
Autres	3,83	3,8	2,92	2,63	--	2,37

Tableau 4.2 - Pourcentage atomique du fer, aluminium, oxygène et carbone par analyse EDX de substrats témoins et G40 en acier, aluminium et inox.

Pour l'inox, on observe d'une part que l'absence initiale de carbone et d'oxygène en surface du témoin permet de mettre en évidence l'incorporation de ces éléments après la texturation, et

en proportion égales. D'autre part, le ratio Ni/Fe passe de 19,9% avant texturation à 14,2%, alors que le ratio Cr/Fe passe de 18,6% à 28,5%. La baisse en proportion du nickel et l'augmentation de la proportion de chrome pourrait impliquer que le laser favorise la création d'oxyde de chrome par rapport à l'oxyde de nickel.

La proportion de carbone C/Fe dans l'acier témoin est de 11,8% et passe à 20,3% pour l'acier texturé. Pour l'oxygène, O/Fe passe de 12,2% à 17,9 %. Nous pourrions penser que le laser augmente le taux de carbone ou d'oxygène, cependant, nos observations montrent que l'inox, obtient 24% pour les ratios C/Fe et O/Fe, alors qu'il n'en avait pas avant l'usinage. Nous en déduisons donc que les ratios de carbone et d'oxygène pour la texturation de l'acier ne sont pas obligatoirement liés à leur présence initiale dans le matériau.

Pour l'aluminium, il apparaît une diminution des taux de carbone et d'oxygène (de 14,1% à 6,2% pour C/Al, et de 9,2% à 3,6% pour O/Al) alors que l'inverse se produit pour l'acier et l'inox. Cela pourrait s'expliquer par la différence de fluence employée pour réaliser la texture (voir tableau 4.2). Il serait intéressant de procéder à davantage d'analyses comparant l'évolution EDX selon la fluence utilisée.

Nous venons de voir que le type de matériau et les différents choix de paramètres de texturation génèrent une chimie de surface plus ou moins hydrophobe. Les résultats indiquent que la seule composition en élément C et O ne permet pas de conclure sur l'évolution de la mouillabilité. Seule la connaissance des types de liaisons et des oxydes formés pourront expliquer l'état de la mouillabilité. Pour cela, des analyses Raman et XPS doivent être menées.

IV.6. Simulation de l'interaction laser femtoseconde avec le matériau

Nous l'avons observé plus haut, le profil gaussien du faisceau laser est à mettre en perspective avec les zones ablatées au centre des tranchées et les bordures de crêtes à faible densité d'énergie. Les conséquences sur la chimie ont pu être évaluées au moyen d'une analyse locale par spectroscopie Raman. La modélisation de l'interaction laser-matière tenant compte des paramètres expérimentaux accessibles, réalisée grâce à l'encadrement scientifique d'IREPA, a pour effet d'établir une cartographie de l'apport en énergie sur la texturation. Elle permet d'interpréter au mieux nos analyses Raman et EDX, mais également, de prévoir la formation

d'oxydes et leur répartition. A partir des données laser, nous avons développé un programme permettant de calculer la morphologie de la zone ablatée pour une texturation quelconque (G25, G40...) avec un taux de recouvrement quelconque. Enfin, une zone d'accumulation thermique (zone non-ablatée) a aussi été calculée selon ces paramètres (voir figure 4.9). Tous ces développements ont été effectués avec le logiciel Igor Pro (Wavemetrics).

Les données d'entrées sont majoritairement les paramètres expérimentaux de texturation laser mais aussi des caractéristiques physiques, comme par exemple le profil gaussien du laser femtoseconde. La principale variable est le seuil d'ablation relatif S_r correspondant au rapport :

$$S_r = \frac{d_\phi - d_A}{d_\phi}$$

où d_ϕ correspond au diamètre du faisceau et d_A au diamètre au sein duquel le processus d'ablation a lieu.

La figure 4.9, présente les texturations obtenues à partir d'un profil laser donné (a), ici gaussien avec $2w_0 = 31 \mu\text{m}$. Le jaune correspond au seuil d'ablation relatif ($S_r = 0,6$) et en bleu le diamètre à $1/e^2$.

L'algorithme génère en sortie de nombreuses informations, notamment : des graphiques 2D et 3D de la morphologie obtenue grâce à l'emploi du paramètre expérimental du volume d'ablation par passage du faisceau et de l'accumulation thermique reçue par l'acier causée par la région du faisceau sous le seuil d'ablation (entre d_A et d_ϕ). Ainsi, la morphologie permet de contrôler le bon déroulement de la simulation et la répartition thermique permet d'effectuer le parallèle avec les cartographies EDX pour le carbone et l'oxygène. Dans l'exemple figure 4.3.b) et c), la morphologie de la zone ablatée et la zone d'accumulation thermique correspondent à une texturation G40 avec un taux de recouvrement de 90%. Les échelles comportent des couleurs relatives et sont exprimées en μm .

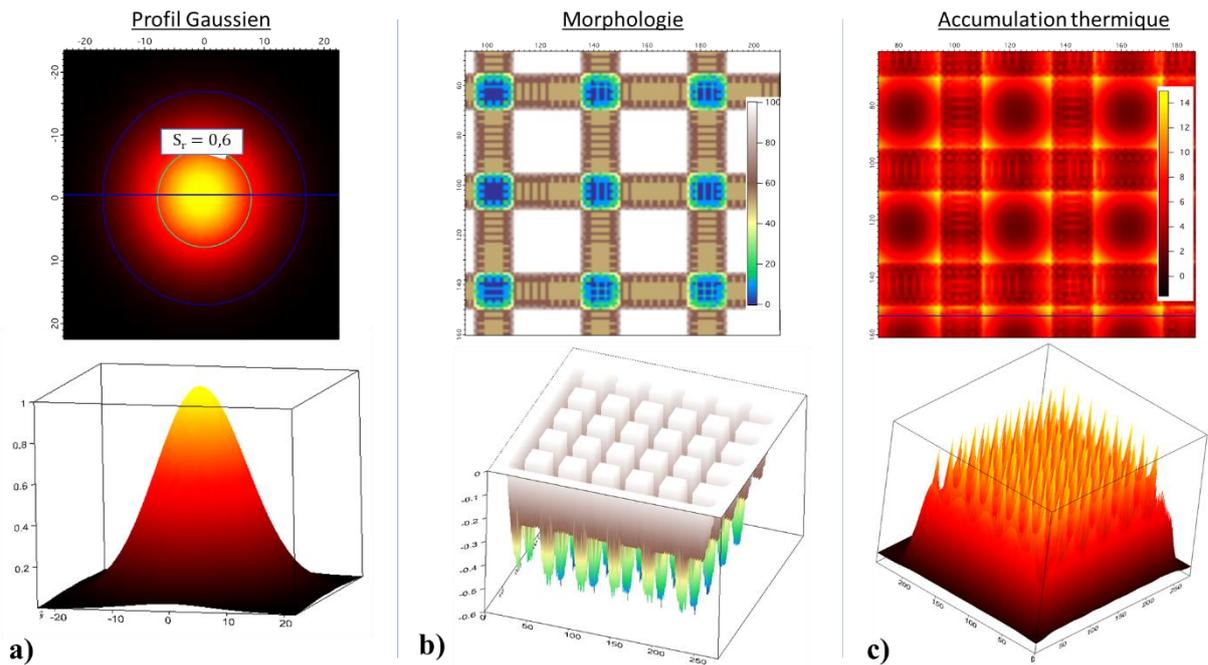


Figure 4.9 - Extraits de la simulation numérique modélisant l'interaction laser-matière sur l'acier. En a) le profil gaussien (échelle normée) et son seuil d'ablation relatif S_r , en b) la morphologie de la texturation obtenue et en c) les zones d'accumulation thermique (échelle relative).

D'autres résultats sont générés tels que la superposition des courbes théoriques et expérimentales de la topographie. La figure 4.10 présente en rouge, le profil le long des crêtes avec en traits fins le profil Alicona, et en trait plein le modèle numérique. De même pour les courbes bleues correspondant au profil le long des tranchées. Nous pouvons par ce biais, valider la robustesse du modèle.

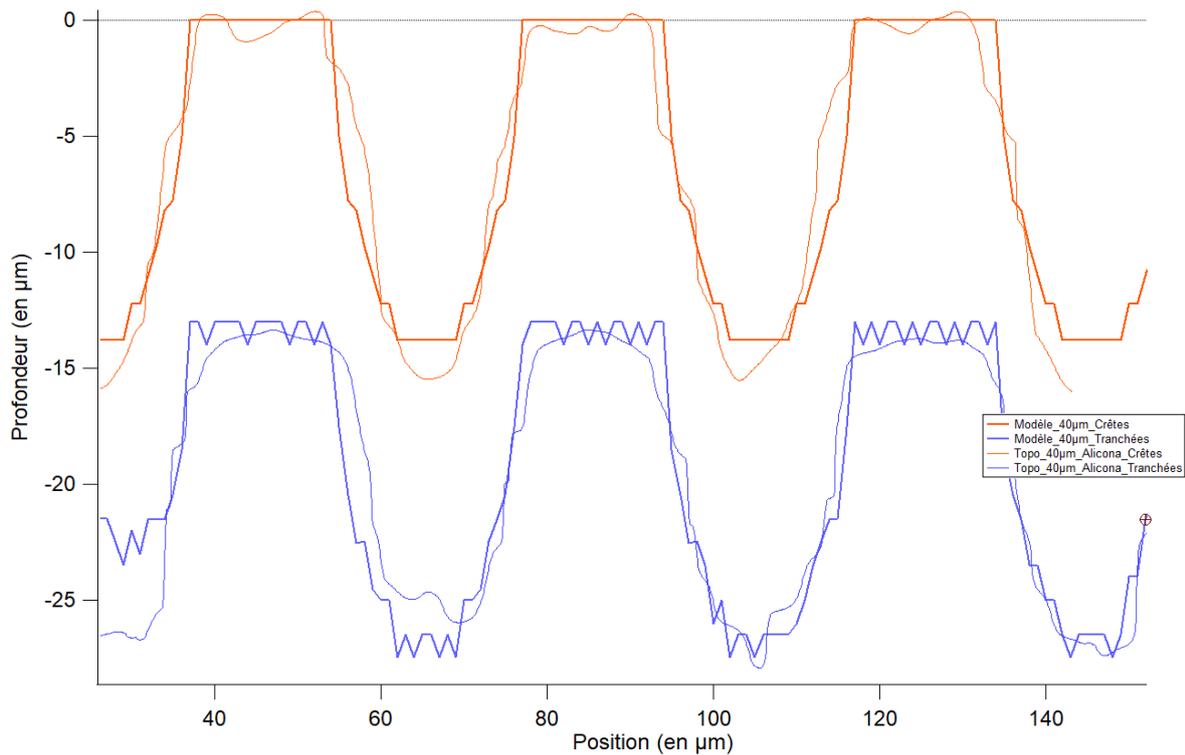


Figure 4.10 - Tracés du profil des quadrillages G40 par Alicona (traits fins) et par la simulation réalisée sur Igor Pro (traits pleins). En rouge le long des crêtes, en bleu le long des tranchées.

Voici une liste non exhaustive de l'apport d'une telle simulation une fois les bons paramètres implémentés :

- en déterminant le gradient de température atteint sur la surface par le laser, il est possible d'en déduire les zones où l'ablation a lieu, les zones où aucune irradiation n'est réalisée et les zones comportant des transitions de phase des oxydes (cf. § 4 de l'article) ; jusqu'à 200 °C pour la formation de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et 400 °C ou plus pour la formation de magnétite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [10] ;
- une compréhension sur la présence d'oxygène et de carbone en bordure de crête grâce au calcul de la répartition de l'énergie déposée pour chaque texturation ;
- une prévision des morphologies en jouant sur les paramètres laser ;
- l'extension de la simulation à des matériaux autres que l'acier, à des faisceaux ayant des profils top-hat ou à différentes longueurs d'ondes.

L'étude et l'amélioration de l'algorithme sont toujours en cours, et pourraient faire l'objet de nombreuses avancées dans le domaine de la maîtrise de la maturation chimique.

I.V.7 Conclusion de la partie laser femtoseconde

Ce chapitre relate une succession de travaux menés ayant pour objectif commun de se faire une idée plus nette de la maturation chimique des aciers texturés par laser femtoseconde. En partant de l'observation et la description du phénomène, nous avons fait varier des étapes du procédé post usinage comme le passage ou non dans un bain US ou l'environnement du stockage des substrats pour vieillissement. Dans le premier cas, nous remarquons que le nettoyage influe sur le caractère polaire de la surface, sur la cinétique de mouillage, et peut modifier des aspérités de certaines textures. Dans le second cas, nous remarquons que l'environnement ou type de gaz, influe également sur la cinétique de mouillage.

Un autre aspect de la maturation est que l'évolution de la chimie de surface se trouve être dépendante de la zone d'irradiation laser. En effet, les bordures de faisceaux de moindre densité énergétique induisent une présence d'oxyde plus prononcée sur la surface usinée. Le cœur du faisceau, hautement énergétique et centre d'ablation totale, induit une chimie de surface identique à une zone non usinée. Une étude approfondie des mécanismes de formation des oxydes a montré que le laser génère des sites de magnétite et où un procédé de martitisation s'opère de part la quantité d'énergie thermique mise en jeu.

L'analyse des différentes évolutions de la mouillabilité des aciers texturés, est usuellement décrite par une régression exponentielle. Cependant, les cinétiques particulières aux premières heures suivant l'usinage ainsi que la possibilité d'avoir des plateaux inexistant nous laissent à penser qu'une remise en cause de l'analyse par une exponentielle est nécessaire. Des analyses sur des durées plus longues pourraient permettre de déterminer avec plus de précision les lois mathématiques qui régissent ces variations.

Par la suite, les conditions de texturation ont été modifiées afin de d'évaluer l'impact que cela génère sur la mouillabilité. En premier lieu, il a été montré que lorsque le procédé de texturation laser s'effectue sous flux gazeux, des variations nettes en composition chimique de la surface usinée sont observées, comparé aux mêmes texturations réalisées sans ce confinement. Une des conséquences directes est la modification de la cinétique de mouillage suivant que le gaz contient une espèce inerte ou réactive. De plus, certains gaz provoquent une altération morphologique sans doute liée à une modification de la qualité de l'ablation. Autre changement dans les conditions de texturation est l'utilisation d'autres métaux que l'acier afin de pouvoir mieux évaluer le rôle des éléments chimiques au cas par cas. Il est apparu que le taux de carbone

et d'oxygène dans la composition initiale du matériau n'a pas de rôle majeur sur la composition chimique des surfaces texturées. En outre, nous avons souligné que la seule analyse des taux de présence de ces éléments n'apportera pas d'information suffisante pour conclure sur le type de mouillabilité que l'on obtiendra. Il serait judicieux d'analyser les types de liaisons chimiques et les différents groupes fonctionnels présents par spectroscopie XPS des substrats.

Enfin, une simulation de l'interaction laser développée par l'équipe a permis de rendre compte assez fidèlement de la topologie des texturations en implémentant les mêmes paramètres laser. Le programme permet également de cartographier la distribution énergétique en fonction de la texturation. Le développement approfondi d'un tel outil révèle une perspective prometteuse qui permettrait par exemple d'anticiper la morphologie finale par variation des paramètres inaccessibles, se servir de la répartition énergétique pour prévoir la composition chimique en se basant sur les analyses précédentes faites sur les oxydes, et enfin, permettre d'automatiser le procédé afin de réduire considérablement la quantité de travail expérimental et d'améliorer sa pertinence.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

Références dans l'article

- [1] Wilhelm Barthlott, Christoph Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1–8, 1997, doi: 10.1007/s004250050096.
- [2] Yan Liu, Yuan Bai, Jingfu Jin, Limei Tian, Zhiwu Han, Luquan Ren, "Facile fabrication of biomimetic superhydrophobic surface with anti-frosting on stainless steel substrate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 1238–1244, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.027.
- [3] Thomas M. Schutzius, Ilker S. Bayer, Gregory M. Jursich, Arindam Das, Constantine M. Megaridis, "Superhydrophobic–superhydrophilic binary micropatterns by localized thermal treatment of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)–silica films," *Nanoscale*, vol. 4, no. 17, p. 5378, 2012, doi: 10.1039/c2nr30979c.
- [4] David J. Marchand, Zachary R. Dilworth, Robert J. Stauffer, Erik Hsiao, Jeong-Hoon Kim, Jung-Gu Kang, Seong H. Kim, "Atmospheric rf plasma deposition of superhydrophobic coatings using tetramethylsilane precursor," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 234, pp. 14–20, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.029.
- [5] Fabio Palumbo, Rosa Di Mundo, Davide Cappelluti, Riccardo d'Agostino, "Superhydrophobic and Superhydrophilic polycarbonate by tailoring chemistry and nano-texture with plasma processing," *Plasma Process. Polym.*, p. n/a-n/a, 2011, doi: 10.1002/ppap.201000098.
- [6] Li Juan Chen, Miao Chen, Hui Di Zhou, Jian Min Chen, "Preparation of super-hydrophobic surface on stainless steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5, pp. 3459–3462, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.07.122.
- [7] Barbieri, Laura, Estelle Wagner, Patrik Hoffmann. "Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles," *Langmuir*, vol. 23, no. 4, pp. 1723–1734, 2007, doi: 10.1021/la0617964.
- [8] D. H. Kam, S. Bhattacharya, J. Mazumder, "Control of the wetting properties of an AISI 316L stainless steel surface by femtosecond laser-induced surface modification," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 22, no. 10, p. 105019, 2012, doi: 10.1088/0960-1317/22/10/105019.
- [9] Min Hong Kwon, Hong Shik Shin, Chong Nam Chu, "Fabrication of a super-hydrophobic surface on metal using laser ablation and electrodeposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 288, pp. 222–228, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.011.
- [10] Bao-Jia Li, Huang Li, Li-Jing Huang, Nai-fei Ren, Xia Kong, "Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, pp. 585–593, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.137.
- [11] B. H. Luo, P. W. Shum, Z. F. Zhou, K. Y. Li, "Preparation of hydrophobic surface on steel by patterning using laser ablation process," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 8, pp. 1180–1185, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.043.
- [12] Sona Moradi, Saeid Kamal, Peter Englezos, Savvas G. Hatzikiriakos, "Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 41, p. 415302, 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/41/415302.
- [13] W. Li, A. Amirfazli, "A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 292, no. 1, pp. 195–201, 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.05.062.
- [14] Van Duong Ta, Andrew Dunna, Thomas J. Wasley, Ji Li, Robert W. Kay, Jonathan Stringer, Patrick J. Smith, Emre Esenturk, Colm Connaughton, Jonathan D. Shephard, "Laser textured

- superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 365, pp. 153–159, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.019.
- [15] R. Jagdheesh, M. Diaz, S. Marimuthu, J. L. Ocaña, “Hybrid laser and vacuum process for rapid ultrahydrophobic Ti-6Al-4 V surface formation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 471, pp. 759–766, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.047.
- [16] P. Bizi-Bandoki, S. Benayoun, S. Valette, B. Beaugiraud, E. Audouard, “Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 12, pp. 5213–5218, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.089.
- [17] P. Bizi-bandoki, S. Valette, E. Audouard, S. Benayoun, “Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 273, pp. 399–407, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.02.054.
- [18] Anne-Marie Kietzig, Savvas G. Hatzikiriakos, Peter Englezos, “Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces,” *Langmuir*, vol. 25, no. 8, pp. 4821–4827, 2009, doi: 10.1021/la8037582.
- [19] A.-M. Kietzig, M. N. Mirvakili, S. Kamal, P. Englezos, S. G. Hatzikiriakos, “Laser-Patterned Super-Hydrophobic Pure Metallic Substrates: Cassie to Wenzel Wetting Transitions,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 20, pp. 2789–2809, 2011, doi: 10.1163/016942410X549988.
- [20] Synthia Divin-Mariotti, Pierrick Amieux, Alina Pascale-Hamri, Virginie Auger, Guillaume Kermouche, Frédéric Valiorgue, Stéphane Valette, “Effects of micro-knurling and femtosecond laser micro texturing on aluminum long-term surface wettability,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, pp. 344–350, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.025.
- [21] Martínez-Calderon, A. Rodríguez, A. Dias-Ponte, M.C. Morant-Minana, M. Gómez-Aranzadi, S.M. Olaizola, “Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 374, pp. 81–89, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.261.
- [22] Chi-Vinh Ngo, Doo-Man Chun, “Fast wettability transition from hydrophilic to superhydrophobic laser-textured stainless steel surfaces under low-temperature annealing,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 409, pp. 232–240, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.038.
- [23] Doogon Kim, Jang Gil Kim, Chong Nam Chu, “Aging effect on the wettability of stainless steel,” *Mater. Lett.*, vol. 170, pp. 18–20, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.01.107.
- [24] Jiangyou Long, Minlin Zhong, Peixun Fan, Dingwei Gong, Hongjun Zhang, “Wettability conversion of ultrafast laser structured copper surface,” *J. Laser Appl.*, vol. 27, no. S2, p. S29107, 2015, doi: 10.2351/1.4906477.
- [25] Spiros H. Anastasiadis, Savvas G. Hatzikiriakos, “The work of adhesion of polymer/wall interfaces and its association with the onset of wall slip,” *Journal of Rheology*, vol. 42, no. 4, pp. 795–812, 1998, doi: 10.1122/1.550909.
- [26] Igor Chourpa, Laurence Douziech-Eyrolles, Lazare Ngaboni-Okassa, Jean-François Fouquenot, Simone Cohen-Jonathan, Martin Soucé Hervé Marchais, Pierre Dubois, “Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy,” *Analyst*, vol. 130, no. 10, pp. 1395–1403, 2005, doi: 10.1039/B419004A.
- [27] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, M. T. de Oliveira, “Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, no. 11, pp. 873–878, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B.
- [28] Richard J. Thibeau, Chris W. Brown, Robert H. Heidersbach, “Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 32, no. 6, pp. 532–535, 1978.
- [29] S. Canli, “Thickness analysis of thin films by energy dispersive X-ray spectroscopy” (PhD), Middle East Technical University, p. 93.
- [30] Garcia Giron Antonio, Romano Jean-Michel, Liang Yana, Dashtbozorg Behnam, Dong Hanshan, Penchev Pavel, Dimov Stefan, “Combined surface hardening and laser patterning approach for functionalising stainless steel surfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 439, pp. 516–524, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.012.

- [31] Paul Ramdohr, *The ore minerals and their intergrowths*. Oxford; Toronto: Pergamon Press, 1969.
- [32] C. Hairaye, "Fonctionnalisation de surfaces par microstructuration laser," (PhD), Université de Strasbourg, 2017, p.95.

Références du chapitre

- [1] Yukui Cai, Wenlong Chang, Xichun Luo, Ana M. L. Sousa, King Hang Aaron Lau, and Yi Qin, "Superhydrophobic structures on 316L stainless steel surfaces machined by nanosecond pulsed laser," *Precision Engineering*, vol. 52, pp. 266–275, Avril 2018, doi: 10.1016/j.precisioneng.2018.01.004.
- [2] Bao-jia Li, Huang Li, Li-jing Huang, Nai-fei Ren, and Xia Kong, "Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity," *Applied Surface Science*, vol. 389, pp. 585–593, Décembre 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.137.
- [3] Jiangyou Long, Minlin Zhong, Peixun Fan, Dingwei Gong, and Hongjun Zhang, "Wettability conversion of ultrafast laser structured copper surface," *Journal of Laser Applications*, vol. 27, no. S2, p. S29107, Février 2015, doi: 10.2351/1.4906477.
- [4] Uroš Trdan, Matej Hočevar, and Peter Gregorčič, "Transition from superhydrophilic to superhydrophobic state of laser textured stainless steel surface and its effect on corrosion resistance," *Corrosion Science*, Avril 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.04.005.
- [5] Belaud, Vanessa. 2014. "Structuration de surfaces au moyen d'un traitement laser femtoseconde: Applications a la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation." Thèse de doctorat, Ecully, Ecole centrale de Lyon. <https://www.theses.fr/2014ECDL0003>.
- [6] Sundaram, S. K., and E. Mazur. 2002. "Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses." *Nature Materials* 1 (4): 217–24.
- [7] Callan, John Paul. 2000. "Ultrafast dynamics and phase changes in solids excited by femtosecond laser pulses." Thèse de doctorat, Harvard University, <http://adsabs.harvard.edu/abs/2000PhDT.....75C>
- [8] Anne-Marie Kietzig, Savvas G. Hatzikiriakos, Peter Englezos, "Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces," *Langmuir*, vol. 25, no. 8, pp. 4821–4827, Avril 2009, doi: 10.1021/la8037582.
- [9] François Stock, Frédéric Antoni, François Le Normand, Muller, D., Abdesselam, M., Boubiche, N., & Komissarov, I. "High performance diamond-like carbon layers obtained by pulsed laser deposition for conductive electrode applications". *Applied Physics A*, 123(9), 590. Août 2017, <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1207-8>
- [10] Spiros H. Anastasiadis, Savvas G. Hatzikiriakos, "The work of adhesion of polymer/wall interfaces and its association with the onset of wall slip," *Journal of Rheology*, vol. 42, no. 4, pp. 795–812, Mars 1998, doi: 10.1122/1.550909.

CHAPITRE 5

SURFACES ACIER HYBRIDES TRAITÉES PAR LASER ET PLASMA

Ce cinquième et dernier chapitre a pour ambition d'étudier les propriétés des surfaces texturées par laser femtosecondes suivies d'un dépôt plasma. De telles surfaces seront nommées par la suite hybrides laser-plasma (HLP). Le principal enjeu est de déterminer les conditions de reproduction de l'effet lotus sur le métal, autrement dit, fonctionnaliser l'acier en lui conférant un comportement superhydrophobe. L'obtention de ce caractère physico-chimique est à tester dans les deux configurations de polymérisation plasma, à pression réduite et à pression atmosphérique, pour le précurseur le plus concluant sur surface lisse, à savoir, HMDSO.

Des études approfondies se rattachent concernant l'impact sur la mouillabilité lors d'une modification de la chimie hydrophobe, ou du type de morphologie. Puis, nous testons la durabilité des HLP sous deux aspects. D'une part, par élévation de la température par un traitement thermique spécifique, d'autre part, suivant une réduction de l'oxyde formée en surface suite à la texturation laser, en remplaçant l'étape de polymérisation plasma par un traitement plasma dihydrogène.

Une part importante de nos travaux a été d'évaluer la corrélation entre la recherche du caractère superhydrophobe des hybrides avec une éventuelle réduction de l'encrassement des parois internes des moules d'injection de plastiques ou d'élastomères employés dans l'industrie, lorsque ce traitement de surface est effectué. Pour ce faire, nous étudions la mouillabilité des hybrides avec différents liquides sondes, de composition et viscosité proches du polymère fondu, puis en étudiant le comportement des gouttes d'eau lorsque ces dernières sont de taille micrométrique, c'est-à-dire, du même ordre de grandeur que la rugosité de la texturation usinée. Ainsi, nous regroupons les caractéristiques thermodynamiques que nous retrouvons lors du moulage : température, viscosité, oléophobie, et comportement de la mouillabilité à l'échelle micrométrique. Seule la condition de pression d'un moulage à injection ne sera pas étudiée de par la difficulté de mise en œuvre d'une étude convaincante.

V.1 Dépôt plasma à pression réduite sur les différents aciers texturés par laser

Dans cette section, nous nous intéressons à l'interdépendance entre la morphologie d'une surface et la chimie à caractère hydrophobe. La morphologie est conditionnée par le choix du substrat (verre, acier poli ou rugueux, etc...) mais aussi par le type de traitement laser comme

celui obtenu par laser fs, qui permet une texturation à double échelle de rugosité [1]. La maîtrise de la chimie de la surface texturée se fait grâce au dépôt homogène d'un polymère plasma hydrophobe.

Ce paragraphe est divisé en trois parties. La première partie correspond à la combinaison des effets physiques et chimiques les plus hydrophobes : à savoir le dépôt plasma HMDSO tel que décrit dans le chapitre 3 sur le substrat G40 avec post nettoyage ultrasonique et maturation (voir chapitre IV). La mouillabilité et l'énergie de surface d'un tel substrat hybride seront discutées en fonction de la rugosité mais aussi en fonction du degré de fragmentation du précurseur dans la phase plasma (cf. I.3.B.).

Les deux parties suivantes permettent de déterminer des valeurs seuil suite aux deux traitements laser et plasma. La première valeur recherchée est l'angle de contact minimal mesuré sur la surface lisse d'un polymère plasma, qui est nécessaire pour obtenir ou maintenir l'état non mouillant des structures G40 (respectivement au début et à la fin de la maturation). Le second seuil recherché, est le niveau de rugosité permettant la transition vers le caractère non mouillant du pp-HMDSO.

V.1.A Propriétés physico-chimiques des surfaces hybrides pour un dépôt plasma HMDSO

Pour étudier l'influence de la morphologie d'une surface d'acier sur sa mouillabilité, nous sélectionnons les paramétrages des procédés laser et plasma suivants :

- le laser fs de fluence $0,56 \text{ J/cm}^2$ est employé pour la réalisation de motifs G40 correspondant à des quadrillages espacés de $40 \mu\text{m}$. Le recouvrement longitudinal des impacts du spot laser est de 90% pour un diamètre de spot de $30 \mu\text{m}$. Il est obtenu par des impulsions de fréquence de répétition 250 kHz à une vitesse de balayage de 750 mm/s. Un total de 40 passes est nécessaire afin de réaliser des tranchées d'une profondeur comprise entre $12 \mu\text{m}$ et $15 \mu\text{m}$;
- les dépôts plasma sont effectués avec HMDSO pur pendant 5 min pour une pression de travail p_T de 1.10^{-2} mbar et pour plusieurs puissances de décharge : 50W, 100 W et 200 W.

Trois types de morphologies sont comparés en prenant trois supports distincts que sont la surface lisse en verre ($R_a < 1 \text{ nm}$), la surface rugueuse de l'acier non texturé mais comportant des stries dues au laminage ($R_a = 0,6 \text{ }\mu\text{m} \pm 0,06 \text{ }\mu\text{m}$ et $R_z = 3 \text{ }\mu\text{m} \pm 0,3 \text{ }\mu\text{m}$) et la surface du même acier texturé G40 (profondeur des tranchées allant jusqu'à $15 \text{ }\mu\text{m}$ et largeur de crête de $40 \text{ }\mu\text{m}$).

Les mesures de mouillabilité sont effectuées avec des gouttes d'eau de volume $2 \text{ }\mu\text{L}$, ce qui correspond à des diamètres de gouttes de près de $1,5 \text{ mm}$. Pour certains échantillons, typiquement les surfaces quadrillées G40 recouvertes de polymère plasma, la goutte d'eau est répulsée par la surface très hydrophobe, l'angle de contact est alors assimilé à 180° .

Enfin, dans le chapitre IV, nous avons montré que les surfaces texturées étaient sensibles à la maturation avec une mouillabilité évoluant de 0° à 180° . Il apparaît que pour l'eau, la mouillabilité du dépôt plasma sur la surface G40 pour différents temps de maturation est invariante donnant un état non mouillant. L'état de la maturation chimique n'a donc pas d'influence sur la mouillabilité des surfaces hybrides. Ceci peut se justifier par le fait que le dépôt uniforme et homogène de polymère plasma est la seule chimie caractérisée par l'analyse de mouillabilité sessile drop, donnant uniquement des informations sur l'extrême surface.

La figure 5.1 présente les différentes mesures de mouillabilité pour l'eau et le diiodométhane ainsi que les variations des énergies de surface correspondantes pour le dépôt plasma HMDSO sur le verre, l'acier et sur l'acier texturé G40 pour différentes puissances de décharge P_d .

Nous observons que la surface de verre avec le dépôt plasma HMDSO est hydrophobe. Le WCA passe de $52 \pm 3^\circ$ à des valeurs supérieures à 100° , avec un maximum de $115,5 \pm 1^\circ$ pour $P = 100 \text{ W}$. La mouillabilité avec le diiodométhane a subi une augmentation d'environ 17° uniquement à la même puissance de décharge de 100 W . L'énergie de surface totale passe de $49,2 \pm 3,0 \text{ mJ/m}^2$ à un minimum de $22,6 \pm 3,0 \text{ mJ/m}^2$ pour 100 W . L'énergie polaire est quant à elle nulle. La rugosité du verre de l'ordre des nm ne permet pas l'obtention de valeurs plus élevées des angles de contact. En effet, l'ancrage chimique peut être élevé, mais sans ancrage physique la goutte ne peut se maintenir avec un angle trop obtus avec la surface.

Les WCA et DCA de la surface acier témoin sont plus élevés que pour le verre respectivement $78 \pm 2^\circ$ et $48 \pm 2^\circ$ (comparés aux $52 \pm 3^\circ$ et $55 \pm 3^\circ$). L'acier témoin est donc plus hydrophobe et oléophobe. Suite aux différents dépôts d'HMDSO, les valeurs de mouillabilité et d'énergie de surface sont assez proches de celles du verre traité plasma. Les différences s'estiment à 2 ou 3° de plus pour le WCA, et à 6 ou 7° de plus pour le diiodométhane. L'énergie de surface totale

diminue de $37,8 \pm 2,0$ mJ/m² à $20,0 \pm 1,0$ mJ/m² pour 200 W, soit un peu plus de 2 mJ/m² en moins que le minimum obtenu sur le verre. La composante polaire est toujours aussi faible. Les rugosités Ra de 0,6 µm et Rz de 3 µm de l'acier contribuent à améliorer très légèrement l'état d'hydrophobie d'une surface, mais ne sont pas suffisantes pour atteindre l'état non mouillant.

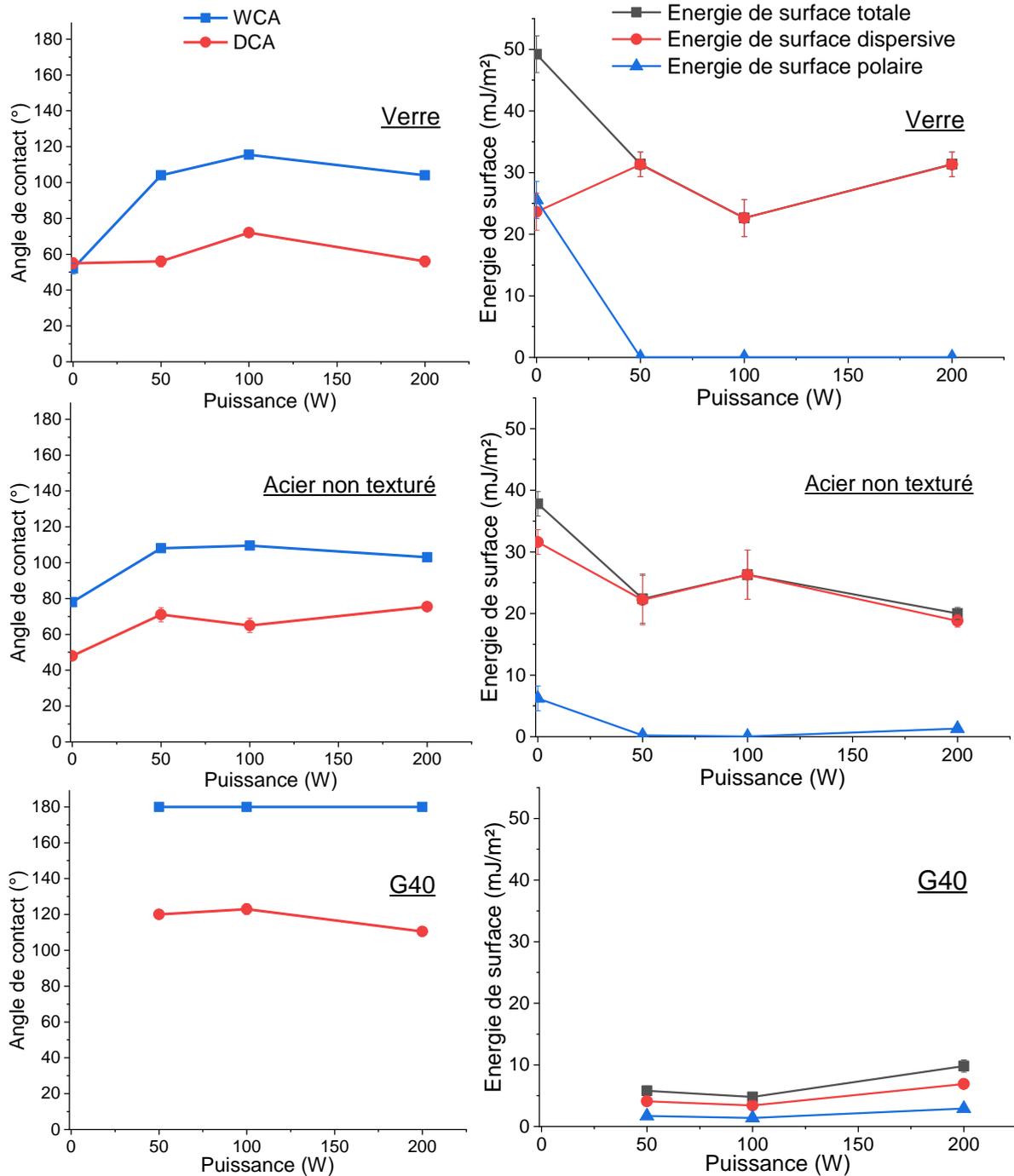


Figure 5.1 - Influence de la puissance sur la mouillabilité et les énergies de surface de pp-HMDSO déposé sur le verre, l'acier et l'acier texturé G40, ($p_T = 1.10^{-2}$ mbar, $t = 5$ min). Les surfaces témoins sans dépôt sont données à $P = 0$ W.

V.1.B Influence de la chimie de surface sur l'obtention du caractère superhydrophobe de l'acier texturé

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit l'obtention d'une surface hybride superhydrophobe à partir d'une texturation laser et d'un dépôt plasma hydrophobe. Dans cette section, d'autres revêtements plus ou moins hydrophobes sur le verre sont explorés afin d'observer à quel moment nous obtenons un état non mouillant de la surface texturée G40. Ces dépôts plasma (acétylène, 3-F, HMDS et HMDSO, cf chap III) ayant un WCA variant de de 80° à 110° à environ 3° près sur verre.

Lorsque ces revêtements sont déposés sur la surface texturée G40 tous présentent un caractère non mouillant (tableau 5.1)

<i>Précurseurs</i>	WCA sur verre (°)	WCA sur G40 (°)
<i>C₂H₂</i>	80	180 (non mouillants)
<i>3-F</i>	90	
<i>HMDS</i>	100	
<i>HMDSO</i>	110	

Tableau 5.1 - Mouillabilité de quatre différents dépôts sur verre et surface texturée G40

Quelle que soit la chimie de surface, le revêtement effectué sur une surface texturée induit la superhydrophobie. Dans la plage des WCA testés, l'effet de texturation semble donc plus important que celui de la chimie.

Un revêtement hydrophile a été testé toujours sur les différents substrats, à savoir, une couche DLC de 20 nm déposée par PLD (Pulsed Laser Deposition), par tirs répétés d'un laser à excimère de fluence 5 J/cm² sur une source de graphite pendant 6 min de tirs. Le film ainsi créé présente un ratio sp³/sp² élevé, proche de la structure du diamant [3]. La figure 5.3 présente les mouillabilités et énergies de surface pour les quatre substrats (verre, aciers non texturé, texturé par ripples et G40) recouverts de DLC. La mouillabilité de ce dépôt de DLC sur verre est de 43,7 ± 1,4° pour l'eau et de 47,1 ± 2,9° pour le diiodométhane, comparé au témoin en verre de 52 ± 3° et 55 ± 3° respectivement. Le dépôt est donc plus hydrophile et plus oléophile. Avec l'acier non texturé plus rugueux que le verre, WCA augmente de près de 25° et DCA de 5 ± 2°.

Ce qui se traduit pour l'énergie de surface par une diminution de $56,0 \pm 3 \text{ mJ/m}^2$ pour le verre à $40,6 \pm 2 \text{ mJ/m}^2$ pour l'acier uniquement due à la décroissance du terme polaire de $29,0 \pm 3$ à $13,2 \pm 0,7 \text{ mJ/m}^2$.

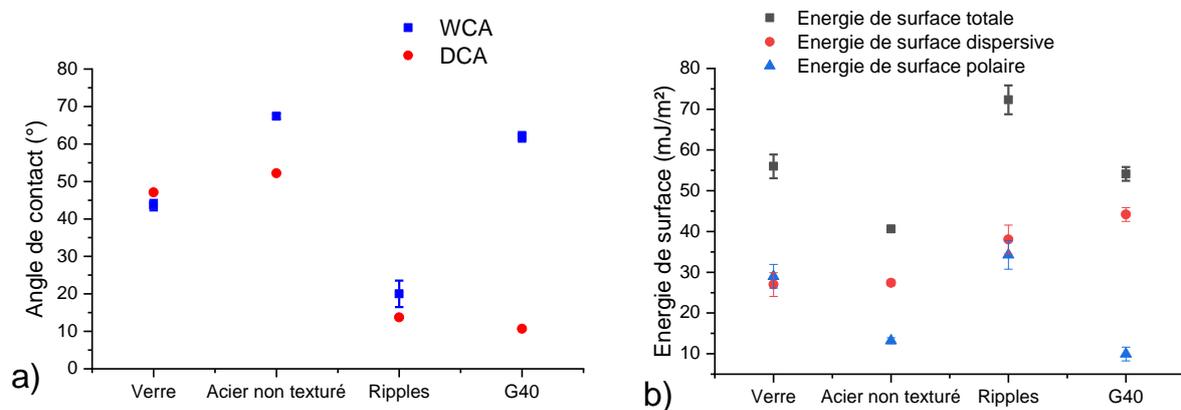


Figure 5.3 - Evolution des mouillabilités et des énergies de surface du dépôt DLC sur le verre, l'acier témoin ou présentant les texturations ripples et G40

Pour les dépôts sur les surfaces texturées, nous observons que la mouillabilité est élevée sur les ripples ($WCA = 20 \pm 3,5^\circ$), et moyenne sur les quadrillages G40 ($WCA = 61,9 \pm 1,3^\circ$). L'énergie totale, élevée à $72,3 \pm 3,5 \text{ mJ/m}^2$ pour les ripples, est due aux deux composantes polaires et dispersives de manière similaire, montrant par là une grande affinité vis-à-vis de l'eau. Pour la texturation G40, l'énergie totale faible ($54,1 \pm 1,7 \text{ mJ/m}^2$) est principalement due au terme dispersif, le terme polaire étant seulement d'environ 10 mJ/m^2 . Cette surface est donc moins hydrophile. L'évolution du caractère hydrophobe observé est donc lié à l'impact de la morphologie. Tout d'abord, le WCA augmente sensiblement d'une surface lisse à une surface rugueuse, mais devient très faible lorsque cette rugosité est périodique comme pour les ripples. Ceci correspond à un état de surface du type Wenzel. Lorsque la surface est quadrillée par la texturation G40, la surface redevient hydrophobe mais le WCA prend une valeur proche des surfaces rugueuses non-texturées (à savoir l'acier). Cependant, le caractère hétérogène de l'interface surface texturée / liquide sonde implique un régime de mouillage mixte produisant par endroits, un piégeage de l'air [4].

Il résulte de ces observations que sur surface texturée, la chimie de surface a tendance à exacerber la propriété hydrophile ou hydrophobe mesurée sur surface lisse.

V.1.C Influence de la rugosité sur le caractère superhydrophobe de l'acier texturé

Le comportement superhydrophobe d'une surface G40 peut être atteint quel que soit le temps de maturation, par un dépôt plasma HMDSO. Cette chimie est hydrophobe même sur surface lisse (WCA pouvant atteindre les 110°). Si nous savons qualitativement que l'augmentation de la rugosité permet de renforcer le caractère hydrophobe, il est intéressant de le mesurer quantitativement. La présence éventuelle d'une valeur seuil de rugosité permettant d'atteindre la superhydrophobie par dépôt plasma HMDSO est également recherchée. Le dépôt est réalisé à partir d'un mélange HMDSO ($p_{\text{partielle}} = 1.10^{-2}$ mbar) et Ar (débit $D_{\text{Ar}} = 20$ sccm) à $P = 100$ W pendant 5 min et à $p_{\text{T}} = 1.10^{-1}$ mbar. Les mesures de WCA donnent $109,0 \pm 1,9^\circ$ sur le verre avec un angle de glissement au-delà de 90° (voir III.2.A). Les substrats correspondent à des surfaces en acier ayant des finitions distinctes donnant lieu à des rugosités variant de $0,3 \pm 0,05 \mu\text{m}$ à $0,9 \pm 0,05 \mu\text{m}$ pour Ra, et de $2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ à $6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ pour Rz.

La figure 5.4 illustre ces trois niveaux de rugosité au moyen de profils ALICONA et les WCA correspondants, avant et après le dépôt plasma HMDSO. Pour la surface au Ra le plus faible ($0,3 \mu\text{m}$), le WCA passe de $75 \pm 5^\circ$ à $112 \pm 2^\circ$, soit une augmentation de 37° (49,3 %). Pour le Ra médian ($0,6 \mu\text{m}$), le WCA passe de $80 \pm 3^\circ$ à $132 \pm 2^\circ$, soit une augmentation de 54° (67,5 %). Enfin, pour le Ra le plus élevé ($0,9 \mu\text{m}$), le WCA passe de $93 \pm 3^\circ$ à $137 \pm 3^\circ$, soit une augmentation de 44° (47,3 %). Pour la texturation quadrillée G50, les paramètres de texturation laser sont identiques aux G40 mais avec un pas de $50 \mu\text{m}$. La mesure à 15 jours de maturation montre un WCA de $145 \pm 6^\circ$ avant dépôt et superhydrophobe après dépôt. Notons toutefois que le quadrillage présente également des ripples nanométriques, inobservables au profilomètre, mais influençant tout de même la mouillabilité. L'augmentation de la rugosité est sensiblement suivie de l'augmentation du WCA, et le pourcentage d'augmentation avant et après dépôt est conséquent. Aucune rugosité n'implique un état de surface non mouillant suite au dépôt chimique. Soit la rugosité n'est pas assez élevée pour obtenir le caractère superhydrophobe, soit la chimie déposée nécessite une surface hétérogène comprenant un piégeage d'air sous la goutte.

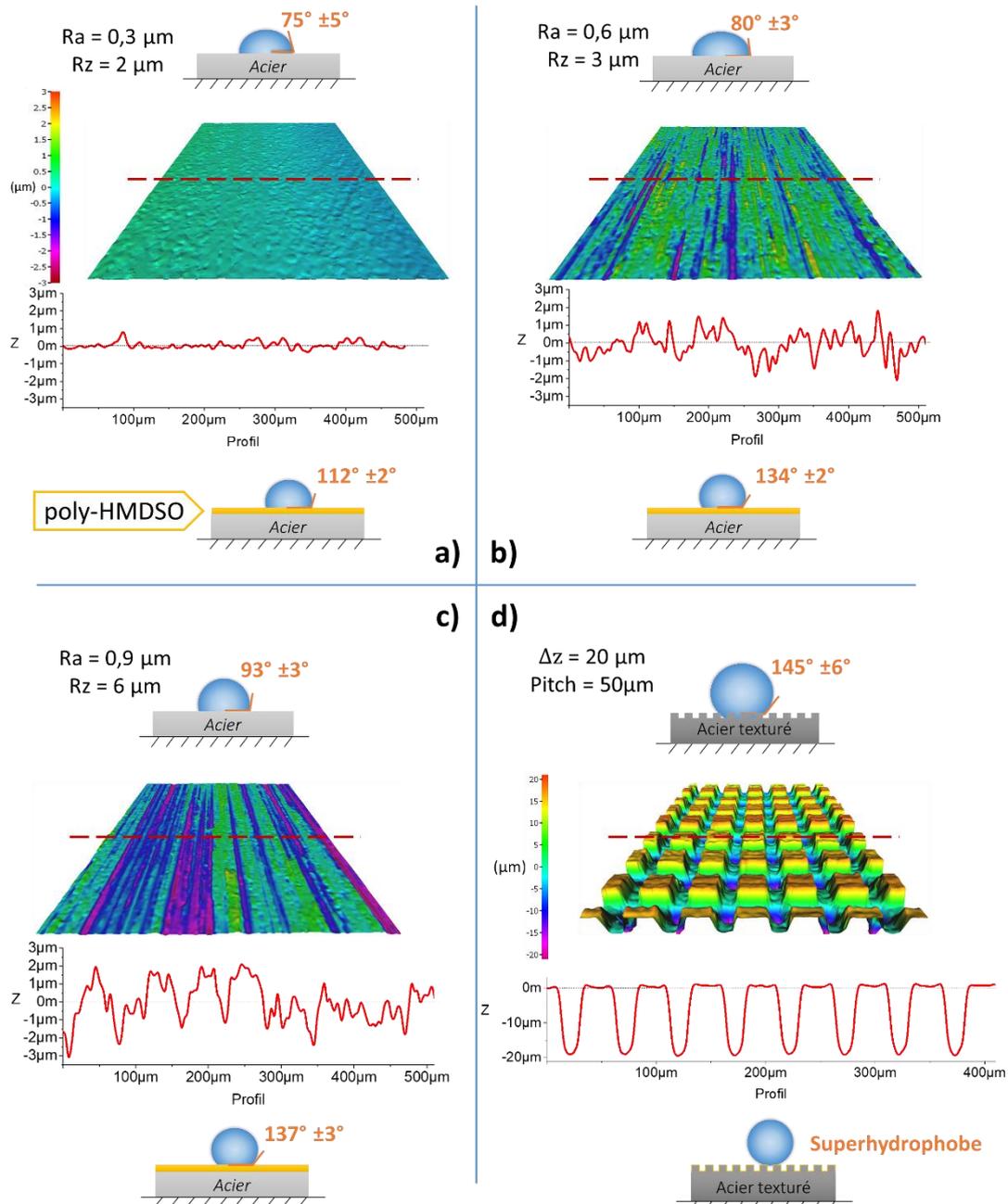


Figure 5.4 - Evolution de la mouillabilité avant et après le dépôt plasma HMDSO, sur surfaces brutes de diverses rugosités (a, b, c) et texturées G50 (d). Le profil 2D et 3D des surfaces est obtenu par profilomètre ALICONA.

V.2 Etude de la durabilité des traitements

Les échantillons hybrides superhydrophobes réalisés par texturation G40 et dépôt pp-HMDSO ont conservé leur superhydrophobicité jusqu'à présent. Ceci démontre leur durabilité dans les conditions de stockage à l'air ambiant ($T \approx 22^\circ\text{C}$ et $\text{RH} \approx 40\%$). Nous allons à présent

évaluer la durabilité de chacun des procédés physique (texturation laser) et chimique (dépôt plasma) pris séparément. Dans le chapitre 1, nous avons vu que des traitements thermiques sont envisagés pour réduire le temps de maturation chimique des surfaces traitées par laser [5], [6]. Une étude de traitement thermique est ainsi menée avec une approche similaire sur les surfaces hybrides afin de déterminer la stabilité des dépôts et des mouillabilités correspondantes. Dans le chap IV, les analyses XPS et EDX montrent une augmentation du taux d'oxygène en surface suite au traitement laser (cf. IV.3.3). La croissance d'une couche d'oxyde dans les premières heures après le traitement est dès lors pressentie comme ayant un rôle important dans le processus de maturation chimique. Une réduction de ces oxydes sous plasma H₂ est envisagée afin de mesurer une éventuelle augmentation de la mouillabilité.

V.2.A Stabilité thermique post-traitement

Le maintien ou non des propriétés chimiques de surface suite à un traitement thermique est étudié sur les trois substrats (verre, acier texturé et échantillon G40). Le traitement thermique consiste à placer les substrats hybrides dans une enceinte à 170 °C pendant 10 min (d'après les conditions expérimentales décrites dans la partie V.3.A). Une fois refroidis, les substrats sont de nouveaux analysés. La mouillabilité à l'eau et au diiodométhane est mesurée avant et après dépôt plasma, mais aussi post traitement thermique (tableau 5.2). Sur verre, les angles de contact témoins (avant tout dépôt) sont respectivement pour l'eau et le diiodométhane de $60,4 \pm 0,9^\circ$ et $51,0 \pm 5,9^\circ$. Sur acier non texturé, les angles mesurés sont respectivement de $72,4 \pm 1,8^\circ$ et $39,3 \pm 1,7^\circ$. La surface G40 vieillie de plus de 15 jours présente une interface non mouillante pour l'eau et un angle de contact de $87,8 \pm 2,4^\circ$ pour le diiodométhane. Après le dépôt plasma (HMDSO et Ar, $t = 5$ min, $P = 100$ W, $p_T = 3 \cdot 10^{-2}$ mbar), les angles de contact de toutes les surfaces augmentent. Avec l'eau comme liquide sonde, c'est plus de 41° sur le verre, près de 34° sur l'acier. La structure G40 reste non mouillante. Les DCA augmentent de près de 17° pour le verre, de 24° pour l'acier et de 30° pour le G40.

Angle de contact (°) pour l'eau pour le diiodométhane	Avant dépôt plasma	Après dépôt plasma	Après dépôt plasma et traitement thermique
Verre	60,4±0,9 51,0±5,9	101,7±1,0 68,3±1,2	102,8±1,3 68,0±1,7
Acier	72,4±1,8 39,3±1,7	106,5±1,0 63,3±0,8	105,7±0,8 66,7±1,5
G40	Non mouillant 87,8±2,4	Non mouillant 108,0±4,6	Non mouillant 110,0±1,2

Tableau 5.2 - Evolution des mouillabilités pour l'eau et le diiodométhane sur verre, acier non texturé et G40 avant et après dépôt plasma HMDSO, suivi du traitement thermique à 170°C pendant 10 min.

Après traitement thermique et après refroidissement des échantillons à l'air libre, il apparaît que les valeurs d'angles évoluent peu, les fluctuations sont comprises dans les ordres de grandeur. De plus, la texturation G40 hybride reste non mouillante malgré le traitement à 170°C. Cette valeur n'est probablement pas suffisante pour impacter les propriétés chimiques du dépôt.

V.2.B Réduction des oxydes métalliques par plasma H₂

Après deux mois de stockage, les surfaces G40 sont soumises à un plasma H₂ pendant 5 min afin de réduire les oxydes superficiels. Quatre conditions expérimentales sont testées combinant puissance de décharge et débit de gaz élevés et /ou faibles (P = 30W et 200W, D_{H2} = 15 sccm et 50 sccm). La figure 5.5 présente les variations des WCA du G40 traité dans ces conditions plasma. A D_{H2} = 0 sccm sont représentés les substrats non mouillants témoins (avant traitement H₂) avec un WCA de 180°. On observe que cette réduction plasma a pour conséquence une diminution drastique de l'angle de contact, passant de l'état non mouillant à environ 40° pour un minimum atteint à 30W et 15 sccm.

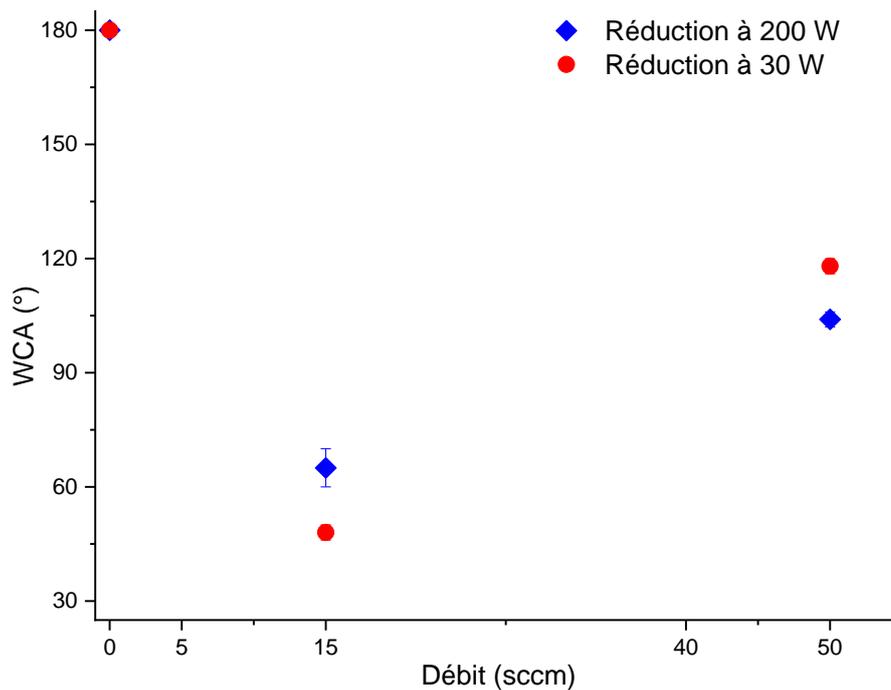


Figure 5.5 - Influence de la réduction plasma H₂ (t = 5 min) sur la mouillabilité de G40. La mouillabilité des surfaces témoins est présentée à D = 0 sccm.

La réduction plasma induit une altération du caractère non mouillant. Toutefois, les mesures en cours de ces surfaces après cette réduction plasma montrent une nouvelle augmentation des angles de contact. Ces valeurs préliminaires tendent vers un statut non mouillant au-delà d'un mois. Ainsi, la maturation chimique se poursuit. L'observation structurale par MEB et analyse chimique par EDX (figure 5.6) ne montre aucune évolution de morphologie ou de composition chimique. Il se peut que l'analyse EDX ne soit pas adaptée à une modification aussi fine des oxydes de surfaces. Cette mesure correspond à une moyenne du taux de présence de chaque élément à une profondeur de près d'un micromètre alors que la mouillabilité rend compte du comportement des premières couches atomiques.

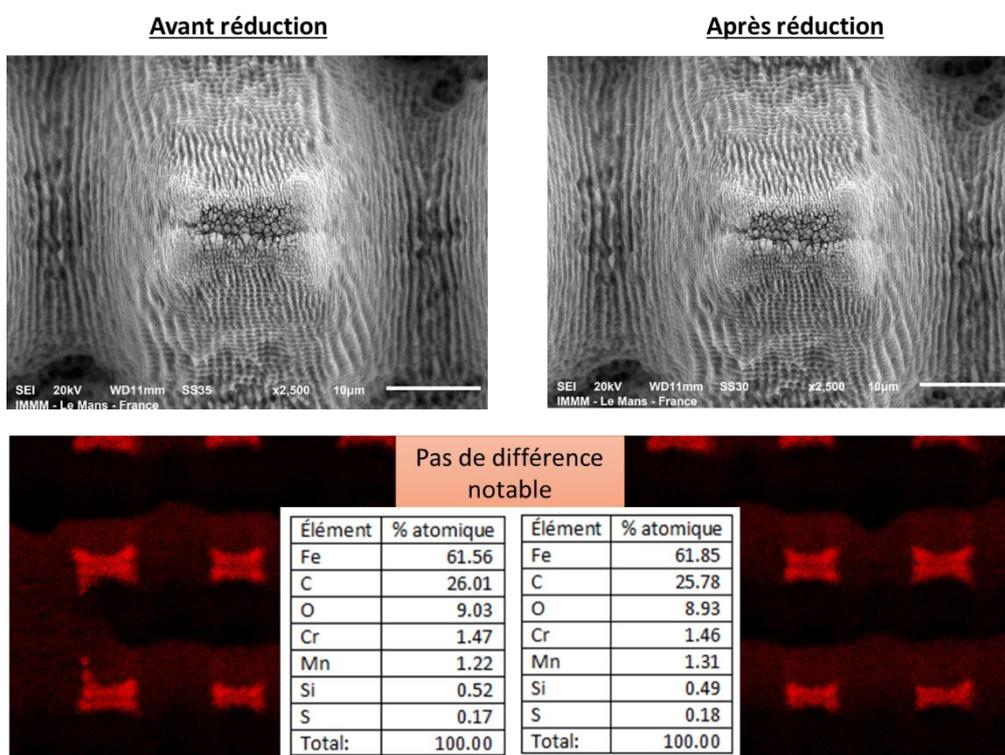


Figure 5.6 - Images MEB au grossissement x2500 et analyse EDX avant et après la réduction plasma H₂. La cartographie au grossissement x1000 présente en rouge les zones à forte densité d'élément oxygène, et les pourcentages atomiques correspondants à la zone cartographiée.

Il serait judicieux d'approfondir par une analyse XPS, et de faire varier le temps de traitement plasma H₂ afin d'estimer la variation de la quantité d'oxyde, la modification du type d'oxyde, et leurs impacts sur la mouillabilité.

V.3. Encrassement par mouillage thermodynamique

Une application directe de la recherche du caractère superhydrophobe nous vient de la feuille de lotus [7], dont une des particularités est d'être auto-nettoyante. Les impuretés sur ce type de surface sont évacuées avec un simple écoulement d'eau, ce qui provoque un intérêt certain des communautés scientifique et industrielle. Conférer aux surfaces une faculté de non-encrassement par biomimétisme peut être utile par exemple dans les secteurs utilisant des moules métalliques à injection [8] dans le souci d'un gain de productivité [9] (espacement des cycles de nettoyage des moules, réduction du nombre de rebus et des coûts de maintenance,

etc..). Notre approche est de reproduire la structure à double échelle de rugosité et le dépôt chimique hydrophobe sur la paroi interne des moules pour des pièces plastiques ou élastomères. Dans ce but, deux approches thermodynamiques sont évaluées : l'une par le choix de liquides sonde ayant des propriétés physico-chimiques proches des polymères fondus comme la viscosité ; l'autre par l'étude de la cinétique de mouillage en fonction de la taille de la goutte d'eau.

V.3.A Influence de la viscosité du liquide sonde sur la mouillabilité des surfaces hybrides

Les élastomères crus sont injectés puis vulcanisés dans des moules en acier, identiques à nos substrats. Les différents polymères sont injectés à des températures proches de 170°C et sont donc très visqueux. Afin d'apprécier le comportement du polymère fondu sur les surfaces, trois différents liquides sondes ayant des structures chimiques proches ont été choisis. Par ordre croissant de densité, trois corps gras numérotés de 1 à 3 sont présentés ci-dessous avec leur viscosité respective :

huile 1 : $d_1 = 0,855 - 0,875$	et	$\eta_1 = 15,8 - 18,8 \text{ mm}^2/\text{s}$
huile 2 : $d_2 = 0,882 - 0,909$	et	$\eta_2 = 361 - 500 \text{ mm}^2/\text{s}$
huile 3 : $d_3 = 0,945 - 0,980$	et	$\eta_3 = 359 - 572 \text{ mm}^2/\text{s}$

Ces plages de densités et viscosités sont données pour la plage de température 15 – 40 °C cf fiches de spécification du fabricant (annexe A.3). Avec ces liquides, des mesures d'angle de contact sont réalisées sur les quatre substrats (verre, acier non texturé, G40 ayant 15 jours de vieillissement et hybride G40 avec pp-HMDSO). Les valeurs obtenues sont comparées avec le WCA (figure 5.7).

On observe que la mouillabilité des corps gras sur surface lisse est élevée. Les angles de contacts respectifs augmentent sensiblement en partant de $34,8 \pm 1,5^\circ$ pour la densité la plus faible, à $42,6 \pm 1,7^\circ$ pour la densité la plus élevée. L'acier non texturé est très oléophile : en effet, les angles se situent entre 15° et 30° et lorsque la surface est texturée par des motifs du type G40, et on observe une mouillabilité totale (0°) ou quasi-totale (environ 10°) pour les faibles densités d'huiles, et une mouillabilité légèrement plus faible pour l'huile de plus haute

densité (près de 35°). Les structures G40 permettent donc de générer un effet de capillarité plus ou moins prononcé selon la densité et la viscosité du liquide. Cependant, lorsqu'un dépôt chimique superhydrophobe à l'HMDSO est déposé, cette même structure ne permet plus cet effet capillaire. Les angles de contact se situent entre 70° et 80° de manière croissante selon la densité du liquide impliquant un caractère oléophobe de la chimie de surface.

La figure 5.7 montre donc une tendance générale définie par une augmentation des angles de contacts par augmentation de la viscosité du liquide sonde. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'avec les conditions de moulage d'un polymère fondu, c'est-à-dire, lors d'une augmentation de la pression et de la température, la viscosité diminuant, la mouillabilité sera élevée. Il s'agit donc du caractère oléophile qui prédominera risquant d'encrasser les surfaces lors du refroidissement et du durcissement.

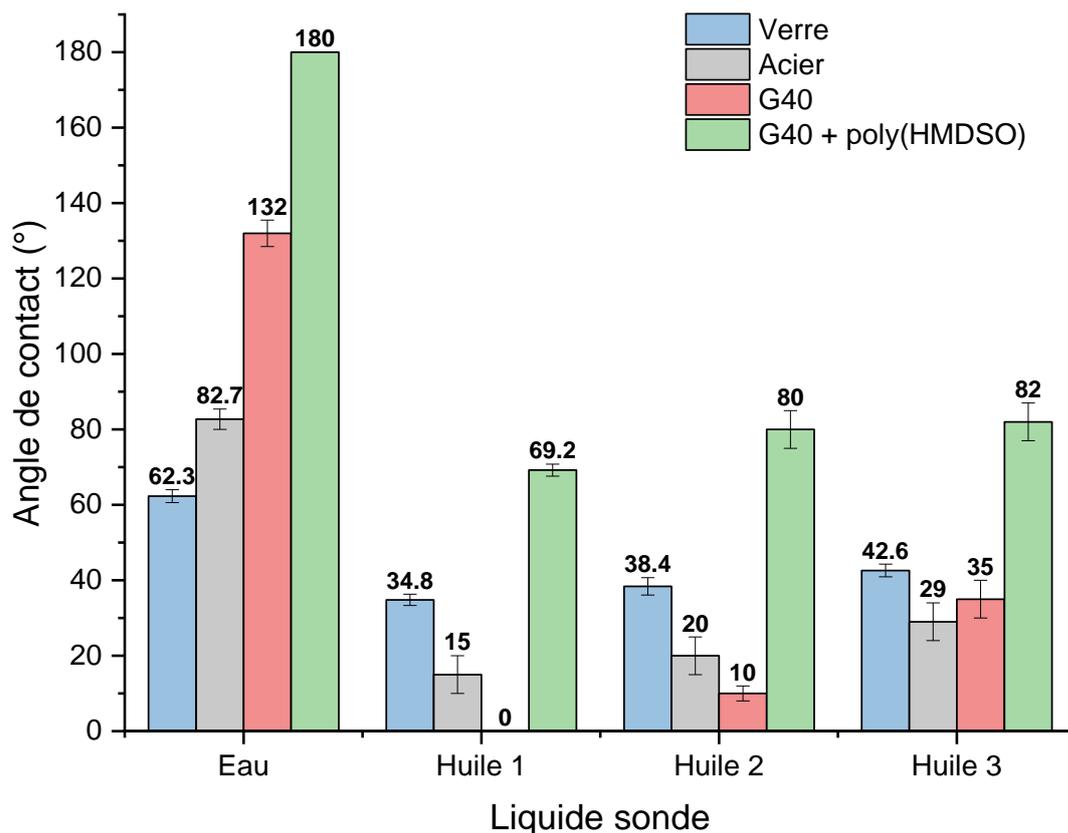


Figure 5.7 - Influence des liquides sonde sur le mouillage des différentes surfaces.

L'effet de gouttière présenté au chapitre 1 (paragraphe I.1.B.c) est particulièrement présent, ce qui explique les écart-types importants dans nos essais.

Au niveau de l'encrassement potentiel des moules métalliques, cette étude laisse à penser qu'aucune corrélation ne peut être mise en évidence entre l'hydrophobie des surfaces, la mouillabilité des polymères fondus, et par suite, l'encrassement des moules. Par contre une faible viscosité d'un corps gras impliquerait un encrassement non négligeable.

Afin d'approfondir les raisons de l'encrassement d'un moule par un élastomère, penchons-nous sur le comportement cinétique des liquides sondes à l'échelle micrométrique.

V.3.B Cinétique de mouillage

a. Précisions sur les gouttes μL

Chacune de nos mesures de mouillabilité des gouttes de 2 μL suivent les étapes explicitées au chapitre 2 paragraphe 3. Une bonne répétabilité des mesures est, entre autres, validée par la régularité et la rapidité de prise de mesure suite au dépôt de goutte. En effet la goutte peut voir sa forme ou son volume différer au cours du temps. La cause inévitable est l'évaporation de la goutte de manière inversement proportionnelle au taux d'hygrométrie de l'atmosphère de travail. Cependant la vitesse d'évaporation pour des gouttes de la taille du mm n'est pas le critère le plus critique.

L'étalement de la goutte est une contrainte de mesure assez fréquente, et peut se produire dans diverses situations. Pour des gouttes sur surfaces lisses, le phénomène d'étalement est plutôt rare, alors que pour une surface texturée il se peut que par capillarité les gouttes pénètrent les aspérités de proche en proche au cours du temps. Typiquement, pour des quadrillages sur les aciers, les premières heures suivant l'usinage, l'étalement est quasi-instantané, d'où la notion de superhydrophilie post-usinage lors de l'étude de la maturation chimique. Les jours suivants, l'étalement est toujours présent mais plus lent, ce qui implique des écart-types généralement élevés lors des mesures. En fin de maturation, les gouttes sont généralement stables. Il se peut toutefois que l'on observe une cinétique de mouillage sur du verre lorsque par exemple un dépôt chimique a été réalisé au préalable. Notamment pour des qualités de dépôt à tendance poudreuse à pression atmosphérique.

Un autre cas de phénomène d'étalement problématique à évaluer se trouve lors de l'utilisation de liquides visqueux (voir section précédente). En effet, des surfaces présentant une rugosité ou une texturation spécifique peuvent induire un écoulement du fluide dans les aspérités à des vitesses différentes selon la viscosité du liquide.

Afin de rendre compte des mécanismes cinétiques et physiques de la mouillabilité dans ces aspérités de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, nous utilisons un équipement (cf partie expérimentale) permettant de déposer des gouttes de l'ordre du picolitre de taille micrométrique.

b. Gouttes pL

Le comportement de l'eau en contact avec des texturations type G40 diffère en premier lieu selon le type d'affinité liquide – surface mais aussi en fonction du volume du liquide. Nous avons jusqu'à présent mesuré le mouillage des substrats grâce à des gouttes de 2 μL correspondant à des tailles de près de 1,5 mm. En utilisant des volumes du picolitre (exemple 150 pL), la taille des gouttes est de l'ordre du micromètre (ici, environ 65 μm), même ordre de grandeur que nos quadrillages (de 25 μm à 50 μm). Nous pouvons dès lors observer le comportement d'une goutte vis-à-vis de quelques crêtes seulement. Toutefois, à cette échelle, l'évaporation est un phénomène prédominant lors de l'analyse. Une diminution du volume des micro gouttes se déroule pendant des durées très courtes. Expérimentalement, les gouttes de 150 pL s'évaporent totalement en moins d'une min. Il est alors possible d'observer à la fois le mouillage et le comportement dynamique du liquide à l'interface lors de l'évaporation donc de diminution du volume des gouttes d'eau.

L'équipement DSA100 utilise un module piézo-électrique formant ces pico-gouttes et permettant le contrôle de leur volume tout en suivant le déroulement de la mesure par capture vidéo du microscope intégré (cf. II.3.A.c).

La figure 5.8 correspond à une capture vidéo ($\Delta t = 3\text{s}$) de l'évaporation d'une goutte de 150 pL ($\varnothing 65 \mu\text{m}$) déposée sur un quadrillage G40 hydrophobe. La vue de coupe montre que la goutte surplombe trois crêtes et deux tranchées.

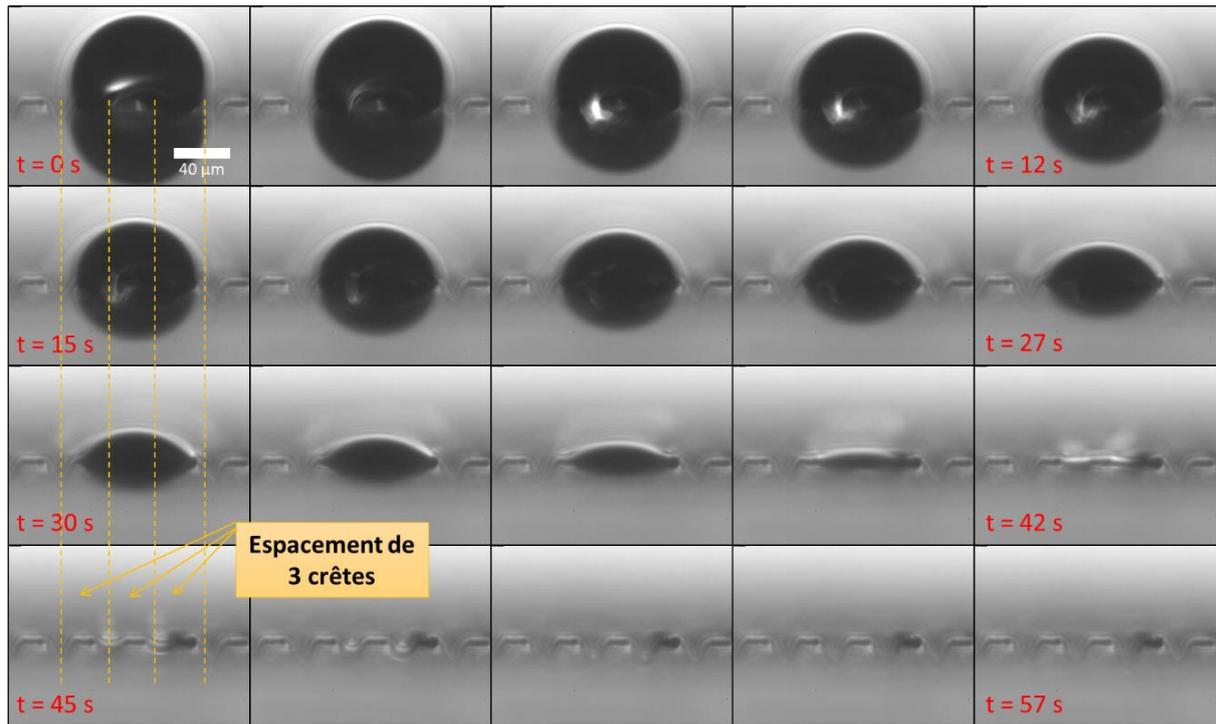


Figure 5.8 - Prise de vues toutes les trois secondes d'une séquence vidéo de l'évaporation d'une goutte d'eau de 150 pL et de 65 μm de diamètre sur une texturation G40.

On observe tout d'abord après la 3^{ème} seconde (entre la deuxième et troisième capture) une diminution rapide du volume de goutte. Il peut s'agir d'un remplissage d'une poche d'air présente dans la tranchée et initialement piégée sous la goutte. Puis la diminution continue progressivement pendant les 50 prochaines secondes. Une hypothèse serait que la goutte initialement dans un régime Cassie-Baxter, transite rapidement vers un régime Wenzel ou mixte dans laquelle les aspérités sont remplies ou partiellement remplies. Afin de pouvoir confirmer cette proposition, il serait intéressant pour la suite de réaliser cette même expérimentation sur d'autres types de texturations.

Cette étude révèle un aspect important de la mouillabilité des texturations sur acier, à savoir, la possibilité d'une imprégnation de l'eau dans les interstices de la surface, dans un délai très court. La maturation chimique de la surface qui permet le caractère hydrophobe lors de l'emploi des gouttes millimétriques n'est pas suffisant pour repousser des gouttes d'eau micrométriques.

En extrapolant le comportement de l'eau à un liquide visqueux du type polymère fondu sous pression et à température élevées, nous pouvons conjecturer qu'à l'échelle micrométrique, les interstices soient imprégnés de la même manière. Une des conséquences serait le risque élevé

d'un encrassement de la surface lors de la baisse de température et la solidification de l'élastomère. Les résultats d'une étude plus complète (annexe A.4) confirment qu'une succession de moulages et démoulages d'élastomères sur des interfaces texturées impliquent un encrassement très rapide de la surface.

Toutes nos substrats hybrides ont été réalisés jusqu'à présent par une polymérisation plasma à pression réduite. Nous allons à présent étudier la faisabilité d'une élaboration d'hybrides à pression atmosphérique.

V.4 Dépôt plasma d'HMDSO à pression atmosphérique sur acier texturé

Des dépôts de polymères plasma à pression atmosphérique sont réalisés en employant HMDSO, précurseur ayant les meilleurs résultats à pression réduite. Les substrats utilisés sont des aciers témoins non texturés et des substrats G40 non mouillants. Les WCA obtenus sur surfaces lisses (section III.3.A) sont de 140° pour des paramètres de dépôt spécifiques de 0,3 mL/min de précurseur dans 20 L/min de gaz de vaporisation à l'argon et à une distance de 25 mm.

Les essais sur aciers avec des paramètres de dépôt proches ont donné des dépôts de qualité assez médiocre soit poudreux soit de consistance non homogène empêchant toute possibilité de mesures d'angles (cf III.3.B). Seuls les procédés aux mêmes débits (à savoir $D_{ppal} = 60$ L/min ; $D_{vapo} = 20$ L/min) et à des distances de 11 mm entre les substrats et la torche plasma ont permis des mesures, résumées dans le tableau 5.3.

Substrat	WCA ($^\circ$)		Angle de glissement ($^\circ$)
	Avant dépôt	Après dépôt	
Acier non texturé	80 ± 10	$\approx 60 \pm 8$	Adhérence totale
Texturation G40	Non mouillant	$\approx 130 \pm 15$	Adhérence totale

Tableau 5.3 Angles de contact et de glissement de gouttes d'eau d'un dépôt plasma d'HMDSO sur acier lisse ou texturé G40

Nous pouvons observer une adhérence forte des gouttes sur tous les dépôts représentés dans le tableau. En effet, chaque goutte servant à la mesure reste attachée au substrat quel que soit l'angle. L'acier non texturé perd environ 20° d'angle de contact après dépôt plasma HMDSO. Cette baisse de comportement hydrophobe s'observe également avec les substrats G40 initialement non mouillants grâce à une longue maturation chimique, donnant des angles après dépôt plasma de près de 130° . On remarquera une fois de plus la propriété de ces textures de renforcer le caractère hydrophile/hydrophobe observé sur surface non texturée.

Les expériences réalisées par traitement plasma à pression atmosphérique ne coïncident pas avec les résultats en plasma à pression réduite. Les faibles valeurs de WCA obtenues peuvent être liées aux conditions de dépôts pas assez optimisées comme par exemple une surchauffe des substrats métalliques, un mauvais contrôle de débit ou à un équipement pas assez fiable. D'autres analyses avec d'autres conditions expérimentales (autre gaz, buse différente ou torche plasma, etc...) pourraient permettre de maintenir le caractère non mouillant voire ajouter un comportement non adhérent rendant les surfaces superhydrophobes à l'image de la feuille de lotus.

V.5 Conclusion de la partie hybride

L'approche biomimétique consistant à élaborer un caractère superhydrophobe sur des hybrides a donné des résultats satisfaisants lors du procédé plasma à pression réduite. A contrario, la polymérisation plasma à pression atmosphérique n'a pu aboutir pour des raisons d'ordres technique, principalement. La réalisation des hybrides superhydrophobes à pression réduite a mis en relief une étape importante du processus : quel que soit l'état de vieillissement chimique de l'acier texturé, le dépôt plasma HMDSO permet le caractère superhydrophobe. Autre point, une surface présentant des rugosités naturelles aura un WCA d'autant plus élevée que la rugosité est prononcée. Par un raisonnement analogue, il en découle deux propriétés concernant les hybrides : un dépôt plasma d'une chimie hydrophobe, même faiblement hydrophobe donnera lieu à un comportement superhydrophobe sur une texturation prononcée (ex : quadrillages). A l'inverse, une chimie hydrophile impliquera sur ces mêmes surfaces texturées un caractère superhydrophile. Nous pouvons dès lors affirmer que le type de chimie de surface d'une texturation donnée exacerbe la mouillabilité dans un sens ou dans l'autre.

Concernant la durabilité des hybrides dans des conditions d'élévation de température, aucune fluctuation des propriétés physico-chimiques n'est apparue lors d'un traitement thermique plafonnée à 170°C. D'autre part, le traitement plasma d'une texturation hydrophobe (à temps de maturation élevé) sous hydrogène ayant pour conséquence une réduction des oxydes, induit une baisse du caractère hydrophobe immédiat, puis un regain les jours ou les mois suivants. La morphologie n'étant pas impactée par le traitement. Cette étape confirme le rôle prédominant des oxydes de surface et l'aspect réversible de la mouillabilité par traitement plasma des texturations.

Pour finir, les travaux concernant la corrélation entre l'hydrophobie des hybrides et l'encrassement des moules à injection traités à l'identique, montrent qu'aucune correspondance directe ne peut être établie. Expérimentalement tout d'abord, l'encrassement est plus prononcé pour un hybride que pour un acier témoin non traité. Ensuite, il est apparu que la diminution de la viscosité d'un corps gras pris comme liquide sonde (à l'instar d'une augmentation de la température d'un polymère fondu) allait de pair avec le caractère oléophile et donc de l'augmentation de l'encrassement des surfaces. Notons toutefois que cette conclusion néglige le paramètre de variation de la pression qui réside dans les moules lors de l'injection du polymère. Il se pourrait donc que ce facteur apporte un éclairage différent pour la compréhension des mécanismes en jeu. Par observation du comportement d'une goutte d'eau au niveau microscopique, nous avons constaté que le régime de mouillabilité de la surface hybride avec ses micro et nano rugosités n'est plus du type Cassie-Baxter comme pour des gouttes millimétriques. Un régime mixte ou Wenzel est prédominant donnant une indication de plus quant au risque d'encrassement d'une espèce chimique en contact forcé avec la surface.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5

- [1] V. Zorba *et al.*, "Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 21, pp. 4049–4054, 2008, doi: 10.1002/adma.200800651.
- [2] Q. Legrand, S. Benayoun, and S. Valette, "Biomimetic Approach for the Elaboration of Highly Hydrophobic Surfaces: Study of the Links between Morphology and Wettability," *Biomimetics*, vol. 6, no. 2, Art. no. 2, Jun. 2021, doi: 10.3390/biomimetics6020038.
- [3] F. Stock *et al.*, "High performance diamond-like carbon layers obtained by pulsed laser deposition for conductive electrode applications," *Appl. Phys. A*, vol. 123, no. 9, p. 590, Sep. 2017, doi: 10.1007/s00339-017-1207-8.
- [4] L. Vonna, "Mouillabilité des surfaces superhydrophobes et superoléophobes," p. 28, 2017.
- [5] Y. P. Li, W. Shi, S. Y. Li, and M. K. Lei, "Transition of water adhesion on superhydrophobic surface during aging of polypropylene modified by oxygen capacitively coupled radio frequency plasma," *Surface and Coatings Technology*, vol. 213, pp. 139–144, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.037.
- [6] C.-V. Ngo and D.-M. Chun, "Fast wettability transition from hydrophilic to superhydrophobic laser-textured stainless steel surfaces under low-temperature annealing," *Applied Surface Science*, vol. 409, pp. 232–240, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.038.
- [7] W. Barthlott and C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1–8, Apr. 1997, doi: 10.1007/s004250050096.
- [8] P. R. Hornsby, I. Singh, J. R. Daley, and J. Firth, "Characterization of mold fouling during elastomer injection molding," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 4, pp. 3186–3194, Nov. 2006, doi: 10.1002/app.24450.
- [9] D. E. Packham, "Mould Sticking, Fouling and Cleaning - D.E. Packham." Rapra Publishing, 2002.

Conclusion Générale

Conférer un caractère superhydrophobe à un métal tel que l'acier entraîne un atout technologique majeur. C'est pourquoi, les industriels des moules à injection, faisant partie des initiateurs du projet, ont imaginé appliquer cette propriété à la surface interne de moules métalliques. L'objet de ce travail de thèse est de réaliser et d'étudier des surfaces en acier rendues superhydrophobes par les procédés combinés laser et plasma. Par utilisation d'un laser femtosecondes nous avons élaboré plusieurs types de texturation, ayant la particularité d'être hydrophobes grâce à leur morphologie en double échelle de rugosité. En parallèle, des dépôts de films minces hydrophobes ont été réalisés sur surfaces lisses par polymérisation plasma de divers précurseurs chimiques. Ces deux approches, physique et chimique ont conjointement permis de générer un caractère superhydrophobe des surfaces métalliques à l'image de la feuille de lotus. C'est dans ce cadre là, que nous avons synthétisé dans ce manuscrit, l'ensemble des investigations et des avancées scientifiques.

Tout d'abord, nous avons revu les aspects fondamentaux des thématiques abordées. Au sujet des principes physiques autour de la mouillabilité d'une surface rugueuse, nous avons noté que le terme superhydrophobe ne peut être employé que lorsqu'il existe à la fois une faible adhérence entre le liquide sonde et le solide, obtenue par une morphologie induisant un régime Cassie-Baxter, et lorsque le WCA est supérieur à 120° . Ce WCA est d'autant plus grand sur surface rugueuse qu'il est élevé sur cette même surface, mais lisse. Les calculs d'énergies de surface correspondantes ont été effectués par la méthode d'Owens and Wendt qui donne des résultats probants. En ce qui concerne les principes de texturation par laser, nous avons vu que les rugosités micrométriques et nanométriques peuvent s'obtenir respectivement par ablation selon un balayage prédéterminé puis par restructuration en irradiant toute la zone ablatée. Il s'est avéré qu'avec les bons paramètres laser, une ablation seule pouvait laisser place à une surface recouverte de ripples et réaliser cette morphologie en double échelle par le seul traitement laser. D'autre part, nous avons aussi identifié le phénomène de maturation chimique inhérent à l'interaction laser, conférant aux métaux un comportement initialement superhydrophile pouvant atteindre un caractère hydrophobe selon la morphologie. Enfin, concernant l'aspect théorique du domaine des dépôts plasmas, nous avons trouvé que pour générer une chimie de surface hydrophobe, les précurseurs les plus communs et efficaces se situaient parmi les hydrocarbonés, les fluorocarbonés et les organosilés.

L'étude bibliographique nous a permis d'affirmer qu'à notre connaissance, aucune équipe n'a encore tenté de combiner les effets de la texturation laser avec une approche chimique par polymérisation plasma.

La recherche de la bonne chimie hydrophobe s'est effectuée sur des surfaces lisses, par polymérisation plasma à pression réduite et à pression atmosphérique. Cinq précurseurs ont été retenus et étudiés : l'acétylène, le 3-fluoroaniline (3-F), le 4(Trifluoroethyl)aniline (4F), l'hexamethyldisilazane (HMDS) et l'hexaméthylsiloxane (HMDSO). Chaque espèce a été testée soit seule, soit diluée avec les gaz porteurs que sont l'argon, l'hélium et le CF₄. Il en ressort que l'acétylène présente une bonne hydrophobie mais contient des groupements hydrophiles. L'angle de contact d'une goutte d'eau le plus élevé a été obtenu par dilution de l'espèce 3-F avec le CF₄ avec une valeur WCA proche des 110° ce qui sur surface lisse, sans ancrage physique, reste une situation rare. Les organosilés comme l'HMDSO permettent une plus grande flexibilité des paramètres plasma, avec ou sans dilution, générant des films minces hydrophobes avec WCA également proche des 110°. La recherche de paramètres plasma en pression atmosphérique n'a pas permis de réaliser de dépôts homogènes, suffisamment adhérents, et sans résidus poudreux.

L'étude de la maturation chimique post-traitement laser s'est articulée en trois parties : les effets d'un post-traitement ou d'un conditionnement particulier sur l'évolution de la mouillabilité, l'analyse chimique des différentes surfaces traitées et à différents stades de la maturation, et l'impact de la modification des conditions d'usinage. Toutes nos avancées ont été menées sur des texturations de type quadrillages espacés soit 25 de μm soit de 40 μm . Ces deux valeurs correspondent à un encadrement de la largeur du faisceau gaussien de 30 μm de diamètre. En premier lieu, nous avons établi que le post-nettoyage ultrasonique influait sur le caractère polaire de la surface et avait des répercussions substantielles sur la cinétique de mouillage et dans certains cas, sur la morphologie. Le mode de stockage joue également un rôle important sur la cinétique de mouillage et est très lié à la qualité du gaz environnant, inerte ou non. La deuxième partie de l'étude concerne les analyses sur l'évolution de la chimie de surface, qui nous ont montré que la distribution énergétique lors du passage du faisceau laser était fortement corrélée au taux de présence de certaines espèces chimiques, notamment l'oxygène. L'analyse des mécanismes de formation d'oxyde nous a permis de montrer que des sites de magnétite sont induits par laser avec, au-delà de 400°C, apparition de martitisation, c'est-à-dire, la transformation de la magnétite en hématite. Autre point, nous avons réévalué la pertinence de la régression communément admise de la maturation chimique au moyen d'une

exponentielle. L'augmentation particulière du WCA aux premières heures suivant l'usinage, ainsi que l'absence de valeurs plateaux dans certains cas, nous ont amené à cette hypothèse. En troisième partie, nous avons montré qu'un confinement gazeux lors du traitement laser avait un impact fort sur la distribution des espèces chimiques, sur la morphologie et sur la cinétique de mouillage. Des investigations plus approfondies seront nécessaires afin de comprendre précisément le rôle des différents gaz dans ces changements, qu'ils soient inertes ou réactifs. Par modification du matériau usiné, nous avons pu déterminer que le taux d'oxygène et de carbone dans la composition initiale du matériau brut, n'a pas de rôle majeur sur la composition finale des surfaces texturées.

Une simulation numérique de l'interaction laser avec l'acier a été développée par l'équipe encadrante. L'algorithme a pu être confronté aux mesures expérimentales et a démontré une excellente robustesse. De nombreuses données de sorties ont pu être générées notamment une cartographie de la distribution énergétique qui pourrait servir à prévoir le type d'oxyde formé pour chaque zone irradiée, en se basant sur nos conclusions précédentes. Cette simulation pourrait, à terme, permettre d'anticiper des morphologies irréalisables expérimentalement en jouant sur des paramètres inaccessibles et, bien sûr, permettre d'automatiser les essais afin de tester un nombre élevé de textures et de géométries avant expérimentation.

La réalisation de surfaces hybrides superhydrophobes a pu être menée à terme par l'utilisation du réacteur plasma à pression réduite. Cependant, l'équipement plasma à pression atmosphérique n'a pu générer de dépôts fonctionnels sur les texturations. Nous avons sélectionné l'HMDSO pour nos hybrides ayant la structure quadrillée. Une première observation a été que, quel que soit le temps de la maturation chimique des textures, le dépôt plasma génère un comportement superhydrophobe. En approfondissant notre étude, il est apparu une information majeure dans le comportement des hybrides. En effet, un dépôt chimique hydrophobe sur surface lisse a eu pour conséquence une superhydrophobie de l'hybride à dépôt chimique égal ; de même, un dépôt hydrophile, a pour conséquence une superhydrophilie de l'hybride correspondant. Nous avons donc conclu que le dépôt chimique sur une texturation, exacerbe la propriété hydrophile ou hydrophobe qui s'opérait sur surface lisse. Des travaux post traitement ont été menés sur nos substrats comme un traitement thermique à 170°C qui a montré une parfaite stabilité de la mouillabilité, et une réduction à l'H₂ faisant perdre en WCA mais montrant une certaine réversibilité avec le temps. Nos travaux s'achèvent sur la réponse aux questionnements concernant le lien pressenti entre l'encrassement de moules à injection d'élastomères, et la propriété hydrophobe. Afin de comprendre les

mécanismes concernés lors du moulage, des corps gras ayant des chimies et viscosités proches des polymères fondus ont été employés comme liquides sondes sur les hybrides. Par souci de simplicité, les conséquences liées à la pression élevée qui réside dans les moules ont été mises de côté. Nous avons déterminé que, plus la viscosité du liquide est élevée, plus le caractère oléophile s'impose et donc augmente le risque d'encrassement des parois lors du refroidissement et de la solidification du polymère. Parallèlement, une étude sur le WCA à l'échelle micrométrique a été menée. Il est apparu que le régime Cassie-Baxter n'est pas observable et que, par conséquent, un régime Wenzel ou mixte favorisait le risque d'encrassement de la paroi par le polymère une fois durci dans les interstices de la texturation. En définitive, aucune correspondance directe n'a pu être établie entre la superhydrophobie et la possibilité de réduire l'encrassement des moules. Les expérimentations de moulage et démoulage ont confirmé ce résultat.

Annexes

ANNEXE 1

Acétylène

1. Acétylène dilué à l'argon

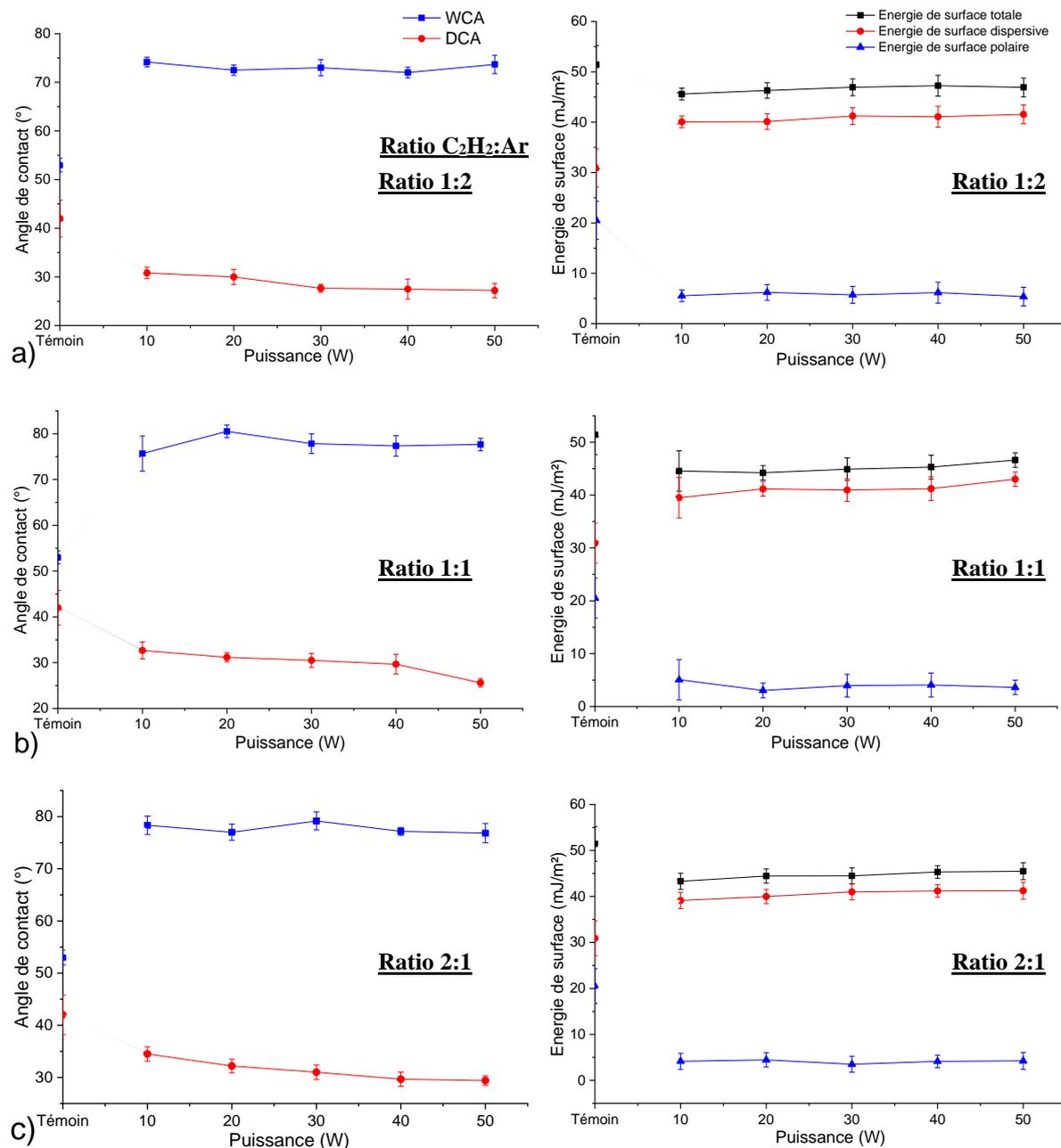


Figure A.1.1 - Influence de la puissance de travail sur la mouillabilité et l'énergie de surface d'un dépôt plasma d'acétylène dilué à l'argon. En a) avec un ratio 1:2 ($t = 5$ min, $D_{tot} = 50$ sccm ; $D_{Ac} = 16,7$ sccm ; $D_{Ar} = 33,3$ sccm) ; en b) avec un ratio 1:1 ($t = 5$ min, $D_{tot} = 50$ sccm ; $D_{Ac} = 25$ sccm ; $D_{Ar} = 25$ sccm) ; et en c) avec un ratio 2:1 ($t = 5$ min, $D_{tot} = 50$ sccm ; $D_{Ac} = 33,3$ sccm ; $D_{Ar} = 16,7$ sccm).

Le substrat témoin correspond à lame de verre sans dépôt.

2. Acétylène dilué à l'hélium

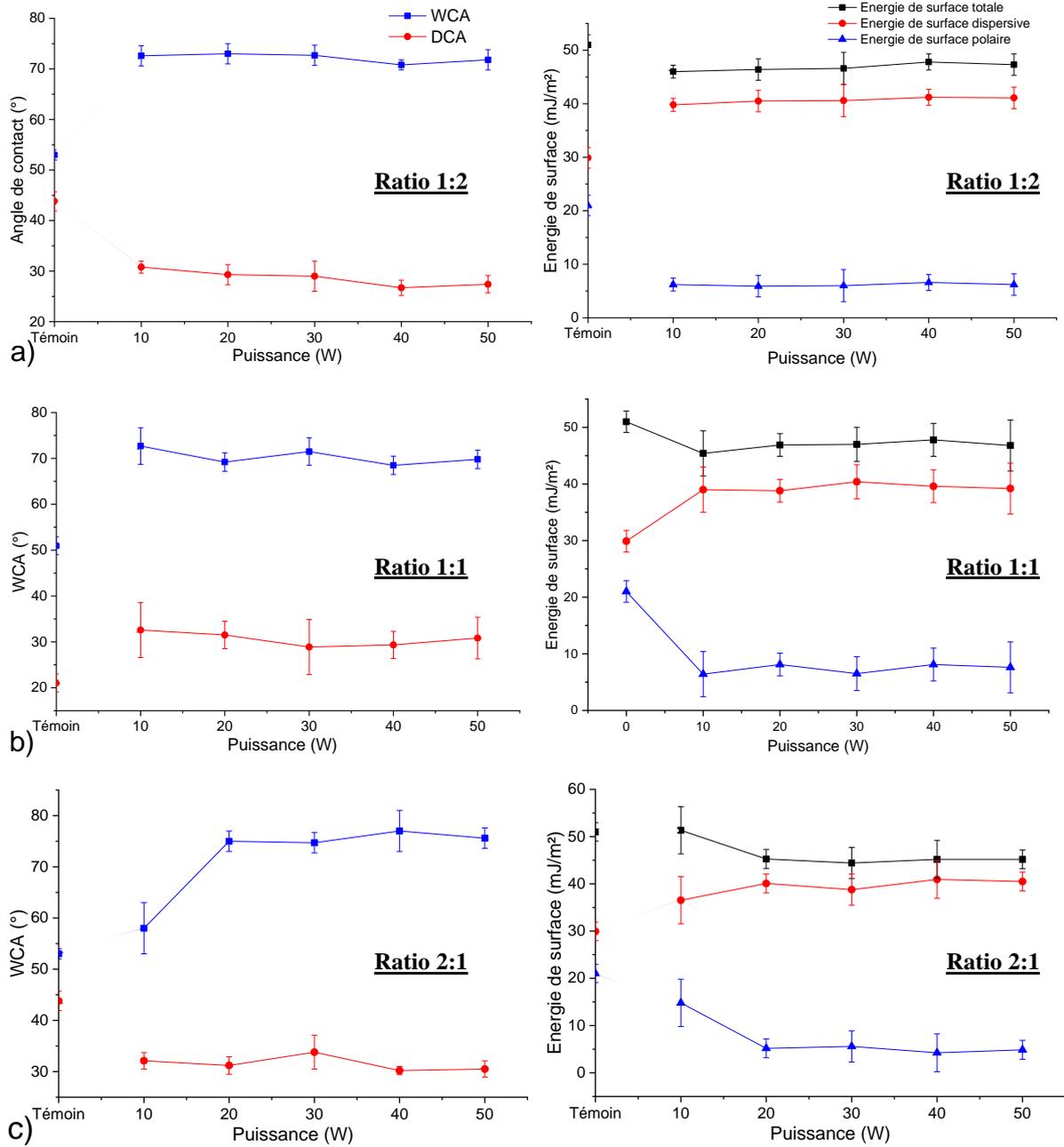


Figure A.1.2 - Influence de la puissance de travail sur la mouillabilité et l'énergie de surface d'un dépôt plasma d'acétylène dilué à l'hélium. En a) avec un ratio 1:2 ($t = 5$ min, $D_{\text{tot}} = 50$ sccm ; $D_{\text{Ac}} = 16,7$ sccm ; $D_{\text{He}} = 33,3$ sccm) ; en b) avec un ratio 1:1 ($t = 5$ min, $D_{\text{tot}} = 50$ sccm ; $D_{\text{Ac}} = 25$ sccm ; $D_{\text{He}} = 25$ sccm) ; et en c) avec un ratio 2:1 ($t = 5$ min, $D_{\text{tot}} = 50$ sccm ; $D_{\text{Ac}} = 33,3$ sccm ; $D_{\text{He}} = 16,7$ sccm).

Le substrat témoin correspond à lame de verre sans dépôt.

3. Acétylène dilué au CF₄

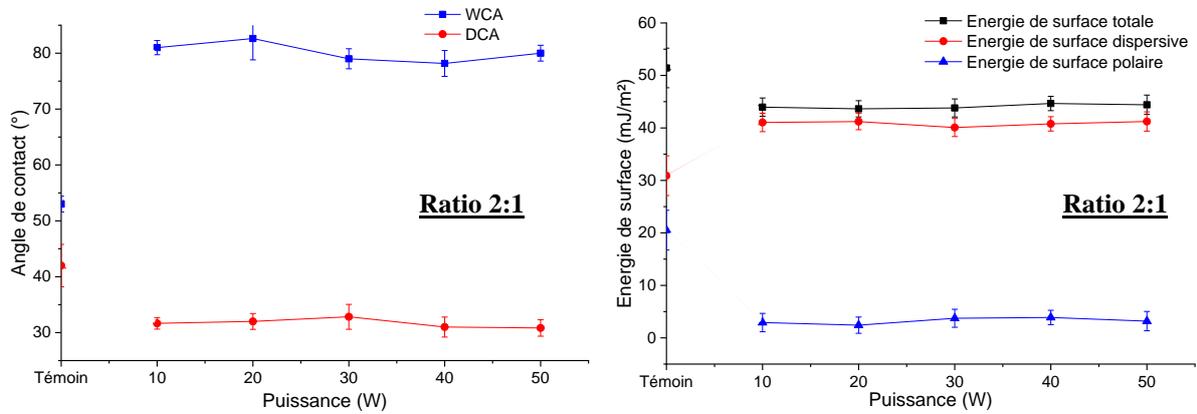


Figure A.1.3 - Influence de la puissance de travail sur la mouillabilité et l'énergie de surface d'un dépôt plasma d'acétylène dilué au CF₄ avec un ratio 2:1 (t = 5 min, D_{tot} = 50 sccm ; D_{Ac} = 33,3 sccm ; D_{CF₄} = 16,7 sccm). Le substrat témoin correspond à lame de verre sans dépôt.

3-F

4. 3-F dilué à l'argon

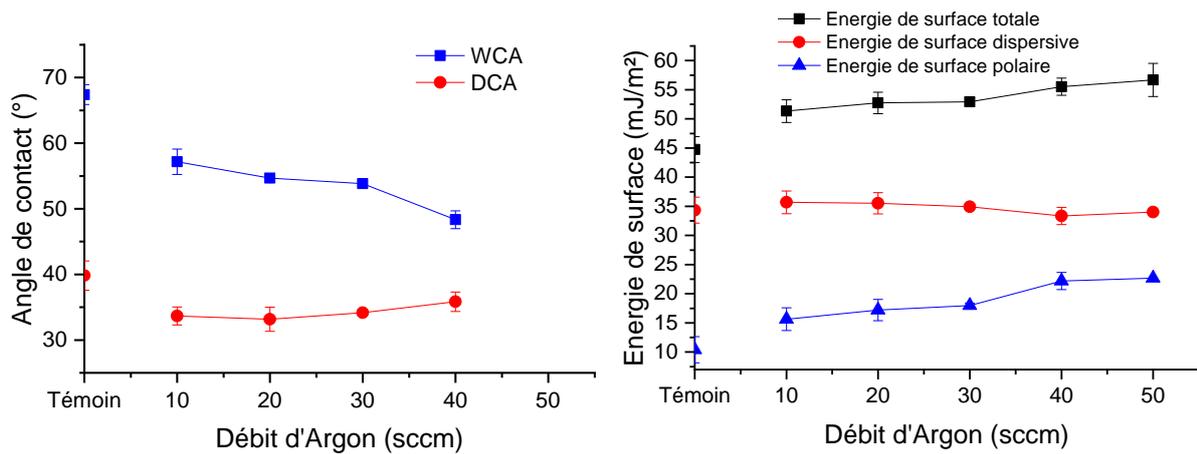


Figure A.1.4 - Influence du débit d'argon sur la mouillabilité et l'énergie de surface d'un dépôt plasma 3-F dilué (t = 5 min, P = 200 W). Le substrat témoin correspond au dépôt plasma 3-F sans argon.

5. 3-F dilué à l'hélium

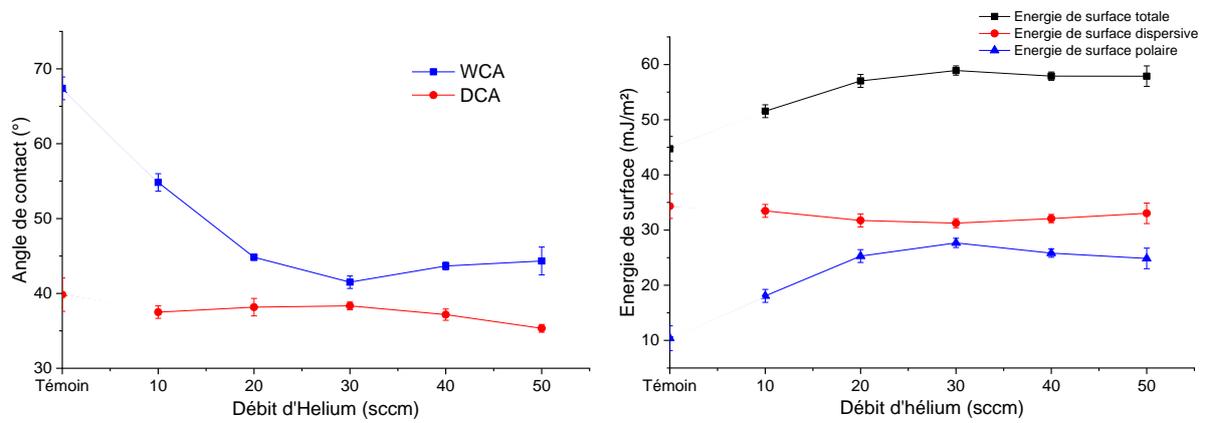


Figure A.1.5 - Influence du débit d'hélium sur la mouillabilité et l'énergie de surface d'un dépôt plasma 3-F dilué (t = 5 min, P = 200 W). Le substrat témoin correspond au dépôt plasma 3-F sans hélium.

6. 3-F dilué au CF₄

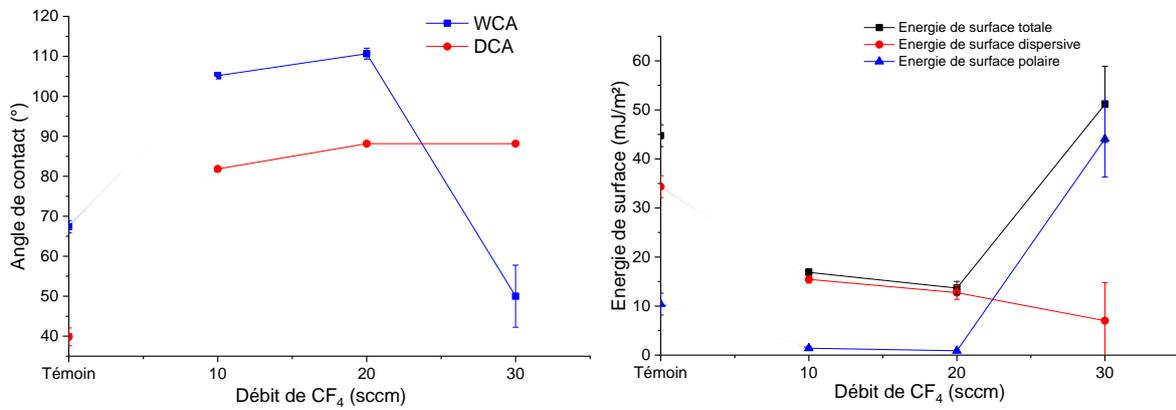


Figure A.1.6 - Influence du débit de CF₄ sur la mouillabilité et l'énergie de surface d'un dépôt plasma 3-F dilué (t = 5 min, P = 200 W). Le substrat témoin correspond au dépôt plasma 3-F sans CF₄.

HMDSO

7. HMDSO dilué à l'argon

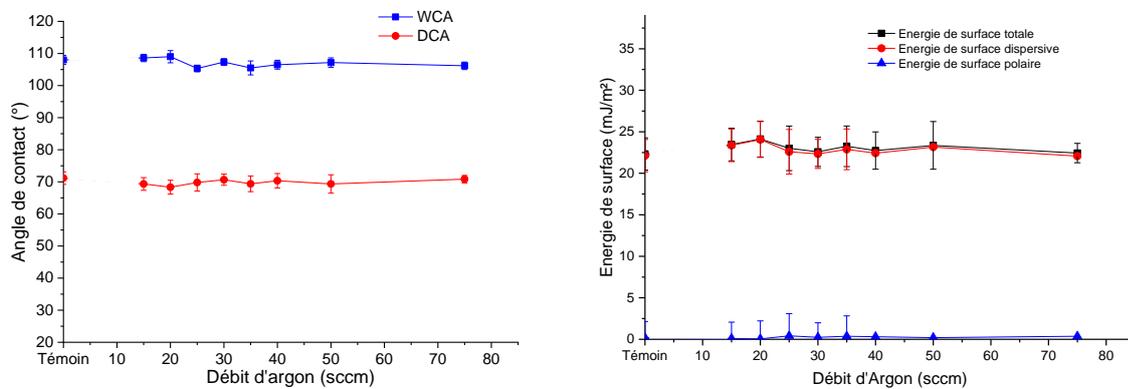


Figure A.1.7 - Influence du débit d'argon sur la mouillabilité et l'énergie de surface d'un dépôt plasma HMDSO dilué ($t = 5$ min, $p_t = 1.10^{-2}$ mbar, $P = 100$ W). Le témoin correspond au dépôt plasma HMDSO sans argon.

8. HMDSO dilué à l'hélium

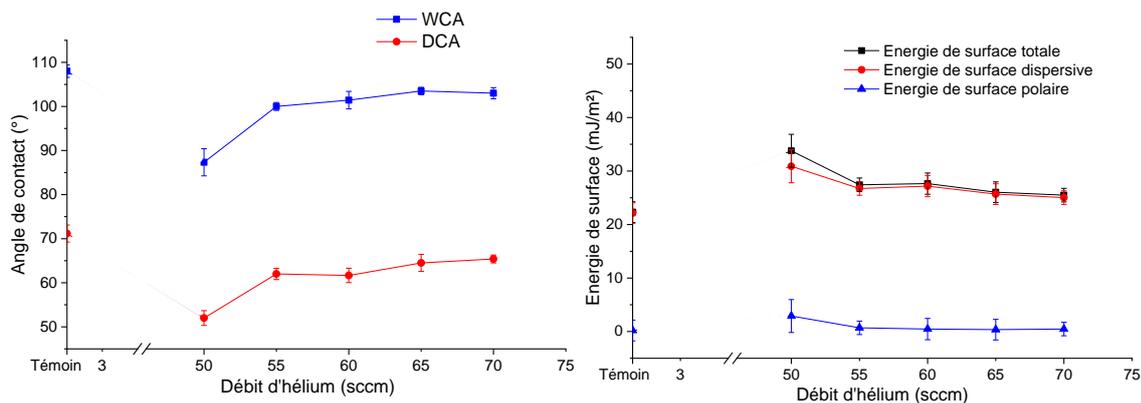


Figure A.1.8 - Influence du débit d'hélium sur la mouillabilité et l'énergie de surface d'un dépôt HMDSO dilué ($t = 5$ min, $p_t = 1.10^{-2}$ mbar, $P = 100$ W). Le témoin correspond au dépôt plasma HMDSO sans hélium.

9. HMDSO dilué au CF₄

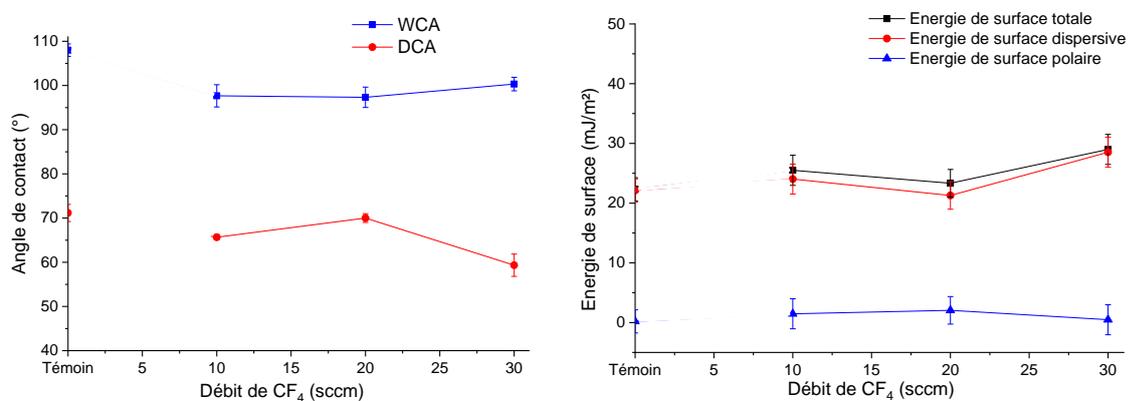


Figure A.1.9 - Influence du débit de CF₄ sur la mouillabilité et l'énergie de surface d'un dépôt plasma HMDSO dilué ($t = 5$ min, $p_t = 1.10^{-2}$ mbar, $P = 100$ W). Le témoin correspond au dépôt plasma HMDSO sans CF₄.

ANNEXE 2

Lors de la polymérisation plasma à pression atmosphérique, le substrat en verre présente une inhomogénéité de sa mouillabilité (voir figure 3.6). Posons que le côté gauche de la lame de verre corresponde à la zone plus hydrophobe (encore chaude car fin de cycle de balayage), et côté droit, la zone plus hydrophile (refroidi car début de cycle).

Les trois tableaux suivant présentent les résultats quantitatifs des WCA d'un dépôt d'HMDSO plus ou moins dilué dans le gaz de vaporisation à azote et pour trois débits de gaz principal. Ces valeurs sont corrélées à la qualité de la torche plasma donnant une information visuelle sur le bon déroulement du dépôt.

		Gaz principal : 40 L/min	
		10	20
Gaz de vaporisation (L/min)	Débit d'HMDSO (mL/min)		
0,1		WCA coté gauche : $\approx 60^\circ$ WCA coté droit : $\approx 45^\circ$ Qualité de la torche: Translucide	WCA coté gauche : $\approx 30^\circ$ WCA coté droit : $\approx 45^\circ$ Qualité de la torche: Translucide
0,2		WCA coté gauche : $\approx 100^\circ$ WCA coté droit : $\approx 60^\circ$ Qualité de la torche: Faible	WCA coté gauche : $\approx 90^\circ$ WCA coté droit : $\approx 60^\circ$ Qualité de la torche: Faible
0,3		WCA coté gauche : $\approx 60^\circ$ WCA coté droit : $\approx 45^\circ$ Qualité de la torche: Moyenne	WCA coté gauche : $\approx 90^\circ$ WCA coté droit : $\approx 60^\circ$ Qualité de la torche: Moyenne

Figure A.2.1 - Estimation des WCA des deux côtés de la lame de verre lors d'un dépôt plasma HMDSO à 40L/min en fonction des différents débits de gaz de vaporisation et d'HMDSO ($z = 20$ mm, $V = 250$ mm/s, $N = 3$ passages).

		Gaz principal : 50 L/min	
		10	20
Débit d'HMDSO (mL/min)	Gaz de vaporisation (L/min)		
	0,1	WCA coté gauche : $\approx 60^\circ$ WCA coté droit : $\approx 60^\circ$ Qualité de la torche: Translucide	WCA coté gauche : $\approx 30^\circ$ WCA coté droit : $\approx 45^\circ$ Qualité de la torche: Translucide
	0,2	WCA coté gauche : $\approx 100^\circ$ WCA coté droit : $\approx 60^\circ$ Qualité de la torche: Faible	WCA coté gauche : $\approx 90^\circ$ WCA coté droit : $\approx 60^\circ$ Qualité de la torche: Faible
	0,3	WCA coté gauche : $\approx 60^\circ$ WCA coté droit : $\approx 45^\circ$ Qualité de la torche: Moyenne	WCA coté gauche : $\approx 90^\circ$ WCA coté droit : $\approx 60^\circ$ Qualité de la torche: Moyenne

Figure A.2.2 - Estimation des WCA des deux côtés de la lame de verre lors d'un dépôt plasma HMDSO à 50L/min en fonction des différents débits de gaz de vaporisation et d'HMDSO ($z = 20$ mm, $V = 250$ mm/s, $N = 3$ passages).

		Gaz principal : 60 L/min	
		10	20
Débit d'HMDSO (mL/min)	Gaz de vaporisation (L/min)		
	0,1	WCA coté gauche : $\approx 30^\circ$ WCA coté droit : $\approx 30^\circ$ Qualité de la torche: Translucide	WCA coté gauche : $\approx 30^\circ$ WCA coté droit : $\approx 30^\circ$ Qualité de la torche: Translucide
	0,2	WCA coté gauche : $\approx 30^\circ$ WCA coté droit : $\approx 30^\circ$ Qualité de la torche: Translucide	WCA coté gauche : $\approx 45^\circ$ WCA coté droit : $\approx 45^\circ$ Qualité de la torche: Translucide
	0,3	WCA coté gauche : $\approx 30^\circ$ WCA coté droit : $\approx 30^\circ$ Qualité de la torche: Translucide	WCA coté gauche : $\approx 45^\circ$ WCA coté droit : $\approx 45^\circ$ Qualité de la torche: Translucide

Figure A.2.3 - Estimation des WCA des deux côtés de la lame de verre lors d'un dépôt plasma HMDSO à 60L/min en fonction des différents débits de gaz de vaporisation et d'HMDSO ($z = 20$ mm, $V = 250$ mm/s, $N = 3$ passages).

ANNEXE 3

CL-H-SUNPAR110
SAFIC-ALCAN
59205480

Huile 1

ORIGINAL



PETRONAS LUBRICANTS BELGIUM NV



27/09/12

SAFIC-ALCAN
3, RUE BELLINI
F-92806 PUTEAUX

PRODUCT SPECIFICATIONS

FRANCE

SUNOCO Sunpar 110
Process Oil

Date: 25/09/2012

	UNIT	METHOD	MIN	MAX
Aspect		Visual	Bright & Clear	
Colour		D1500	-	1
Density at 15°C	kg/dm ³	D4052	855	875
Viscosity at 40°C	cSt	D445	18,5	21,0
Refractive index 20°C x 1000		D 1747	1468,0	1483,0
Flash point	°C	D 92	194	
TAN	mg KOH/g	D 664	-	0,05

Official Sponsor



INGBERTHOEVEWEG, 4, B-2630 AARTSELAAR
TEL: +32 (0) 3.458.12.30 FAX: +32 (0) 3.458.14.78

A wholly-owned subsidiary of **PETRONAS**

SAFIC-ALCAN
C2-H-SUNPA 2280

ORIGINAL

Huile 2



PETRONAS
LUBRICANTS
BELGIUM



1c 11/06/15

PETRONAS LUBRICANTS BELGIUM NV

Safic Alcan
Rue Bellini 3
F92809 Puteaux
France

PRODUCT SPECIFICATIONS

SUNOCO Sunpar 2280
Process Oil

Date: 11/03/2013

	UNIT	METHOD	MIN	MAX
Aspect	-	Visual	Bright & Clear	
Colour	-	D1500	-	6.00
Density at 15°C	kg/dm ³	D4052	0.882	0.909
Viscosity at 40°C	cSt	D445	410	550
Refractive index (x 1000)	-	D1747	1490	1499
Flash point	°C	D92	285	-

Official Sponsor



PETRONAS
MALAYSIAN
GRAND PRIX
SEPANG

INGBERTHOEVEWEG, 4, B-2630 AARTSELAAR
TEL: +32 (0) 3.458.12.30 FAX: +32 (0) 3.458.14.78

C2 - H - AROMATIQUE
(Biesterfeld)



ORIGINAL

Huile 3

Division Caoutchouc
9 Rue des Forts - Z.A.C. des Forts 2
28500 CHERISY
Tél. : 02 37 62 54 00
Fax : 02 37 43 40 47
contact-rubber@biesterfeld.com

29-10

Indice 11 - 19/01/2016

Spécification Produit
PLAXOLENE 25

INFORMATIONS GENERALES

Type de produit : PLASTIFIANT AROMATIQUE « RAE » (Non étiquetable)
Nom chimique : /
Producteur : TOTAL FLUIDES
Lieu de production : Oudalle - France
Présentation : Liquide
Emballage : Vrac / Fût de 195 kg / Cuve de 950 kg
Durée de vie : 24 mois



20.01.17

DONNEES TYPIQUES

Caractéristique	Méthode d'Essai	Valeur	Unité
Couleur	ISO 2049	5.0	-
Viscosité @ 40°C	ISO 3104	380	mm ² /s
Viscosité @ 50°C	ISO 3104	195	mm ² /s
Point d'aniline	ISO 2977	42	°C
Point d'écoulement	ISO 3016	1	°C
Indice de réfraction @ 60°C	NF T 60-212	1.5169	-

DONNEES SPECIFIEES

	Caractéristique	Méthode d'Essai	Valeur	Unité
A	Masse volumique @ 15°C	ISO 3675 / ASTM D 4052	945 - 980	kg/m ³
A	Point éclair Pensky Martens	ISO 2719	250 mini	°C
A	Teneur en soufre	ISO 8754	4.0 maxi	%
A	Teneur en eau	NF T 60-113	0.1 maxi	%
A	Viscosité @ 100°C	ISO 3104 / ASTM D 445	20 - 26	mm ² /s

(A) Caractéristiques portées sur le certificat d'analyse

Specification based upon data received from our supplier. All information is given in good faith in accordance with the data available at the time of publication.

Spécification établie d'après les données reçues de notre fournisseur. Toutes les informations sont données de bonne foi en conformité avec les données disponibles à la date de publication.

ANNEXE 4

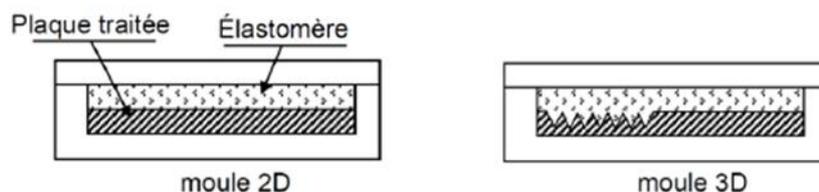
Extrait du rapport d'avancement technique du consortium sur l'évaluations des traitements de surfaces (rugosité et chimie) sur moules 2D

4.1. Tâche 4.1 : Validation démarche expérimentale proposée.

La démarche expérimentale telle que définie en début de projet n'a pas varié sur les principes de réalisation.

Trois types d'élastomères seront utilisés : EPDM, Chloropène (CR), Fluorocarbonés (FKM). Un seul métal concernant le moule a été retenu : XC48.

Les surfaces sur lesquelles travaillera le CTTM se présenteront sous la forme de plaques de dimensions 150*25 (empreintes métalliques texturées et fonctionnalisées par IREPA puis IMM et CAPACITES expédiées à partir de T10). Surfaces plates, 2D ou surfaces nervurées, 3D. La surface 2D permettant de valider l'encrassement via des essais de pelage et d'analyses. La surface 3D, permettant de simuler les problématiques des coins, sujets à un encrassement privilégié. Toutes ces surfaces seront posées au fond d'un moule permettant de mouler sur la surface un film mince d'élastomère qui devra permettre le pelage. Les pelages devront être faits immédiatement après moulage.



Différents traitements de surface (micro et nano rugosité et / ou chimie) proposées par les partenaires des lots 2 et 3 seront étudiés. Au total 20 surfaces 2D seront étudiées : texturées laser et / ou traité chimiquement (voie liquide ou plasma).

Validation méthodologie d'analyse et témoins.

Deux cas témoins seront étudiés :

- un témoin négatif : le métal « standard » avec une qualité de surface « standard » ;
- et un témoin positif : le même métal poly miroir fluoré par un dépôt / coalescence de latex de PTFE.

L'analyse nécessitera la mise au point :

- du moule modèle qui sera faite sur la base des plaques plates ;
- des conditions de mise en œuvre et de cuisson des 3 élastomères.

Une évaluation de la force de pelage et de l'encrassement du moule après chaque cycle de moulage / démoulage sera effectuée. 10 cycles de moulage / démoulage seront réalisés. Des analyses et identifications des résidus, de l'encrassement seront réalisées : MEB/EDS, GC/MS une fois le moule encrassé.

L'objectif était de trouver le nombre de cycles minimal permettant de discriminer les traitements de surface. Celui-ci fut arbitrairement fixé à 10 mais il s'est avéré lors de la première campagne d'essais que ce nombre était insuffisant car non discriminant. Aussi, les expériences ont par la suite porté sur 50 cycles réalisés par la STACEM.

4.2. Tache 4.2 : Evaluations des traitements de surfaces (rugosité et chimie) sur moules 2D

PREAMBULE

La matrice d'essais ci-dessous (Matrice 1) a été réalisée en accord avec les données recensées précédemment.

FUI NEME - ESSAIS MOULAGE ELASTOMERE SUR EPROUVETTES TEXTUREES							ESSAIS TRAITEMENT MOULE		
Texturation				Fonctionnalisation chimique			Moulage		
Texturation	Date texturation	Décapage	Date décapage	Fonctionnalisation	Date fonctionnalisation	N°identification	Qté	Elastomère	Date moulages
Nano	05/02/2019	Aucun	05/02/2019	CL1	05/02/2019	1	1	67X15	04/03/2019
Nano	05/02/2019	Aucun	05/02/2019	CL1	05/02/2019	2	1	31B5	
Nano	05/02/2019	Aucun	05/02/2019	CL1	05/02/2019	3	1	EPDM	
Nano	05/02/2019	Aucun	05/02/2019	CL2	06/02/2019	4	1	67X15	04/03/2019
Nano	05/02/2019	Aucun	05/02/2019	CL2	06/02/2019	5	1	31B5	
Nano	05/02/2019	Aucun	05/02/2019	CL2	06/02/2019	6	1	EPDM	
Nano	05/02/2019	Avec	05/02/2019	CL1	05/02/2019	7	1	67X15	04/03/2019
Nano	05/02/2019	Avec	05/02/2019	CL1	05/02/2019	8	1	31B5	
Nano	05/02/2019	Avec	05/02/2019	CL1	05/02/2019	9	1	EPDM	
Nano	05/02/2019	Avec	05/02/2019	CL2	06/02/2019	10	1	67X15	04/03/2019
Nano	05/02/2019	Avec	05/02/2019	CL2	06/02/2019	11	1	31B5	
Nano	05/02/2019	Avec	05/02/2019	CL2	06/02/2019	12	1	EPDM	
Nano	05/02/2019	Aucun	05/02/2019	Plasma		13	1	67X15	04/03/2019
Nano	05/02/2019	Aucun	05/02/2019	Plasma		14	1	31B5	
Nano	05/02/2019	Aucun	05/02/2019	Plasma		15	1	EPDM	
Nano	05/02/2019	Avec	05/02/2019	Plasma		16	1	67X15	04/03/2019
Nano	05/02/2019	Avec	05/02/2019	Plasma		17	1	31B5	
Nano	05/02/2019	Avec	05/02/2019	Plasma		18	1	EPDM	
Femto Qg		Aucun		CL1	05/02/2019	19	1	67X15	04/03/2019
Femto Qg		Aucun		CL1	05/02/2019	20	1	31B5	
Femto Qg		Aucun		CL1	05/02/2019	21	1	EPDM	
Femto Qg		Aucun		CL2	06/02/2019	22	1	67X15	04/03/2019
Femto Qg		Aucun		CL2	06/02/2019	23	1	31B5	
Femto Qg		Aucun		CL2	06/02/2019	24	1	EPDM	
Femto Qg		Aucun		Plasma		25	1	67X15	04/03/2019
Femto Qg		Aucun		Plasma		26	1	31B5	
Femto Qg		Aucun		Plasma		27	1	EPDM	
Femto Qg		Aucun		Aucune		28	1	67X15	04/03/2019
Femto Qg		Aucun		Aucune		29	1	31B5	
Femto Qg		Aucun		Aucune		30	1	EPDM	
Aucune		Aucun		Aucune		31	1	67X15	04/03/2019
Aucune		Aucun		Aucune		32	1	31B5	
Aucune		Aucun		Aucune		33	1	EPDM	

TABLEAU 1 : MATRICE D'ESSAIS 1 – ESSAIS DEMOULAGE AVEC EVALUTATION DE LA DUREE DE VIE

CONCLUSION INTERMEDIAIRE 4.2 : EVALUATIONS DES TRAITEMENTS DE SURFACE (RUGOSITE ET CHIMIE) SUR MOULES 2D

Comme le montre le Tableau 2 ci-dessous, les résultats sont difficilement exploitables.

FUI NEME - ESSAIS MOULAGE ELASTOMERE SUR				ESSAIS TRAITEMENT MOULE					
Texturation	Fonctionnalisation chimique			Moulage	Résultats				
Décapage	Fonctionnalisation	N°Identification	Elastomère	Date moulage	Nombre de cycles réalisés	Examen visuel éprouvettes	Examen visuel caoutchouc	classement encrassement	
Nano	Aucun	CL1	1	67X15	#####	1	encrassement très important - le caoutchouc est resté collé sur la plaque en métal	11	
Nano	Aucun	CL1	2	31B5	18-mars	50	Plaquettes brunies - très léger encrassement	6	
Nano	Aucun	CL1	3	EPDM		11	colle dès la première moulée - encrassement important	7	
Nano	Aucun	CL2	4	67X15	#####	50	1ère moulée difficile avec de la matière collée sur la plaquette. Poursuite du moulage et apparition de points d'encrassement	10	
Nano	Aucun	CL2	5	31B5	18-mars	50	plaquette brunie - léger encrassement	9	
Nano	Aucun	CL2	6	EPDM		11	colle dès la première moulée - encrassement moyen	4	
Nano	Avec	CL1	7	67X15	#####	50	formation de marbrures sur la plaquette - formation de points d'encrassement	7	
Nano	Avec	CL1	8	31B5	18-mars	50	la plaquette n'a pas brunie - pas d'encrassement	3	
Nano	Avec	CL1	9	EPDM		11	colle dès la première moulée - encrassement moyen	2	
Nano	Avec	CL2	10	67X15	#####	50	formation de marbrures pas de matière collé	3	
Nano	Avec	CL2	11	31B5	18-mars	50	la plaquette n'a pas brunie - pas d'encrassement	2	
Nano	Avec	CL2	12	EPDM		21	encrassement important - colle dans le moule	6	
Nano	Aucun	Plasma	13	67X15	#####	50	encrassement moyen	9	
Nano	Aucun	Plasma	14	31B5	18-mars	50	plaquette brunie - pas d'encrassement	4	
Nano	Aucun	Plasma	15	EPDM		21	encrassement moyen	3	
Nano	Avec	Plasma	16	67X15	#####	50	formation de marbrures ne générant pas de défauts d'aspect. Quelques points d'encrassement visibles	4	
Nano	Avec	Plasma	17	31B5	18-mars	50	la plaquette n'a pas brunie - 1 grosse crasse	5	
Nano	Avec	Plasma	18	EPDM		21	encrassement moyen	1	
Femto Og	Aucun	CL1	19	67X15	#####	50	plaquette noircie - léger encrassement	8	
Femto Og	Aucun	CL1	20	31B5	18-mars	50	plaquette noircie - léger encrassement	7	
Femto Og	Aucun	CL1	21	EPDM		3	matière collée sur la plaquette dès la 3ème moulée	8	
Femto Og	Aucun	CL2	22	67X15	#####	50	plaquette noircie - encrassement superficiel qui génère des difficultés au démoulage - apparition de petits points d'encrassement sur la plaquette	5	
Femto Og	Aucun	CL2	23	31B5	18-mars	50	plaquette noircie - léger encrassement	10	
Femto Og	Aucun	CL2	24	EPDM		1	matière collée dès la première moulée	8	
Femto Og	Aucun	Plasma	25	67X15	#####	50	plaquette noircie - petits points d'encrassement répartis sur la plaque	6	
Femto Og	Aucun	Plasma	26	31B5	18-mars	50	plaquette noircie - encrassement moyen	8	
Femto Og	Aucun	Plasma	27	EPDM		13	matière collée à la 13ème moulée	8	
Femto Og	Aucun	Aucune	28	67X15	#####	50	plaquette noircie - petits points d'encrassement répartis sur la plaque en faibles quantités	2	
Femto Og	Aucun	Aucune	29	31B5	18-mars	50	plaquette noircie - encrassement moyen	11	
Femto Og	Aucun	Aucune	30	EPDM		1	matière collée dès la première moulée	8	
Aucune	Aucun	Aucune	31	67X15	#####	50	RAS	1	
Aucune	Aucun	Aucune	32	31B5	18-mars	50	ras	1	
Aucune	Aucun	Aucune	33	EPDM		50	encrassement moyen - colle à la 50ème moulée	5	

TABLEAU 2 : RESULTATS DES ESSAIS DEMOULAGE AVEC DUREE DE VIE – MATRICE D'ESSAIS 1

Titre : *Développement d'une fonctionnalisation de surfaces hybride laser et plasma afin de réduire l'encrassement de moules d'injection d'élastomères*

Mots clés : Texturation laser ; Polymérisation plasma ; Superhydrophobie ; Biomimétisme

Résumé : *Le moulage par injection est une technique de fabrication de pièces en matières plastiques et élastomères. Au fur et à mesure des cycles de moulage et de démoulage, apparaît un encrassement du moule en acier qui altère la qualité des produits fabriqués, causant des pertes économiques du fait de rebuts de production et d'interruptions de la chaîne de production pour maintenance des moules (nettoyage ou remplacement). Les deux objectifs principaux sont de limiter l'encrassement des moules et de faciliter le démoulage, respectivement par la recherche de propriétés d'auto-nettoyage et d'anti-adhérence. Pour y parvenir, nos travaux ambitionnent de révolutionner les stratégies existantes en couplant texturation laser et fonctionnalisation chimique de surface.*

Cette thèse est une étude approfondie aussi bien théorique qu'expérimentale des thématiques physique des lasers et chimie des plasmas avec couplage synergique de ces technologies en vue de l'obtention d'un caractère superhydrophobe.

L'objet des recherches se scinde en trois parties : la détermination du procédé laser, permettant l'obtention d'une texturation double échelle (micro/nano) non-mouillante sur des surfaces en acier ; la réalisation par PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) de dépôts renforçant le caractère hydrophobe obtenu par texturation ; l'association des deux technologies, autrement dit, la mise en relation des meilleurs candidats des deux premiers axes d'études.

Le résultat voulu est une surface garantissant des propriétés anti-encrassement des moules métalliques compatible avec leur usage.

La technique de texturation par laser femtoseconde sur les métaux a largement démontré son efficacité, notamment sur la recherche de la morphologie à double échelle mimée sur la feuille de lotus. Une nano-rugosité de surface peut être obtenue par un balayage irradiant, générant ainsi des aspérités périodiques communément appelées LIPSS (pour Laser-Induced Periodic Surface Structure). Des micro-reliefs sont également réalisables par ablation laser de trajectoires bien déterminées. Toutefois, cet aspect morphologique est une condition nécessaire mais pas suffisante pour concrétiser l'effet lotus. La nature génère continuellement un surcouche organique en contact direct avec les liquides, en l'occurrence, l'eau pour les mesures d'angle de contact ; chimie présentant elle-même un caractère hydrophobe qui peut être accentué par ces reliefs si particuliers.

En parallèle, une étude la plus vaste possible est exécutée pour chaque précurseur connu pour leur caractère hydrophobe afin de promouvoir les bons candidats pour effectuer ces dépôts sur des échantillons métalliques bruts puis texturés. Ces études consistent à déposer sous vide un polymère plasma. La phase plasma étant constituée du composé unique ou mélangé à un gaz porteur, les débits et la puissance étant les principaux paramètres de contrôle.

Title : *Development of a hybrid laser and plasma surface functionalisation to reduce fouling of elastomer injection molds*

Keywords : Laser texturing ; Plasma polymerisation ; Superhydrophobicity ; Biomimetism

Abstract : *Injection molding is a technique for manufacturing plastic and elastomer parts. As the moulding and demoulding cycles progress, the steel moulds become clogged, which alters the quality of the products manufactured, causing economic losses due to production rejects and interruption of the production line for mould maintenance (cleaning or replacement). The two main objectives are to limit the fouling of the molds and to facilitate the demolding, respectively by the research of self-cleaning and anti-adhesion properties. To achieve this, our work aims to revolutionize existing strategies by coupling laser texturing and chemical surface functionalization.*

This thesis is a deep theoretical and experimental study of laser physics and plasma chemistry with synergistic coupling of these technologies in order to obtain a superhydrophobic behavior.

The object of the research is divided into three parts: the determination of the laser process, allowing the obtaining of a double scale (micro/nano) non-wetting texturing on steel surfaces; the realization by PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) of deposits reinforcing the hydrophobic character obtained by texturing; the association of the two technologies, in other words, the connection of the best candidates of the first two axes of study.

The desired result is a surface guaranteeing anti-fouling properties of metal molds compatible with their use.

The femtosecond laser texturing technique on metals has largely demonstrated its efficiency, in particular on the search for the double scale morphology mimicked on the lotus leaf. A surface nano-roughness can be obtained by irradiating scanning, generating periodic asperities commonly called LIPSS (for Laser-Induced Periodic Surface Structure). Micro-reliefs can also be obtained by laser ablation of well defined trajectories. However, this morphological aspect is a necessary but not sufficient condition to achieve the lotus effect. Nature continuously generates an organic overcoat in direct contact with liquids, in this case, water for contact angle measurements; this chemistry has itself a hydrophobic character which can be accentuated by these so particular reliefs.

In parallel, the largest possible study is carried out for each precursor known for their hydrophobic character in order to promote the good candidates to carry out these deposits on raw and then textured metal samples. These studies consist in depositing under vacuum a plasma polymer, made by a single precursor or mixed with a carrier gas, the flow rates and the power being the main control parameters.