



Université de Strasbourg



Thèse de doctorat

présentée par

Claude BECKER

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : **Physique et Chimie Physique** Spécialité : **Sciences des Matériaux**

**Intérêt de la pulvérisation cathodique magnétron assistée par laser
pour la réalisation de surfaces superhydrophobes ajustables**

Membres du jury

Rapporteur externe	Dr. Anne-Lise Thomann	GREMI – Orléans
Rapporteur externe	Dr. Vincent Roucoules	IS2M - Mulhouse
Rapporteur interne	Dr. Marie-Pierre Krafft	ICS - Strasbourg
Examineur externe	Pr. Eric Millon	GREMI - Orléans
Co-Directeur de thèse	Dr. David Ruch	CRP Henri Tudor – AMS (Luxembourg)
Directeur de thèse	Pr. Aziz Dinia	IPCMS - Strasbourg

Institut de Physique Chimie des Matériaux de Strasbourg

CRP Henri Tudor - Advanced Materials and Structures

A Stéphanie, ma plus belle rencontre,

A mes enfants,

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration entre le département « Advanced Materials & Structures » du CRP Henri Tudor situé au Grand-duché de Luxembourg et l'Institut de Physique-Chimie des Matériaux de Strasbourg sous la co-direction du Dr David Ruch et du Pr Aziz DINIA.

Je tiens à remercier tout particulièrement l'ensemble des membres de mon jury, qui ont accepté de présider, de rapporter ou d'examiner mes travaux.

Ma profonde reconnaissance revient bien évidemment au Pr Aziz DINIA pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses conseils avisés et son professionnalisme.

Je remercie également Guy Schmerber et Silviu Coli de l'IPCMS Strasbourg, Nouari Chaoui du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'université de Lorraine ainsi qu' Olivier Soppera de l'Institut de science des matériaux de Mulhouse pour les essais réalisés sur le laser Excimère et leurs précieux conseils.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire AMS qui m'ont aidé de près ou de loin à réussir le challenge de produire ce travail simultanément à mes activités professionnelles.

Enfin je voudrais remercier mon épouse pour m'avoir affectueusement épaulé au cours de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	10
CHAPITRE 1- MOUILLAGE / SURFACES SUPERHYDROPHOBES	18
1 RAPPELS SUR LE MOUILLAGE DES SURFACES	19
1.1 SURFACE NON-MOUILLANTE	21
1.1.1 Les surfaces naturelles	21
1.1.2 Des surfaces artificielles permettant de maîtriser de telles propriétés	24
1.2 MOUILLAGE DES SURFACES TEXTURÉES	30
1.2.1 Influence de la nature chimique des surfaces	30
1.2.2 Influence de la rugosité	31
2 LES DIFFÉRENTS MODÈLES RELATIFS AU MOUILLAGE	32
1.1. LE MODÈLE DE WENZEL	33
1.2. LE MODÈLE DE CASSIE-BAXTER	35
3 DES PROPRIÉTÉS AJUSTABLES - VERS UNE MAÎTRISE DE L'ÉTAT DE MOUILLAGE	36
CHAPITRE 2 - DÉVELOPPEMENT INSTRUMENTAL « LASER-ASSISTED MAGNETRON SPUTTERING (LA-MS) »	44
1. INTRODUCTION À LA TECHNIQUE DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE MAGNÉTRON	45
1.1. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DE DÉPÔT PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE MAGNÉTRON	45
1.2. DESCRIPTION DES MÉCANISMES PHYSIQUES AU SEIN DE LA DÉCHARGE PLASMA	50
1.3. DESCRIPTION DES MÉCANISMES PHYSIQUES IMPLIQUÉS LORS DE LA PULVÉRISATION CATHODIQUE MAGNÉTRON	55
1.4. LA PULVÉRISATION CATHODIQUE MAGNÉTRON DE CIBLES POLYMÈRES	62
1.5. INNOVATIONS RÉCENTES RELATIVES À LA TECHNIQUE DE PULVÉRISATION CATHODIQUE MAGNÉTRON	67
1.6. INTÉRÊT DE DÉVELOPPER DES TECHNIQUES DE PULVÉRISATION HYBRIDES	68
2. DÉVELOPPEMENT INSTRUMENTAL RELATIF À LA TECHNIQUE « LASER-ASSISTED MAGNETRON SPUTTERING (LA-MS) »	70
2.1. DESCRIPTION GÉNÉRALE DU PROTOTYPE	71
2.1.1. Sas d'introduction	72
2.1.2. Chambre de traitement/modification des surfaces	73
2.1.3. Chambre d'analyse des surfaces	86
2.2. INTÉRÊT DES LASERS PULSÉS DANS LE TRAITEMENT DES SUBSTRATS	88
2.2.1. Les lasers faisant intervenir des processus conventionnels	89
2.2.2. Les lasers faisant intervenir des processus photo-chimiques	92

CHAPITRE 3 - CARACTÉRISATION DU PROTOTYPE ET VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ÉLABORATION	98
1. CARACTÉRISATION DU PROTOTYPE ET VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ÉLABORATION	99
1.1 FOCALISATION DU FAISCEAU LASER AU SEIN DE L'ENCEINTE	99
1.2 CARACTÉRISATION DU SYSTÈME DE PULVÉRISATION CATHODIQUE MAGNÉTRON	107
1.2.1 Influence des paramètres de dépôt sur les croissances des films et les profils en épaisseur	114
1.2.2 Uniformité des dépôts	126
2 INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE DÉPÔT SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DES FILMS	130
2.1 INFLUENCE DE LA PUISSANCE DE PULVÉRISATION	133
2.2 INFLUENCE DU GAZ PLASMAGÈNE	137
2.3 INFLUENCE DE LA PRESSION DE PULVÉRISATION	141
2.4 INFLUENCE DE LA DISTANCE CIBLE/SUBSTRAT	144
3 INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE DÉPÔT SUR LA MICROSTRUCTURE ET SUR LA TOPOGRAPHIE	149
3.1 ANALYSE DES PREMIÈRES ÉTAPES DE LA CROISSANCE DES FILMS MINCES	149
3.2 TOPOGRAPHIE ET MICROSTRUCTURE DES COUCHES MINCES	153
4 ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS HYDROPHOBES DES COUCHES MINCES	155
CHAPITRE 4 - OBTENTION DE PROPRIÉTÉS SUPERHYDROPHOBES AJUSTABLES SUR UN SUBSTRAT PET	162
1. PRINCIPE DE PHOTOABLATION DU PET PAR UN LASER Nd :YAG PULSÉ ($\lambda=266\text{NM}$)	164
1.1. GÉNÉRALITÉS	164
1.2. MODIFICATIONS CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES DU PET SOUS IRRADIATION LASER	170
1.2.1. Modifications chimiques	171
1.2.2. Modifications topographiques	172
1.2.3. Conditions d'exposition laser	175
1.2.4. Modifications des surfaces	175
1.2.4.1. Rôle de la Fluence	176
1.2.4.2. Influence de la pression et de l'atmosphère d'irradiation	182
1.2.4.3. Influence de la fréquence	188
2. DÉPÔT DES COUCHES MINCES FLUORÉES SUR LES SUBSTRATS PET MICROTERTURÉS	191
3. INFLUENCE DE LA TOPOGRAPHIE SUR LES PROPRIÉTÉS DE MOUILLAGE	193

CHAPITRE 5- OBTENTION DE PROPRIÉTÉS SUPERHYDROPHOBES AJUSTABLES SUR UN SUBSTRAT PMMA	206
1. PRINCIPE DE PHOTOABLATION DU PMMA PAR UN LASER EXCIMÈRE ARF PULSÉ ($\lambda=193\text{NM}$)	207
1.1. GÉNÉRALITÉS	208
1.2. MODIFICATIONS CHIMIQUES	214
1.3. MODIFICATION TOPOGRAPHIQUES	217
1.4. CONDITIONS D'EXPOSITION LASER	219
2. DÉPÔT DES COUCHES MINCES FLUORÉES SUR LES SUBSTRATS PMMA MICROTATURÉS	220
3. INFLUENCE DE LA TOPOGRAPHIE SUR LES PROPRIÉTÉS DE MOUILLAGE	220
CONCLUSION GÉNÉRALE	234
ANNEXES - TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISÉES ET PROTOCOLES	240
1. ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE ET DE LA TOPOGRAPHIE	243
1.1. LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB) EN MODE ENVIRONNEMENTAL	243
1.2. LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM)	245
1.3. MICROSCOPE INTERFÉROMÉTRIQUE EN LUMIÈRE BLANCHE (WLI POUR WHITE LIGHT INTERFEROMETER)	247
2. ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	249
2.1. LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRON X (XPS OU ESCA)	249
2.1. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (FTIR)	256
3. ANALYSE DES PERFORMANCES DES COUCHES MINCES PRODUITES	260
3.1. EVALUATION DE L'ANGLE DE CONTACT EN MODE STATIQUE	261
3.2. EVALUATION PAR L'HYSTÉRÈSE DE L'ANGLE DE CONTACT	262
4. PROTOCOLES	263
4.1. PROTOCOLE DE RÉALISATION DES DÉPÔTS	263
4.2. PROTOCOLE DE RÉALISATION DES TRAITEMENTS LASERS	265
REFERENCES	266

Introduction générale

Ce projet de thèse entre dans le cadre de nombreux développements réalisés au sein du département Advanced Materials and Structure (AMS) du Centre de Recherche Public Henri Tudor (CRP-HT) dédiés aux activités « Surfaces & Interfaces ». Cette thèse est réalisée en collaboration avec le Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) de l'Institut de Physique Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) et consiste à développer une technique de dépôt innovante basée sur l'association de différents lasers (Nd:YAG et Excimère) et d'un système de pulvérisation cathodique magnétron dans le but d'élaborer des surfaces superhydrophobes et plus particulièrement de contrôler leurs états de mouillage.

Les propriétés superhydrophobes, qui concernent les surfaces ayant une très faible affinité avec l'eau, sont décrites par deux modèles principaux représentant deux situations de mouillage différentes, dépendantes de la nature chimique des surfaces mais surtout de leur topographie. Dans le premier modèle, dit de Wenzel, l'eau en contact avec la surface mouille l'ensemble des ondulations et présente des angles de contact supérieurs à 150° et une forte hystérèse de mouillage. Dans l'autre situation, décrite par le modèle de Cassie-Baxter, la goutte d'eau ne repose que sur le sommet des aspérités et n'est finalement en contact qu'avec une fraction de la surface solide. Une seconde interface liquide/air étant à considérer du fait de la présence de poches d'air sous la goutte. Ce régime est caractérisé par des angles de contact élevés ($>165^\circ$) et une faible hystérèse de mouillage. Les applications en relation avec les propriétés superhydrophobes dépendent directement de ces modèles. Dans la réalisation de surfaces auto-nettoyantes, un état de Wenzel sera préféré car il permettra d'éliminer un maximum de poussières et d'impuretés. A l'inverse, dans le cas de l'hydro-protection ou d'applications dans le domaine de la microfluidique, nous privilégierons l'état de Cassie-Baxter. Réaliser artificiellement des surfaces superhydrophobes est devenu chose commune, tant les efforts des équipes scientifiques dans ce domaine ont été nombreux ces dix dernières années et tant les techniques et moyens permettant la mise en œuvre de telles propriétés sont variés. A travers ces nombreuses études, il a été largement démontré que seuls deux paramètres gouvernent ces propriétés : La nature chimique de la surface, qui fait tendre sa mouillabilité vers l'hydrophobie avec des angles de contact maximum avec l'eau de 120° et la rugosité qui va amplifier ce phénomène et permettre dès lors d'atteindre la superhydrophobie et des angles de contact

supérieurs à 150-160°. Bien que définissant des états de mouillage totalement différents, les deux modèles qui caractérisent la superhydrophobicité (Wenzel et Cassie-Baxter) représentent un volume quasi-identique en termes d'applications. Il semble essentiel à présent, de pouvoir développer de nouveaux procédés permettant d'obtenir une superhydrophobicité sur des substrats variés et il devient crucial, de surcroît, de pouvoir contrôler l'état de mouillage de ces surfaces.

C'est dans ce contexte que la technique "*Laser-Assisted Magnetron Sputtering*" (LA-MS) a été développée, afin de pouvoir proposer une solution innovante pour la réalisation de surfaces superhydrophobes. La pulvérisation cathodique magnétron est une technique de dépôt par voie sèche principalement utilisée pour la métallisation continue de nombreux types de substrats. Dans le cadre de cette thèse, cette technique de plasma sous vide est utilisée dans le but d'obtenir des films minces présentant de très faibles énergies de surface à partir d'une cible polytétrafluoroéthylène (PTFE). Il est donc possible de modifier la chimie de surface des substrats par cette méthode de dépôt en réalisant des films polymère fluorés ultra-minces (présentant des épaisseurs inférieures à 100nm), tout en bénéficiant d'une excellente adhésion et d'une bonne couverture. Néanmoins, par cette seule technique, il n'est pas aisé de contrôler la topographie et notamment d'obtenir la rugosité adéquate pour atteindre des propriétés superhydrophobes. Dans cette optique, la micro-texturation des surfaces par laser représente manifestement un procédé séduisant pour réaliser des motifs géométriques réguliers à la surface de nombreux substrats.

Ce mémoire débute par une brève description sur les bases du mouillage d'une surface ainsi que des rappels sur les propriétés superhydrophobes, comment les obtenir, les caractériser et surtout comment réussir à innover dans ce domaine. Les mécanismes de la superhydrophobicité étant compris mais rarement maîtrisés.

La première partie de ce travail concerne ensuite la conception et la réalisation du réacteur prototype, basé sur le couplage de différents lasers au bâti de pulvérisation cathodique magnétron pour permettre de réaliser les micro-texturations simultanément aux dépôts de couches ultra-minces fluorées.

Nos efforts se sont ensuite focalisés sur la caractérisation et la validation du réacteur prototype, en évaluant l'influence des paramètres de dépôt sur les couches minces fluorées élaborées. Ainsi, la pression et la puissance de pulvérisation, la nature du gaz et la distance cible-substrat sont autant d'éléments qui peuvent engendrer des différences au sein du plasma et donc influencer sur les vitesses de dépôt, sur la microstructure et la structure moléculaire du film mince fluoré. Des méthodologies analytiques, adaptées aux films nanométriques, ont été développées et une caractérisation multi-techniques a été réalisée afin d'optimiser les conditions de dépôt et de diminuer au maximum l'énergie de surface de ces films.

La seconde partie de cette thèse est dédiée à l'utilisation de lasers pulsés (Excimere et Nd :YAG) afin de mettre en place un procédé de micro-texturation de la surface de plusieurs types de substrats. La microfabrication contrôlée de motifs géométriques est ainsi rendue possible sur des polymères par des phénomènes mixtes photo-chimiques et photo-thermiques en utilisant des paramètres d'irradiation optimaux à l'aide de lasers UV ($\lambda=193$ nm Excimere ArF et $\lambda=266$ nm Nd :YAG). Il a été nécessaire d'étudier l'extrême complexité des processus d'interaction laser/matière pour démontrer la qualité et la flexibilité de la microtexturation laser qui permet notamment de s'affranchir de nombreuses étapes par rapport à d'autres techniques. Cette nouvelle technique de dépôt, permettant un contrôle important des propriétés de mouillage, est mise en valeur et illustrée dans une dernière partie à travers deux exemples distincts : Un échantillon PET (polyéthylène téréphtalate) sur lequel la microstructure obtenue par photo-ablation, à l'aide d'un laser Nd :YAG pulsé en utilisant un faisceau de longueur d'onde 266nm, représente une géométrie conique dont les formes et tailles varient en fonction des conditions d'irradiation (fluence, atmosphère, fréquence...). Ces surfaces nouvellement créées sont ensuite rendues superhydrophobes en appliquant le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de la couche mince fluorée, conduisant bien à différents états de superhydrophobicité en fonction des différentes topographies obtenues. Le deuxième exemple concerne un substrat PMMA (poly(méthylméthacrylate)), dont la microstructure est cette fois produite en utilisant un laser excimère pulsé et un masque physique pour engendrer la formation de micro-plots, dont l'espacement peut être modulé simplement. La hauteur des plots, quant à elle, est dépendante de la profondeur d'ablation et donc du nombre d'impacts laser. De la même manière que décrit

précédemment, nous exprimons que les différentes géométries élaborés, aboutissent à différents états de mouillage.

À travers ces exemples nous démontrons qu'il est possible par le biais de cette nouvelle méthode de produire des propriétés superhydrophobes innovantes, robustes sur un grand nombre de substrats en ajustant les régimes de mouillage en fonction de l'application visée

Chapitre 1 - Mouillage / Surfaces superhydrophobes

Le mouillage des surfaces a été énormément étudié ces vingt dernières années car sa maîtrise représente un intérêt particulier, symbolisant une propriété clé pour un grand nombre d'applications concernant des secteurs d'activité extrêmement variés. Dans ce contexte, la superhydrophobicité est la propriété qui revêt un caractère particulièrement innovant et qui permet d'envisager les perspectives parmi les plus prometteuses en termes de recherche appliquée.

Dans ce chapitre, je vais tout d'abord donner les grands principes relatifs à la superhydrophobicité ou au mouillage quasi-nul. Je vais décrire comment la nature, par le biais des plantes et du règne animal, a pu inspirer les équipes de recherche sur la compréhension des mécanismes qui régissent ces propriétés si particulières et les moyens récemment mis en œuvre pour élaborer de telles surfaces et générer de telles performances. Je vais ensuite définir les différents états du mouillage et mettre en évidence l'importance de leur maîtrise afin de pouvoir répondre parfaitement aux exigences dictées par les différentes applications visées au travers de la superhydrophobicité.

1 Rappels sur le mouillage des surfaces

Le mouillage d'une surface se caractérise par l'aisance avec laquelle une goutte de liquide s'étale à la surface d'un solide. La mouillabilité d'une surface solide est déterminée généralement par une mesure d'angle de contact (θ). Celui-ci dépend de trois tensions interfaciales (Figure 1), qui s'appliquent sur la ligne de contact (point d'arrêt des interfaces) et représentées généralement dans la relation de Young par γ_{LV} (liquide-vapeur), γ_{SV} (solide - vapeur) et γ_{SL} (solide - liquide) et décrites de la façon suivante :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

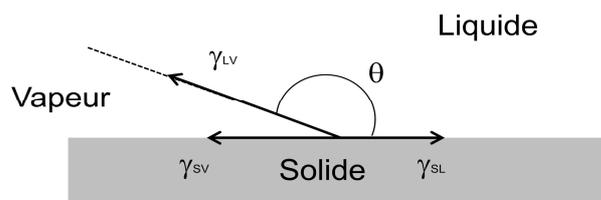


Figure 1 : Equilibre de la ligne triple

Les phénomènes mis en jeu sont intimement liés aux propriétés d'interface entre le solide et le liquide. Le bilan des tensions de surface permet de déterminer le paramètre d'étalement S par la relation :

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

Lorsque le paramètre S est positif, la goutte s'étale complètement sur la surface, au contraire s'il est négatif le mouillage est considéré comme partiel. On parle de mouillage total pour des angles θ proches de 0° . Une surface est considérée hydrophile pour un angle d'équilibre inférieur à 90° et hydrophobe pour des valeurs comprises entre 90° et 150° . Les propriétés superhydrophobes sont, quant à elles, obtenues pour des valeurs supérieures à 150° , alors que le mouillage quasi-nul est déterminé pour des surfaces présentant des angles se rapprochant de 180° .

Pour les surfaces présentant des propriétés superhydrophobes et donc des angles de contact supérieurs à 150° , il n'est pas aisé d'obtenir avec précision l'état d'équilibre du point de vue thermodynamique. Il est donc important de définir également l'état de mouillage qui peut être défini comme "collant" ou "glissant". Pour cela, il est nécessaire d'appliquer l'expérience de Johnson et Dettre¹ et d'évaluer l'angle d'avancé (θ_A) et de retrait (θ_R). L'objectif étant de poser une goutte de volume connu à la surface de l'échantillon et de faire varier ce volume (augmentation puis réduction) et d'en estimer les angles de contact pour ces différents volumes de goutte. L'hystérèse de l'angle de contact H est alors calculée par différence des angles d'avancement et de retrait de la manière suivante :

$$H = \theta_A - \theta_R$$

Un angle d'hystérèse inférieur à 5° correspond à une surface présentant un caractère glissant. Pour des valeurs supérieures, l'état de mouillage est considéré comme collant, en raison des inévitables imperfections/défauts de la surface qui permettent l'accrochage de la ligne de contact^{2,3,4}. Ces défauts pouvant être soit de nature physique soit chimique.

Le terme de tension de surface est généralement utilisé pour déterminer l'énergie par unité de surface nécessaire pour former cette interface. Cette énergie de surface est aussi une force par unité de longueur qui tire l'interface afin d'être minimale. L'unité de mesure de la tension de surface, généralement utilisée, est le newton par mètre (N.m^{-1}). Plus la tension de surface est élevée, plus l'adhésion entre un liquide et le matériau solide est élevée (par exemple dans le domaine des colles, encres, huiles...).

La capillarité permet également d'expliquer en partie les phénomènes de mouillabilité. Elle permet d'évaluer la forme de l'interface qui résulte d'une minimisation des énergies de surface. Lorsque la capillarité est prépondérante par rapport à la gravité, l'interface a tendance à former une sphère, comme dans le cas de la goutte dans l'air. La longueur de capillarité k^{-1} est donnée

par la relation suivante.

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

Avec γ l'énergie de surface de liquide, ρ la masse volumique et g l'accélération gravitationnelle. La tension superficielle dépend du liquide, du milieu qui surmonte sa surface libre et de la température (Tableau 1).

Tableau 1 : Quelques valeurs de γ pour un liquide placé dans l'air:

Liquide	γ (mN.m ⁻¹)
Eau (20°C)	72
Eau (0°C)	76
Huile végétale	32
Ether	17
Ethanol	22
Mercure	480

1.1 Surface non-mouillante

Afin de maîtriser et de pouvoir reproduire les propriétés de mouillage sur des matériaux synthétiques pour des applications ciblées, il est d'un intérêt majeur encore à ce jour, d'étudier et de comprendre, les systèmes déjà présents dans la nature, qui développent de telles propriétés superhydrophobes.

1.1.1 Les surfaces naturelles

Barthlott et Neinhuis^{5,6} ont mené de nombreuses études, sur des échantillons naturels. Ils ont notamment référencé les propriétés de surface de plus d'une centaine d'espèces végétales, dont certains exemples sont représentés sur la figure 2. Citons la feuille de Lotus (*Nelumbo Nucifera*) (Figure 3) qui est l'exemple le plus célèbre car sacralisée comme un symbole de pureté du fait de ses propriétés auto-nettoyantes. Leurs surfaces sont caractérisées par une très faible affinité avec l'eau, caractérisées par un très grand angle de contact et une faible hystérèse. Ils ont ainsi pu

montrer le caractère superhydrophobe et auto-nettoyant de ces surfaces, plus connu sous le nom « d'effet lotus ». En effet, lorsqu'une goutte ruisselle sur de telles surfaces, elle emporte en même temps l'ensemble des poussières et contaminations accumulées sur ces plantes.

Les surfaces de ces végétaux présentent une rugosité à double échelle (micro/nano), généralement de l'ordre de la dizaine de microns, concernant la composante micrométrique (Figure 3b), sur laquelle on peut observer une rugosité nanométrique tubulaire à plus fort grossissement (Figure 3c). La composition de ces tubules est proche de certaines cires, c'est-à-dire de longues chaînes alcane (nonacosane diols dans le cas de la feuille de lotus) et de lipides^{7,8}

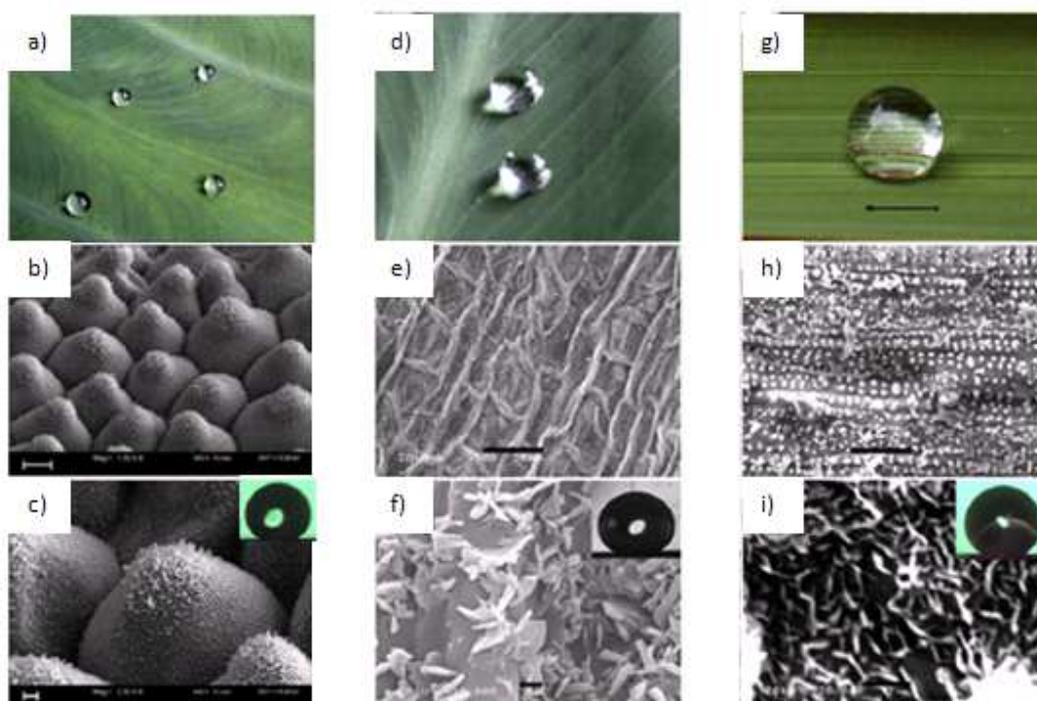


Figure 2 : Quelques gouttes d'eau posées ($CA=159\pm 2^\circ$) sur une feuille de *Taro* ou *Madère* (*Iridaceae*) a) et images MEB de la microstructure de ces feuilles à différents grossissements b) et c). Gouttes d'eau ($CA=165\pm 2^\circ$) à la surface d'une feuille d'India Canna d) et images MEB de la microstructure correspondantes à cette plante à différents grossissements e) et f). Goutte d'eau ($CA=157\pm 2^\circ$) à la surface d'une feuille de Riz (*Oryza sativa L.*) g) et images MEB correspondantes à différents grossissements h) et i) concernant cette plante⁹.

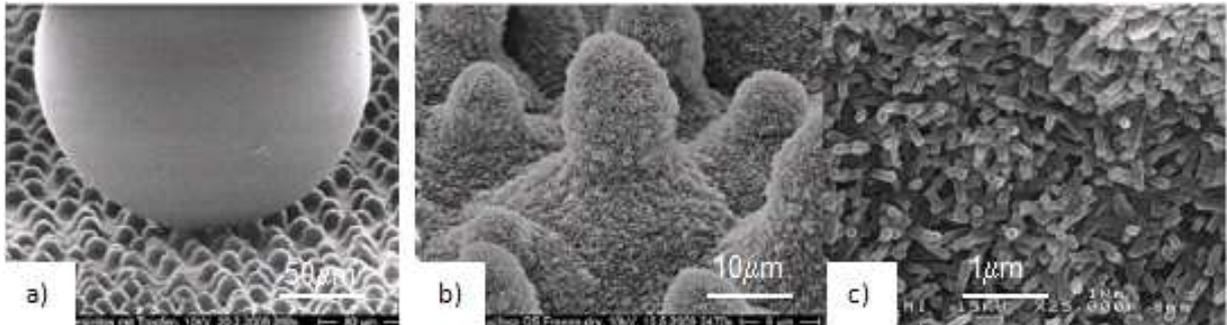


Figure 3 : a) Image MEB (en mode cryogénique) d'une goutte de glycerol déposée à la surface de *Euphorbia myrsinites*, b) Image MEB de la microstructure de la feuille de lotus et c) nanostructures tubulaires observées à la surface de ces protusions à plus fort grossissement¹⁰

De nombreuses espèces animales utilisent également ces propriétés superhydrophobes sur la totalité ou sur une partie de leur corps comme c'est le cas pour les plumes de certaines espèces volatiles ou les ailes et pattes de certains insectes comme le Gerris. Son surnom de "patineur d'eau" lui est attribué en raison de sa capacité à se déplacer à la surface de l'eau, grâce à un important écartement de ses pattes, munies à leur extrémité de poils hydrophobes, inclinés également de façon à atteindre la superhydrophobie (Figure 4). L'étude de leur microstructure montre également une rugosité à double échelle mais présentant des formes totalement différentes (pointes, globules, tubules, lamelles,...). Ces surfaces rugueuses sont recouvertes de cire ou de molécules hydrophobes.

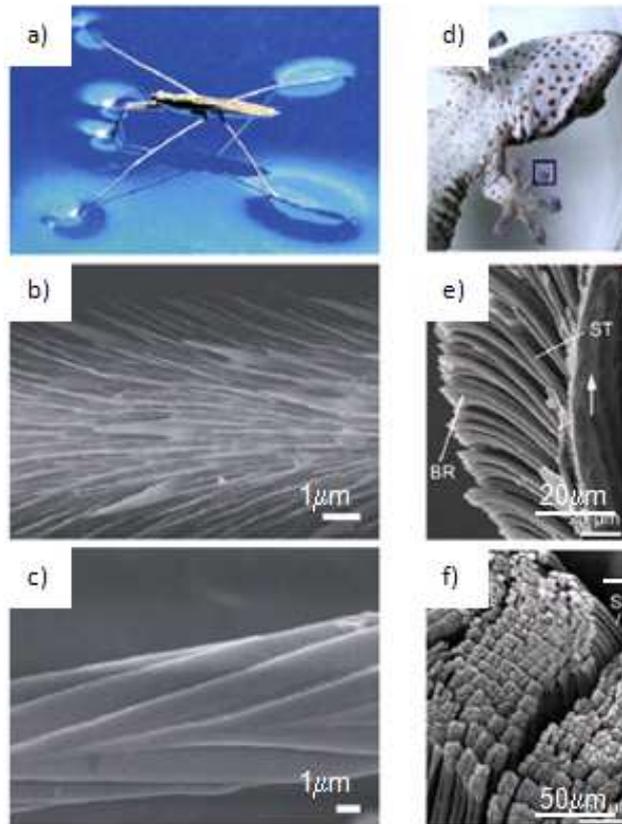


Figure 4: Quelques exemples d'espèces animales utilisant les propriétés superhydrophobes comme a) le Gerris¹¹ (ou patineur de l'eau) et b) l'image MEB des poils hydrophobes orientés à l'extrémité de ses pattes c) représentés à un plus fort grossissement¹². d) Le Gecko qui bénéficie d'un pouvoir adhésif inusable grâce aux forces de Van der Waals. Il présente un tapis de lamelles superhydrophobes à l'extrémité de ses pattes afin de bénéficier d'un mouillage nul et de garantir toujours une bonne propreté en surface. Images MEB des lamelles du Gecko à différents grossissements e) et f)¹³.

1.1.2 Des surfaces artificielles permettant de maîtriser de telles propriétés

Sans vouloir toutefois dénigrer l'importance des exemples naturels décrits précédemment, leur nombre reste toutefois dérisoire comparé aux études qui ont été menées concernant l'obtention de surfaces superhydrophobes en laboratoire par des méthodes aussi nombreuses que variées. Les premières études¹⁴ répertoriées datent de 1953 avec une explosion du

nombre de ces études depuis ces vingt dernières années. Les travaux de T. Onda et al ¹⁵ ont montré la possibilité d'élaborer des surfaces présentant des propriétés superhydrophobes avec des angles de contacts de 174° . Les films ont été préparés par la méthode « drop-casting » qui consiste à fonctionnaliser une surface par un mélange composé de longues chaînes alkyles ("alkyle cétène dimère" et "dialkyle cétone"). Après solidification du mélange, la microstructure du film en surface est fractale et très rugueuse comme montrée sur la figure 5. Dans ce cas, l'obtention d'une surface superhydrophobe est principalement due à l'effet topographique. La goutte de liquide reposant sur une surface hétérogène composée de nombreuses poches d'air faiblement espacées. Les travaux de Mc Carthy et D. Quéré ont, quant à eux, consisté à utiliser les procédés de microfabrication par lithographie pour élaborer des surfaces modèles ^{16, 17}. Celles-ci pouvant être, au besoin, homogènes, très structurées ou présentant des motifs différents. Ils ont ainsi pu étudier l'influence de la taille, de la hauteur et du facteur de forme des aspérités sur le mouillage de ces surfaces. Ils ont observé qu'en fonction de la distance entre les plots, la goutte d'eau repose soit entre soit sur les sommets des aspérités. Dans ce cas, la goutte prend la forme d'une sphère. La forme de l'aspérité, représentée sur la figure 5.b (circulaire, carré, losange, hexagone,...), modifie principalement les lignes de contact et influence l'hystérèse de mouillabilité.

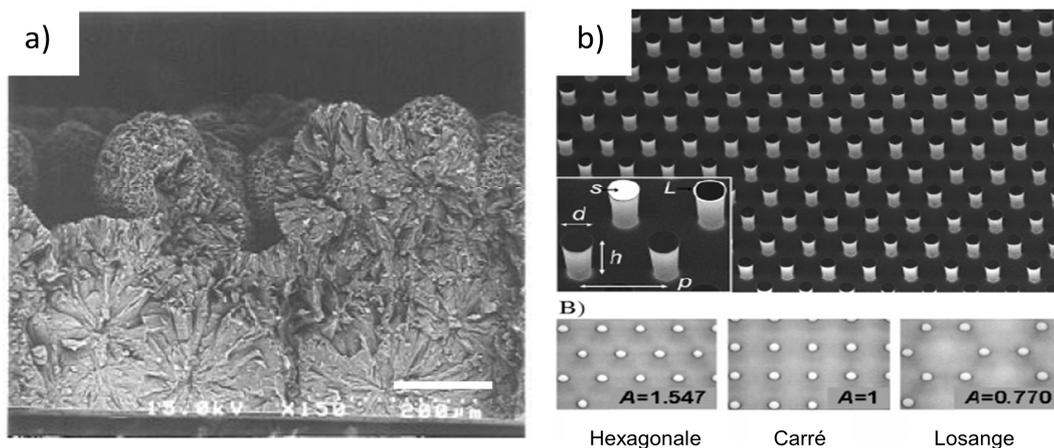


Figure 5: Images obtenues par observation au MEB d'une surface fractale préparée par la méthode « drop casting » et observée dans la coupe transversale a) et d'une surface préparée par lithographie électronique b) ¹⁸.

Plus récemment, des méthodes innovantes, faisant intervenir des procédés souvent issus de la microélectronique, ont été proposées dans le but d'obtenir des surfaces superhydrophobes contrôlées¹⁹ (figure 6). La majorité de ces procédés se font en deux étapes distinctes. Ils consistent tout d'abord en une texturation de la surface puis en une modification de la chimie de surface par l'addition de groupements chimiques hydrophobes. Ces surfaces ont permis une meilleure compréhension des phénomènes de mouillabilité et mis en évidence le rôle de la rugosité à double échelle²⁰.

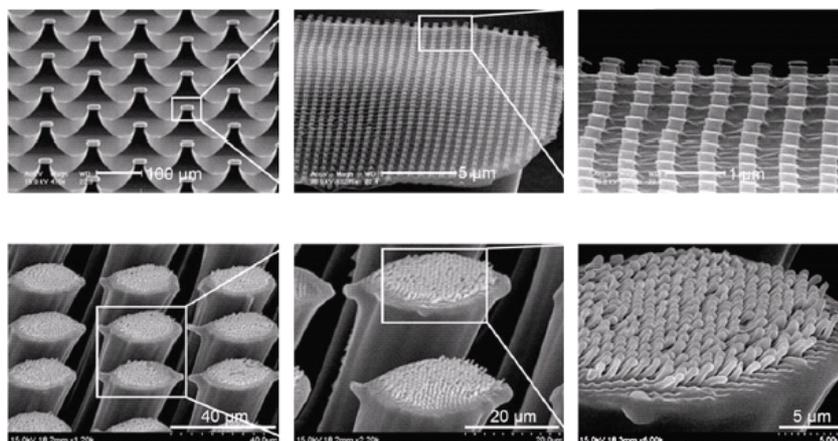


Figure 6 : Images MEB d'un échantillon tilté présentant une microstructure ordonnée et une rugosité à double échelle obtenues en quatre étapes successives : (1) le moulage d'un PDMS (Polydimethylsiloxane), (2) réticulation sous UV pour la formation des micro-pilliers, (3) réticulation totale sous UV prolongée pour la formation des nanostructures, (4) dépôt chimique en phase vapeur à partir du trichloro (*1H,1H,2H,2H*-perfluorooctyl) silane.

La texturation des substrats peut se faire par un procédé laser²¹, plasma²², par gravure²³ (figure 7) ou par dépôt de micro et nanoparticules par centrifugation (Figure 8.a)^{24,25}. K. K. S. Lau et al.²⁶ ont obtenu des surfaces superhydrophobes, représentées sur la Figure 8 b, en fonctionnalisant des nanotubes de carbone par des groupements fluorés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition). Cette étude montre qu'une goutte d'eau peut rebondir sur ces

surfaces qui possèdent des angles de contact supérieurs à 170° avec des hystérèses très faibles, souvent inférieure à 5° .

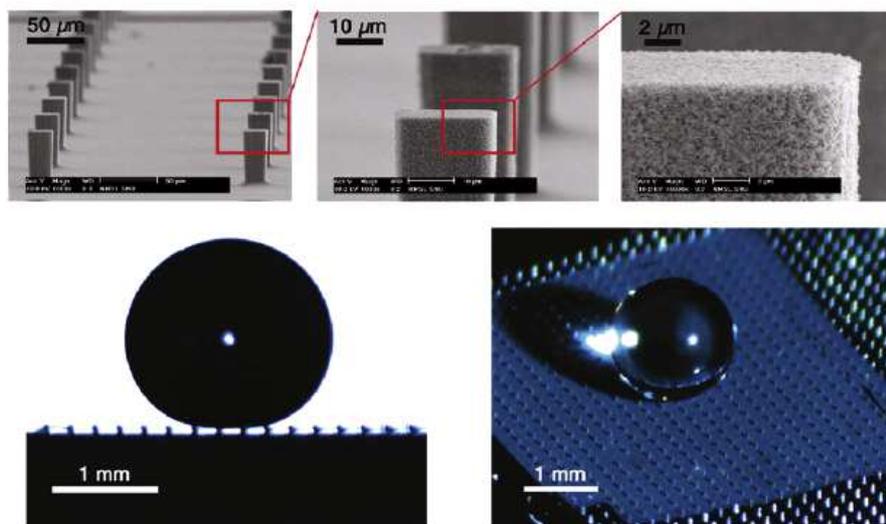


Figure 7 : Utilisation d'un procédé de gravure XeF_2 pour la réalisation de micro-pilliers sur un substrat de silicium présentant une nano-rugosité, démontrant qu'un état de mouillage nul (type Cassie-Baxter) peut exister avec des écarts importants entre les microstructures.

Un autre procédé développé par N. Yang²⁷ et al. consiste à créer des surfaces superhydrophobes par auto-assemblage de polyélectrolytes par la méthode « couche par couche ». L'assemblage par alternance d'un film polymère polyélectrolyte avec des nanoparticules de différents diamètres augmente la rugosité du film jusqu'à obtenir des angles de contact supérieurs à 150° . A. Tuteja et al.²⁸ ont choisi d'élaborer des nanofibres illustrées sur la figure 8c à partir de copolymères fluoroPOSS par filage électrique (electrospinning). Ce procédé permet à la fois d'obtenir des propriétés superhydrophobes et superoléophobes grâce à la microstructure particulière des fibres.

Dans le cas des procédés plasma, M. Morra et al.²⁹ ont démontré qu'un simple traitement plasma, utilisé dans des conditions adéquates peut permettre d'augmenter la rugosité par ablation de la surface d'un substrat en PTFE (figure 8d) et le rendre ainsi superhydrophobe. Les travaux du groupe de R. d'Agostino^{30,31} ont démontré le potentiel de la polymérisation plasma sous vide et à

pression atmosphérique pour obtenir des films superhydrophobes. L'utilisation de précurseur siloxane permet de déposer des films fortement enrichis en groupements apolaires ($-\text{CH}_3$)³². Les conditions inertes du plasma et une faible fragmentation à partir du précurseur permettent d'obtenir des surfaces rugueuses et superhydrophobes. Les valeurs d'angles de contact obtenues avec l'eau sont supérieures à 150° avec toutefois des angles d'hystérèse supérieurs à 15° , significatifs d'un état de mouillage collant. Les dépôts obtenus en utilisant des précurseurs fluorés, présentant des groupements hydrophobes, permettent d'obtenir des surfaces très enrichies en fluor. Les mesures XPS révèlent la présence des fonctions $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2$ et $-\text{CF}$ résultant d'une recombinaison aléatoire des espèces initiales à la surface du film. La topographie de surface de ces films peut être contrôlée en modulant les paramètres du plasma, notamment par la fréquence de pulse. Dans des conditions favorables, les surfaces ainsi créées révèlent des nanostructures fibrillaires ou sphériques bien entendu idéales pour atteindre des propriétés superhydrophobes. Très récemment au laboratoire, les travaux relatifs à la thèse de J. Petersen³³ ont dévoilé pour la première fois l'obtention de propriétés superhydrophobes par plasma polymérisation à la pression atmosphérique. Cette technologie a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2012³⁴. Beaucoup plus récemment, S. H. Lee et al.³⁵ ont obtenu des couches minces superhydrophobes par un procédé plasma radiofréquence à pression atmosphérique de précurseurs hydrocarbonés. Les films ont été réalisés sous atmosphère inerte (hélium) et sur substrats lisses. Les propriétés superhydrophobes résident dans l'obtention de nanosphères hydrocarbonées régulières en surface du film, augmentant ainsi la rugosité de celui-ci. Cette rugosité peut donc être contrôlée par le temps de dépôt et est donc directement liée à l'épaisseur du film.

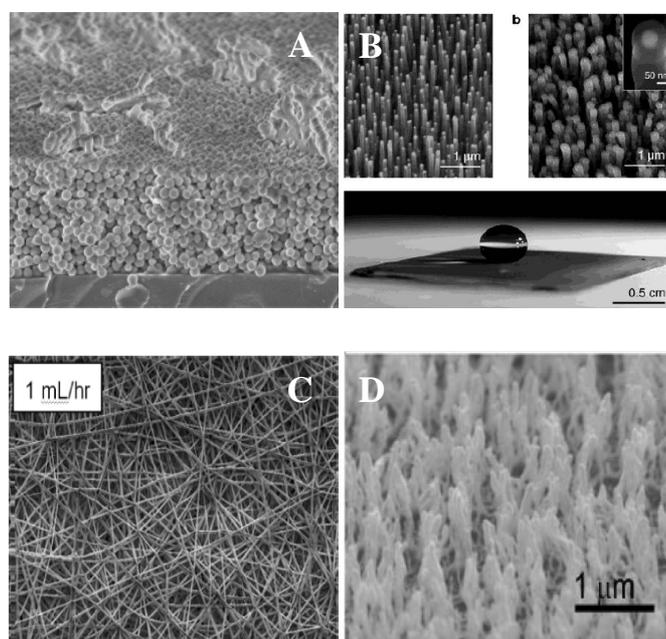


Figure 8: Images obtenues par observation au MEB de surfaces superhydrophobes élaborées : (a) par dip-coating, (b) par dépôt chimique en phase vapeur de nanotubes de carbone (CVD) fonctionnalisés, (c) par électrospinning de molécules fluorées et (d) par ablation plasma de substrats fluorés

Plusieurs travaux ont montré la possibilité d'obtenir des films qui répondent à des stimuli externes comme la température³⁶, le pH³⁷ ou encore les ultraviolets³⁸ en utilisant des nanostructures photosensibles à base de dioxyde de titane (TiO_2) (figure 9). L'angle de contact dans ces cas très particuliers est capable de transiter d'un état superhydrophobe à superhydrophile en fonction des conditions d'exposition de ces surfaces. Les mécanismes mis en jeu sont multiples, mais ils évoquent toujours la photo-génération de paires électron-trou sous UV, de par la photo-réduction du titane Ti^{4+} en Ti^{3+} alors que les trous proviennent de leur piégeage dans le réseau formé d'atomes d'oxygène.

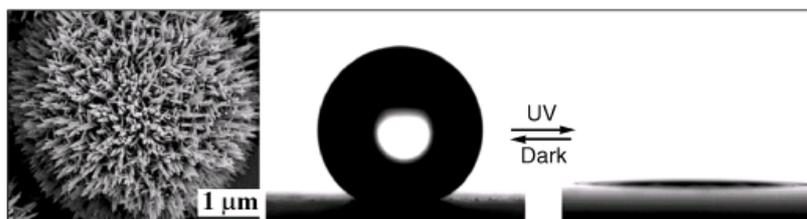


Figure 9 : Surface photosensible composée de nanostructures de TiO_2 capable de passer réversiblement d'un état superhydrophobe à superhydrophile sous illumination UV.

1.2 Mouillage des surfaces texturées

1.2.1 Influence de la nature chimique des surfaces

Un des points clé pour pouvoir élaborer des surfaces superhydrophobes consiste donc à maîtriser la nature chimique de la surface et ainsi de partir d'un matériau chimiquement hydrophobe. De nombreuses possibilités peuvent être envisagées pour modifier la chimie de surface des substrats et ainsi les rendre hydrophobes. Les cires (longues chaînes alcanes) mais aussi le PTFE (polytétrafluoroéthylène) réalisent un tel état sans nécessiter de modification de part leur composition initiale. La solution la plus commune reste de déposer, par diverses méthodes de préparation, une couche mince hydrophobe à la surface du substrat. Cette couche mince doit être dense/compacte et la plus homogène possible en composition pour obtenir l'effet souhaité avec un film de quelques nanomètres d'épaisseur. Toutefois, il n'est pas possible à partir de ces surfaces lisses de dépasser des angles de contact de 120° , correspondant à une énergie de surface minimale.

Les travaux de Zisman et *al.*^{39,40} ont permis d'évaluer l'énergie de surface des groupements chimiques. Les valeurs de tension de surface sont regroupées dans le Tableau 2. C'est dans ce contexte qu'un grand nombre d'équipes de recherche s'est intéressées à la synthèse de molécules possédant des groupements fluorés et a notamment tenté de fonctionnaliser des surfaces avec un maximum de groupements $-\text{CF}_3$. La fonctionnalisation de telles surfaces a été effectuée par

diverses techniques comme par exemple des procédés plasma, par évaporation ou par centrifugation.

Tableau 2: Valeurs d'énergies de surface de certains groupements chimiques d'intérêt pour la superhydrophobicité

Groupements chimiques	Energie de surface (dyn/cm)
CH ₂	36
CH ₃	30
CF ₂	23
CF ₃	15

1.2.2 Influence de la rugosité

L'observation des propriétés physico-chimiques des surfaces naturelles décrites précédemment a permis de mieux comprendre les phénomènes de mouillabilité et de pouvoir, dans certain cas, imiter la nature afin d'élaborer des surfaces superhydrophobes⁴¹. Il a été démontré dans de nombreuses études que la rugosité à double échelle joue un rôle essentiel sur l'état de mouillage des surfaces. B. Bushan et al.⁴² ont largement contribué à ces études en élaborant des surfaces modèles hautement régulières par microfabrication en utilisant des procédés lithographiques et en modélisant ensuite les différents états de mouillage obtenus sur ces différents reliefs. Comme représenté sur la figure 10, une forte rugosité limite le contact de la goutte avec le solide qu'il mouille et favorise le contact avec l'air qu'il ne mouille pas. La double rugosité, à une échelle plus faible, permet très souvent d'amplifier l'aspect superhydrophobe en accentuant le contact avec l'air sur le sommet des plots. Cependant, s'il y a trop peu d'aspérités, si le volume de la goutte est trop important ou si la densité du liquide est trop grande, cette goutte risque de s'enfoncer entre les aspérités et donc de perdre le caractère superhydrophobe. La géométrie des plots ne semble pas modifier les angles de contact obtenus en mode statique si cette taille et l'espacement entre les aspérités n'est pas trop important en fonction de la taille de la goutte⁴³.

Par contre les différences géométriques vont montrer d'importantes différences au niveau des hystérèses, ce qui laisse présager l'aspect complexe de l'influence de la rugosité.

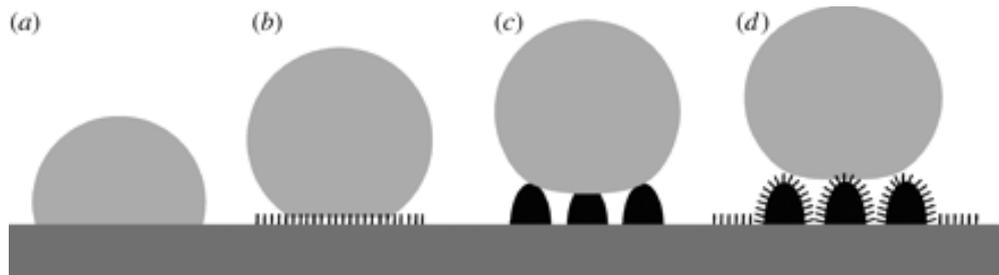


Figure 10: Représentation schématique de l'influence de la rugosité sur la mouillabilité (a) surface lisse, (b) et (c) surface rugueuse et finalement (d) surface avec une rugosité à double échelle

2 Les différents modèles relatifs au mouillage

L'ensemble des informations précédemment décrites est en réalité repris à travers l'expérience de Johnson et Dettre¹, datant de 1964, et résumant assez synthétiquement l'influence de la rugosité et de la chimie de surface sur le mouillage d'une surface. Cette expérience, davantage décrite en annexes, consiste à évaluer l'influence de la rugosité d'une surface sur les angles de contact en avancée et en retrait d'une goutte d'eau. Le substrat, lors de cette expérience, étant une cire hydrophobe ou la rugosité a été contrôlée par des traitements thermiques successifs. Les résultats sont représentés sur la figure 11 qui démontre que lorsque la surface est lisse l'angle de contact plafonne à une valeur de 110-120° avec une hystérèse d'environ 15°. Ces valeurs sont néanmoins classiques et correspondent aux angles et hystérèse maximaux obtenus sur un substrat lisse ou de très faible rugosité et ne présentant qu'une très faible proportion de défauts de surface.

Dans cette expérience, l'augmentation de la rugosité de l'échantillon est réalisée à la suite de traitements thermiques successifs, provoquant dans un premier temps un accroissement de

l'angle d'avancé, associé de surcroît à une amplification de l'hystérèse. A partir d'une certaine rugosité, une transition nette est observée et les angles d'avancée et de retrait sont supérieurs à 150° avec une hystérèse variant entre 4° et 12° : Le cap de l'état superhydrophobe est alors franchi. Dans le domaine de faible rugosité, la goutte d'eau épouse bien la rugosité de la surface du substrat jusqu'à une certaine rugosité où la ligne de contact est modifiée. Ceci peut s'expliquer par la formation de poches d'air à l'interface solide/liquide. Ces observations mettent en évidence qu'il existe deux états de mouillage distincts en superhydrophobicité. Ils peuvent être représentés par deux modèles, qui portent le nom des scientifiques qui les ont développés « R.N. Wenzel » et « A.B.D. Cassie et S. Baxter »

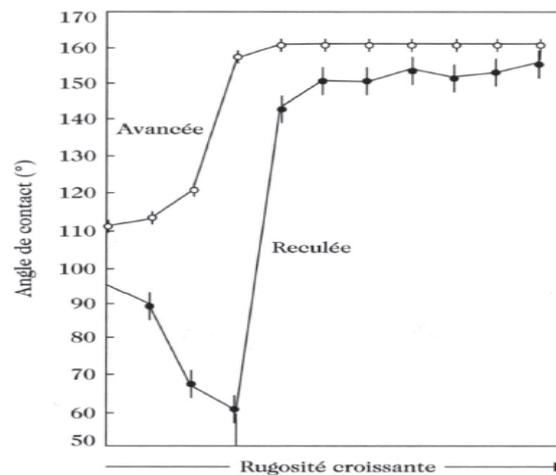


Figure 11: Courbes représentant les angles d'avancée et de retrait en fonction de la rugosité – Selon l'expérience de Johnson et Dettre¹

1.1. Le modèle de Wenzel

Le modèle de R.N. Wenzel⁴⁴ prend en compte, dès 1936, l'influence de la rugosité à l'échelle locale sur l'angle de contact d'un liquide sur un solide. Il suppose que la goutte posée épouse entièrement la rugosité de la surface comme représenté sur la figure 12. L'angle de contact induit est donné par la relation de Young ($\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$), dans le cas de surfaces homogènes

chimiquement et présentant une rugosité restant négligeable devant la taille de la goutte. Par conséquent R.N. Wenzel introduit un facteur de rugosité, r , qui est sans dimension et supérieur ou égal à 1 pour obtenir l'angle de contact apparent θ^* selon l'équation suivante :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_{FLAT} \quad (\text{avec } \theta_{FLAT}: \text{L'angle sur une surface parfaitement lisse})$$

Ce facteur r représente le rapport entre la surface réelle et la surface apparente ou projetée (Figure 12).

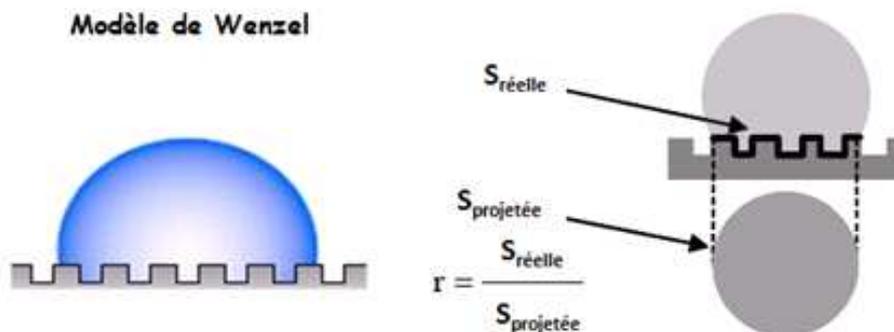


Figure 12: Représentation schématique du modèle de Wenzel

Il apparaît clairement que la rugosité amplifie l'angle de contact pour une surface hydrophobe et *à contrario* une surface hydrophile devient encore plus hydrophile en augmentant la rugosité. Cependant, ce modèle prédit que l'on peut obtenir des angles de contact de 180° (ou 0°) mais, aucune donnée expérimentale n'a pu vérifier ces prédictions. De plus, dans cet état d'équilibre, il a été mis en évidence que l'hystérèse est toujours élevée, généralement supérieure à 10° . Ce régime de mouillabilité, souvent associé à un état de mouillage dit "collant" correspond à la première partie de la courbe de Johnson et Dettre.

1.2. Le modèle de Cassie-Baxter

A.B.D. Cassie et S. Baxter⁴⁵ se sont intéressés à décrire l'étalement d'un liquide sur des surfaces considérées comme "composites", composées d'un matériau solide et de poches d'air. L'approche méthodologique est la même que celle développée par Wenzel. Toutefois, ils considèrent que la surface rugueuse est hétérogène avec les fractions surfaciques Φ_S et Φ_{Air} schématisée en noir sur la figure 13.

D'après la loi de Young:

$$\cos\theta^* = \Phi_S \cos\theta_1 + \Phi_{Air} \cos\theta_2$$

La goutte d'eau repose sur une surface se composant de solide et d'air:

$$\cos\theta_{CB} = \cos\theta^* = \Phi_S \cos\theta + \Phi_{Air}$$

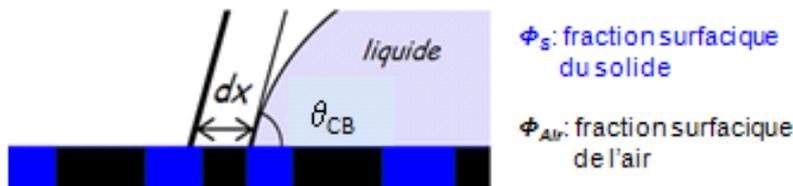
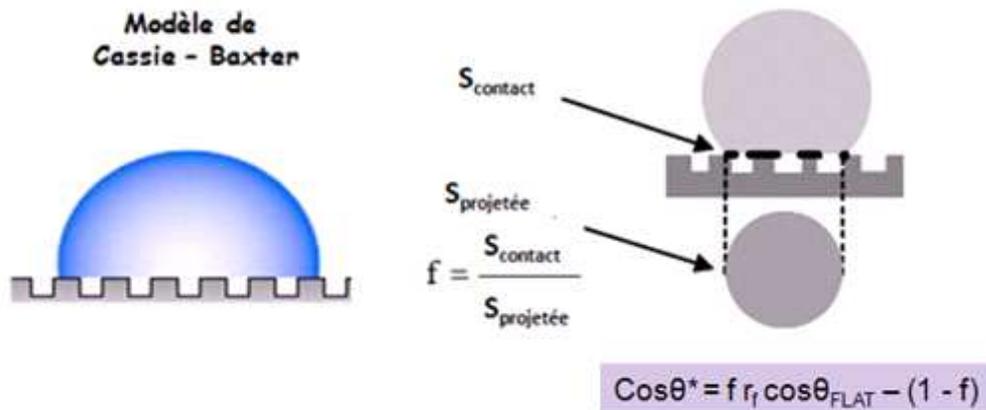


Figure 13: Déplacement de la ligne de contact sur une surface hétérogène

Dans le cas d'une surface constituée de poches d'air, l'angle θ_2 est de 180° , d'où $\cos\theta_2$ est égale à -1 . L'angle θ_1 correspond à l'angle d'équilibre θ_e . Comme la fraction surfacique f_2 de l'air équivaut à $1-f_1$, avec $\Phi_S + \Phi_{air} = 1$, on obtient la relation de Cassie Baxter :

$$\cos\theta^* = -1 + \Phi_S (\cos\theta + 1)$$



Cette relation prévoit que pour une fraction surfacique très faible, l'angle de contact tend vers 180° avec une faible hystérèse.

Si l'on revient à l'expérience de Johnson et Dettre, on peut noter qu'à partir d'une certaine rugosité, l'état de mouillabilité passe à un état Cassie Baxter où l'interface est composée d'un solide et de poches d'air. La goutte repose alors uniquement sur les sommets des aspérités et est caractérisée par un angle de contact supérieur à 160° avec une hystérèse inférieure à 10° et peu dépendante de la rugosité, associée à un état de mouillage "glissant".

3 Des propriétés ajustables - Vers une maîtrise de l'état de mouillage

Nous venons de voir que les propriétés superhydrophobes se déclinent en deux familles en fonction de leur état de mouillage selon les deux modèles principaux. En réalité, un troisième régime, décrit dans la littérature comme un régime mixte entre le modèle de Wenzel et Cassie-Baxter, doit également être évoqué (figure 15).

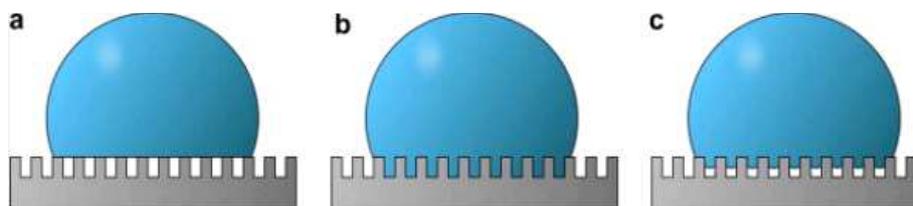


Figure 15 : Représentation des différents états de mouillage a) régime de Cassie-Baxter b) régime de Wenzel et c) régime mixte

Depuis une dizaine d'années, de très nombreuses études ont montré un intérêt certain pour la maîtrise de la superhydrophobicité et en particulier l'état de mouillage. En effet, de très nombreuses applications sont associées à ces propriétés telles que :

- surfaces auto-nettoyantes,
- protection anti-salissures,
- couches hydroprotectives,
- protection contre la corrosion,
- couches anti-microbiennes anti-bactériennes,
- couches anti-buée et anti-givre,
- protection contre les contaminations organiques / inorganiques,
- ...

Parmi ces applications, certaines vont privilégier l'état de Cassie-Baxter comme l'hydroprotection (Figure 15a), l'anti-corrosion et l'anti-bactérien en retardant l'adhésion du biofilm. Concernant les propriétés auto-nettoyantes, il est impossible pour le régime de Cassie-Baxter, pour lequel la goutte d'eau est en suspension sur les sommets des aspérités, d'ôter les contaminations présentes au fond des vallées. Dans ce cas, un régime mixte (Figure 15 c) ou de Wenzel (Figure 15b) est préférable.

Dans ce contexte, il apparaît indispensable, à présent, de parvenir à maîtriser et d'ajuster l'état de mouillage si l'on souhaite cibler une propriété particulière. Cela est rendu, exclusivement, possible par une parfaite maîtrise de la topographie, de la géométrie et de la chimie de surface ainsi que de la densité de défauts.

Si une goutte d'eau se retrouve dans un état de mouillage plutôt qu'un autre, c'est avant tout une question d'énergie. Il est plus énergétiquement favorable que cette goutte adopte un état de Cassie-Baxter sur une surface très rugueuse et un état de Wenzel sur une surface plus lisse. La différence d'énergie entre les deux états étant représentée par la relation suivante :

$$\Delta E = E_{CB} - E_W$$

$$\Delta E = (\Phi_S \gamma_{SL} + (1 - \Phi_S) \gamma_{LV} + (r - \Phi_S) \gamma_{SV}) - (r \gamma_{SL})$$

On obtient finalement :

$$\Delta E = \gamma_{LV} (\cos \theta_W - \cos \theta_{CB})$$

$$\text{Avec : } \cos \theta_W = r \cos \theta_{FLAT} \quad \text{et} \quad \cos \theta_{CB} = -1 + \Phi_S (\cos \theta_{FLAT} + 1)$$

Si $\cos \theta_W > \cos \theta_{CB}$ l'état énergétiquement favorable est le régime de Wenzel.

Les deux lois de Wenzel et Cassie-Baxter peuvent être représentées sur le même graphique (Figure 16). Sur ce graphique les droites représentant les différents états se coupent pour :

$$\cos \theta = (-1 + \Phi_S) / (r - \Phi_S).$$

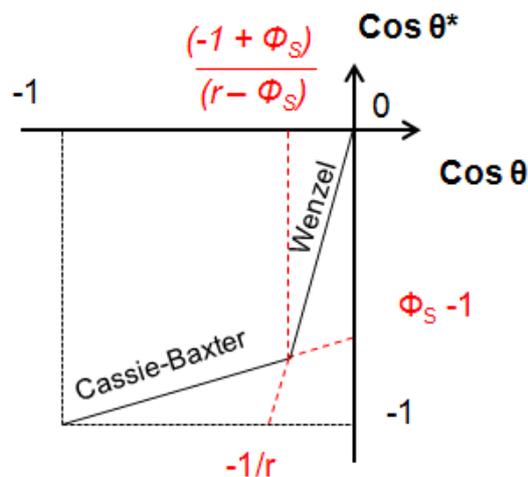


Figure 16 : Comparaison des lois de Wenzel et de Cassie-Baxter pour une surface régulière simple.

Les lois de Wenzel et de Cassie-Baxter présentent des comportements différents. Pour des angles correspondants à l'hydrophobicité (au-delà de 90°) l'angle apparent θ^* augmente brusquement dans le cas du régime de Wenzel et une fois en régime de Cassie-Baxter cette évolution est beaucoup plus faible. Ceci s'avère d'autant plus marqué lorsque Φ_S est petit.

Généralement, afin de comprendre l'influence de la rugosité d'une surface, il est possible de reporter sur la même figure l'angle de contact apparent θ^* , évalué sur une surface rugueuse, et l'angle de contact θ correspondant à une surface lisse de composition chimique identique à la précédente (Figure 17).

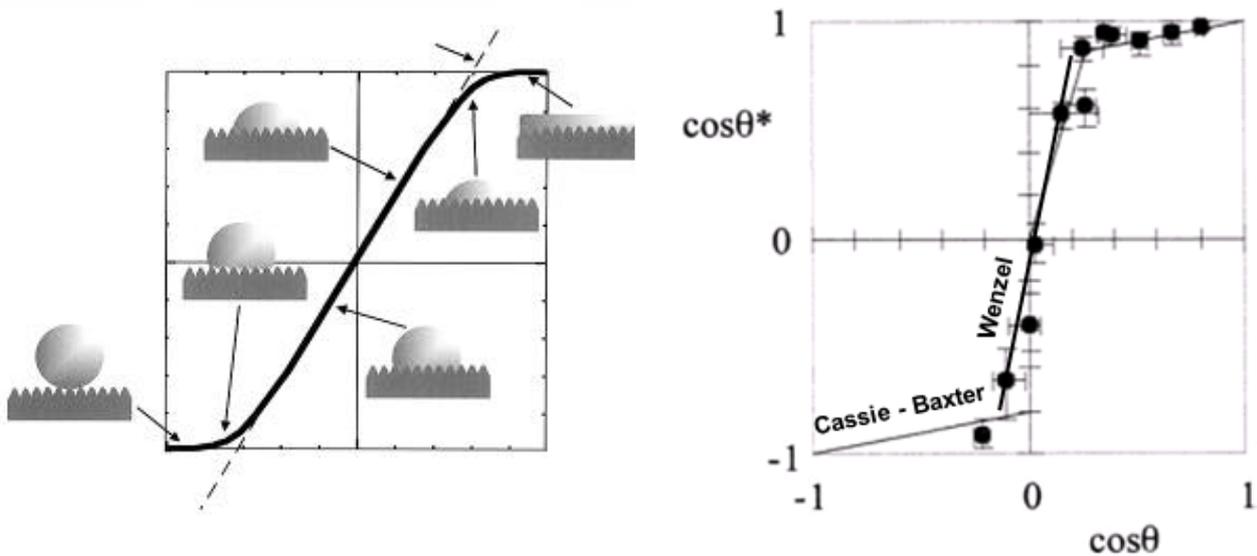


Figure 17 : Mesure de l'angle de contact apparent en fonction de l'angle de contact sur une surface lisse de composition chimique identique avec des liquides présentant des tensions de surface différentes – détermination du rôle de la rugosité. ^{15, 46}.

Les valeurs des angles étant évaluées avec des liquides plus ou moins mouillants (mélange d'eau et d'éthanol ou d'hexadécane à différentes concentrations). Cette représentation permet de comparer de manière fiable l'évolution des états de mouillage pour des caractéristiques géométriques différentes, car se basant sur les coefficients directeurs des différentes droites relatives aux régimes de mouillage.

Conclusion:

Récemment, le contrôle possible au niveau des rugosités et de la chimie de surface par les nouveaux développements touchant l'ensemble des techniques d'élaboration permettent d'atteindre des performances superhydrophobes intéressantes. Au cours de ce chapitre, ces différentes méthodes sont décrites ainsi que les matériaux utilisés. Il est toutefois important de préciser que peu d'entre elles permettent d'obtenir un contrôle parfait des régimes de mouillage qui s'avère être un défi intéressant pour l'ensemble des équipes de recherche travaillant dans ce domaine d'activité. En effet les applications relatives aux propriétés superhydrophobes étant nombreuses, elles sont néanmoins liées à différents état de mouillage. Maîtriser les régimes de ces surfaces innovantes et pouvoir contrôler les transitions d'un régime à l'autre représentent les nouveaux challenges.

Chapitre 2 - Développement instrumental « Laser-Assisted Magnetron Sputtering (LA- MS) »

Ce chapitre est consacré à la description du prototype de dépôt qui a été développé au sein du département « Advanced Materials and Structures » (AMS) au cours de ces travaux de thèse. La première étape, qui concernait notamment la conception et le design de cette enceinte, ne comportait à la base qu'un système standard de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, destiné à déposer des métaux ou des oxydes métalliques. Toutefois, mes recherches se sont rapidement orientées vers l'utilisation de cibles polymère diverses (PE, PP, PI, PANI) et notamment dans l'objectif de produire des surfaces superhydrophobes (PVDF et PTFE). J'ai pourtant très vite constaté que la rugosité trop faible des dépôts obtenus, ne permettrait pas d'obtenir de telles propriétés en une seule étape. L'idée de coupler un laser Nd :YAG à la chambre de dépôt pour contrôler la rugosité des substrats est apparue immédiatement comme la plus intéressante, du fait de la grande flexibilité de cette technique.

Dans un premier temps, je m'attarderai à rappeler les grands principes de la pulvérisation cathodique magnétron et surtout la spécificité de cette technique lorsqu'elle est employée avec une cible PTFE. Ensuite, la description détaillée de l'ensemble du prototype sera exposée, pour terminer sur l'intérêt particulier d'utiliser une source laser pulsée combinée à ce type de technique de dépôt.

1. Introduction à la technique de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron

1.1. Description de la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est un procédé qui consiste à éjecter un matériau de la surface d'une cible solide par le bombardement de celle-ci, au moyen de particules énergétiques (en général des ions). Historiquement, le phénomène de pulvérisation a été découvert en 1852, par W.R. Grove qui démontra qu'une décharge électrique établie entre deux électrodes conductrices différentes, placées au sein d'une enceinte contenant une pression réduite de gaz inerte, révélait la présence à l'anode d'une couche mince du matériau composant la cathode. Ces phénomènes furent tout d'abord repris en 1902 par Goldstein qui démontra que ce dépôt de matière était provoqué par les ions positifs de la décharge qui pulvérisait le matériau de la cathode. Ce n'est pourtant qu'un demi-siècle plus tard que ce principe fut utilisé intensivement pour l'intérêt principal qu'on lui porte de nos jours et qui réside essentiellement dans son utilisation pour la réalisation de couches minces et plus particulièrement pour la métallisation de substrats divers. Depuis les progrès considérables réalisés, en matière de compréhension des mécanismes à l'origine de la formation des revêtements, la pulvérisation cathodique a démontré son intérêt dans le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la mécanique et la micro mécanique, la décoration et la protection des surfaces

47,48

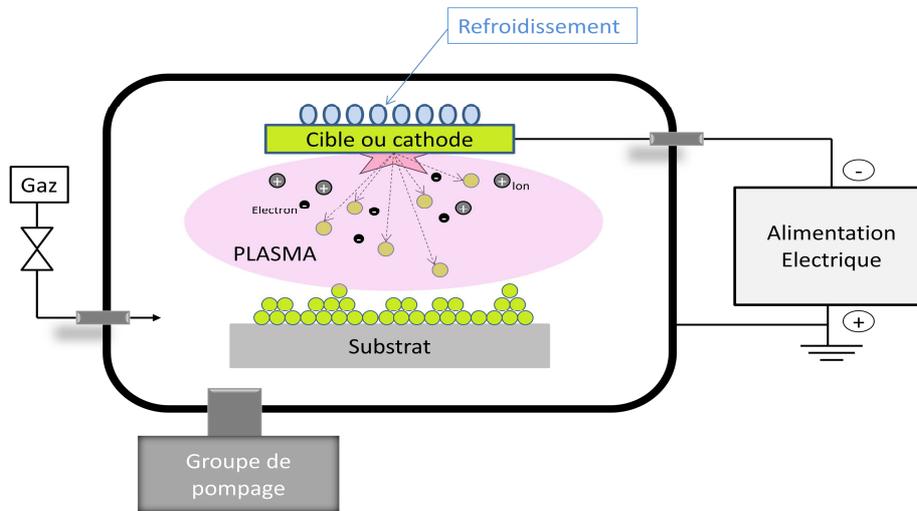


Figure 18 : Principe de fonctionnement d'un réacteur de pulvérisation cathodique.

La figure 18 présente le principe de fonctionnement d'un réacteur de pulvérisation cathodique utilisant un plasma interne. Le matériau solide à déposer se présente sous la forme d'une cible de géométrie variable, fixée mécaniquement ou collée à la cathode. Cette électrode, à laquelle est maintenue un potentiel négatif, est refroidie continuellement par une circulation d'eau. Le réacteur de dépôt est conditionné à un vide secondaire ($10^{-6} - 10^{-7}$ mbar) pour ensuite y injecter le gaz plasmagène jusqu'à la pression partielle de décharge, elle-même dépendante des conditions de dépôt (gaz, nature de la cible, configuration de l'enceinte, nature de l'alimentation en courant, etc...). La tension continue va dès lors produire une décharge électrique permettant l'ionisation du gaz et engendrer un plasma froid, hors équilibre, composé d'électrons, d'ions, de photons et d'espèces neutres dans un état fondamental ou excité. Les ions positifs de ce plasma, sous l'effet du potentiel négatif local appliqué à la cathode, vont être extraits et accélérés dans la gaine cathodique pour venir bombarder la cible (Figure 19). La variation du potentiel le long de l'axe inter-électrode, révèle que la différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anode, avant le claquage du plasma, se retrouve totalement au niveau de la gaine cathodique. La partie luminescente du plasma se trouve à un potentiel quasi-constant (potentiel plasma V_p), toutes les charges dans cette zone ne subissant pas d'attraction par les électrodes. Le déplacement des

particules à ce niveau ne se fait que par agitation thermique, et les ions créés dans cette région, n'ont une énergie que de quelques eV. Les particules chargées ne subiront l'effet de l'attraction de la différence de potentiel, appliquée à la cathode, que lorsqu'elles pénétreront dans la gaine cathodique, où ils acquièrent une énergie d'au moins une centaine d'eV. Sous l'impact de ces ions positifs, non seulement des ions et des électrons secondaires, servant à auto-entretenir la décharge, mais surtout des atomes sont expulsés de la cible par transfert de quantité de mouvement après qu'une cascade de collisions dans la phase solide de la cible ai eu lieu. Ces atomes ou ensembles d'atomes sont ensuite transférés en phase vapeur à travers le réacteur pour se condenser finalement sur le substrat.

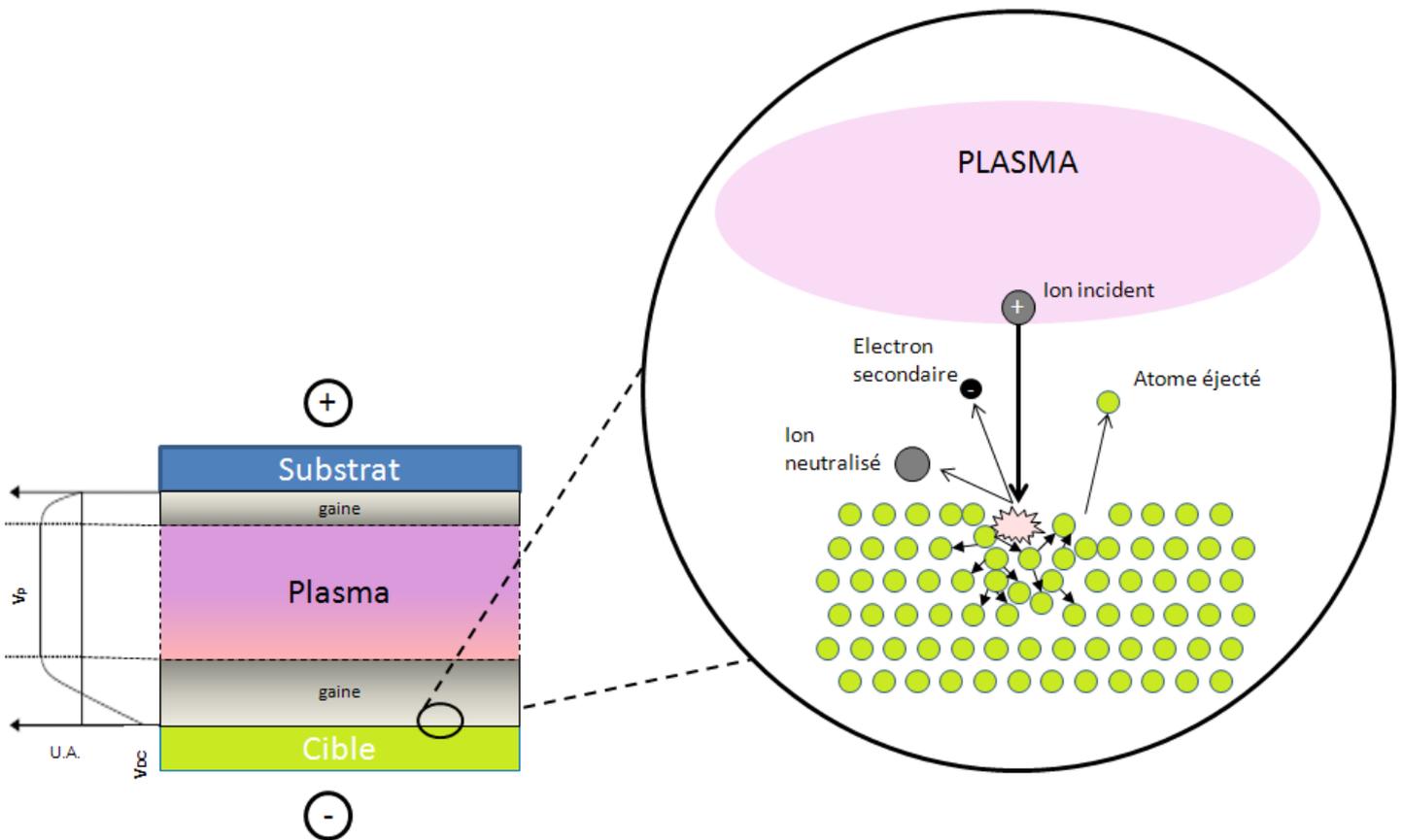


Figure 19 : Schématisation de la variation du potentiel inter-électrode et bombardement de la cible solide par des ions positifs ainsi que la cascade de collisions associée.

Toutefois la méthode de pulvérisation cathodique simple ne permet pas d'obtenir des vitesses de dépôt élevées, ni de travailler à des pressions plus réduites (sa gamme de pression liée à son fonctionnement étant comprise entre 5.10^{-2} et 1 mbar) et/ou à des densités de courant importantes. Les demandes technologiques dans les années 1970-80, notamment liées aux avancées dans le domaine des composants électroniques, a nécessité de palier à ces problèmes. De ce fait le système magnétron a été développé⁴⁹ introduisant des aimants permanents en retrait de la cathode afin de générer un champ magnétique parallèle, celui-ci permettant alors de confiner les électrons à son voisinage⁵⁰. Au lieu de se déplacer parallèlement au champ électrique, comme c'est le cas dans un système de pulvérisation cathodique simple, la présence du champ magnétique \vec{B} par la force de Lorentz induite, va modifier la trajectoire des électrons. Ils vont finalement avoir une trajectoire hélicoïdale autour des lignes de champs magnétique (Figure 20), augmentant leur trajet et par conséquent leur efficacité d'ionisation.

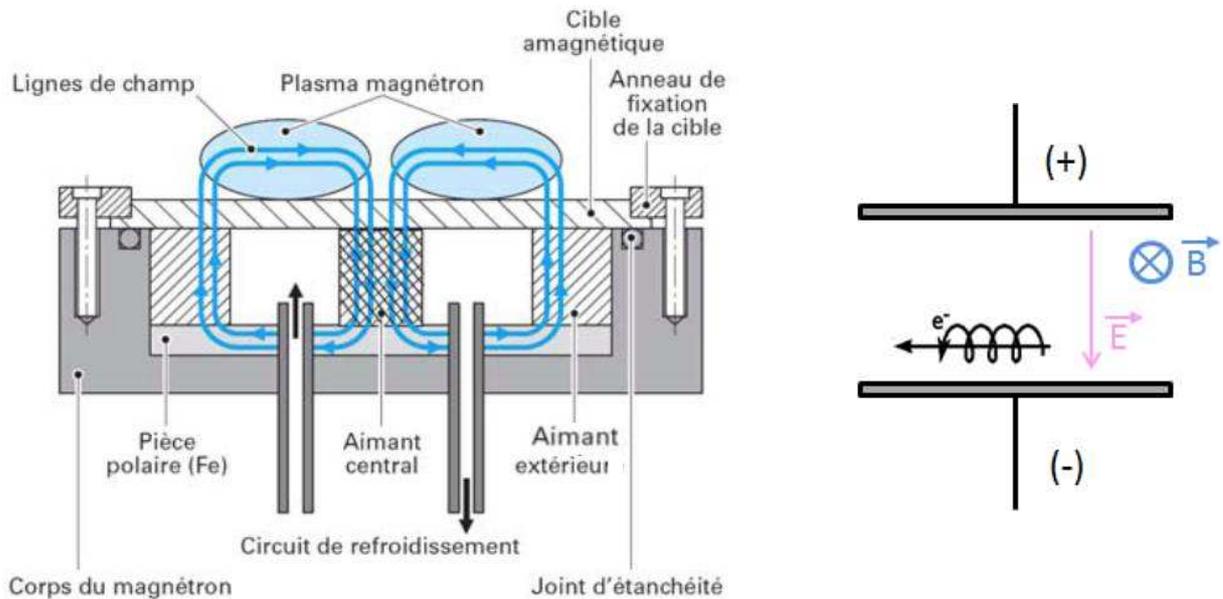


Figure 20 : Schéma de principe d'un magnétron à géométrie plane et représentation de l'effet de l'addition du champ magnétique sur la trajectoire des électrons.

L'autre effet du champ magnétique concerne les électrons secondaires, émis de la cible suite à l'impact des ions primaires sur celle-ci. Ces électrons vont être confinés à la surface de la cathode, augmentant ainsi leur pouvoir ionisant vis-à-vis du gaz plasmagène. L'effet magnétron

induisant des densités ioniques plus importantes au voisinage de la cible. Il permet dès lors d'entretenir la décharge à des pressions de travail nettement plus faibles et génère des vitesses de dépôt plus élevées, tout en réduisant la tension nécessaire pour auto-entretenir la décharge, à quelques centaines de volts seulement.

La pulvérisation cathodique magnétron est, depuis le début des années 2000, utilisée de façon intensive pour réaliser la métallisation d'un grand nombre de substrats et plus particulièrement de polymères. Les systèmes polymère/métal couvrent des applications aussi nombreuses que variées telles que : le packaging alimentaire, la cosmétique, la micro-électronique, l'automobile, l'aéronautique ou encore l'aérospatial. De nombreuses études ont été menées d'ailleurs, afin d'augmenter la qualité des couches élaborées, pour répondre à certains critères d'exigence (esthétisme, dureté, résistance thermique, etc...) ou tout simplement pour améliorer l'adhérence des films minces métalliques sur ces substrats polymères⁵¹.

Toutefois, il est nettement plus rare d'utiliser la technique de pulvérisation cathodique magnétron pour déposer des couches minces à partir de cibles polymères. Comme il s'agit d'une cible en matériau isolant, les atomes pulvérisés à partir de cette cible étant électriquement neutres, ils ne sont pas influencés par le champ magnétique à proximité de la cathode. Néanmoins, il est nécessaire d'adopter une alimentation électrique radio-fréquence (RF) afin d'éviter une accumulation de charges au niveau de ce type de cible, qui engendrerait finalement l'extinction de la décharge et l'arrêt de la pulvérisation. La pulvérisation RF, en alternant la polarisation de la cathode à une fréquence élevée (13,56 MHz qui est la fréquence réservée aux équipements industriels), permet d'éviter cette accumulation de charge et ainsi d'obtenir des conditions de dépôt stables à des pressions bien inférieures qu'en pulvérisation continue (« Direct Current » ou DC) à partir de matériaux aussi bien conducteurs qu'isolants.

Ce sont ces conditions que nous avons exploitées au cours de ces travaux afin de produire des films minces à partir d'une cible PTFE.

1.2. Description des mécanismes physiques au sein de la décharge plasma

Les mécanismes physiques ayant lieu lors de la pulvérisation cathodique magnétron sont nombreux et complexes. Ces mécanismes vont surtout fortement évoluer en fonction des paramètres appliqués pendant la réalisation du dépôt (type de décharge, configuration de l'enceinte, nature de la cible, pression, puissance, atmosphère gazeuse, distance entre la cathode et l'anode (cible/substrat), etc...).

Tout d'abord, intéressons-nous aux espèces présentes et leur rôle au sein du plasma lors d'une décharge cathodique magnétron. L'application d'une décharge électrique au sein d'une enceinte contenant un gaz plasmagène va produire un plasma. Celui-ci est composé d'ions, d'électrons, de radicaux libres, de photons de diverses énergies allant de l'UV à l'infrarouge lointain, d'atomes libres et de molécules dans des états neutres et excités. L'ionisation des atomes du gaz par impact électronique conduit donc à la formation de particules chargées (ions) et à la libération d'électrons supplémentaires. Ces derniers vont être également accélérés par la différence de potentiel appliquée entre les électrodes et acquérir une énergie suffisante pour ioniser d'autres particules.



Afin que la décharge soit auto-entretenu, il est impératif que la totalité des électrons qui quittent la zone d'ionisation du plasma soient renouvelés. En l'occurrence, chaque électron produit doit, par impact électronique, créer suffisamment d'ions et d'électrons supplémentaires pour créer une « avalanche électronique ».

Cependant, avant d'entretenir la décharge, il est nécessaire de l'amorcer. Selon la loi de Paschen, la tension critique d'initiation de la décharge (U) n'est fonction que du produit de la pression du gaz plasmagène (P_g) dans l'enceinte et de la distance entre l'anode et la cathode (D).

$$U (V) = P_g (torr) \cdot D (cm)$$

La Figure 21 représente la tension critique (U) de claquage ou d'allumage de la décharge en fonction du produit pression par distance entre les électrodes ($P_g \times D$) pour différents gaz. Ces courbes montrent une tension minimale U_{min} en dessous de laquelle la décharge ne peut être allumée. Par contre, au-delà de cette tension minimale, deux zones distinctes existent : la région A, qui lorsque la pression augmente, cela rend la densité atomique et le pouvoir ionisant plus importants et le claquage de la décharge rendu plus facile. Dans la région B, la pression continue d'augmenter, tout comme le pouvoir ionisant, mais le libre parcours moyen devient alors trop faible pour permettre une accélération des électrons suffisante entre deux collisions. L'énergie cinétique des électrons servant à entretenir la décharge est dès lors insuffisante, le claquage de la décharge devient plus difficile.

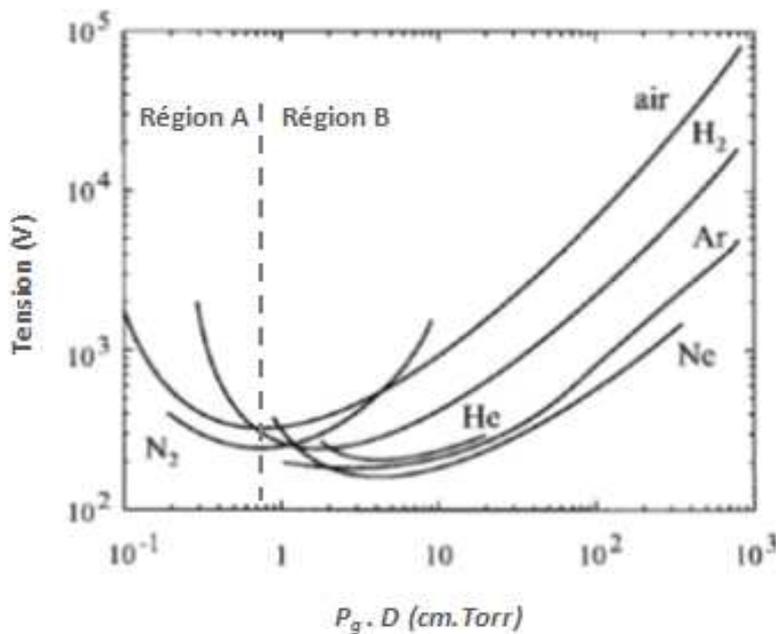


Figure 21 : Courbes de Paschen tracées pour plusieurs gaz plasmagènes.

L'ensemble des espèces composant le plasma présente un bilan électrique neutre, ce qui implique que la densité ionique (N_i) est équivalente à la densité électronique (N_e), la densité des atomes neutres (N_n) étant dépendante des conditions de dépôt. Les espèces chargées sont soumises à la

longueur de Debye (D_e), qui traduit l'équilibre entre la force électrostatique et la force électronique (dépendante de la densité électronique).

La longueur de Debye (D_e) s'exprime de la façon suivante :

$$D_e = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T_e}{N_e \cdot q_e^2}}$$

Où:

ϵ_0 est la constante diélectrique ou permittivité du vide,

k_B est la constante de Boltzman (J/K),

T_e est la température électronique (K ou eV),

N_e est la densité électronique (cm^{-3}),

q_e est la charge de l'électron (Coulombs),

Cette équation peut être simplifiée en remplaçant les constantes ($\epsilon_0 = \frac{10^{-9}}{36\pi}$ (F.m⁻¹) et

$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ (J.K⁻¹)) et les valeurs connues ($q_e = -1,60217653 \cdot 10^{-19}$ C)

$$D_e = 6,9 \sqrt{\frac{T_e (K)}{N_e (\text{cm}^{-3})}} \quad \text{ou} \quad D_e = 743 \sqrt{\frac{T_e (eV)}{N_e (\text{cm}^{-3})}}$$

Les espèces du plasma démontrent une neutralité électrique uniquement à une distance supérieure à cette longueur de Debye. Par contre, pour des distances inférieures, l'agitation thermique des électrons peut provoquer localement un déséquilibre des charges. Les particules du plasma ont toutefois des températures différentes liées à leur état et à la nature du gaz. Ces températures sont dépendantes de la vitesse et de la masse des espèces. Dans un plasma, les vitesses des particules ne sont pas identiques entre elles mais suivent une loi de probabilité que décrit la fonction de distribution des vitesses. Cette dernière a été détaillée par Maxwell pour des systèmes à l'équilibre

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Avec m et v respectivement la masse et la vitesse de la particule.

Les grandeurs physiques associées à cette loi de distribution des vitesses sont définies ci-dessous :

La vitesse moyenne :
$$V = \int_{R^3} v f(v) dv$$

La température cinétique :
$$T_c = \frac{m}{3k_B} \int_{R^3} (v - V)^2 f(v) dv$$

L'énergie cinétique moyenne :
$$E_c = \int_{R^3} \frac{1}{2} m v^2 f(v) dv$$

A l'équilibre thermodynamique, dans les conditions de Maxwell, la vitesse moyenne des particules est nulle $V = 0$, la température cinétique est équivalente à la température thermodynamique $T_c = T$, et l'énergie cinétique correspond à $E_c = \frac{3}{2} k_B T$.

La vitesse quadratique moyenne ou « vitesse thermique » car issue de l'agitation thermique s'exprime par l'expression :

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

Une autre méthode, très proche, consiste à calculer la moyenne des modules de la vitesse. On trouve ainsi :

$$\bar{v} = \sqrt{\left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)}$$

Finalement, la relation suivante peut être appliquée à chaque espèce du plasma:

$$\frac{3}{2} k_B \cdot T_x = \frac{1}{2} M_x \cdot v_x^2 \quad (x = n, i, e)$$

Avec T_x la température de l'espèce x , M_x sa masse molaire et v_x sa vitesse. n , i et e représentent respectivement les espèces neutres, les ions et les électrons.

Bien que cette relation ne soit rigoureusement valable que pour des milieux à l'équilibre thermodynamique, elle est très souvent utilisée dans des plasmas hors-équilibre afin d'estimer les ordres de grandeur des vitesses moyennes et températures des particules.

Il résulte donc que les particules qui composent les plasmas étudiés au cours de ces travaux, obtenus avec l'argon, l'hélium et l'azote ont les caractéristiques générales suivantes:

Neutres* :

Masses : $6,6 \cdot 10^{-23}$ g (Ar)	Températures : 300K	Vitesse moyenne : 400 m.s^{-1}
$2,3 \cdot 10^{-23}$ g (N ₂)		
$6,6 \cdot 10^{-24}$ g (He)		

Ions* :

Masses : $6,6 \cdot 10^{-23}$ g (Ar)	Températures : 400 – 900K	Vitesse moyenne : 400 m.s^{-1} (Ar)
$2,3 \cdot 10^{-23}$ g (N ₂)		475 m.s^{-1} (N ₂)
$6,6 \cdot 10^{-24}$ g (He)		500 m.s^{-1} (He)

Electrons*:

Masses : $9,1 \cdot 10^{-28}$ g	Températures : 12000-25000 K	Vitesse moyenne : $1 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$
---------------------------------	------------------------------	---

**Ces données sont mentionnées à titre indicatif pour des conditions de plasma standards en terme de pression, puissance, densité et température électroniques.*

1.3. Description des mécanismes physiques impliqués lors de la pulvérisation cathodique magnétron

Théorie

La pulvérisation cathodique magnétron permet d'augmenter la densité électronique au voisinage de la cible. Les ions du gaz plasmagène créés à cet endroit sont accélérés par la différence de potentiel appliquée à la cible pour bombarder sa surface. L'interaction entre ces ions et le matériau de la cible répond à des phénomènes complexes et souvent compétitifs.

La figure 2 représente les principaux processus qui interviennent lors du bombardement de la cible par un ion incident. Cela se traduit par une émission d'ions réfléchis et d'électrons secondaires qui peuvent éventuellement interagir avec d'autres ions pour se recombinaison en particules neutralisés. Lorsque l'énergie de l'ion incident, venant percuter la surface de la cible, est supérieure à l'énergie de cohésion des atomes de la cible, typiquement pour des valeurs d'énergie d'ions incidents comprises entre 100 eV et 1 keV, des déplacements atomiques ont lieu provoquant une cascade de collisions par transfert de quantité de mouvement. Il en résulte l'éjection d'atomes de l'extrême surface de la cible vers le substrat:

$$P = mv = \sqrt{2mE} \quad \text{avec :} \quad E = \frac{1}{2}mv^2$$

Des ions vont également s'implanter sur une certaine épaisseur à la surface de la cible, responsables du changement de topographie, de microstructure et de composition de la cible au cours de la pulvérisation. Toutefois, nous avons délibérément négligé cet effet au cours des différents dépôts que l'on a réalisés.

Le rendement de pulvérisation

Il convient d'évoquer *le rendement de pulvérisation* (Y_p), qui correspond au rapport de particules éjectées de la cible sur le nombre de particules incidentes, autrement dit, il s'agit du nombre moyen d'atomes du solide pulvérisés par ions primaires incidents. Ce rendement de pulvérisation est directement lié aux paramètres du plasma, qui vont influencer le domaine en énergie des ions

incidents (nature du gaz plasmagène, pression et puissance de pulvérisation, angle d'incidence de ces ions), et les propriétés des matériaux composant la cible. Ce rendement de pulvérisation s'exprime selon la théorie de Sigmund⁵²:

$$Y_p = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\alpha\left(\frac{M_2}{M_1}; \theta\right)}{C_0} \frac{S_n(E)}{U_0}$$

Avec :

α représentant une fonction croissante du rapport M_2/M_1 et qui est fonction de l'angle d'incidence du bombardement,

C_0 étant le coefficient entrant dans l'expression de la section efficace de ralentissement nucléaire, M_1 et M_2 représentant respectivement la masse de l'ion incident et de l'atome pulvérisé de la cible,

U_0 représentant l'énergie de liaison des atomes à la surface de la cible

$S_n(E)$ étant la section efficace de ralentissement nucléaire réduit⁵³. A très basse énergie il s'exprime par:

$$S_n(E) = C_0 \gamma E$$

Finalement :

$$Y_p = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\alpha\left(\frac{M_2}{M_1}; \theta\right) \cdot \gamma\left(\frac{M_2}{M_1}\right) E}{U_0}$$

Avec :

$$\gamma\left(\frac{M_2}{M_1}\right) = \frac{4\left(\frac{M_2}{M_1}\right)}{\left(1+\left(\frac{M_2}{M_1}\right)\right)^2} < 1$$

γ représente la fraction d'énergie de l'ion de masse M_1 , transférée à l'atome de masse M_2 de la cible⁵⁴. Il est dès lors possible de démontrer que cette fraction d'énergie transférée de l'ion incident à l'atome est d'autant plus importante que les masses de l'ion et de l'atome sont proches. Ces relations ne sont toutefois valables que pour des ions de basses énergies (de l'ordre de quelques centaines d'eV).

Des logiciels performants permettent de simuler l'ensemble de ces interactions. C'est le cas du logiciel SRIM 08 avec lequel des calculs peuvent être effectués afin de représenter les rendements de pulvérisation en fonction de la nature et de l'énergie des ions ainsi que la nature de la cible. Ce logiciel est développé sur la base de la modélisation numérique et en particulier du code TRIM⁵⁵.

Ainsi, il est possible de représenter les rendements de pulvérisation obtenus par le bombardement de différents types d'ions sur une cible PTFE (Figure 22).

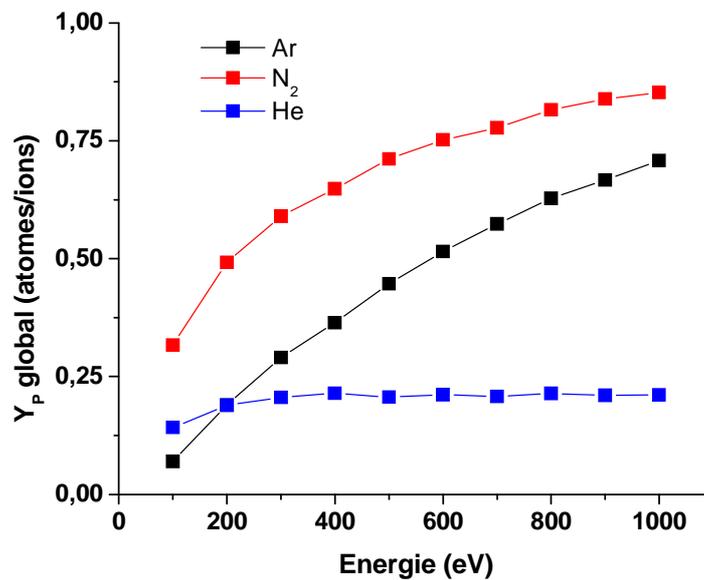


Figure 22 : Rendements de pulvérisation globaux obtenus à partir d'une cible PTFE bombardée par différents ions en fonction de leur énergie (SRIM 08)

Le libre parcours moyen

Une autre notion prépondérante, concerne le *libre parcours moyen* (l_{pm}) des particules pulvérisées à partir de la cible. En effet, les espèces éjectées de la cible ne vont pas forcément toutes atteindre le substrat. En traversant l'espace inter-électrode, ces espèces perdent une partie ou la totalité de leur énergie cinétique, reliée à leur vitesse, par collision avec les atomes du gaz constituant le plasma. Le libre parcours moyen, qui représente la distance que parcourt une particule entre deux collisions aléatoires, va permettre d'estimer la densité d'énergie des atomes arrivant sur le substrat, de définir le régime de dépôt et les modes de croissance.

On estime le libre parcours moyen d'un atome de masse M_{at} à travers un gaz constitué d'atome M_g , à partir de la théorie cinétique des collisions dans des gaz⁵⁶. Ce l_{pm} étant défini par la relation suivante :

$$l_{pm} = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi D^2 P}} = 2.33 \cdot 10^{-20} \frac{T}{D^2 P} \quad (\text{en cm})$$

Nous pouvons remarquer que le libre parcours moyen d'une espèce neutre n'est fonction que de la température absolue de la particule T (en Kelvin), de la pression (en mbar) et du diamètre (D) de cette particule. Son évaluation dans un plasma est par contre relativement plus complexe, le plasma étant composé de particules n'ayant ni les mêmes sections efficaces de collision ni les mêmes vitesses et donc des températures différentes.

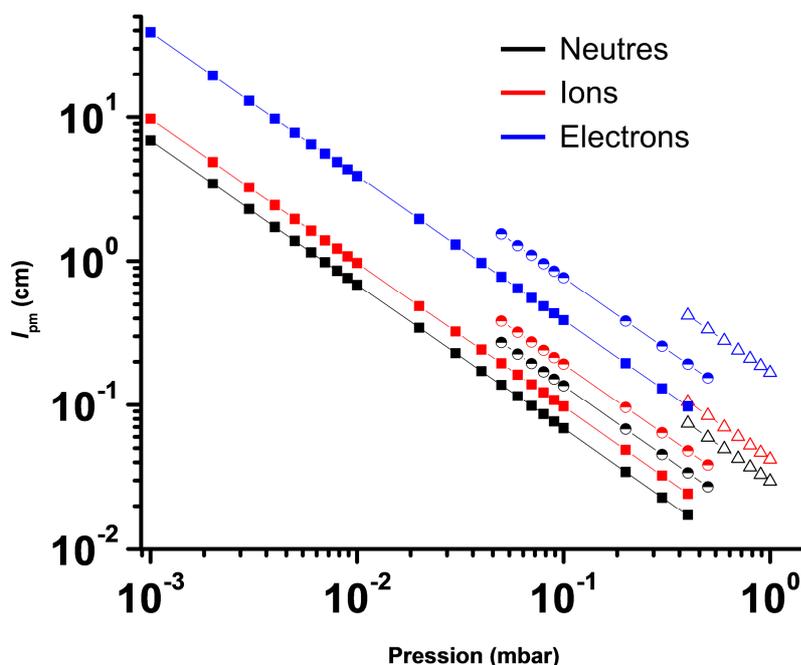


Figure 23 : Représentation logarithmique des libres parcours moyens des différentes espèces composant le plasma (neutres, ions et électrons) estimés pour différentes pressions d'argon (—■—), d'azote (—○—) et d'hélium (—△—).

Le plasma étant composé d'espèces chargées, il apparaît, de plus que les effets d'écran lié aux longueurs de Debye vont avoir une influence importante. Toutefois, des estimations peuvent être réalisées et le libre parcours moyen des ions et des électrons au sein du plasma peuvent donc être approximés (Figure 23).

Il est important de considérer également le transport des espèces pulvérisées vers le substrat qui est une étape influente sur la composition et la microstructure des films minces obtenus. Les espèces pulvérisées étant principalement des atomes ou molécules de la cible et des ions retrodiffusés ou neutralisés. Ceux-ci doivent parcourir la distance cible-substrat à une pression donnée par la pression du gaz plasmagène qui se situe entre $2 \cdot 10^{-2}$ mbar et 1 mbar selon le gaz utilisé. Les régimes de pulvérisation peuvent être séparés en trois catégories selon la pression et la section efficace de collision des espèces :

- Le régime balistique, pour lequel les espèces vont être transférées de la cible vers le substrat en ne subissant aucune collision, typiquement pour des produits $p \times d_{c-s}$ (*pression* \times *distance cible-substrat*) faibles ($< 5.10^{-2}$ mbar.cm). L'énergie de telles espèces est de quelques eV),
- Le régime de transition, au cours duquel les particules ne subissent qu'un faible nombre de collisions lors de leur transfert, conservant ainsi une grande partie de leur énergie cinétique (entre 5.10^{-2} et 5.10^{-1} mbar.cm),
- Le régime thermalisé, qui concerne des $p \times d_{c-s}$ plus élevées ($>$ à 5.10^{-1} mbar.cm), pour lequel les particules ont perdu la totalité de leur énergie cinétique. Ceci est dû au trop grand nombre de collisions pendant leur transfert et une thermalisation des espèces, car accompagnée par une augmentation moyenne de la température du gaz. Les particules dans cet état décrivent un mouvement aléatoire, leur déplacement étant dès lors gouverné uniquement par leur agitation thermique, présentant des énergies de l'ordre de 0,01-0,05eV.

La croissance des films minces s'opère principalement par la physisorption des atomes et espèces neutres à la surface du substrat, on parle dans ce cas d'adatoms. Chaque adatome arrive sur le substrat avec une énergie plus ou moins importante, diffuse vers des sites favorables d'un point de vue énergétique et s'associe avec un atome du substrat pour former une liaison stable avec le substrat ou avec d'autres adatoms pour former un cluster (Figure 24).

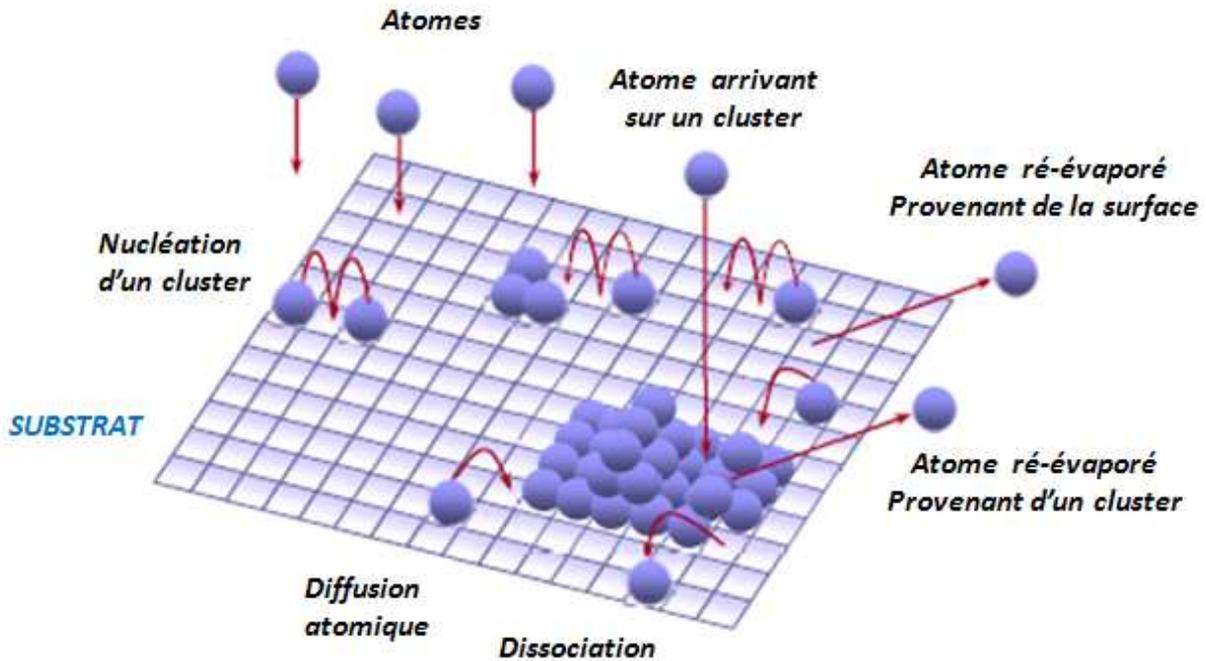


Figure 24: Représentation des phénomènes conduisant à une croissance d'une couche mince.

S'il possède une énergie suffisante, un adatome incident physisorbé à la surface du substrat, peut diffuser pendant un certain temps sur celle-ci, passant d'un site d'adsorption à un autre avant de former un cluster ou être ré-évaporé. L'ensemble des clusters formés va continuer à augmenter en taille jusqu'à devenir des îlots. Ces îlots coalescent finalement pour former une couche mince continue recouvrant le substrat. Les affinités des adatoms entre eux ou avec les atomes du substrat dépendent exclusivement de leur énergie incidente et de leur électronégativité.

De ce fait, il existe trois principaux modes de croissance des couches minces valables sur tous types de substrats (Figure 25) :

- 1) Le mode de croissance *Frank van der Merwe* qui est assimilé à une croissance 2D ou couche par couche. Au cours de ce mode de croissance, les énergies de liaison entre les atomes composant la couche mince sont égales ou inférieures aux liaisons entre ces atomes et ceux qui constituent le substrat.

- 2) Le mode de croissance *Volmer-Weber* se manifeste lorsque l'énergie des liaisons entre les atomes déposés est plus importante que celle entre les atomes physisorbés et ceux du substrat. Ce type de croissance 3D repose sur la formation d'îlots qui en s'étendant forment une couche continue.
- 3) Le mode *Stranski-Krastanov* qui est une combinaison intermédiaire entre les deux premiers modes qui débute souvent par une croissance couche par couche et se poursuit par une croissance 3D.

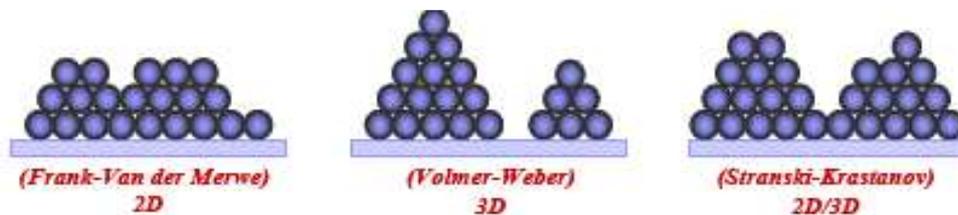


Figure 25: Représentation schématique des différents modes de croissance des couches minces

De ces 3 différents modes de croissance vont découler différentes microstructures de film, différentes structures et différentes contraintes à l'interface avec le substrat. Il est donc évidemment nécessaire de maîtriser cet aspect afin de mieux contrôler les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des couches minces produites.

1.4. La pulvérisation cathodique magnétron de cibles polymères

La pulvérisation cathodique magnétron réalisée à partir d'une cible polymère en radio-fréquence (RF) est relativement rare, seules quelques équipes de recherche s'y sont distinguées^{57,58} principalement pour des applications en micro-électronique. Du fait des faibles stabilités thermiques des polymères, il était difficilement envisageable de pouvoir utiliser des cibles de cette nature et d'obtenir un plasma polymère homogène par ce biais. Pourtant, depuis les années 1970, un intérêt particulier a été porté à la pulvérisation cathodique magnétron de cibles PTFE^{59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70}, ainsi que d'autres types de cibles fluorées, telles que le FEP (poly(tetrafluoroéthylène-co-hexafluoropropylène))⁷¹ par exemple. D'autres natures de cibles

polymère ont également été étudiées, comme les polyoléfines^{72,73} les polyimides^{74,75,76,77,78,79}, le nylon^{80,81} ou d'autres polymères^{82,83,84}. Des études récentes ont également montré un intérêt particulier pour la pulvérisation cathodique magnétron de couches minces composites « polymères/matériaux inorganiques » obtenues principalement par co-pulvérisation de cibles elles-mêmes composites PTFE/SiO₂⁸⁵, PTFE/Ag⁸⁶, PI/SiO₂⁸⁷ ou encore PE,PP/SiO₂⁸⁸.

Les résultats obtenus à partir des cibles PTFE restent cependant les plus intéressants et les plus nombreux en termes d'applications. Les couches minces polymère plasma fluorées sont particulièrement utilisées pour diminuer l'énergie de surface de nombreux substrats^{89,90}. Cependant, elles ont été valorisées de façon plus générale en rapport avec les propriétés intrinsèques du PTFE, qui sont : une bonne stabilité chimique⁹¹ et thermique, des propriétés diélectriques élevées^{92,93}, de très faibles coefficients de frottement^{94,95,96} ou encore une biocompatibilité^{97,98,99,100} intéressante. Les couches minces polymères plasma fluorées obtenues par pulvérisation cathodique magnétron présentent de nombreux avantages et sont généralement des films denses, couvrants, révélant très peu de défauts et présentant une bonne adhérence à tous types de substrats.

Au cours de la pulvérisation d'une cible PTFE, constituée d'un réseau macromoléculaire de différents atomes, il existe des phénomènes responsables de changements évidents de composition entre la cible et la couche mince obtenue. Tout d'abord, il est nécessaire de considérer la pulvérisation préférentielle de certains atomes au niveau de la cible, liée à leur énergie de liaison, leur masse ainsi que la nature de l'ion incident (masse, énergie).

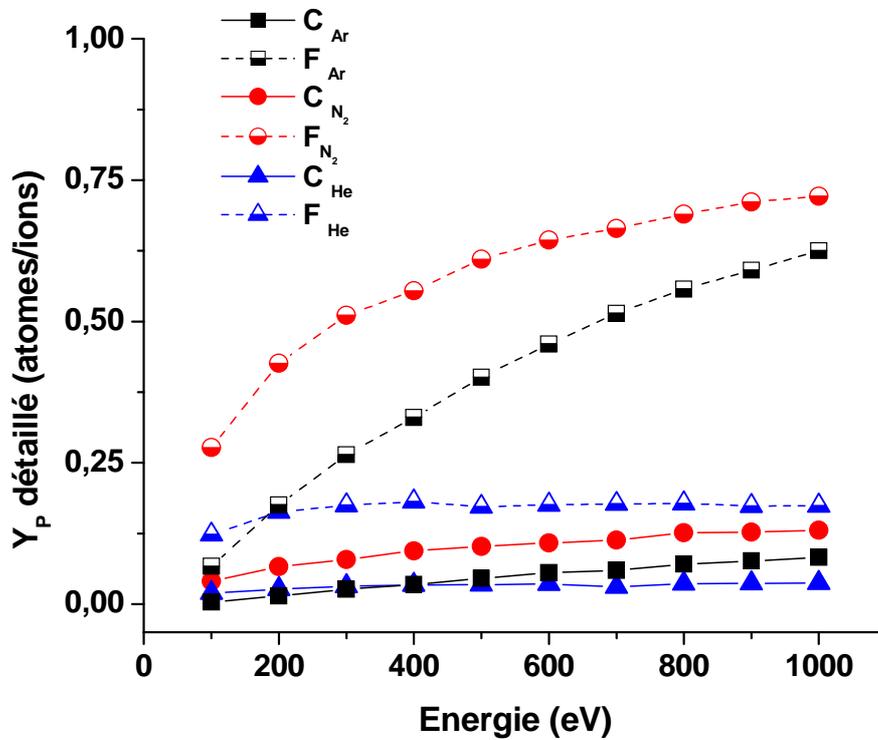


Figure 26 : Rendement de pulvérisation détaillé concernant les espèces atomiques de la cible PTFE en fonction de l'énergie des ions incidents pour différents gaz.

Les espèces pulvérisées, lors de leur transport au sein du plasma, subissent un nombre plus ou moins important de collisions en fonction de leur énergie, masse et diamètre respectifs, ce qui influence leurs trajectoires et donne lieu à des transferts d'énergie. Les espèces légères seront d'avantage déviées lors de collisions, toutefois leur section efficace étant moins importante que des espèces plus lourdes, leur libre parcours moyen plus important, aboutissant à des thermalisations moins rapide.

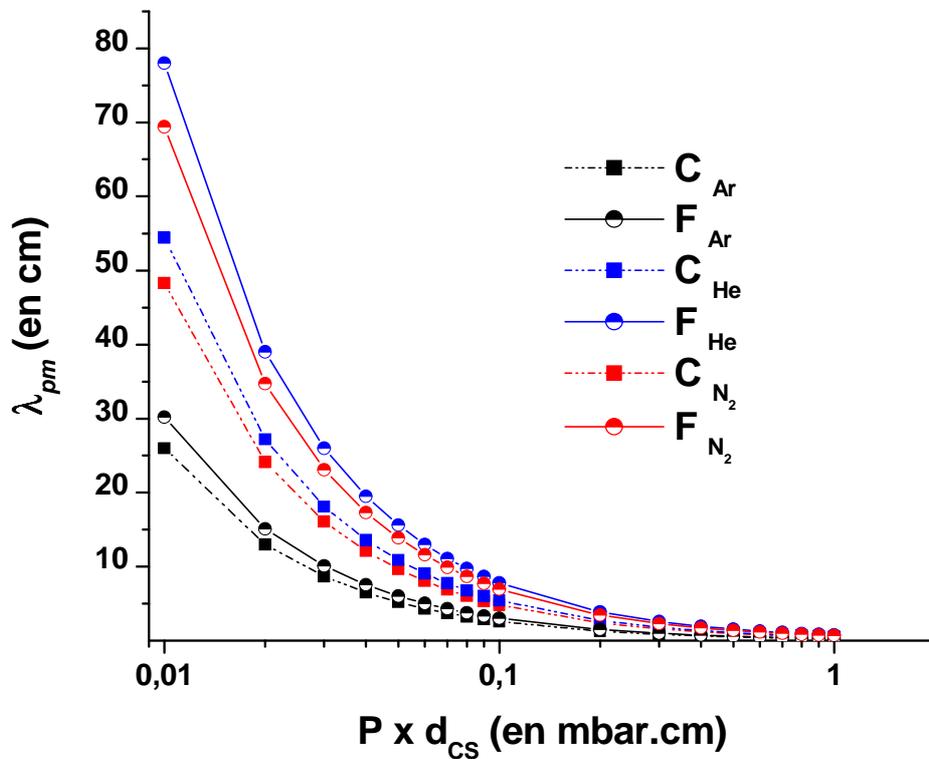


Figure 27 : Libre parcours moyens des différents atomes pulvérisés de la cible PTFE dans différents gaz et pour différentes pressions.

Ces dernières données (Figure 26 et 27) vont notamment permettre de prévoir les conditions de dépôt qui vont pouvoir favoriser l'augmentation de la teneur en fluor au niveau du substrat. Toutefois, la pulvérisation cathodique RF de cibles organiques est sensiblement différente et plus complexe que celle des cibles inorganiques, notamment au niveau des mécanismes réactionnels en jeu entre les ions et les atomes constituant cette cible. Les expériences menées à l'aide de systèmes de diagnostic plasma, utilisant notamment la spectroscopie d'émission optique, des sondes de Langmuir ainsi que la spectrométrie de masse couplée au réacteur de dépôt ont permis d'identifier les espèces actives au sein du plasma créé lors de la pulvérisation d'une cible PTFE. Il s'agit notamment des ions, des électrons, des atomes de fluor et de carbone ainsi que des radicaux $\cdot CF_x$ (avec $1 \leq x \leq 3$). L'ensemble de ces espèces actives est présent dans l'espace inter-

électrode dans différents états d'excitation, leur distribution dépendant fortement des conditions de plasma et donc des paramètres de pulvérisation.

Une cible polymère exposée à un bombardement d'ions positifs lors d'une décharge RF va se dépolymériser, du fait des scissions de chaînes qui s'opèrent. Des fragments volatiles sont alors éjectés de la surface de la cible dans l'espace cible/substrat. Ces fragments sont les précurseurs à la polymérisation plasma.

La croissance du film se produit par un processus mixte associant la polymérisation des précurseurs au sein du plasma et le transfert d'atomes provenant de la cible. C'est pour cette raison que la morphologie, la microstructure, la topographie ainsi que les propriétés des films obtenus dépendent fortement des conditions de dépôts. En fonction de la température du substrat, de la pression, de la nature du gaz utilisé ou de la distance cible/substrat, différentes morphologies sont obtenues. Toutefois, le dépôt de fluoropolymère est toujours constitué d'un arrangement aléatoire d'atomes de fluor et de carbone donnant lieu à une structure désordonnée plus ou moins dense (Figure 28).

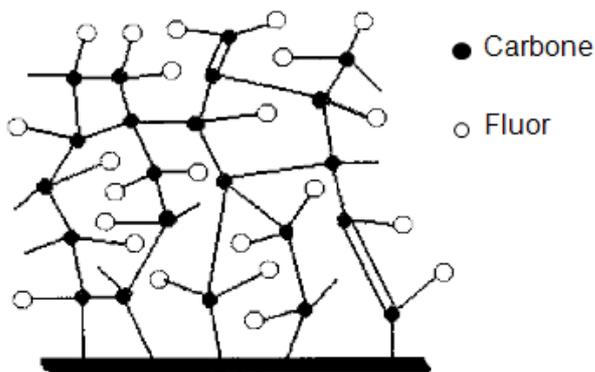


Figure 28: Structure modèle de fluoro-polymère obtenue par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible PTFE, proposée par H. Biederman¹⁰¹

La composition chimique de la couche mince créée est également fortement liée aux conditions de pulvérisation. En effet, la stabilité de certaines espèces atomiques ou moléculaires étant affectée par les paramètres de dépôt, il en découle une forte influence de ces paramètres sur la nature chimique des films élaborés, en particulier de la teneur en fluor.

1.5. *Innovations récentes relatives à la technique de pulvérisation cathodique magnétron*

Au cours de ces quinze dernières années, une nette évolution de la technique de pulvérisation cathodique magnétron est perceptible. Notamment, par l'addition d'un plasma secondaire qui contribue à la décharge primaire afin de provoquer une ionisation partielle des espèces neutres de la vapeur permettant de produire des espèces plus énergétiques et surtout de guider les ions à la surface du substrat. Cette technique particulièrement intéressante est l'IPVD (Ionized Physical Vapour Deposition) ou la RF-IPVD dans la mesure où le second plasma est créé par une décharge radio-fréquence (RF).

Une autre évolution significative concerne le développement de la technique *High Power Impulse Magnetron Sputtering* (HIPIMS), basée sur l'utilisation d'un régime pulsé particulier, utilisant une très forte puissance impulsionnelle servant à ioniser la vapeur.

L'intérêt principal des procédés IPVD/RF-IPVD et HIPIMS pour le dépôt de couches minces est l'amélioration du pouvoir de pénétration engendrant une diminution des défauts au sein de la couche mince et une densification de la couche du fait de l'énergie importante des ions pulvérisés. Ces procédés permettent également l'augmentation de l'adhérence des films aux substrats ainsi que la possibilité de revêtir des substrats à surfaces complexes.

Toutefois, à ma connaissance, ces nouvelles techniques n'ont pas été expérimentées sur des cibles polymères. D'ailleurs, l'obligation de travailler à de faibles puissances de décharge avec des cibles organiques n'est pas réellement compatible avec ces dispositifs innovants.

L'innovation la plus récente dans le domaine du dépôt physique en phase vapeur concerne la pulvérisation de cibles polymère et plus particulièrement celle de PTFE. Cette nouvelle technique, utilisée par l'équipe du Professeur Hynek Biederman^{102,103,104}, basée sur l'utilisation d'une source d'agrégats par pulvérisation cathodique en phase gazeuse, plus communément appelée « *cluster source* », et développée initialement par l'équipe du Dr. Haberland, de l'université de Freiburg¹⁰⁵. Un schéma du dispositif est présenté sur la figure 29. Dans une telle source à condensation gazeuse, la vapeur atomique est obtenue par un dispositif magnétron fonctionnant à pression élevée (jusqu'à 0,2 mbar). Plus la pression est élevée, plus le nombre de collisions des espèces pulvérisées de la cible sera important, ce qui va engendrer la création de

germes d'agrégats ainsi que la thermalisation rapide de ces germes qui vont croître jusqu'à parvenir à atteindre une taille finale correspondant à des agrégats thermiquement stables. Ces agrégats sont transférés, par le biais d'un gaz inerte, à travers un orifice pour finalement venir se condenser à la surface du substrat situé dans la chambre de dépôt, au sein de laquelle règne un niveau de vide plus important.

Les principaux avantages de ces nouveaux dispositifs sont bien entendu la possibilité de déposer des nano-clusters de nature variée (métaux, semi-conducteurs, polymères,...) sur de nombreux substrats avec une rugosité contrôlée par la taille des clusters. Ces sources se démarquent aussi par leur grande flexibilité et leur facilité d'utilisation. Le haut flux de particules permet également d'atteindre des vitesses de dépôts élevées.

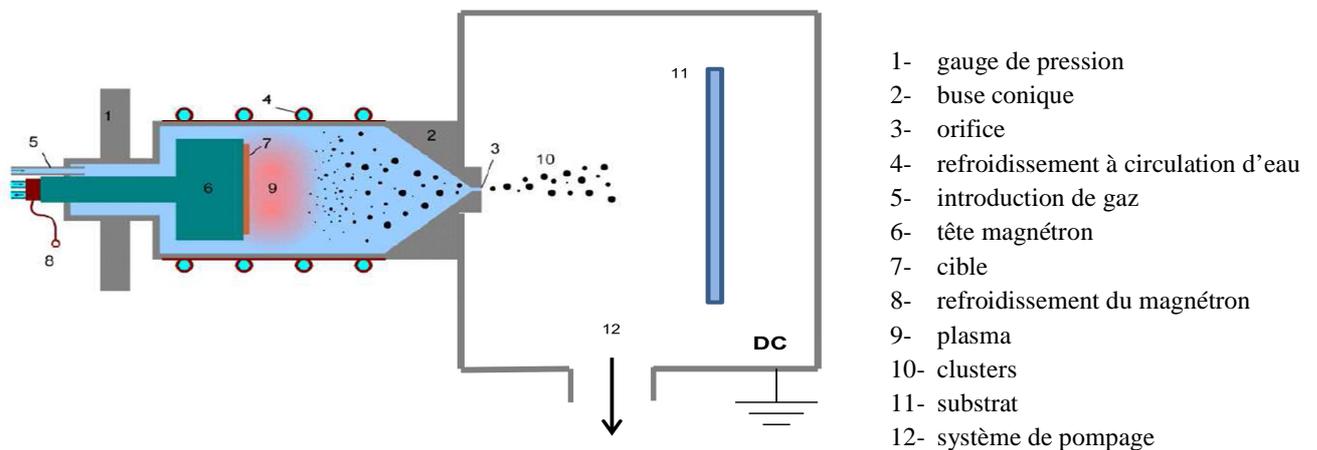


Figure 29 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'une source d'agrégats par pulvérisation cathodique en phase gazeuse.

1.6. Intérêt de développer des techniques de pulvérisation hybrides

Comme nous venons de le détailler, de nouvelles avancées technologiques ont vu le jour récemment concernant les techniques de dépôt par pulvérisation magnétron. Il est vrai que cette technique, énormément employée pour la métallisation de nombreux substrats, peine à s'imposer dans des secteurs plus spécifiques. Ceci est dû au manque de contrôle au niveau du mode de croissance, ainsi qu'au niveau des vitesses de dépôt et plus généralement des propriétés

intrinsèques de la couche mince formée. La dégradation des substrats sensibles lors du dépôt représente également un point faible de la technique.

L'usage de cibles polymères en mode RF permet de palier à certaines de ces lacunes. En effet, les contraintes liées à l'utilisation de ces cibles, et en particulier le fait de devoir employer de très faibles puissances de dépôt, engendre de très faibles vitesses de dépôt et va, de ce fait, permettre de bénéficier d'un meilleur contrôle sur la qualité des dépôts ainsi que sur les modes de croissance des couches.

Dans ce contexte, le développement de techniques de pulvérisation hybrides doit permettre, non seulement d'étendre les domaines d'application, mais également de permettre un accroissement des performances des couches minces réalisées.

Le prototype développé au sein du département AMS, dans le cadre de cette thèse, s'inscrit parfaitement dans cette démarche. Le couplage du laser Nd :YAG avec le dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron a été initialement pensé pour réaliser un traitement thermique localisé du substrat simultanément au dépôt d'oxydes métalliques sur des substrats présentant de faibles stabilités thermiques. Des essais concluants ont notamment été obtenus dans le domaine des TCO (Transparent Conductive Oxides) lors du dépôt de ZnO :Al sur des substrats poly(ethylene terephthalate) (PET) ne pouvant subir de traitements ou post-traitement thermiques. De meilleures performances en termes de propriétés électriques et structurales ont été évaluées pour les échantillons élaborés par pulvérisation cathodique magnétron réactive à partir d'une cible de Zn dopée Al en mode DC. Ces dépôts ont été réalisés sous une irradiation laser réalisée simultanément au dépôt, à une longueur d'onde de 355 nm et pour une fluence supérieure à 25 mJ/cm². L'effet de l'irradiation laser dans ce cas, bien que différente au niveau des processus physiques, est comparable en terme d'efficacité à celle d'un traitement thermique conventionnel réalisé sur ces types de couches minces, correspondant généralement à plusieurs centaines de degrés. Cette étude est encore en cours de traitement. Toutefois, nous avons remarqué que l'effet du laser sur les propriétés du TCO est significatif, notamment concernant les conditions de dopage et son contrôle. De plus, l'irradiation est suffisamment localisée pour ne pas endommager le substrat et nuire aux propriétés optiques de l'ensemble substrat (PET) /

couche mince (ZnO:Al)¹⁰⁶. Au cours de cette étude, l'intérêt d'utiliser une technique hybride pour réaliser des couches minces présentant des propriétés intéressantes sur des substrats de nature sensible a clairement été démontré.

Le second aspect séduisant de cette technique hybride est la possibilité d'utiliser l'interaction laser/matière pour contrôler la topographie des substrats ou éventuellement d'en modifier la composition chimique afin d'adapter les conditions interfaciales et d'accroître les performances finales des couches minces déposées. C'est ce second aspect qui a été traité en détail au cours de ces travaux de thèse.

2. Développement instrumental relatif à la technique « Laser-Assisted Magnetron Sputtering (LA-MS) »

Historiquement, l'idée de venir greffer un laser pulsé à un bâti de dépôt de couches minces m'est venue en 2005. Le développement et la conception du prototype LA-MS m'a nécessité deux années pour finalement devenir opérationnel en 2008 avec l'élaboration des premières couches minces issues de cette technique hybride. L'usinage et l'assemblage des différentes chambres sous vide ont été confiée à la société MECA 2000, basée à Vernouillet (F) pour sa grande flexibilité et surtout car elle offrait la possibilité de réaliser des bâtis sur mesure sur la base d'un cahier des charges précis. Mon choix est allé à la société SPECS Surface Nano Analysis GmbH située à Berlin (D) concernant l'ensemble de la partie analytique, du fait également du haut pouvoir d'adaptation de leurs équipements sur un bâti sur mesure provenant d'un autre fournisseur.

2.1. Description générale du prototype

Le prototype développé se compose de 3 parties distinctes: (i) Un sas d'introduction ; (ii) une chambre de modification de surfaces et (iii) une chambre d'analyse. Sur la représentation en 3 dimensions (Figure 30) et sur la photographie en vue inversée (Figure 31), ces 3 parties peuvent être identifiées et peuvent être soit communicantes entre elles, soit complètement isolées les unes des autres, car bénéficiant de systèmes de pompage indépendants.

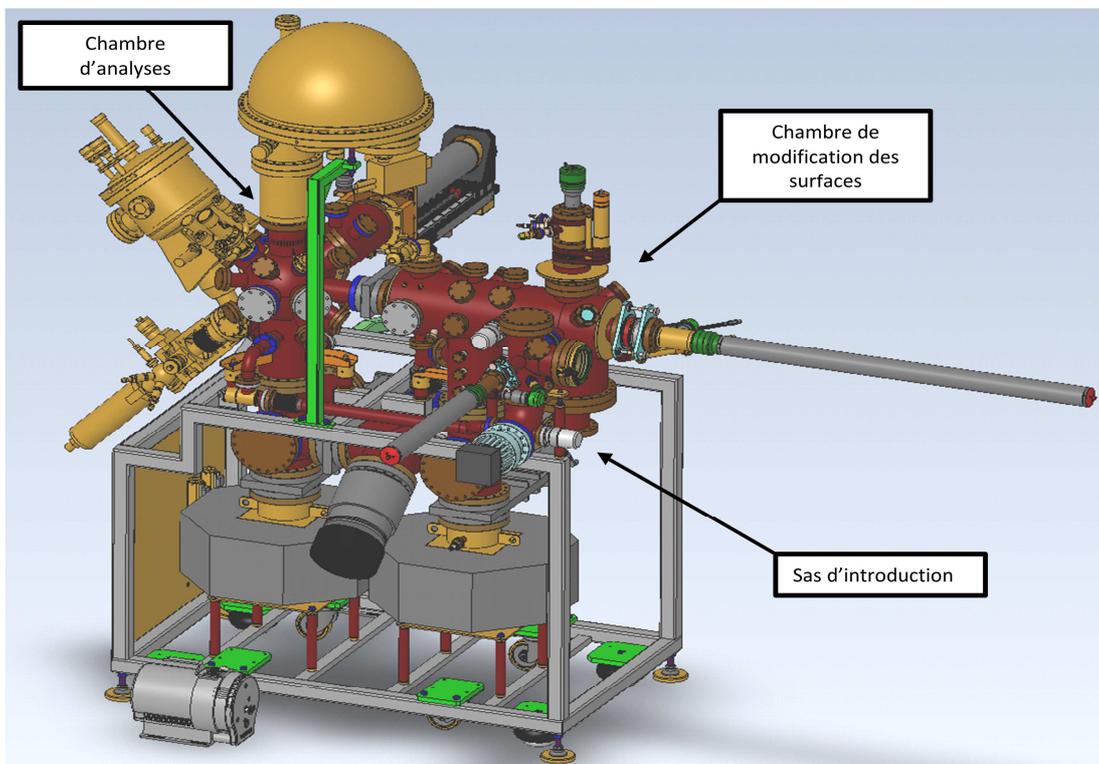


Figure 30 : Représentation en 3 dimensions du prototype Laser-Assisted Magnetron Sputtering (LA-MS)

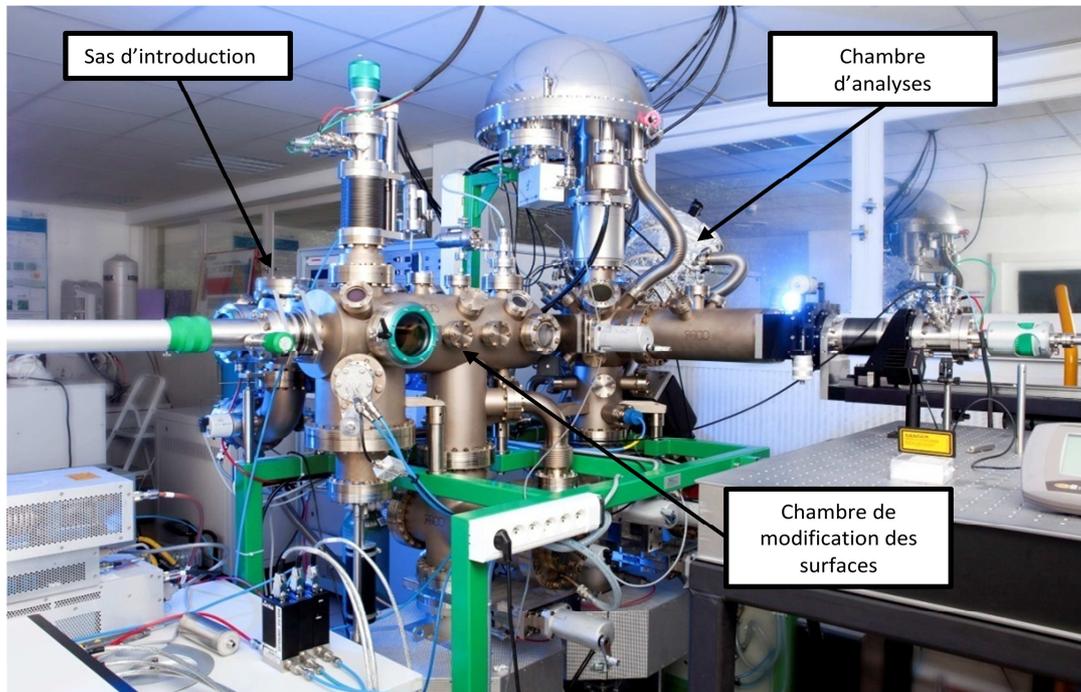


Figure 31 : Prototype Laser-Assisted Magnetron Sputtering (LA-MS)

2.1.1. *Sas d'introduction*

Les échantillons sont introduits par cette chambre de conditionnement dans laquelle un vide poussé de 10^{-9} mbar peut être obtenu grâce à un système de pompage efficace alliant une pompe primaire sèche (Dry scroll vacuum pump SH 110 - VARIAN) et une pompe Turbo-moléculaire (TV 301 Nav - PFEIFFER). Dans cette partie du prototype, il est possible de réaliser les dégazages des échantillons ou leur conditionnement sous atmosphère contrôlée. Il est possible par la suite de transférer ces échantillons de ce SAS d'introduction vers la chambre de modification des surfaces.

2.1.2. Chambre de traitement/modification des surfaces

Cette chambre a été développée initialement afin de pouvoir modifier les surfaces d'un grand nombre d'échantillons de natures différentes par de multiples traitements. Les différents éléments qui composent cette enceinte sont listés sur la figure 32.

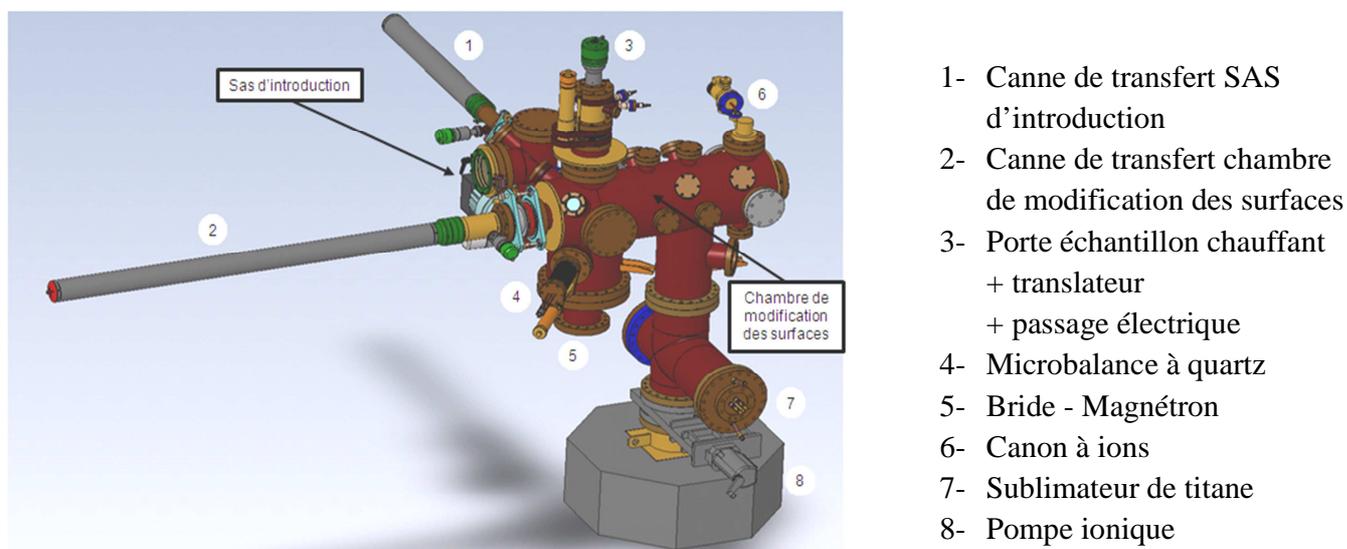


Figure 32: Représentation en 3 Dimensions du SAS d'introduction et de la chambre de traitement/modification des surfaces

La chambre de traitement/modification des surfaces est équipée d'un système de pompage efficace, composé d'une pompe primaire sèche (Dry scroll vacuum pump SH 110 - VARIAN), d'une pompe turbo-moléculaire (TV 551 - Navigator), un système de pompage par sublimation de titane ainsi qu'une pompe ionique (PID 800N - MECA 2000). Ce système de pompage permet d'atteindre des pressions de 10^{-8} mbar assez rapidement. L'ultra-vide maximum dans cette partie du prototype pouvant atteindre 5.10^{-10} mbar lorsque la chambre est totalement débarrassée de toute impureté liée aux précédents traitements, lorsque tous les systèmes de pompes sont actifs et après avoir procédé à un étuvage poussé.

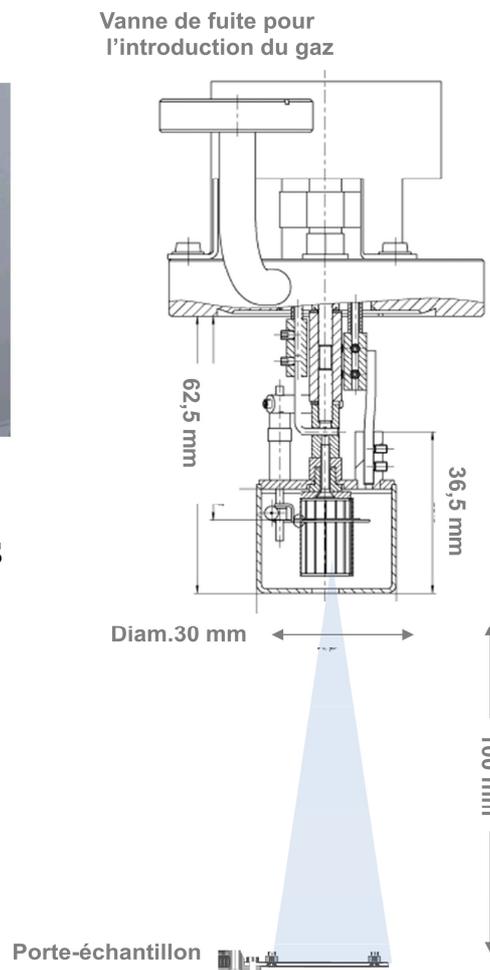
Cette partie est également équipée d'un canon à ions (IQE 11/35 - SPECS) permettant de réaliser un décapage ionique des surfaces afin d'éliminer les contaminations de surface des échantillons.

Ce canon à ions est représenté sur la figure 33. Il est notamment utilisé pour parachever les préparations de surface des substrats, en complément des nettoyages chimiques successifs plus habituels.

Le faisceau d'ions est obtenu en engendrant des collisions entre un gaz (Ar, N₂, H₂, CH₄ ou sous atmosphère réactive avec O₂) et des électrons. Ces ions créés sont accélérés et condensés en faisceau et viennent bombarder la surface de l'échantillon.



Figure 33: Canon à ions IQE 11/35 – SPECS et sa représentation schématique lors de son utilisation



L'impact des ions avec le substrat va permettre d'en ôter la couche de contamination d'extrême surface, issue principalement de contamination atmosphérique. La distance entre l'extrémité du canon à ions et le porte-échantillon sur lequel est fixé le substrat a été fixée à 100mm dans cette étude mais peut éventuellement être modifiée.

De ce fait, le diamètre du faisceau d'ions peut être ajusté en faisant varier la pression du gaz au niveau de l'entrée du canon et l'énergie des ions (entre 0,2 keV à 5 keV), en modifiant le courant d'ions. Les courbes sur la figure 34 représentent l'influence de ces paramètres sur le diamètre du faisceau d'ions à la surface du substrat bombardé.

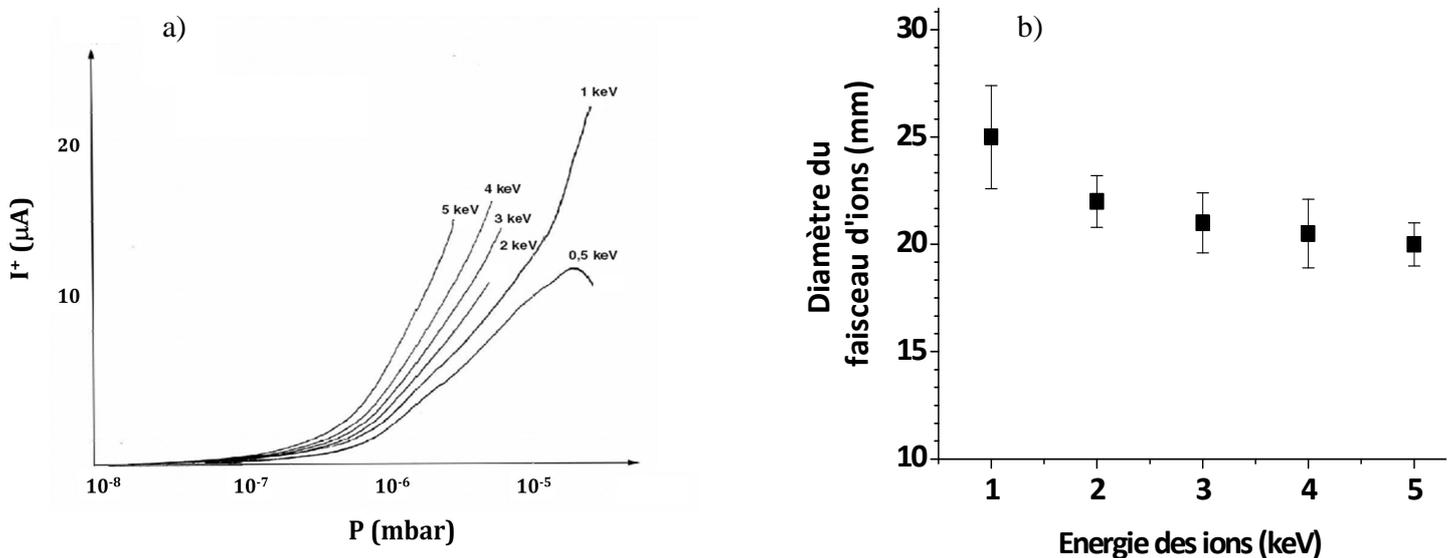


Figure 34 : a) Dépendance du courant ionique en fonction de la pression et de l'énergie ionique pour une distance canon/substrat de 100mm b) Diamètre du faisceau d'ions en fonction de l'énergie des ions pour une distance canon/substrat de 100mm et une pression de 1.10^{-5} mbar.

Il est possible d'évaluer le taux de pulvérisation (z/t) d'une surface par bombardement ionique à partir de la formule suivante :

$$\frac{z}{t} = \frac{M \cdot S \cdot J_p}{r \cdot N_a \cdot e}$$

M étant la masse molaire (kg/kmol) de la surface bombardée et r sa densité (kg/m³). N_a et e étant respectivement le nombre d'Avogadro ($6.02 \cdot 10^{26}$ kmol⁻¹) et e la charge de l'électron $1.6 \cdot 10^{-19}$ A.s.

S représente le rendement de pulvérisation (en atomes/ions incidents) et J_p la densité de courant des ions primaires incidents (A/m^2). En appliquant ces unités, le taux de pulvérisation z/t est obtenu aisément (en $m.s^{-1}$).

M et r sont généralement faciles à déterminer si l'on connaît la composition de la surface bombardée. S peut éventuellement être évalué par des simulations et modèles numériques de type SRIM 2000 (TRIM). J_p est estimé par les paramètres expérimentaux en déterminant la taille du faisceau d'ions à la surface de l'échantillon et le courant en fonction de la pression de travail. De l'énergie des ions qui est fixée et la distance entre l'extrémité du canon et l'échantillon.

Pour illustrer, prenons l'exemple des substrats de fer, d'argent et de deux polymères (PET et PMMA) bombardés par des ions Ar^+ avec une énergie d'ions de 1 keV et un courant ionique $J_p = 1mA/cm^2$. Ces matériaux représentent l'ensemble des matériaux utilisés au cours de ces travaux sur lesquels des décapages ioniques ont été réalisés afin de réduire les contaminations de surface avant les dépôts.

Substrat: Fe:

$M=55.85$ g/mol; $r = 7.87$ g/cm³; Rayon atomique = $1.40 \text{ \AA} = 0.140$ nm
Rendements de pulvérisation $S = 2,43$ atomes/ion

Ce qui donne un taux de pulvérisation calculé $z/t = 1,79$ nm/s

Comme 1 Monocouche atomique est représentée par 2 rayons atomiques, nous trouvons un taux de pulvérisation de 6,39 monocouches atomiques/s

Substrat: Ag :

$M=108$ g/mol; $r = 10,49$ g/cm³; Rayon atomique = $1.60 \text{ \AA} = 0.160$ nm
Rendements de pulvérisation $S = 3,85$ atomes/ion

Ce qui donne un taux de pulvérisation calculé $z/t = 4,11$ nm/s donc de 12,84 monocouches atomiques/s

Substrat : PET :

$M=192$ g/mol; $r = 1,34$ g/cm³; Rayon atomique moyen = $0,51 \text{ \AA} = 0.051$ nm
Rendements de pulvérisation $S = 0,385$ atomes/ion

Ce qui donne un taux de pulvérisation moyen calculé $z/t = 5,72$ nm/s donc de 112 monocouches atomiques/s.

Substrat : PMMA :

$M=100 \text{ g/mol}$; $r = 0,97 \text{ g/cm}^3$; Rayon atomique moyen = $0,45 \text{ \AA} = 0.045 \text{ nm}$

Rendements de pulvérisation $S = 0,355 \text{ atomes/ion}$

Ce qui donne un taux de pulvérisation moyen calculé $z/t = 3,79 \text{ nm/s}$ donc de 84 monocouches atomiques/s

Cette démonstration montre combien les taux de pulvérisation peuvent être différents en fonction de la nature de l'échantillon, entre deux métaux bien sur, mais également entre un métal et un polymère. Ces courbes (figure 35) présentent combien le décapage d'une surface par bombardement ionique peut être efficace, allant jusqu'à l'endommagement de celle-ci si les conditions de bombardement ne sont pas maîtrisées et/ou inadaptées. En effet, utiliser un faisceau d'ions Ar^+ présentant une énergie ionique de 1 keV s'avère judicieux sur des métaux mais il est préférable de réduire l'énergie entre 100 et 250 eV lorsque l'on désire réduire les contaminations à la surface de substrats polymères.

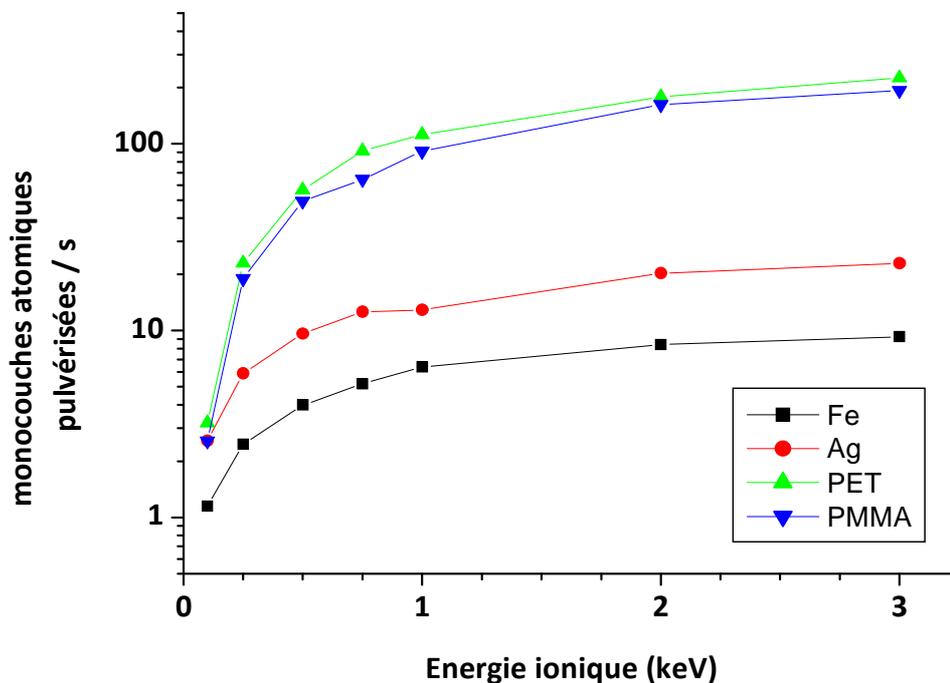


Figure 35 : Efficacité d'un décapage ionique Ar^+ à pression de 1.10^{-5} mbar sur différentes surfaces en fonction de l'énergie ionique.

La chambre de traitement/modification des surfaces est également équipée d'une microbalance à quartz (MAXTEK faisant partie à présent de la société INFICON– cool drawer single sensor) qui permet de suivre simultanément aux traitements/dépôts et avec une extrême précision les prises ou les pertes de masses de l'échantillon (Figure 36).

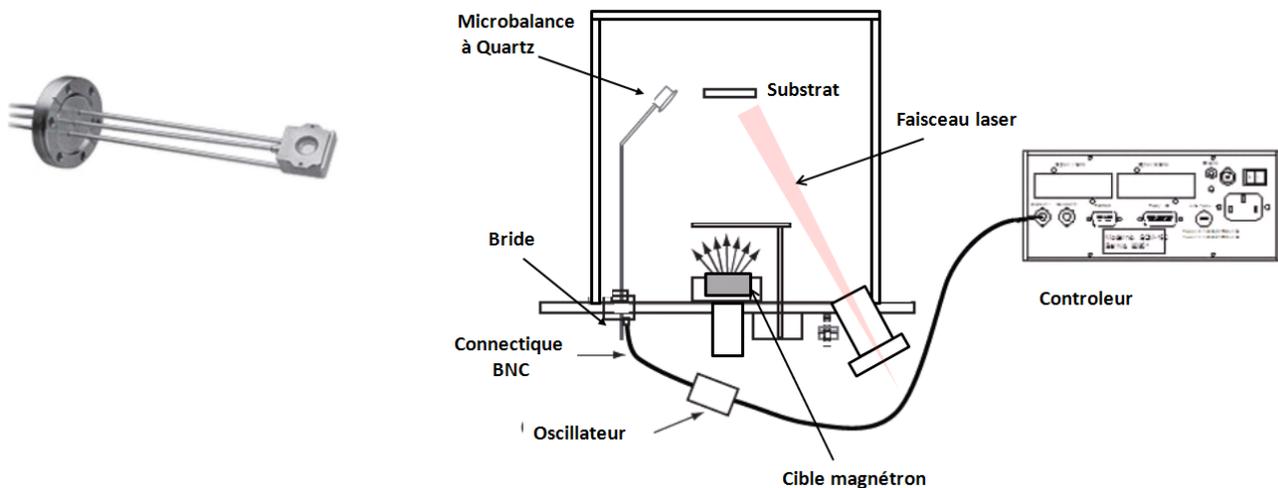


Figure 36: Représentation de la microbalance à quartz MAXTEK (INFICON) et vue schématique de sa position dans la chambre de dépôt

La microbalance à quartz mesure la masse de matière déposée par unité de surface et de temps. Pour une densité donnée, elle est convertie en une épaisseur équivalente et enregistre la croissance du film (en $\text{\AA}/\text{s}$) simultanément au procédé de dépôt. La microbalance à quartz peut être déplacée parallèlement à l'échantillon et peut également être placée dans l'axe du magnétron pendant la calibration pour atteindre une meilleure précision dans l'évaluation des vitesses de dépôt. La microbalance à quartz est généralement laissée à proximité de l'échantillon pendant les dépôts afin de suivre les variations éventuelles des vitesses de dépôts en appliquant un facteur de correction. Ces variations ne sont évidemment pas souhaitables, car synonymes d'instabilité au niveau des conditions de dépôt ou plus habituellement d'une usure importante de la cible, engendrant une altération des performances de la couche mince.

Le magnétron qui équipe la chambre de dépôt a été commercialisé par la société ATOM TECH reprise depuis par la société MECA 2000. Il s'agit d'un magnétron plat non-balancé utilisant une cible de diamètre 1" (2,54 cm) ainsi qu'un système de refroidissement à eau (Figure 37).

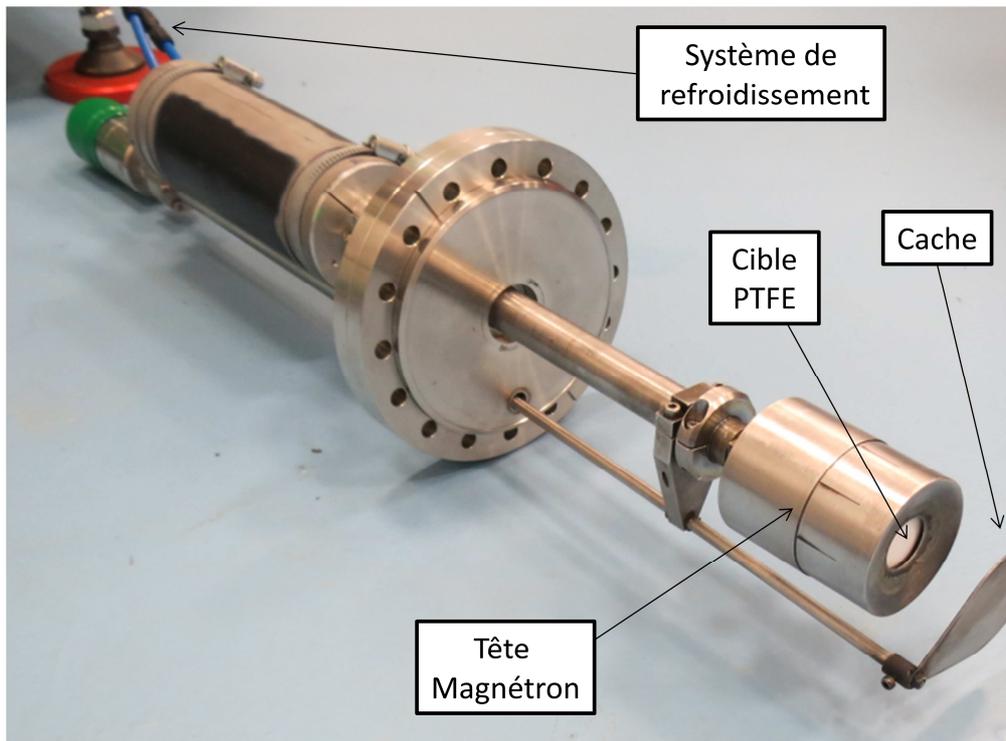


Figure 37 : Magnétron démonté sur lequel est fixée une cible PTFE de 1"

Ce magnétron utilisant des cibles de petits diamètres est suffisant par rapport à nos besoins en termes de dépôts et de taille d'échantillons à produire, la configuration du champ magnétique engendrant une importante efficacité d'utilisation de la cible.

Les alimentations électriques disponibles et adaptables au magnétron sont multiples sur notre prototype:

- Une alimentation PFG-1500 DC (TRUMPF – HÜTTINGER Elektronik GmbH) qui permet de déposer des matériaux conducteurs avec une puissance pouvant atteindre 1500W. Cette alimentation a été utilisée pour réaliser les dépôts d'argent servant à élaborer les collecteurs (chapitre 3).
- Un générateur RF (Radio Fréquence) (KURT J LESKER – RF 301) couplée à un adaptateur d'impédance automatique (KURT J LESKER - Matching Network AT3) et à un contrôleur (KURT J LESKER – MC2), destinés à déposer des matériaux isolants ou semi-conducteurs avec une puissance pouvant atteindre 300W. C'est à l'aide de ce générateur que les dépôts fluoro polymère ont été réalisés.
- Un système de pulse du signal électrique adaptable aussi bien à l'alimentation DC et RF (SPARC LE V + MDX 500 de la société ADVANCED ENERGY).

Les portes-échantillons, sont élaborés en molybdène pour une meilleure compatibilité à l'ultra-vide, équipés de griffes de fixation pour immobiliser les échantillons. Le support, qui équipe la chambre de traitement/modification de surfaces, fait également office de manipulateur et de dispositif de stockage d'échantillons par un système d'ascenseur, pouvant accueillir jusqu'à 3 portes-échantillons. Un porte-échantillon ainsi que le support rotatif et chauffant jusqu'à 1000°C, par un chauffage radiant utilisant un filament plat de tantale, sont représentés sur la figure 38. Le porte-échantillon se situe en vis-à-vis du système de dépôt magnétron, c'est-à-dire positionné retourné face vers le bas.

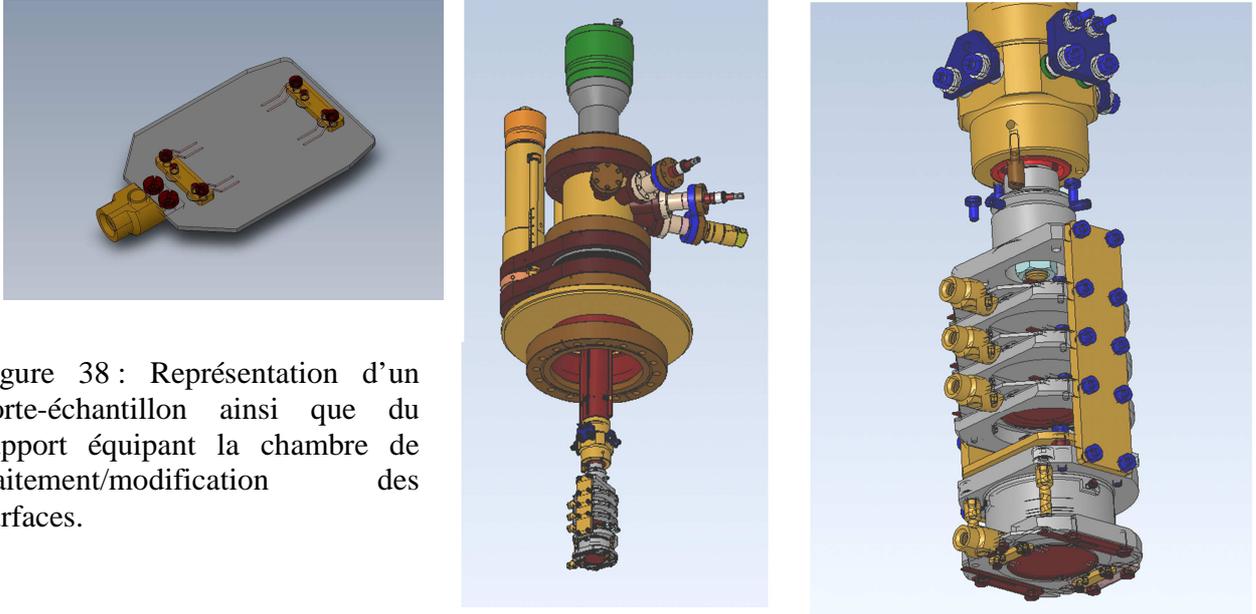


Figure 38 : Représentation d'un porte-échantillon ainsi que du support équipant la chambre de traitement/modification des surfaces.

La partie centrale de la chambre de traitement/modification des surfaces est celle qui est dédiée à la réalisation des dépôts de couches minces. Au sein de cette partie du réacteur, un grand nombre de traitements est possible. La figure 39 permet d'observer une coupe de la représentation en 3 dimensions de cette partie du réacteur.

Le développement principal effectué sur ce prototype, en relation avec le sujet de thèse, concerne bien évidemment la focalisation du faisceau laser et son couplage avec le système de pulvérisation cathodique magnétron pour créer le LA-MS. Ceci a été rendu possible par le développement d'une bride permettant de focaliser le faisceau du laser, présentant un diamètre de 8mm, sur l'échantillon simultanément à la réalisation du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.

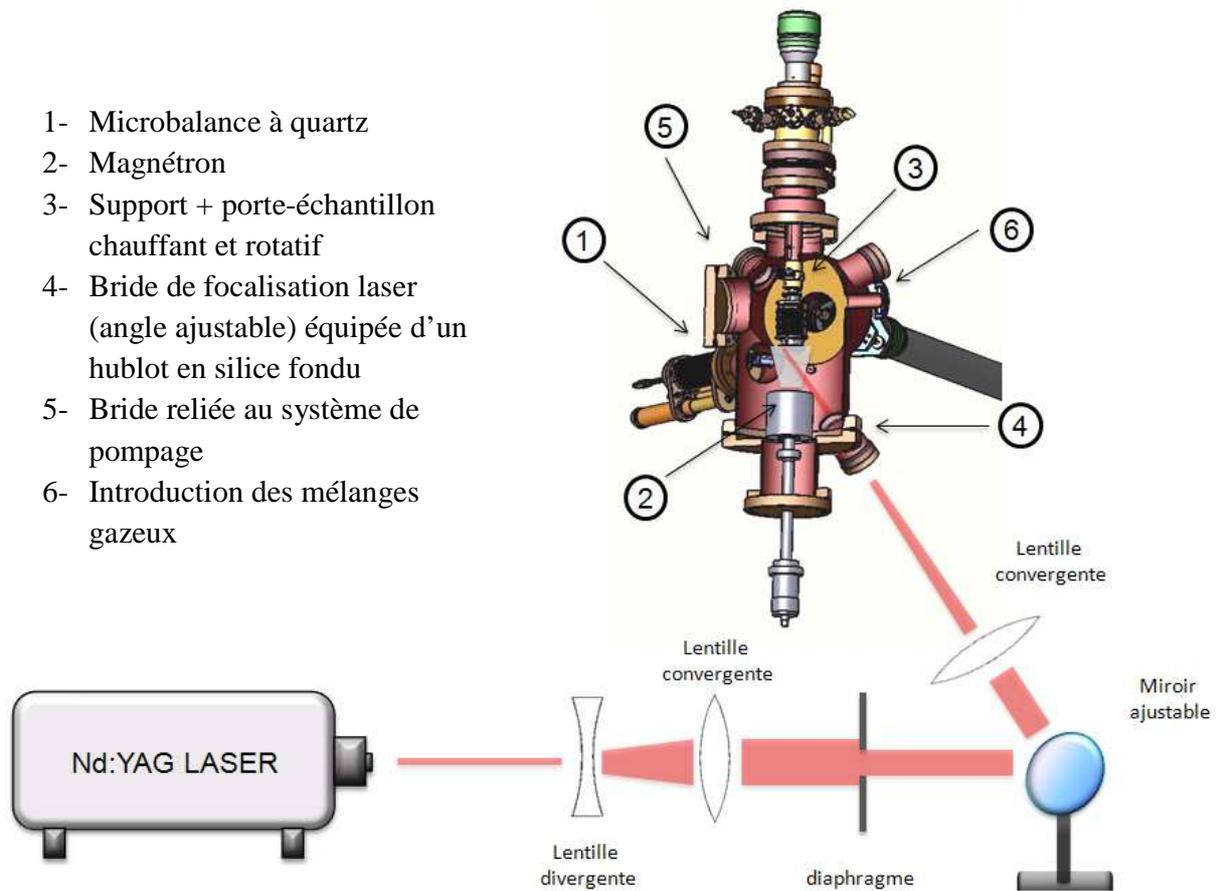


Figure 39 : Représentation schématique en coupe de la chambre de dépôt modifiée et du chemin optique dédiée à la technique LA-MS

La technique LA-MS, développée au cours de cette thèse et représentée schématiquement sur la figure 22, permet finalement de focaliser un faisceau laser à la surface d'un échantillon par le biais d'un chemin optique relativement simple simultanément à la réalisation d'un dépôt par pulvérisation magnétron ou plus simplement en post-traitement. Le laser utilisé pour ce développement est un Nd:YAG nanoseconde pulsé (du terme anglais « *neodymium-doped yttrium aluminium garnet* » ou pour la traduction française « grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme ») SURELITE I-10[®] de la société CONTINUUM. Ce laser solide est l'un des plus performants de sa catégorie et présente une grande flexibilité d'utilisation. Il présente, de plus, l'intérêt d'être relativement compact donc idéal pour être adapté à un bâti de dépôt.

L'avantage principal de coupler ce type de laser à une technique de dépôt de couches minces est de pouvoir utiliser plusieurs longueurs d'onde, générant des impulsions à 1064nm,

qui peuvent être doublées, triplées ou quadruplées en fréquences par des cristaux KDP (dihydrogéo-phosphate de potassium) afin d'obtenir les longueurs d'ondes de 532nm, 355nm et 266nm. La fréquence de ce laser étant ajustable de 1Hz à 10Hz. Toutefois, les informations principales sont reprises dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Spécifications du laser Nd :YAG SURELITE I10 de la société CONTINUUM

Longueur d'onde	Durée de l'impulsion	Energie	Stabilité*
1064 nm	5-7 ns	450 mJ	2,0 : 0,7
532 nm	4-6 ns	200 mJ	3,5 : 1,2
355 nm	4-6 ns	65-100 mJ	4,0 : 1,3
266 nm	4-6 ns	60 mJ	7,0 : 2,3

* La première valeur représente la stabilité en énergie d'un tir à l'autre, la seconde est basée sur l'écart type.

Le chemin optique, adapté à la longueur d'onde du laser, est composé d'un jeu de lentilles divergentes et convergentes qui permet d'augmenter la taille du faisceau de 6 mm à 10 mm. Ce faisceau passe ensuite par un diaphragme, servant à l'optimisation de son profil et l'obtention d'une bonne homogénéité en énergie sur l'ensemble du spot laser. Un miroir est placé sur un support à partir duquel sa position et son angle peuvent être ajustés finement afin de contrôler l'angle d'incidence du faisceau laser. Une lentille convergente permet ensuite d'adapter la taille du spot laser sur l'échantillon en fonction de sa distance par rapport à la distance focale.

Un hublot compatible ultra-vide en silice fondue équipe la bride du bâti de dépôt permettant la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon. Une représentation de cette bride ainsi que le spectre en transmission du hublot en silice fondue qui l'équipe sont représentés sur la figure 40.

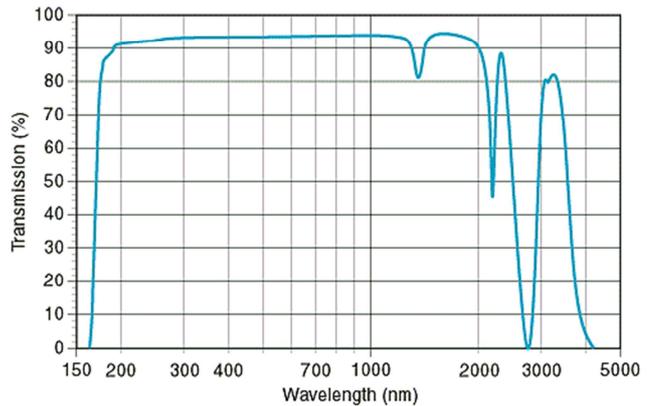
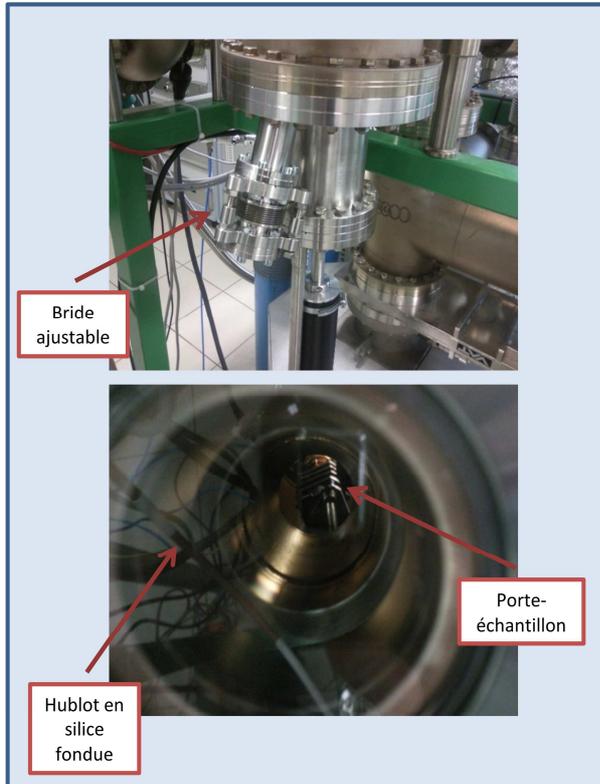


Figure 40 : représentation de la bride ajustable, permettant de focaliser le faisceau laser à la surface de l'échantillon, du hublot en silice fondue qui l'équipe ainsi que du spectre en transmission de ce hublot.

La position du spot du laser est ajustée au centre du porte-échantillon par la méthode du papier photographique insolé. Ensuite, au cours des différentes campagnes d'essai, les échantillons sont toujours repérés et positionnés de la même façon sur le porte-échantillon.

Une fois les réglages réalisés, il est dès lors possible de réaliser des irradiations laser de différentes natures sur les échantillons directement dans la chambre de dépôt du prototype. Ces irradiations peuvent être adaptées en longueurs d'ondes (1064nm , 532nm, 355nm et 266nm) en fréquence, en adaptant l'énergie délivrée par pulse (réglage du délai du Q-SWITCH*) et en focalisant ou défocalisant le faisceau , en modifiant la position de la dernière lentille convergente située entre la bride et le miroir (Figure 39). Le fait de réaliser les irradiations des échantillons au

sein de la chambre de dépôt permet également de contrôler les conditions d'irradiation en jouant sur la température de l'échantillon, l'angle entre l'échantillon et le faisceau ainsi qu'en contrôlant la pression et la nature des gaz au sein du réacteur.

Nous verrons au cours des différents exemples, dans les chapitres suivants, l'intérêt de faire varier l'ensemble de ces paramètres.

** Le délai du «Q-Switch » a un impact important sur la valeur de l'énergie de sortie du laser*

Nd:YAG. La fonction «Q-Switch » va s'accorder avec la fréquence d'opération de la lampe «flash» mais avec un retard d'une durée pré-déterminée. Le «Q-Switch » agit en fait comme un obturateur en bloquant l'oscillation lorsqu'il est fermé. En empêchant l'oscillation de prendre forme à l'intérieur de la cavité, la fonction «Q-Switch» fait en sorte que le phénomène d'inversion de population est accentué. Ceci est dû au fait que le temps de construction d'une oscillation est plus court que le temps de pompage. Lorsque la fonction «Q-Switch » s'ouvre, l'oscillation se construit à l'intérieur de la cavité et il en résulte une impulsion courte, très énergétique du fait de la libération d'une large inversion de population accumulée. Si le délai du «Q-Switch» est trop grand, les atomes se désexcitent naturellement et reviennent progressivement à leur niveau initial. Une perte en énergie sera alors observée pour chaque pulse.

2.1.3. *Chambre d'analyse des surfaces*

Lors de la conception de ce prototype, il nous est apparu essentiel de pouvoir analyser précisément les modifications apportées aux matériaux traités au sein de la chambre de traitement/modification des surfaces. Nous avons vu précédemment le nombre important de paramètres pouvant être modifiés au sein de cette chambre, que ce soit lors de la réalisation des dépôts ou des traitements par irradiation laser. Il nous paraissait évident et nécessaire, d'équiper ce prototype d'une technique d'analyse chimique de surface performante. Pour des raisons évidentes, la technique XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est apparue comme étant la plus adaptée par rapport à la configuration de l'enceinte ainsi qu'en rapport avec les différentes thématiques traitées au sein du laboratoire.

La chambre d'analyse (figure 41), équipée d'un système de pompage performant, composé d'une pompe primaire sèche (Dry scroll vacuum pump SH 110 - VARIAN), d'une pompe turbomoléculaire (TV 551 - Navigator), un système de pompage par sublimation de titane, d'une pompe ionique (PID 800N - MECA 2000) ainsi que d'un système d'étuvage efficace permet d'obtenir une pression comprise généralement entre 5.10^{-9} mbar et 5.10^{-10} mbar, mesurée par une jauge de pression ionique (GRANVILLE_PHILLIPS)

Toutefois, étant donné notre volonté de traiter des échantillons de natures diverses, cette chambre a été équipée d'une source multiple permettant d'effectuer 3 types d'analyses différentes :

- Une source X monochromatique Al(K α) /Mg(K α) permettant de réaliser des analyses XPS (SPECS- FOCUS 500 X-Ray Monochromator) .
- Un canon à électrons destiné à obtenir des analyses AES (SPECS – Electron source EQ 22/35)
- Une source UV (He_I et He_{II}) pour réaliser des analyses UPS (SPECS - Ultraviolet Source UVS 10/35)

Ces trois sources utilisent le même analyseur hémisphérique avec multi-détection (SPECS – PHOIBOS 150) permettant d'atteindre une très bonne résolution dans les 3 modes d'analyses. La

chambre d'analyse est également équipée d'un canon à compensation de charges (SPECS – Flood gun FG 15/40) afin de garantir des résultats performants aussi bien sur des matériaux conducteurs qu'isolants. De plus amples détails seront donnés en annexes traitant des techniques expérimentales.

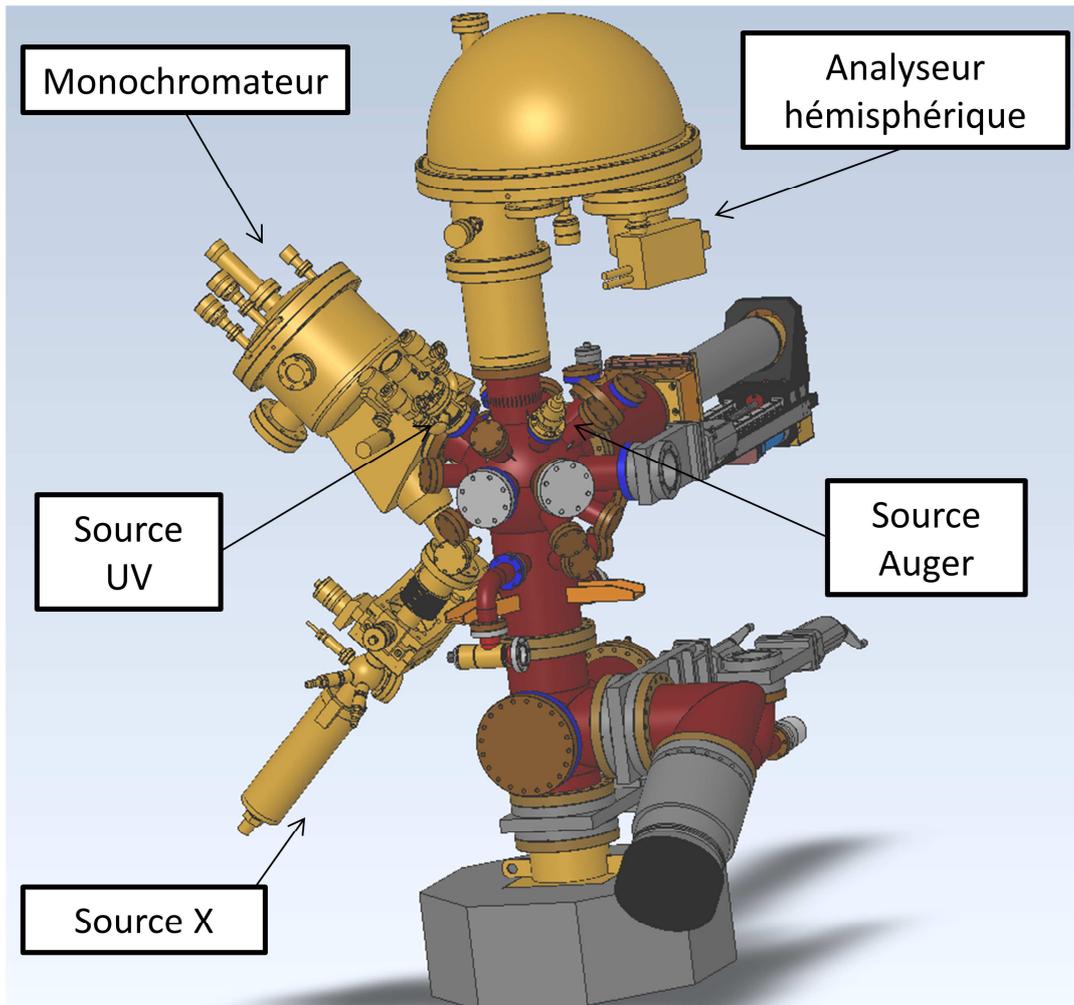


Figure 41 : Représentation en 3 dimensions de la chambre d'analyse équipée de 3 analyseurs (XPS, AES et UPS) et d'un détecteur hémisphérique performant.

2.2. Intérêt des lasers pulsés dans le traitement des substrats

L'utilisation de lasers pour la mise en forme de matériaux est devenue fréquente, notamment concernant les traitements de finition, les modifications de surfaces ou encore les décontaminations localisées ou superficielles. L'intérêt croissant porté par les scientifiques, ingénieurs et industriels pour cette technologie fait bondir le nombre d'études et de développements concernant le laser. La diminution importante des prix d'achat, d'utilisation et de maintenance des nouveaux types de laser et des systèmes optiques complémentaires rend cette technique attrayante dans de nombreux domaines. Les nouveaux développements observés, relatifs à la technologie laser sont désormais concentrés autour de la miniaturisation des équipements et l'augmentation des performances en terme de puissance, de réduction de la longueur des pulses et de progrès en terme de maîtrise de la qualité des faisceaux par le biais d'optiques performants.

Un des aspects le plus intéressant pour les scientifiques utilisant les lasers dans le domaine des matériaux est lié aux mécanismes d'interactions entre les irradiations intenses et la matière exposée, soumise ou non à une atmosphère réactive. Les ingénieurs et les industriels, quant à eux voient à travers le laser un outil bon marché, rapide à mettre en œuvre, plus simple d'utilisation que d'autres techniques et surtout adaptable à de nombreuses problématiques. Les applications les plus courantes concernent le « machining laser » telles que la découpe, l'usinage, le soudage, mais également les traitements thermiques et de durcissement superficiels ou encore la recristallisation partielle.

Néanmoins, nos perspectives, quant à l'utilisation du laser Nd:YAG au sein de l'enceinte de dépôt, sont différentes des applications citées. Nous avons choisi la technologie laser afin d'opérer de l'ingénierie chimique à la surface de différents substrats. Il s'agit, en outre de réaliser des nettoyages ou polissage d'échantillons de formes complexes, de créer des micro/nano texturation, de réaliser des transformations chimiques par le biais de l'ablation sélective, des modifications/fonctionnalisations contrôlées de certaines surfaces ou encore des dopages. Les domaines d'applications ainsi visés sont dès lors les biotechnologies, l'optique, l'opto-

électronique, l'électronique et les semi-conducteurs, les capteurs, ainsi que le domaine du photovoltaïque.

Dans ce contexte, les avantages de la technologie laser sont nombreux. Tout d'abord, du fait de son importante cohérence spatiale, le faisceau laser permet d'être focalisé de façon extrême et d'atteindre de très hautes densités énergétiques et une excellente résolution spatiale. L'aspect monochromatique du faisceau et le fait de pouvoir accorder la longueur d'onde avec un large éventail de possibilités, notamment avec l'essor des lasers à colorants, permet de réaliser des excitations sélectives sur des plages étroites en énergies. Le haut degré de contrôle de ses caractéristiques temporelles, en termes de durée d'impulsion et de cadences, permet de favoriser et bien entendu, de maîtriser certains mécanismes de dissipation d'énergie. La combinaison de ces trois avantages alliée au bon accord du traitement laser par rapport à l'absorption et la réflexion du matériau à traiter, font de la technologie laser un atout indéniable pour de nombreuses applications.

En fonction des paramètres d'irradiation et donc des mécanismes physiques mis en jeu et de la nature des interactions entre le faisceau laser et la matière traitée, les lasers peuvent être classés en deux catégories.

2.2.1. Les lasers faisant intervenir des processus conventionnels

Ces lasers utilisent typiquement des longueurs d'onde dans l'IR (Infra-Rouge). Ces irradiations provoquent l'excitation des électrons libres d'un métal. L'énergie d'excitation électronique est généralement dissipée en chaleur en un temps très court, ce qui revient dans ce cas à ne considérer le laser que comme un moyen d'élever rapidement la température à la surface d'un substrat avec une distribution en température représentée à la figure 42a. Dans ce cas les phénomènes physiques à la surface du substrat ne sont que ceux d'un traitement thermique localisé tels que fusion partielle, recristallisation, etc...

Si la densité d'énergie de l'irradiation laser est suffisamment importante, c'est-à-dire supérieure au seuil de vaporisation du matériau, ce régime intense va provoquer la création d'une phase liquide à la surface de l'échantillon, son expulsion par vaporisation et la création d'une plume

d'ablation. A de très intenses niveaux d'irradiation et si la fréquence du laser est suffisante, les espèces présentes au sein de la plume d'ablation peuvent subir des irradiations supplémentaires, s'ioniser et former un plasma (figure 42b)

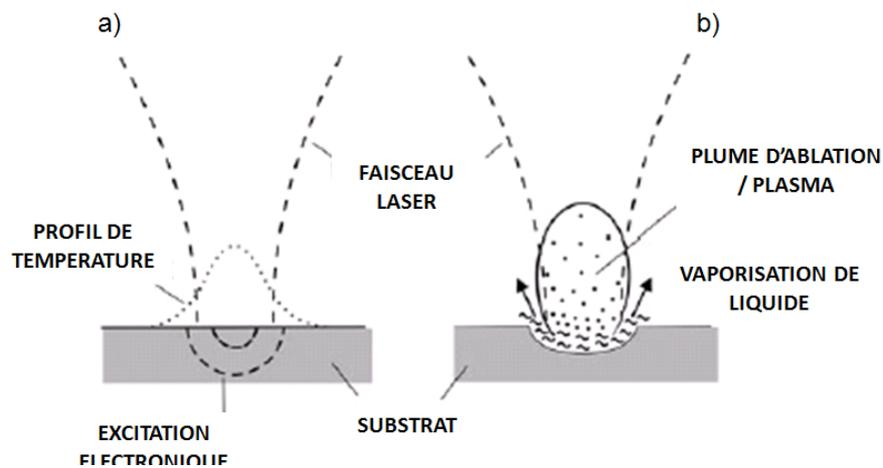
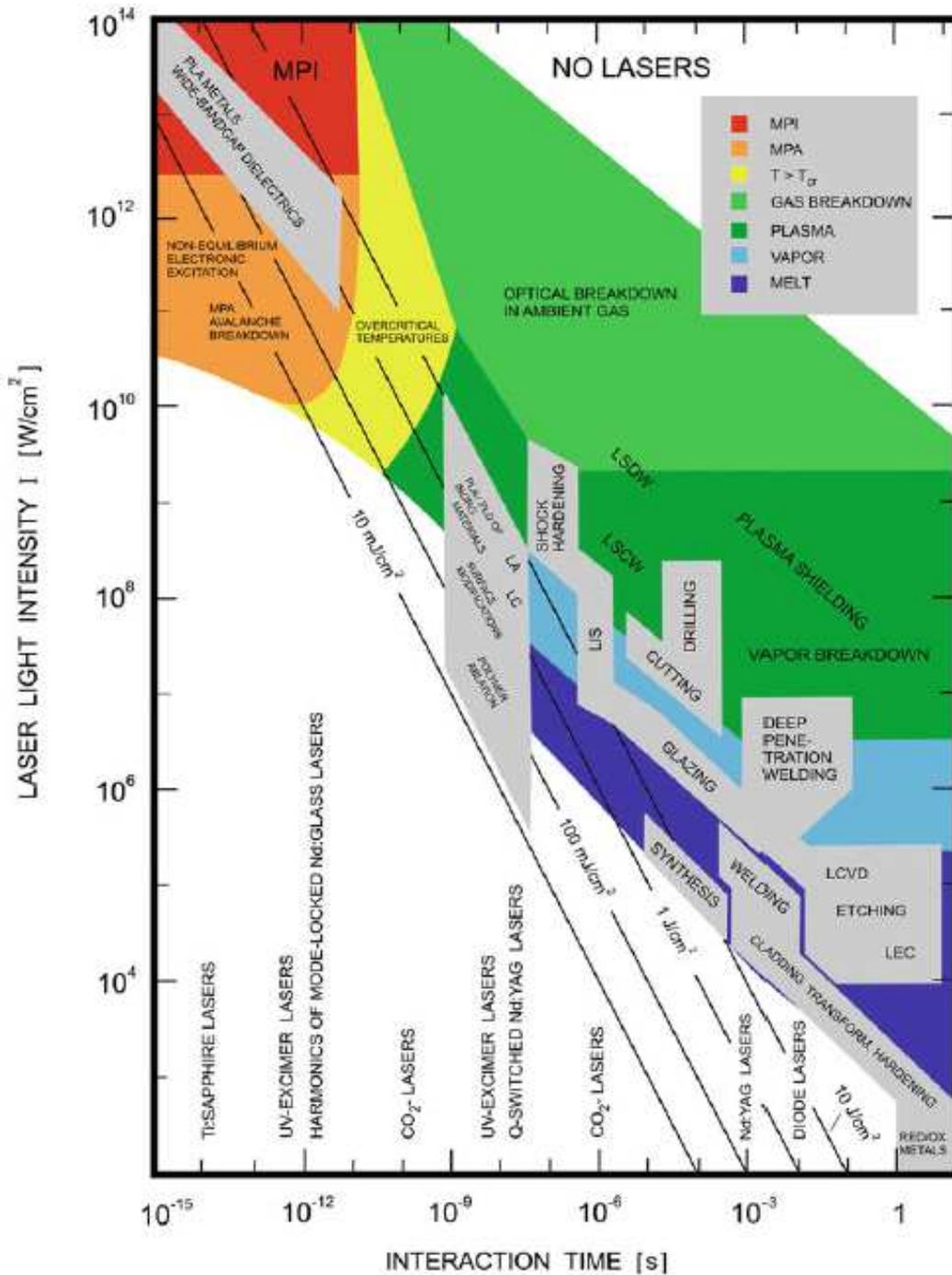


Figure 42 : Représentation de l'irradiation laser faisant intervenir des processus conventionnels pour a) une intensité laser inférieure au seuil de vaporisation du matériau et b) une intensité laser supérieure à ce seuil provoquant la formation d'une plume d'ablation et la création d'un plasma¹⁰⁷

En fonction des paramètres et de la nature du laser, notamment l'intensité de l'irradiation laser et sa durée d'interaction avec la matière il est possible de représenter l'ensemble des thématiques scientifiques et applications pour lesquelles les lasers sont actuellement utilisés (figure 43). A travers ces différentes applications, l'utilité des lasers dans les procédés en relation avec les matériaux de surface ou en couches minces est clairement établie.



Abbreviations:

PLA/PLD: Pulsed- laser ablation /deposition

LA: Laser annealing

LC: Laser cleaning

LIS: Laser induce isotope separation

MPA/MPI: multiphoton absorption/ ionization

LSDW/LSCW: laser supported detonation / combustion waves

LCVD: laser induced CVD

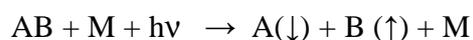
LEC: laser induced electrochemical plating / etching

RED/OX: long pulse or CW CO₂-laser induced reduction/ oxidation

Figure 43 : Applications des lasers dans la mise en œuvre des matériaux en fonction de l'intensité de l'irradiation laser et de la durée de l'interaction entre l'irradiation et la matière⁵⁹

2.2.2. Les lasers faisant intervenir des processus photo-chimiques

Ces lasers émettent généralement dans l'UV-Visible et permettent ainsi de modifier la surface d'un échantillon s'appuyant sur des processus photo-chimiques, et sont utilisés pour réaliser des modifications physico-chimiques de surfaces solides. Ces modifications peuvent être représentées dans la plupart des cas par la réaction suivante :



AB représentant les atomes ou molécules constituant le matériau (B pouvant être équivalent ou différent de A). M est assimilé au milieu réactionnel et peut être un gaz, un liquide, ou un solide. La flèche \downarrow correspond au dépôt ou à la condensation du produit et la flèche \uparrow à sa désorption, ablation ou vaporisation.

Parmi ces modifications, trop nombreuses pour toutes les citer, on retrouve l'ensemble de celles qui engendrent des modifications de composition chimiques lors de l'irradiation, représentées schématiquement à la figure 27. C'est le cas notamment du dopage de surface, de l'oxydation/réduction, de la nitruration/carburation, mais également de la métallisation, de l'activation/fonctionnalisation, de la polymérisation et de la micro/nanotexturation de surface, qui nous intéresse particulièrement.

Bien que les processus engagés soient majoritairement photo-chimiques, du fait de l'excitation électronique, on ne peut omettre qu'une partie de la réaction est également activée photo-thermiquement. Sur la figure 44, l'irradiation du substrat provoque la dissociation de la molécule AB comme une conséquence de l'excitation/vibration électronique sélective, générant des photoélectrons sur des métaux, des paires électron-trou au sein d'un semi-conducteur et des vibrations électroniques au sein d'un isolant. Dans le cas de mécanismes purement photo-chimiques, la composante photo-thermique et donc l'élévation de la température peuvent être ignorées. Toutefois, le plus souvent, les différents processus d'excitation, photo-chimiques et photo-thermiques, se produisent simultanément, finalement à travers des processus « photo-

physiques », avec toutefois un processus qui initie la réaction et bien souvent un processus qui prédomine au cours de la réaction.

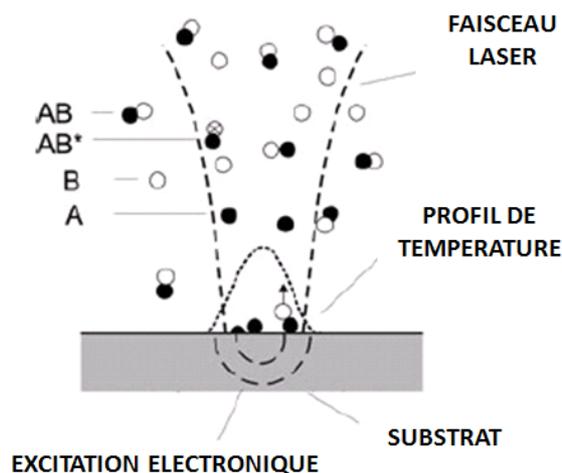


Figure 44 : Illustration de l'irradiation laser à la surface d'un substrat faisant intervenir des processus photo-chimiques basés sur une excitation/dissociation sélective.

Dans le contexte de cette étude, nous démontrons que le laser est l'outil idéal pour micro/nanostructurer la surface d'échantillons de différentes natures. A travers les différentes études détaillées dans les chapitres suivants, il sera démontré qu'en adaptant les paramètres d'irradiation, il est possible de maîtriser la topographie de plusieurs substrats par le contrôle des processus évoqués précédemment.

Conclusion

La première partie de ce chapitre décrit de nombreux aspects concernant la pulvérisation cathodique magnétron et plus particulièrement les phénomènes physico-chimiques prenant place au sein du plasma lors de l'utilisation de cibles PTFE. L'application des principes liés à la pulvérisation magnétron adaptés à une telle cible polymère permet de prévoir l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité des couches minces qui seront produites.

L'intérêt de développer des techniques de dépôt hybrides a également été évoqué afin de pouvoir soit étendre les domaines d'application du procédé soit obtenir des niveaux de performances plus élevés.

Le second point évoqué dans ce chapitre concerne le développement d'une technique de dépôt hybride et la réalisation/conception du prototype Laser-Assisted Magnetron Sputtering (LA-MS) basé sur le couplage d'un laser Nd :YAG sur un bâti de pulvérisation cathodique magnétron. Dans cette partie sont notamment présentés les détails du réacteur ainsi que les spécificités de la technique.

Chapitre 3 - Caractérisation du prototype et validation de la méthode d'élaboration

Un des objectifs principaux de ces travaux reste le développement de la technique hybride LA-MS et sa preuve de concept, visant à démontrer son potentiel scientifique et technologique. Il est dès lors essentiel de consacrer un chapitre entier à la caractérisation de cette technique innovante ainsi que sa validation.

Dans un premier temps, une partie importante concerne les modifications apportées à l'enceinte en vue de focaliser le faisceau laser au niveau de l'échantillon, positionné en situation de réalisation de dépôts. En effet, il paraissait indispensable de pouvoir ajuster correctement les paramètres d'irradiation (longueur d'onde, fluence et fréquence) d'un substrat avec une bonne répétabilité, en gardant la possibilité de réaliser des dépôts simultanément. La caractérisation complète du système de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron a également été nécessaire du fait de son utilisation avec des cibles PTFE, non conventionnelles par rapport à cette technique.

La réalisation de couches minces fluorées par le biais de cette technique n'étant donc que très peu employée, l'ensemble des paramètres de dépôt et leur influence sur les compositions chimiques des couches minces produites ainsi que sur leur microstructure/topographie a du être exploré en détail.

Finalement, les performances hydrophobes, évaluées par des mesures d'angles de contact, ont pu être corrélées avec les compositions chimiques et les topographies des films.

1. Caractérisation du prototype et validation de la méthode d'élaboration

Même si le principe de focaliser un faisceau laser à la surface d'un échantillon situé dans une enceinte de dépôt sous vide peut paraître aisé, la formalisation de cette démarche est tout de même complexe. La difficulté réside dans le fait de pouvoir ajuster finement la fluence, donc la taille du spot à la surface de l'échantillon avec une répétabilité élevée. La focalisation du faisceau laser à la surface de l'échantillon peut être adaptée par l'ajustement du chemin optique et des différents paramètres géométriques.

Dans une seconde partie, la caractérisation du prototype concerne la détermination de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des couches minces obtenues à partir d'une cible PTFE. Ceci a été réalisé en tentant de corréler les valeurs expérimentales et les données théoriques discutées au chapitre 2.

1.1 Focalisation du faisceau laser au sein de l'enceinte

La configuration de l'enceinte après modification de la partie relative aux dépôts et l'adaptation de la bride permettant de focaliser le faisceau laser à la surface de l'échantillon est représentée sur la figure 45a. Pour une plus grande flexibilité, l'angle de la bride de focalisation peut être adapté par rapport à la normale déterminée par la position centrale et verticale du magnétron (figure 45b).

La distance entre la tête du magnétron et l'échantillon peut être ajustée en fonction de la position du support équipant la chambre qui reçoit le porte-échantillon mais également en fonction de la position du magnétron qui peut être réglée en hauteur. L'angle entre la bride permettant la focalisation du faisceau laser et la verticale peut être compris entre 10° et 35° . La distance entre l'extrémité de cette bride, supportant le hublot en silice fondue, et l'échantillon dépend donc fortement de la position du support et de l'angle de la bride.

Cette configuration permet dès lors de bénéficier d'une grande flexibilité et permet de positionner aisément le faisceau laser, focalisé ou totalement défocalisé, sur la totalité de la surface de l'échantillon. Il est d'autre part possible de réaliser des irradiations laser en faisant varier de nombreux paramètres tels que:

- la longueur d'onde: $\lambda = 1064\text{nm}$, 532nm , 355nm ou 266nm ,
- la fréquence: de $0,1\text{Hz}$ à 10Hz ,
- la densité énergétique/pulse en ajustant le délai du Q-Switch (détaillé au chapitre précédent),
- la fluence en modulant la taille du spot par focalisation/défocalisation du faisceau.

Il est possible de réaliser les irradiations laser soit en faisant varier la pression, de l'ultra-vide à une pression contrôlée sous différents gaz ou mélanges gazeux, soit en faisant varier la température de la l'ambiante jusqu'à 1000°C .

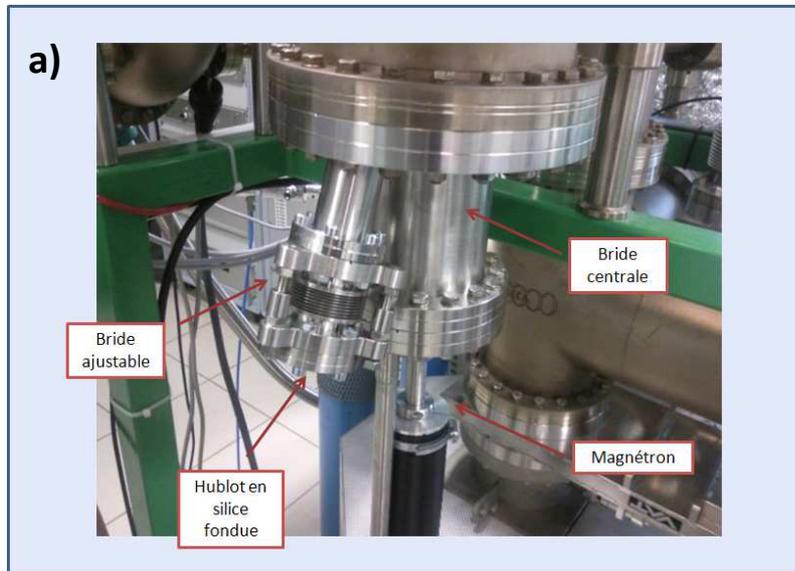
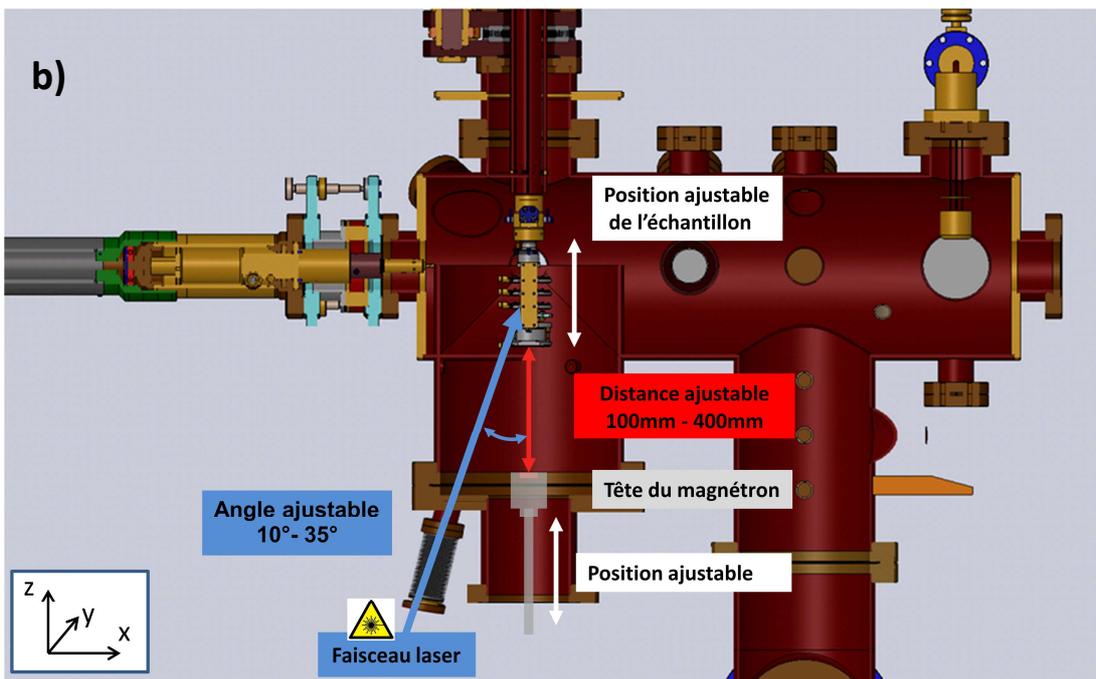


Figure 45: a) Vue générale de l'adaptation réalisée au niveau de la bride supportant le magnétron en position centrale et de la bride ajustable permettant la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon.

b) Représentation en 3 dimensions de la chambre de dépôt vue en coupe et des angles et distances associés



Des études ont été menées pour caractériser la possibilité de focaliser le faisceau laser sur l'échantillon tout en gardant la capacité de réaliser des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron dans des conditions convenables, validant ainsi le développement de la technique LA-

MS. La focalisation du faisceau laser à la surface de l'échantillon va pouvoir être ajustée en modifiant la position de l'échantillon (suivant l'axe z sur la figure 1b) dans la chambre de dépôt et la valeur de l'angle de la bride avec l'axe z. La valeur de cet angle pouvant être comprise entre 10° et 35°). La forme du spot laser à la surface d'un échantillon est représentée sur la figure 2 en fonction de l'angle du faisceau laser incident.

D'un point de vue mathématique, comme le faisceau laser focalisé en un spot à la surface de l'échantillon peut être représenté par un cône (figure 46) l'équation de ce cône est :

$$x^2 + y^2 = z^2 \tan^2 \alpha$$

Cette équation est définie dans le repère orthonormé initial $(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$, O étant le sommet du cône dont l'axe est dirigé par \vec{k} .

Un repère orthonormé du plan E (relatif à la position de l'échantillon) est (P, \vec{I}, \vec{j}) , P étant de coordonnées $(h \tan \alpha, 0, h)$, et $\vec{I} = \cos \theta \vec{i} - \sin \theta \vec{k}$.

On le complète en un repère orthonormé de l'espace par :

$$\vec{K} = \vec{I} \wedge \vec{j} = \sin \theta \vec{i} + \cos \theta \vec{k}$$

On en déduit alors:
$$\begin{cases} \vec{i} = \cos \theta \vec{I} + \sin \theta \vec{K} \\ \vec{k} = -\sin \theta \vec{I} + \cos \theta \vec{K} \end{cases}$$

Un point M est choisi de coordonnées (x, y, z) dans $(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ et (X, Y, Z) dans $(E, \vec{I}, \vec{j}, \vec{K})$

avec
$$\begin{cases} x = \overrightarrow{OM} \cdot \vec{i} \\ y = \overrightarrow{OM} \cdot \vec{j} \\ z = \overrightarrow{OM} \cdot \vec{k} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} X = \overrightarrow{EM} \cdot \vec{I} \\ Y = \overrightarrow{EM} \cdot \vec{j} \\ Z = \overrightarrow{EM} \cdot \vec{K} \end{cases}$$

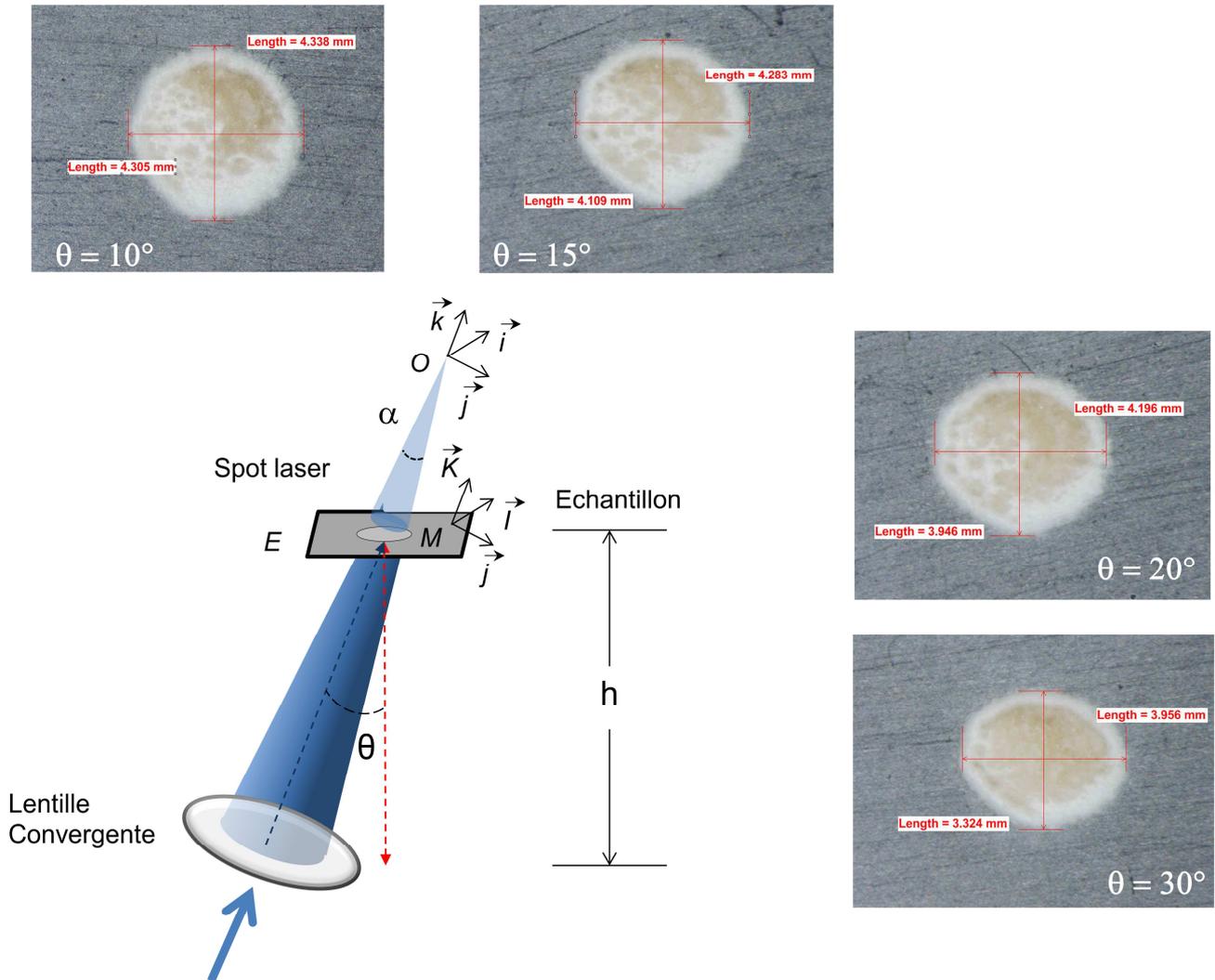


Figure 46 : Représentation de la forme du spot laser à la surface d'un échantillon pour différents angles incidents par rapport à la normale et représentation géométrique de l'interaction entre la surface de l'échantillon et le faisceau laser.

Donc :

$$\begin{cases} x = \overline{OE} \cdot \vec{i} + \overline{EM} \cdot (\cos \theta \vec{i} + \sin \theta \vec{k}) = h \tan \alpha + X \cos \theta + Z \sin \theta \\ y = \overline{OE} \cdot \vec{j} + \overline{EM} \cdot \vec{j} = Y \\ z = \overline{OE} \cdot \vec{k} + \overline{EM} \cdot (-\sin \theta \vec{i} + \cos \theta \vec{k}) = h - X \sin \theta + Z \cos \theta \end{cases}$$

qui aboutit à l'équation du cône dans le nouveau repère qui est de la forme suivante :

$$(h \tan \alpha + X \cos \theta + Z \sin \theta)^2 + Y^2 = (h - X \sin \theta + Z \cos \theta)^2 \tan^2 \alpha$$

E étant dans le plan d'équation après ce changement de repère $Z = 0$. D'où l'équation de l'ellipse représentant le spot du laser à la surface de l'échantillon, dans le repère orthonormé (A, \vec{i}, \vec{j}) :

$$(h \tan \alpha + X \cos \theta)^2 + Y^2 = (h - X \sin \theta)^2 \tan^2 \alpha$$

Ou encore:

$$(\cos^2 \alpha \cos^2 \theta + \sin^2 \alpha \sin^2 \theta) X^2 + 2h \sin \alpha (\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta) X + Y^2 \cos^2 \alpha = 0$$

Néanmoins cette équation n'est pas encore sous la forme conventionnelle de l'équation d'une ellipse, qui est généralement de la forme :

$$\frac{X^2}{a^2} + \frac{Y^2}{b^2} = 1 \quad (\text{avec "a" qui correspond au demi grand axe et "b" au demi petit axe de l'ellipse})$$

Il est donc nécessaire de transformer l'équation précédente de l'ellipse :

$$X^2 + 2 \left(h \sin \alpha \frac{(\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta)}{(\cos^2 \alpha \cos^2 \theta + \sin^2 \alpha \sin^2 \theta)} \right) X + \frac{\cos^2 \alpha}{(\cos^2 \alpha \cos^2 \theta + \sin^2 \alpha \sin^2 \theta)} Y^2 = 0$$

En posant $A = \left(h \sin \alpha \frac{(\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta)}{(\cos^2 \alpha \cos^2 \theta + \sin^2 \alpha \sin^2 \theta)} \right)$, l'équation devient :

$$(X + A)^2 + \frac{\cos^2 \alpha}{(\cos^2 \alpha \cos^2 \theta + \sin^2 \alpha \sin^2 \theta)} Y^2 = A^2$$

L'équation de l'ellipse dans le plan E s'exprime :

$$\frac{(X + A)^2}{A^2} + \frac{\cos^2 \alpha}{(\cos^2 \alpha \cos^2 \theta + \sin^2 \alpha \sin^2 \theta) A^2} Y^2 = 1$$

On trouve finalement les relations pour les 2 demi-axes de l'ellipse dans le plan E, correspondant à la surface de l'échantillon:

$$\mathbf{a} = A$$

$$\mathbf{b} = \sqrt{\frac{(\cos^2 \alpha \cos^2 \theta + \sin^2 \alpha \sin^2 \theta) A^2}{\cos^2 \alpha}}$$

A présent, il est désormais possible d'évaluer théoriquement la taille et la forme de l'ellipse, que constitue le faisceau laser à la surface d'un échantillon, en fonction de la position h de cet échantillon et de l'angle θ du faisceau laser par rapport à la normale (axe du magnétron représenté sur la figure 45). L'utilité de ces calculs mathématiques réside plus particulièrement dans l'ajustement de la position de l'échantillon en fonction de la taille du spot laser que l'on désire obtenir à la surface de l'échantillon à traiter. Sur la figure 47, nous avons représenté les valeurs théoriques des 2 demi-axes, obtenues par les relations établies précédemment, que l'on peut comparer aux valeurs expérimentales (figure 46). L'échantillon pour cette étude est fixé sur son support dans la chambre de dépôt à une position $h = 300\text{mm}$ et des angles θ de 10° , 15° , 20° et 30° . L'évaluation de la longueur des demi-axes a été réalisée par microscopie optique.

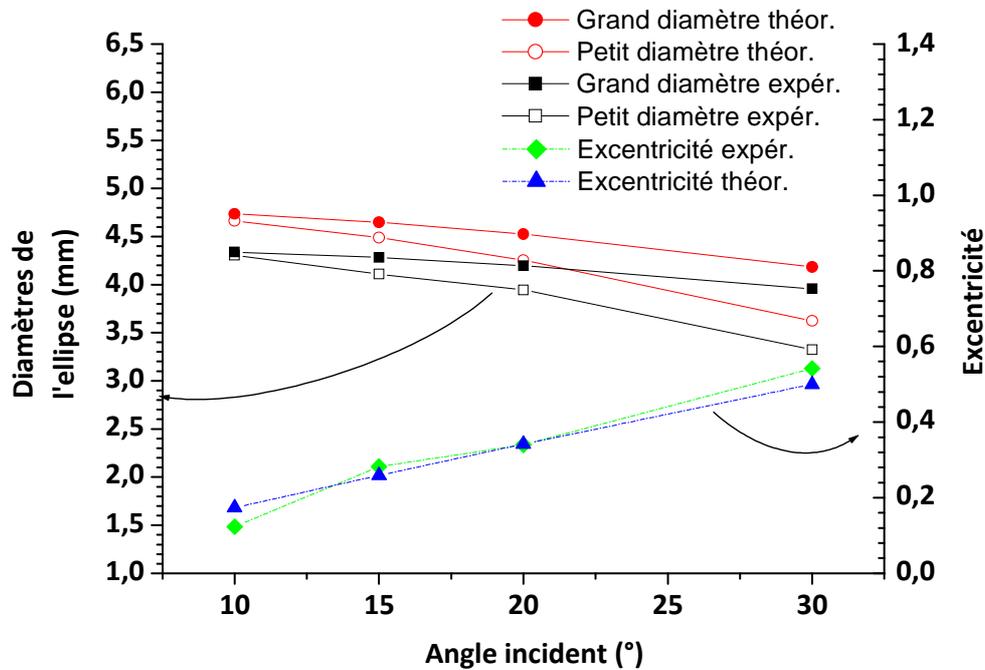


Figure 47 : Evaluation des 2 demi-axes de l'ellipse qui constituent le spot laser à la surface de l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence pour une position de l'échantillon $h = 300\text{mm}$, déterminées théoriquement et expérimentalement ainsi que les excentricités correspondantes.

Nous observons que les variations géométriques déterminées expérimentalement, dépendantes de l'angle incident du faisceau laser avec la surface de l'échantillon, sont concordantes avec les valeurs théoriques, notamment concernant les variations de l'excentricité de l'ellipse (Figure 48) en fonction de l'angle d'incidence qui coïncident parfaitement avec les valeurs théoriques.

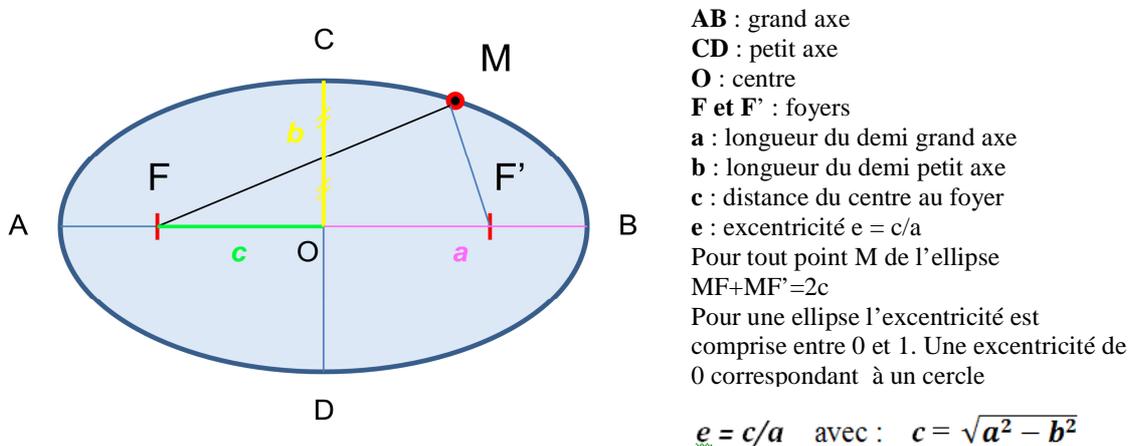


Figure 48 : Représentation géométrique d'une ellipse et définition de l'excentricité

Toutefois, une différence est observée entre les valeurs expérimentales et théoriques concernant les dimensions des demi-axes mais l'écart est toujours constant. Nous supposons que cette différence, de l'ordre de 7-8%, est liée à la forme gaussienne du faisceau laser qui, de ce fait, modifie légèrement la taille de l'ellipse évaluée expérimentalement. Toutefois la corrélation entre les valeurs théoriques et expérimentales reste cependant très bonne.

1.2 Caractérisation du système de pulvérisation cathodique magnétron

Lors des processus de pulvérisation cathodique magnétron, il est nécessaire d'évaluer l'influence des paramètres de dépôt sur les films minces réalisés. Lors de cette étude, nous avons décidé d'étudier l'influence que pouvait avoir la nature du gaz ainsi que la pression de pulvérisation, la puissance appliquée à la cible et la distance cible/substrat sur la microstructure, la topographie ainsi que la composition chimique de surface des couches minces obtenues à partir d'une cible PTFE. La figure 49 représente le schéma d'ensemble de la chambre de dépôt au sein de laquelle il est possible de faire varier le mélange de différents gaz ainsi que la pression totale dans la chambre, en agissant sur la vitesse de la pompe turbo-moléculaire. La pression finale de pulvérisation pouvant ainsi être fixée en ajustant le débit d'entrée du gaz par le biais

d'une vanne de fuite et par 2 jauges de pression situées à différents endroits dans la chambre permettant une plus grande précision de mesure. Concernant la puissance de la décharge appliquée à la cible, il a été tout d'abord nécessaire de réaliser des tests préliminaires afin de fixer des valeurs limites de puissance. En effet, sous un certain seuil de tension, selon la relation de Paschen, donc en fonction du gaz utilisé et de sa pression, il n'est pas possible d'initier la décharge. La borne maximale, quant à elle, est déterminée par la puissance à laquelle des instabilités, au niveau de la décharge, commencent à apparaître au cours du dépôt, du fait de la décomposition thermique de la cible PTFE par des ions trop énergétiques. Une fois ces bornes fixées entre 50W et 300W, il a été possible d'évaluer l'influence de la puissance de décharge sur les dépôts formés. Le dernier paramètre qui a été étudié est la distance cible/substrat qui représente un critère important, directement relié aux conditions de transfert des espèces de la cible vers le substrat et aux processus collisionnels et énergétiques qui en découlent.

La phase de caractérisation du prototype a également porté sur l'évaluation de l'homogénéité des dépôts réalisés avec une cible PTFE en fonction de la distance entre la cible et l'échantillon. La nécessité de focaliser le faisceau laser à la surface de l'échantillon, ne permet pas, du fait de l'encombrement provoqué par la tête du magnétron, de réaliser des dépôts avec une distance cible/substrat inférieure à 100 mm. La taille de l'enceinte et de ses composants (porte substrat et magnétron) imposent une distance cible/substrat maximum évaluée à 400mm.

La distance cible/substrat applicable lors des dépôts, tout en gardant la possibilité de focaliser le faisceau laser à la surface de l'échantillon, est donc finalement comprise entre 100mm et 400mm. Nous nous sommes, dès lors, intéressés à l'homogénéité des dépôts, obtenus à partir d'une cible PTFE, sur cette gamme de distances.

De nombreuses études ont été menées afin de modéliser ces distributions atomiques¹⁰⁸ sous différentes conditions. Cependant, beaucoup portent sur des cibles métalliques (argent, aluminium, cuivre, alliages, etc...) et très peu sur des cibles polymères.

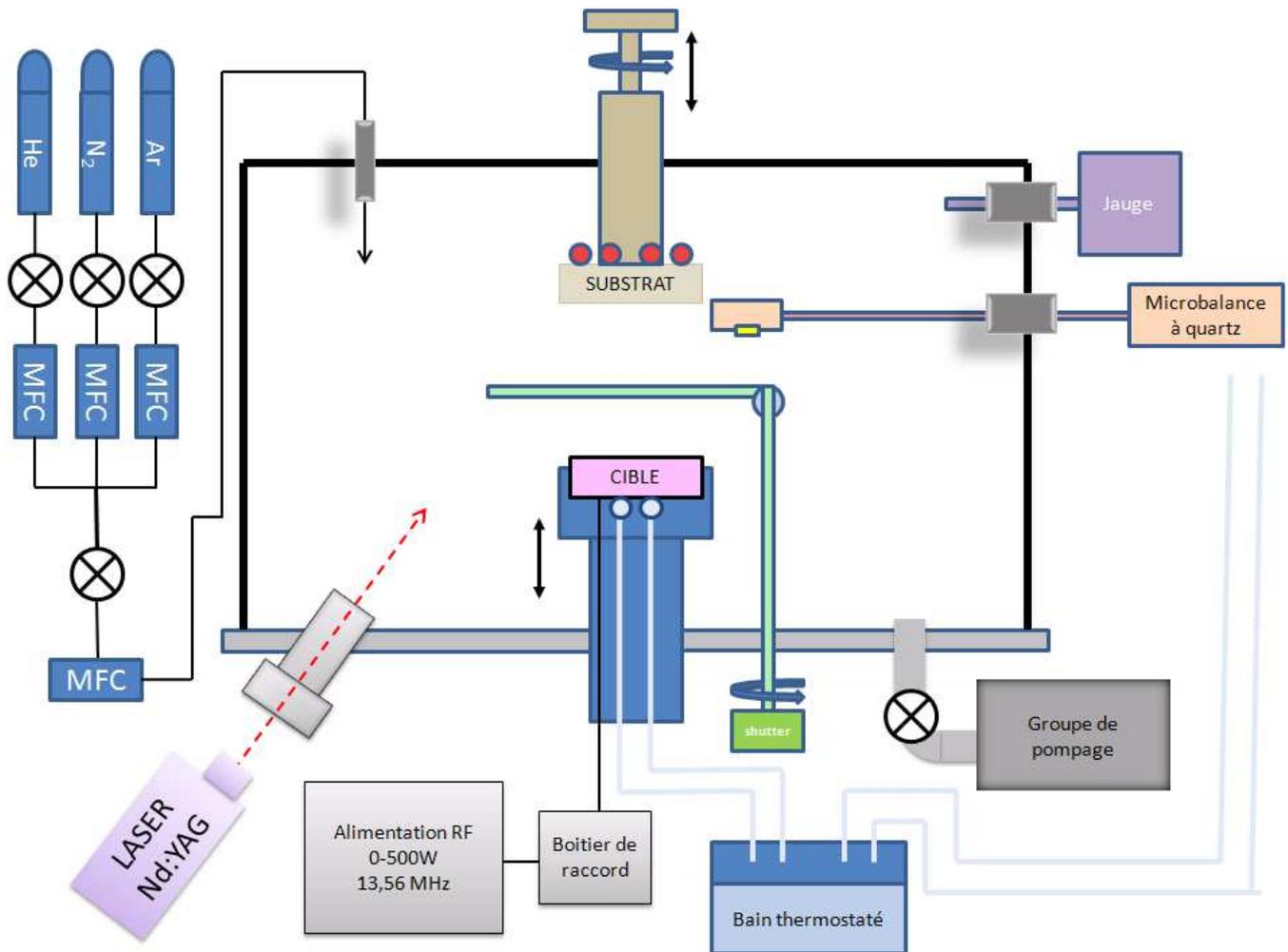


Figure 49 : Représentation schématique de l'ensemble de l'enceinte de dépôt permettant de réaliser les couches minces suivant différentes conditions de pulvérisation.

Il est important de signaler que la fonction de distribution atomique dans le cas d'une décharge magnétron RF est extrêmement complexe et dépend directement des conditions de dépôt. Comme nous l'avons largement décrit précédemment, la pulvérisation cathodique magnétron est provoquée par le bombardement d'une cible par des ions, provenant d'un plasma non-homogène, du fait de la densité de courant non-homogène à la surface de la cible. Les ions qui entrent en

collision avec la cible ont généralement des énergies et des angles d'incidences du fait de leur parcours et de la pression dans l'enceinte. Les atomes éjectés de la cible du fait de la cascade de collision lors des impacts ioniques proviennent d'une surface non-plane et dont le profil varie en fonction de son érosion et de son usure au cours du dépôt. La composition chimique de la surface de la cible est également modifiée lors de son utilisation notamment lorsqu'il s'agit de pulvérisation réactive. Les espèces pulvérisées sont également soumises à la pression de gaz nécessaire à entretenir la décharge plasma et subissent à leur tour un grand nombre de collision, rendant leurs trajectoires aléatoires. Ces détails montrent à quel point il est délicat de proposer des modèles de distribution atomique lors d'un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, qui plus est dans des conditions particulières liées à la pulvérisation RF de cibles polymères, plus sensibles que des cibles traditionnelles.

La configuration de notre magnétron (plane, circulaire et non-balancée) provoque une usure de la cible circulaire du fait des lignes de champ qui proviennent de la circonférence et qui se rejoignent au niveau de l'aimant central. L'usure de la cible, directement liée à la configuration du champ magnétique, est relativement uniforme et quasi-symétrique par rapport au centre de la cible (figure 50). L'usure maximale étant située aux endroits où le champ magnétique est maximum. Les calculs réalisés sur ces profils d'usure montrent un rendement d'utilisation de 27-28% avec une cible PTFE, correspondant au rapport du volume de matière pulvérisé et du volume total de la cible.

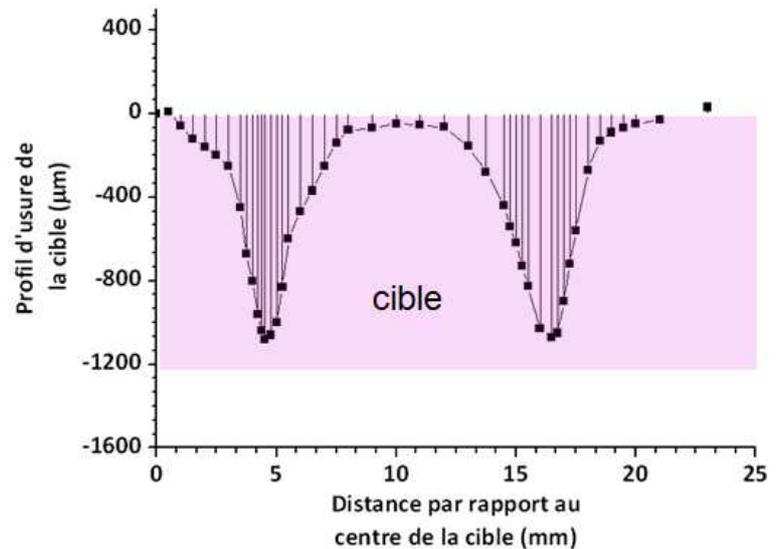


Figure 50 : Géométrie des aimants de la tête magnétron utilisée et profil de l'usure de la cible de PTFE (diamètre 1" et épaisseur 1,2mm) à l'issue du dépôt, retracé après observation en microscopie optique

D'un point de vue général, lors de la pulvérisation cathodique magnétron de cibles de toute nature, certaines espèces pulvérisées n'atteignent jamais le substrat du fait de la distribution d'éjection atomique anisotrope et inhomogène. Le nombre de ces particules dépend essentiellement de leur libre parcours moyen, lui-même fonction de la pression dans l'enceinte et de la distance entre la cible et le substrat. Les particules éjectées de la cible du fait d'un bombardement ionique perpendiculaire à celle-ci vont suivre une distribution angulaire en cosinus ou sous-cosinus en fonction de la nature de la cible et de la nature et l'énergie des ions incidents (figure 50).

Dans ce contexte, Yanamura et al¹⁰⁹ ont proposé de décrire ces lois de profil de distribution par le modèle suivant :

$$S(\theta) \approx \cos\theta(1 + \beta\cos^2\theta)$$

θ correspondant à l'angle d'éjection des particules pulvérisées par rapport à la normale à la surface de la cible. β représentant un paramètre de fit du modèle, dépendant de la masse (M_t) et

de l'énergie de liaisons (U_s) du matériau composant la cible, de la masse du gaz plasmagène (M_g) ainsi que de l'énergie des ions (U_i).

$$\beta = B \ln Q - B_c$$

B et B_c sont des constantes indépendantes de la nature de la cible mais découlent exclusivement des ions incidents.

$$Q = \frac{M_t E_0}{M_g U_s}$$

En relation avec les équations précédentes, des valeurs positives de β vont engendrer des profils de distribution suivant une loi en cosinus (figure 51 a) et des valeurs négatives des distributions en sous-cosinus (figure 51 b).

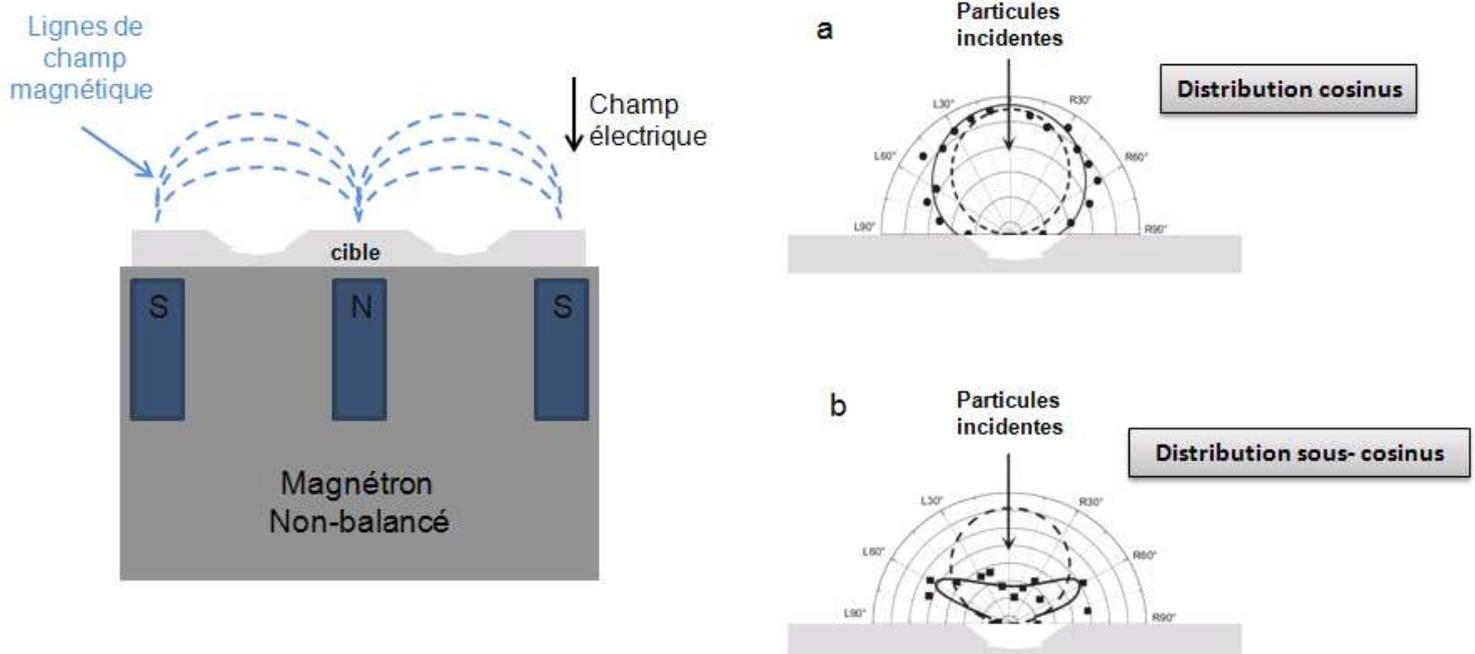


Figure 51: Distributions des particules éjectées pour un magnétron plan non-balancé et représentation de l'usure de la cible

Dans la plupart des cas, c'est à dire des cibles métalliques bombardées par des ions Ar^+ , une distribution en cosinus est observée. Par contre, si la cible est composée d'éléments légers, que la masse des ions incidents est importante et que l'énergie de ces ions est faible ($<500eV$), des

distributions en sous-cosinus sont généralement observées (figure 52). Il est important d'observer qu'en utilisant l'hélium comme gaz plasmagène avec une cible polymère, les profils d'éjection des atomes suivent toujours une distribution en cosinus.

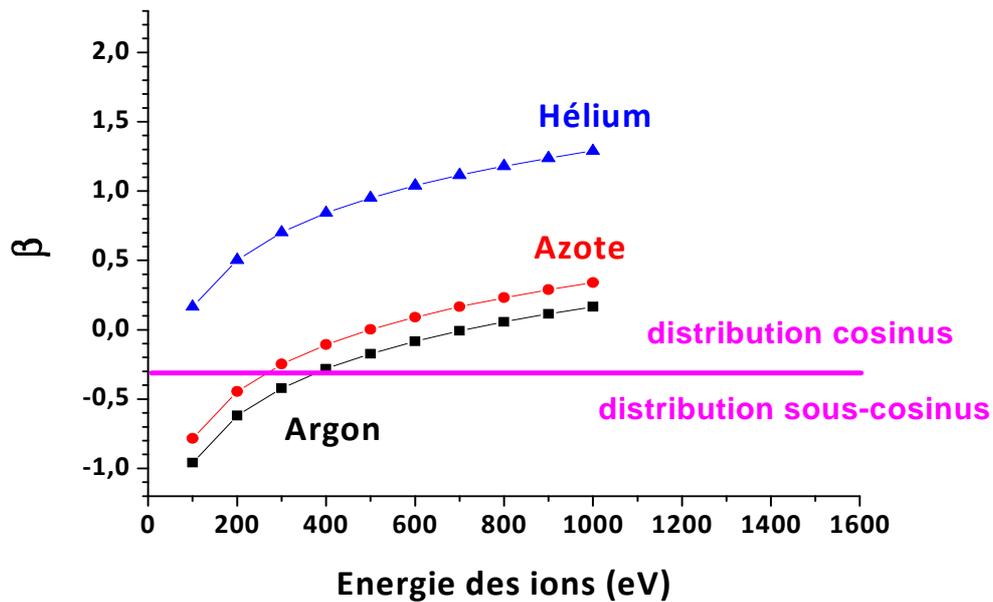


Figure 52 : Représentation de β (paramètre de fit du modèle) en fonction de l'énergie des ions pour différents gaz plasmagènes en utilisant une cible PTFE

Ces éléments ont permis d'établir des corrélations entre ces données théoriques représentant les distributions d'éjection des atomes de la cible dans l'espace et les profils d'épaisseurs obtenus à la surface des substrats, en fonction des paramètres de dépôt.

1.2.1 Influence des paramètres de dépôt sur les croissances des films et les profils en épaisseur

Comme nous l'avons défini précédemment, les mécanismes de croissance des films minces sont complexes et sont dépendant de leurs conditions de réalisation. Cette croissance est principalement liée à l'énergie des espèces arrivant sur le substrat, qui ne sont pas en équilibre thermodynamique avec ce dernier, ce qui va leur donner la possibilité de se déplacer à sa surface pour former des assemblages atomiques ou « clusters ». Si les conditions restent favorables, ces clusters vont poursuivre leur croissance jusqu'à coalescer entre eux pour former une couche mince continue. En plus de l'énergie des espèces pulvérisées, ces phénomènes de germination/croissance des films minces dépendent de nombreux paramètres tels que le taux de pulvérisation, de l'affinité chimique entre les espèces provenant de la cible et du substrat, de la température ou encore de la topographie du substrat.

Dans notre cas les substrats étant toujours de natures identiques et les dépôts étant réalisés à température ambiante, seuls le taux de dépôt sont étudiés. Ces taux de dépôt sont intéressants à évaluer car ils reflètent directement la concentration des espèces chimiquement actives atteignant le substrat. Ils sont la résultante de l'ensemble des phénomènes décrits dans la chapitre 2 (rendement de pulvérisation, libre parcours moyen, etc). Suivre ces taux de dépôt permet notamment de borner correctement les conditions de travail et c'est également une méthode fiable pour évaluer les changements dans les processus de la pulvérisation de la cible jusqu'à la croissance du film.

Des méthodes différentes ont été utilisées pour évaluer les taux de dépôt. Les méthodes *ex-situ* consistent à relever le temps de dépôt et évaluer par différentes méthodes (AFM, MEB en coupe transversale ou encore ellipsométrie) les épaisseurs produites afin d'en déduire les taux de dépôt. Nous avons également utilisé une méthode *in-situ*, utilisant une microbalance à quartz vibrant, équipant généralement les bâtis de dépôt et dont le principe est bien connu. Cette microbalance, placée au même niveau que le substrat et calibrée au préalable par les méthodes *ex-situ* décrites

précédemment permet de suivre, simultanément à la réalisation des dépôts, l'augmentation des épaisseurs ainsi que les taux de croissance.

Les méthodes d'évaluation des épaisseurs *ex-situ* nécessitent des précautions particulières et une bonne maîtrise des techniques d'analyse. Pour cette étude, les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium. Une méthode consiste à utiliser des mesures optiques à travers l'ellipsométrie pour évaluer les épaisseurs des couches minces produites. L'ellipsométrie est une technique optique extrêmement sensible permettant d'évaluer les changements d'état de polarisation et de phase de la lumière visible après réflexion sur la surface de l'échantillon, nécessairement plane. Cette technique est particulièrement utilisée pour déterminer les épaisseurs ainsi que les indices de réfraction d'échantillons dans le domaine des matériaux optiques ou opto-électroniques ainsi que dans le domaine de la micro-électronique. Cette technique est simple et rapide, non destructrice. Toutefois, les expériences menées ont montré des disparités relativement importantes entre les résultats obtenus par cette méthode et par les autres méthodes *ex-situ* pour des épaisseurs faibles. En effet, l'ellipsométrie est une méthode optique très bien adaptée à l'analyse de matériaux standards, mais peu dédiée aux matériaux complexes ou peu homogènes et non-isotropes, comme c'est le cas des polymères plasma. L'indice de réfraction de la couche mince de fluoropolymère, évaluée par cette technique sur la plage 300-950nm, est inférieur à la valeur théorique (figure 53), principalement du fait de la différence de densité dans le film qui est inférieur à la densité théorique du PTFE. Ces valeurs étant ensuite injectées dans des modèles mathématiques basées sur les équations de Maxwell et de Fresnel, cela engendre une surévaluation de l'épaisseur et conduit à des valeurs souvent peu précises voir même erronées pour des épaisseurs inférieures à 100nm.

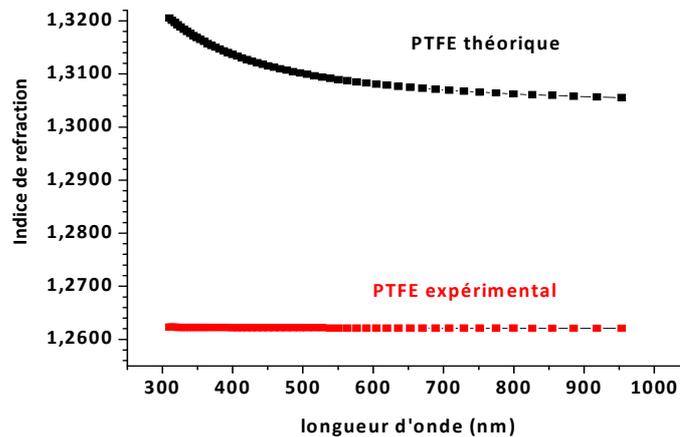


Figure 53 : Indice de réfraction théorique et expérimental déterminé par ellipsométrie sur une couche mince fluoropolymère en fonction de la longueur d'onde.

Une autre méthode consiste à mesurer les épaisseurs des couches minces par MEB lorsque les couches minces fluoropolymères sont déposées sur des substrats constitués d'atomes présentant des numéros atomiques beaucoup plus élevés que le carbone et le fluor qui constituent la couche mince. Ceci permet de bénéficier d'un bon contraste chimique en utilisant le mode rétrodiffusé, les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers et ainsi apparaîtront plus clairs à l'écran. Les substrats sur lesquels les dépôts ont été réalisés sont préparés par clivage du silicium, sans détériorer ou contraindre les films, et observés en coupe transversale. Dans le cas de la figure 54, la valeur cible sur la microbalance était de 100nm, la différence obtenue entre les deux méthodes (*ex-situ* et *in-situ*) est donc relativement faible.

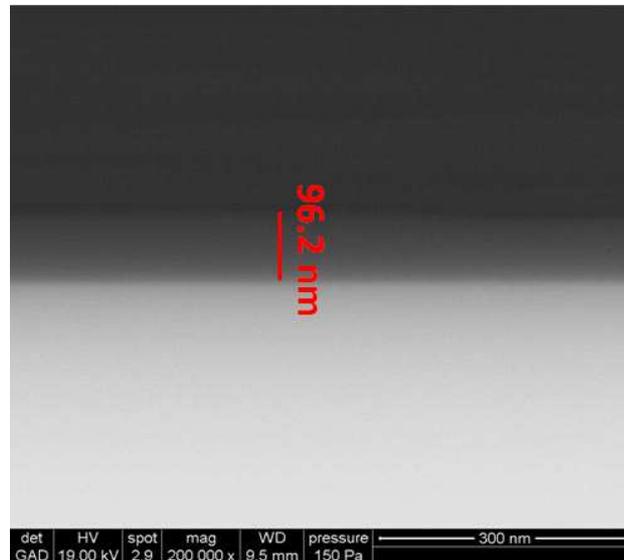


Figure 54: Image MEB d'un fluoropolymère déposé sur un substrat silicium, observé en coupe transversale après clivage et pour l'évaluation de l'épaisseur

La dernière méthode utilisée pour déterminer l'épaisseur des couches minces est le microscope à force atomique (AFM). Il est nécessaire d'enlever mécaniquement une partie de la couche à l'aide d'un scalpel et de créer ainsi une rayure précise jusqu'au substrat. Il est possible d'effectuer un scan de la surface de l'échantillon au niveau de la rayure, la hauteur de marche évaluée correspondant à l'épaisseur du film (figure 55). Cette technique, très sensible, donne les résultats les plus précis en termes d'évaluation d'épaisseur comprises entre quelques dizaines de nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Les évaluations sont relativement rapides et basées sur l'extraction de trois profils afin d'obtenir une valeur moyenne. Par contre, l'inconvénient principal de cette méthode réside dans le fait qu'elle est destructive.

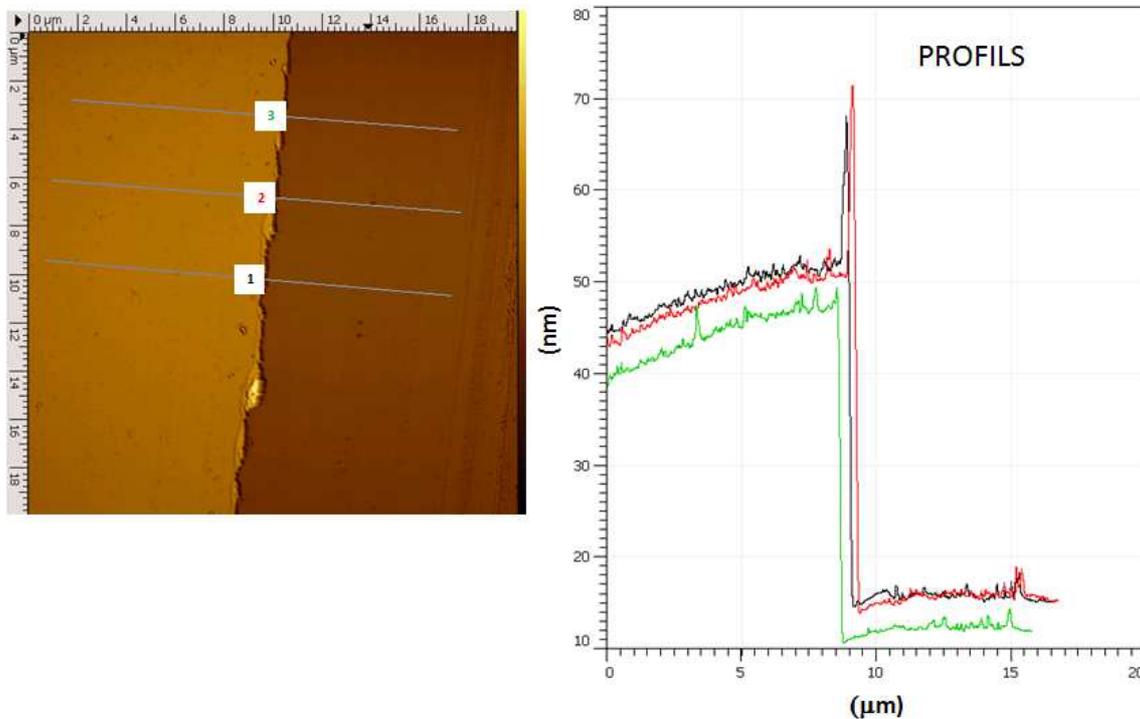


Figure 55: Cliché AFM d'un fluoropolymère plasma et détermination de l'épaisseur par la méthode de la rayure après extraction de trois profils

Les taux de dépôt ont pu être évalués pour chaque conditions avec une très bonne fiabilité en utilisant les méthodes *ex-situ* telles que les observations MEB dans la coupe transversale, l'AFM par la méthode de la rayure ainsi que par la technique *in-situ* représentée par la microbalance à quartz. L'évaluation des épaisseurs par ellipsométrie à toutefois été abandonnée, ne permettant pas d'obtenir des valeurs suffisamment convaincantes.

Dans un premier temps, et après avoir calibré la microbalance à quartz, nous avons suivi l'évolution du taux de dépôt en fonction du temps de dépôt. En effet, lors de la pulvérisation cathodique magnétron, la température à la surface de la cible polymère augmente pour finalement atteindre une température de fonctionnement au bout de 7 à 8 minutes, ce qui a un effet notoire sur les taux de dépôt. Ensuite, le taux de dépôt a tendance à se stabiliser voire même

à diminuer suite à la formation d'une couche, enrichie en carbone, au niveau de la surface de la cible (Figure 56).

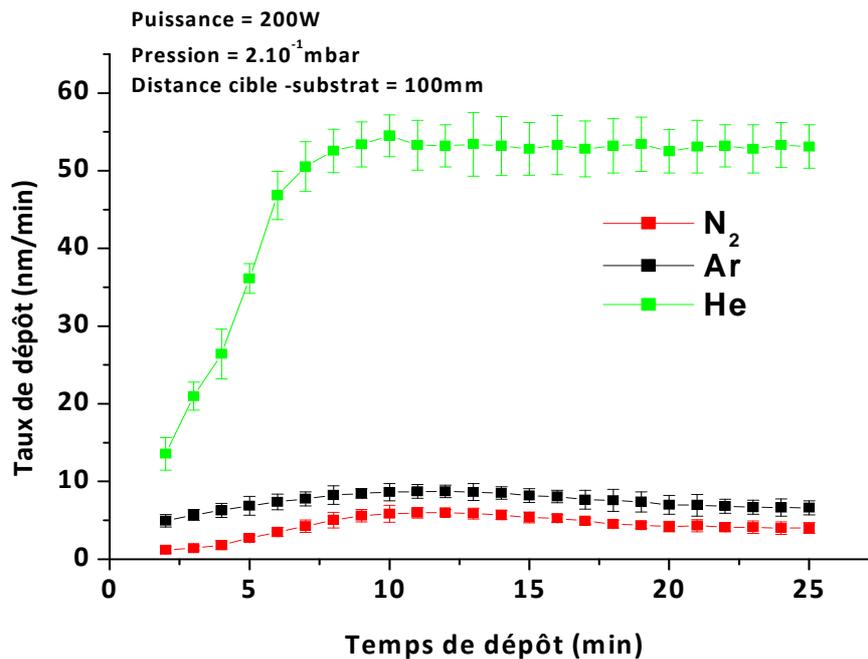


Figure 56 : Taux de dépôts instantanés en fonction du temps de dépôt pour différents gaz, une puissance de 200W, une pression de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar et une distance cible substrat de 100mm

La température de la cible, par l'intermédiaire du système de refroidissement, n'atteint jamais la température de fusion du PTFE ($>300^{\circ}\text{C}$) malgré l'énergie importante des ions dans des conditions favorables. A partir de ces taux de dépôt instantanés, une valeur moyenne est évaluée, ce sont ces valeurs moyennes qui seront considérées pour la suite de l'étude.

Les taux de dépôt qui ont été évalués, lors de la pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible PTFE pour une distance cible/substrat de 100mm et pour une puissance RF de 200W, sont représentés sur la figure 57.

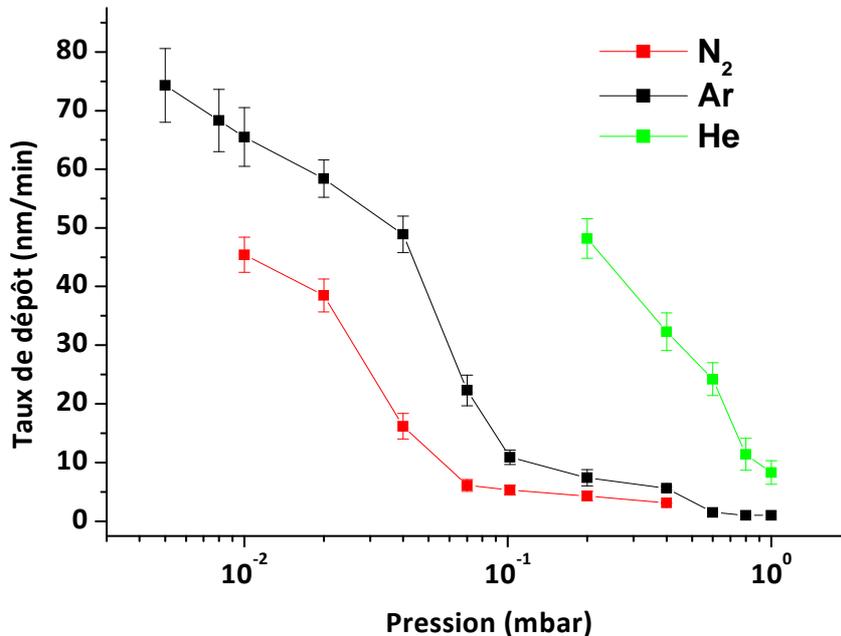


Figure 57 : Taux de dépôt moyens évalués avec une cible PTFE pour différentes pressions et pour différents gaz à une puissance RF de 200W et une distance cible/substrat de 100mm

Ces résultats montrent qu'à partir des généralités présentées au chapitre 2, le taux de dépôt dépend principalement de l'association entre les rendements de pulvérisation lors de la pulvérisation de la matière de la cible, le libre parcours moyen des espèces pulvérisées, leurs transport de la cible vers le substrat ainsi que les lois de distribution des espèces éjectées de la cible. Il en résulte que les taux de dépôt diminuent en augmentant la pression et ces conditions favorisent l'utilisation d'argon comme gaz plasmagène pour de basses pressions à des puissances de pulvérisation élevées (200W). Pour des pressions plus importantes ($>10^{-1}$ mbar), l'hélium du fait de son faible rayon atomique engendrant des libres parcours moyens beaucoup plus élevés et va ainsi présenter des taux de dépôt bien plus conséquents par rapport aux autres gaz. L'hélium a toutefois une plage d'utilisation en pression beaucoup plus restreinte (10^{-1} mbar $>$ $P_{\text{pulvérisation}} >$ 1 mbar). En théorie, l'azote devrait avoir des taux de dépôt supérieur à l'argon étant donné que les rendements de pulvérisation obtenus avec ce gaz sont plus importants du fait de sa masse

atomique qui se rapproche de celle de la masse des éléments de la cible (Figure 26). Toutefois, les taux de dépôt évalués expérimentalement pour l'azote sont plus faibles que ceux de l'argon pour des puissances élevées. Cette tendance se vérifie pour la majeure partie des conditions de dépôt envisagées dans cette étude, à l'exception de celles correspondants à une pression élevée ($>10^{-1}$ mbar) et à une faible puissance (< 100 W) (Figures 58 et 59). Remarquons que dans cette configuration, les valeurs expérimentales coïncident avec les données théoriques.

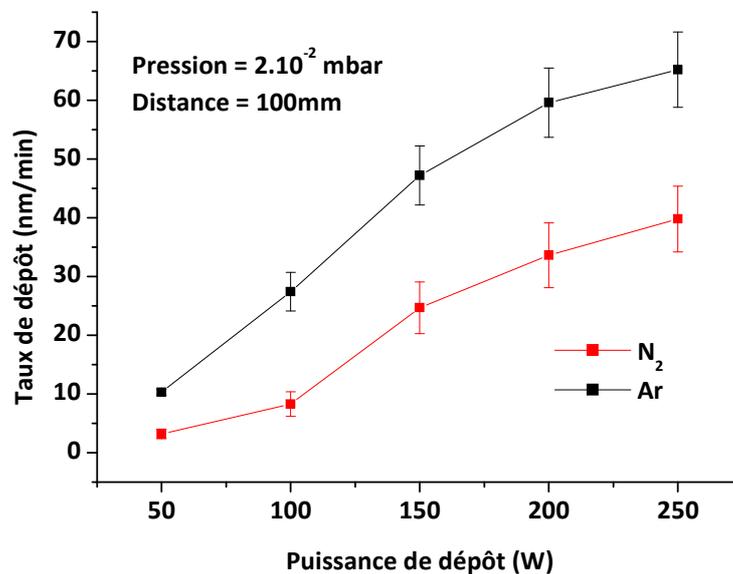


Figure 58 : Représentation des taux de dépôts en fonction de la puissance de pulvérisation pour une distance de 100mm et une pression de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar

Nous pouvons observer, très logiquement, une augmentation des taux de dépôt avec la puissance de pulvérisation. Ce paramètre va influencer bien entendu le rendement de pulvérisation qui tend à augmenter avec la puissance de pulvérisation, mais aussi la distribution des espèces éjectées qui va être affectée par l'énergie des ions incidents.

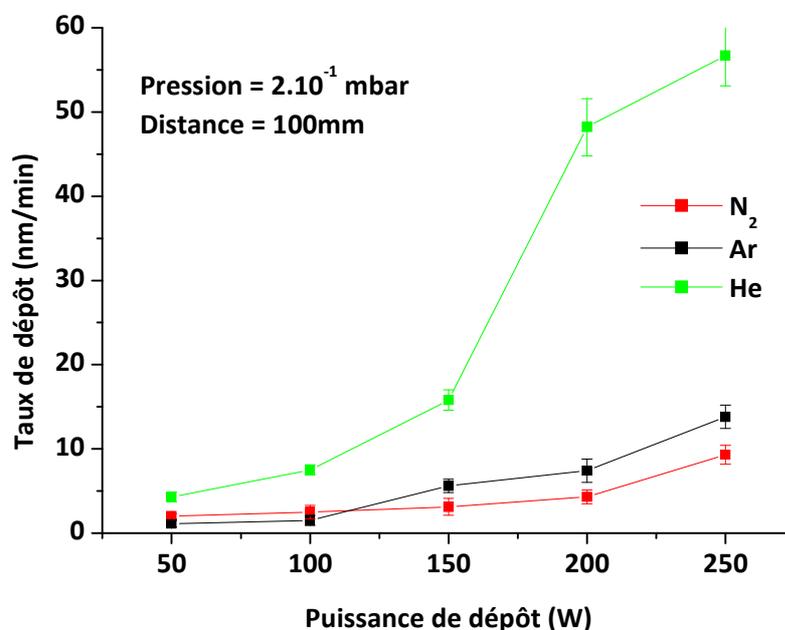


Figure 59: Représentation des taux de dépôts moyens en fonction de la puissance de pulvérisation pour une distance de 100mm et une pression de 2.10^{-1} mbar

Pour les deux pressions représentées, nous observons que cette variation du taux de dépôt est assez linéaire pour l'azote et l'argon. Par contre, l'hélium présente une augmentation considérable du taux de dépôt à partir de 150W. Toutefois, à ces pressions élevées, la cible PTFE pour de telles puissances tend à se décomposer thermiquement et des instabilités au niveau des conditions de dépôt sont observées.

Il est à noter également qu'en diminuant cette puissance, les écarts observés entre les taux de dépôt s'amoinissent considérablement et ceci à toutes les pressions. L'influence de la distance cible/substrat sur les taux de dépôt est représentée aux figures 60 et 61 à différentes pressions et pour différentes puissances de pulvérisation. Il est important de relever que l'hélium, pour des pressions élevées, présente en principe des taux de dépôt plus importants, du fait de son faible rayon atomique et donc de son libre parcours moyen important. Par contre, l'argon et l'azote sont pénalisés par leur rayon atomique plus important ce qui fait chuter les taux de dépôt obtenus avec

ces gaz pour des distances cible/substrat relativement importantes, c'est-à-dire au-delà de 200 mm.

A travers cette partie de l'étude, nous avons pu mettre en évidence l'influence des différents paramètres sur les taux de dépôt. Ceux-ci restent importants à analyser car ils renseignent assez fréquemment l'utilisateur sur les différents mécanismes qui peuvent avoir lieu au sein des procédés d'élaboration des couches minces. Les taux de dépôts reflètent parfaitement les modulations qui peuvent intervenir au cours de la décharge. Suivre leur évolution est un moyen assez fiable pour discerner aussi bien des différences apparaissant au niveau des régimes de pulvérisation qu'au niveau du transport des espèces. Ces changements ayant finalement, une influence directe sur les modes de croissance du film à la surface du substrat.

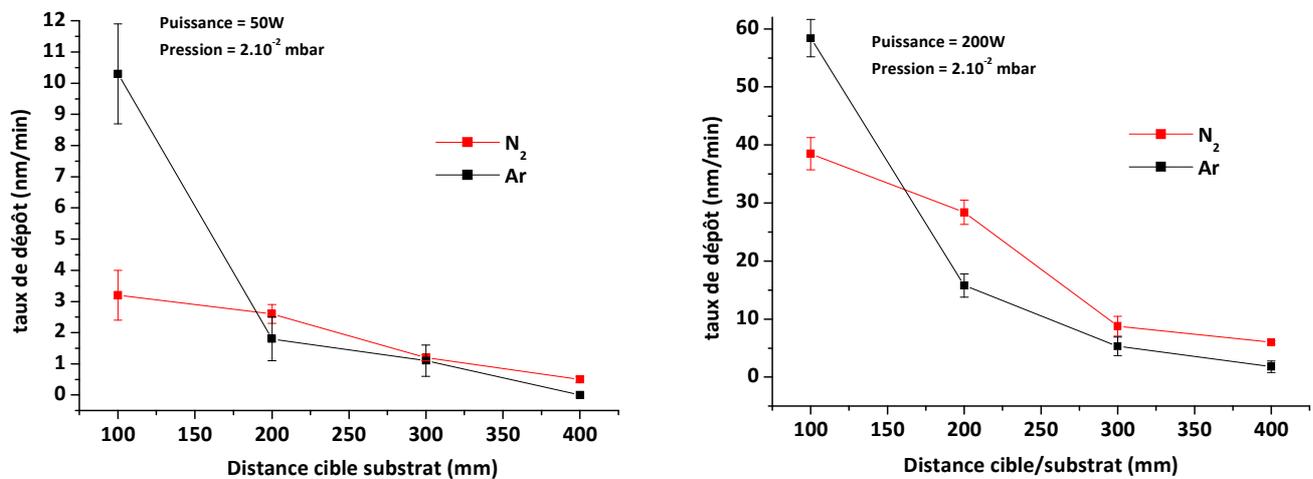


Figure 60 : Représentation des taux de dépôt en fonction de la distance cible/substrat à une pression de 2.10^{-2} mbar pour a) une puissance de 50W et b) une puissance de 200W

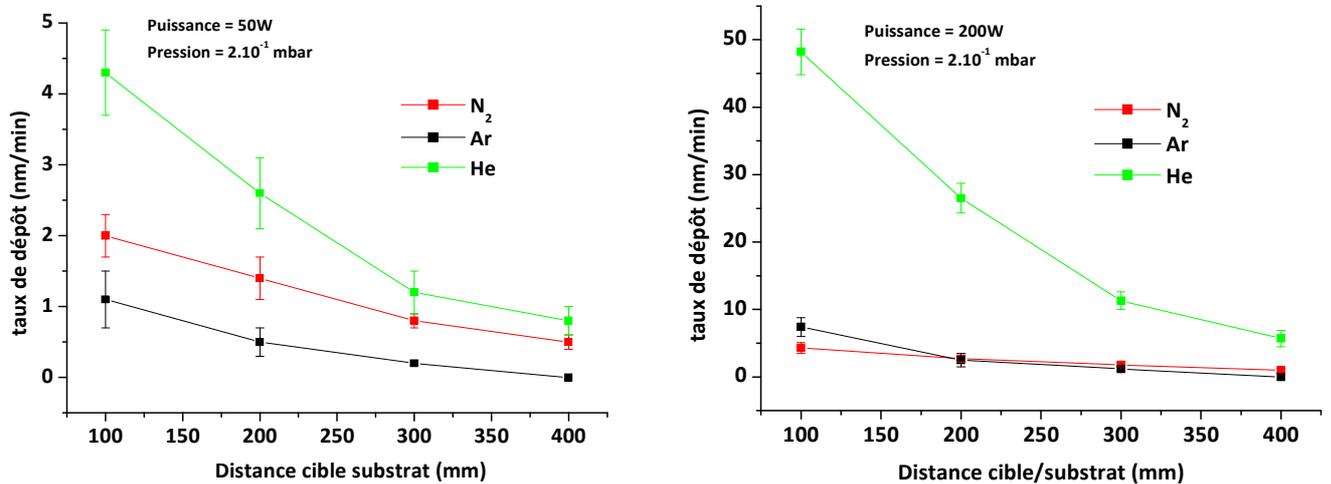


Figure 61 : Représentation des taux de dépôt en fonction de la distance cible/substrat à une pression de 2.10⁻¹ mbar pour a) une puissance de 50W et b) une puissance de 200W

Toutefois, bien que la pulvérisation cathodique magnétron soit reconnue pour être une technique de dépôt bénéficiant d'une bonne constance en termes de répétabilité au niveau de la qualité des films produits, il convient d'être prudent lorsqu'il s'agit de transposer des résultats d'un bâti à l'autre. En effet, du fait de la géométrie particulière propre à chaque bâti, il est important de ne fixer que des généralités et des tendances. Notre prototype de pulvérisation, étant équipé d'une tête utilisant des cibles de faible diamètre (1"), les valeurs limites des paramètres de dépôt sont, bien entendu, restreintes par rapport à des bâtis qui utilisent des cibles de diamètres plus importants. Toutefois, les résultats obtenus dans cette partie de l'étude permettent de définir des tendances générales et des orientations utiles concernant la pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible PTFE.

Les tendances générales observées à partir des résultats obtenus sont :

1) Concernant l'influence de la puissance de pulvérisation (Figure 58 et 59)

L'augmentation de la puissance de pulvérisation va engendrer une augmentation des taux de dépôt moyen selon une relation quasi-linéaire jusqu'à la décomposition thermique de la cible organique pour des pressions élevées ($> 10^{-1}$ mbar) et des puissances trop élevées ($> 150-200$ W) lorsque la densité ionique devient trop importantes.

2) Concernant l'influence de la puissance de pulvérisation (Figure 57)

Différents régimes de pulvérisation peuvent être identifiés en fonction des gammes de pressions. La pression intervient, bien entendu à différents niveaux, comme sur la densité ionique au voisinage de la cible, mais son effet principal réside surtout dans la diminution du libre parcours moyen des espèces pulvérisées lors de leur transfert vers le substrat. Cela implique des différences dans les phénomènes de transport et influence l'énergie avec laquelle les espèces s'adsorbent sur le substrat.

Pour l'azote et l'hélium, deux régimes de pulvérisation sont perceptibles, avec une rupture brutale de pente observée pour une pression comprise entre 2.10^{-2} mbar et 6.10^{-2} mbar pour l'azote et entre 4.10^{-1} mbar et 6.10^{-1} mbar pour l'hélium. Concernant l'argon, qui couvre une plage plus importante de pression, trois régimes de pulvérisation sont observés avec des variations importantes des taux de dépôt situées entre 6.10^{-2} mbar et 1.10^{-1} mbar et une seconde à plus haute pression entre 4.10^{-1} mbar et 6.10^{-1} mbar.

3) Concernant la distance cible/substrat (Figures 60 et 61)

La distance cible/substrat n'influence que le transport des espèces de la cible vers le substrat. En allongeant cette distance, les taux de dépôt diminuent assez logiquement, notamment pour l'argon qui diminue de façon importante pour des distances supérieures à 200mm, qui présente un rayon atomique plus important et donc un libre parcours moyen nettement plus faible. Les variations des taux de dépôt en fonction de la distance

cible/substrat impliquent également les différences de distribution angulaires des espèces pulvérisées pour chaque condition de dépôt. En augmentant cette distance, il est également évident que la thermalisation des espèces transférées est favorisée, et que les modes de croissance des films vont être affectés.

1.2.2 Uniformité des dépôts

Parallèlement aux études réalisées sur l'évaluation des taux de dépôt en fonction des paramètres de pulvérisation, nous avons développé une méthode, utilisant la microscopie électronique à balayage, en analysant les échantillons dans la coupe transversale dans des conditions de préparation particulières, afin de déterminer l'uniformité des dépôts en termes d'épaisseur. Cette méthode permet d'atteindre des précisions importantes mais demande beaucoup de temps et de manipulations.

Méthode de préparation des échantillons :

Les observations réalisées en microscopie électronique à balayage (MEB) sur des couches ultra-minces de plasma polymères d'une centaine de nanomètres d'épaisseur requièrent des exigences particulières, notamment en termes de préparation d'échantillon. En effet, réaliser ces couches sur un substrat polymère et ensuite préparer les échantillons par cryo-ultramicrotomie donne de bonnes conditions d'observation idéales, sans dénaturer ou abimer les films ultra-minces. Toutefois, en utilisant la détection d'électrons rétrodiffusés, la différence en contraste chimique entre la couche mince et le substrat n'est pas suffisante et ne permet pas de réaliser des évaluations précises. Par contre, utiliser un substrat silicium permet d'obtenir un contraste chimique intéressant mais la préparation sur ce type de substrats, par clivage, endommage quasi-systématiquement les films minces.

La méthode mise en place consiste donc à déposer un film de 800 - 1000nm d'argent par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat de silicium à température ambiante et à pression élevée. Ce sont sur ces échantillons ainsi produits, que les différents dépôts de couches

ultra-minces de fluoropolymères ont été réalisés. La très faible adhésion du film d'argent sur le substrat de silicium dans les conditions particulières de dépôt décrites précédemment, associée à la bonne tenue mécanique de l'ensemble du film, font qu'il est aisé de procéder à une rupture de celui-ci et de replier l'assemblage auto-supporté perpendiculairement au substrat (Figure 62).

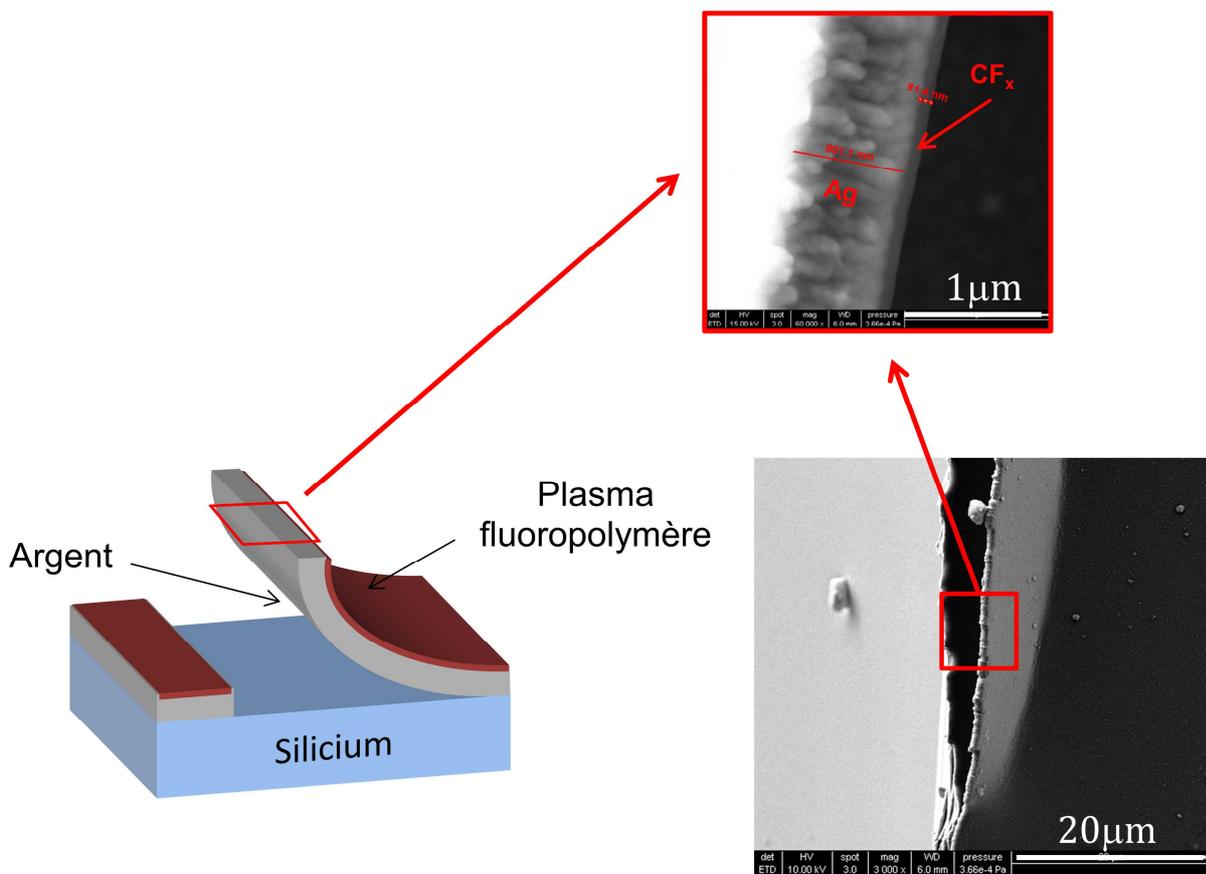
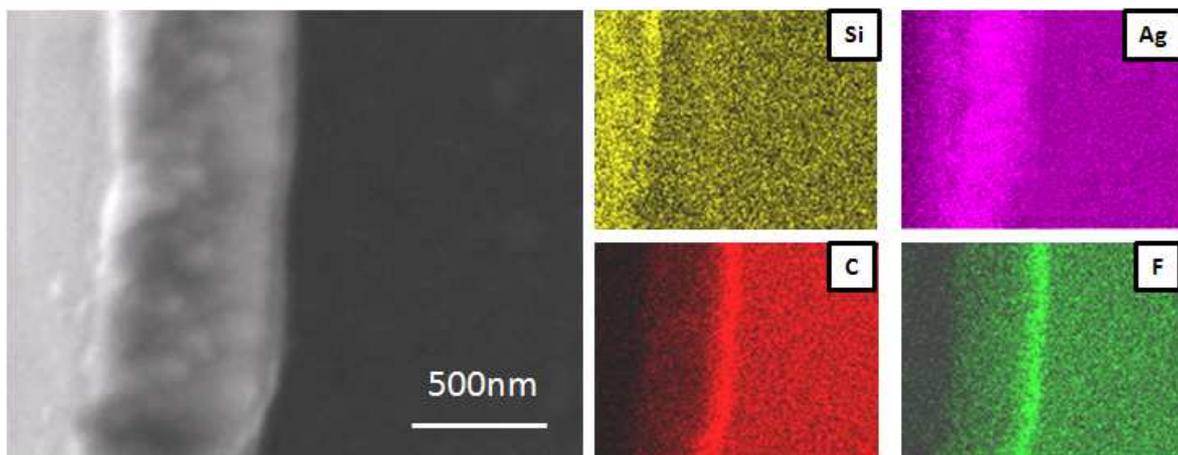


Figure 62 : Représentation schématique de la méthode de préparation des échantillons pour l'observation optimisée du fluoropolymère au microscope électronique à balayage dans la coupe transversale

Cette méthode de préparation permet d'obtenir une rupture franche du film d'argent supportant la couche ultra-mince de fluoropolymère, sans endommager cette dernière. L'observation en utilisant la détection d'électrons rétrodiffusés bénéficie d'un bon contraste chimique entre l'argent et le fluoropolymère. La réalisation des observations MEB dans la coupe transversale de

l'assemblage auto-supporté permet également d'obtenir un volume d'interaction des électrons restreint ce qui permet de réaliser une analyse EDX et une cartographie sur l'assemblage argent/plasma fluoropolymère afin de confirmer la présence et la position de la couche ultra-mince de fluoropolymère (Figure 63). L'image est inversée par rapport à la figure 18 car le détecteur permettant cette analyse est situé, dans la chambre du MEB, à l'opposé de celui permettant d'effectuer des analyses d'électrons rétrodiffusés.



63 : Image MEB et cartographie chimique (EDX) réalisées au niveau de la coupe transversale du film Argent/plasma fluoropolymère

Il est néanmoins possible sur cette analyse de localiser la présence du fluoropolymère et de ce fait d'évaluer précisément les épaisseurs à différent endroits sur l'échantillon afin de déterminer l'uniformité de la couche mince déposée suivant les conditions de dépôt.

Sur la figure 64 est représenté l'uniformité d'un dépôt obtenu en utilisant l'argon comme gaz de pulvérisation, dans des conditions permettant d'envisager les plus grandes divergences en termes d'uniformité. Il s'agit notamment de réaliser le dépôt d'une couche ultra-mince en diminuant la distance cible substrat au minimum (100mm), et d'augmenter la puissance de pulvérisation (200W) afin d'obtenir une distribution angulaire d'éjection des espèces au maximum dans l'axe

du magnétron. La pression de pulvérisation sera également réduite ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) afin de s'assurer que le nombre de collisions entre les particules éjectées et les atomes de gaz dans l'enceinte sont minimisées et ainsi de garantir un régime balistique.

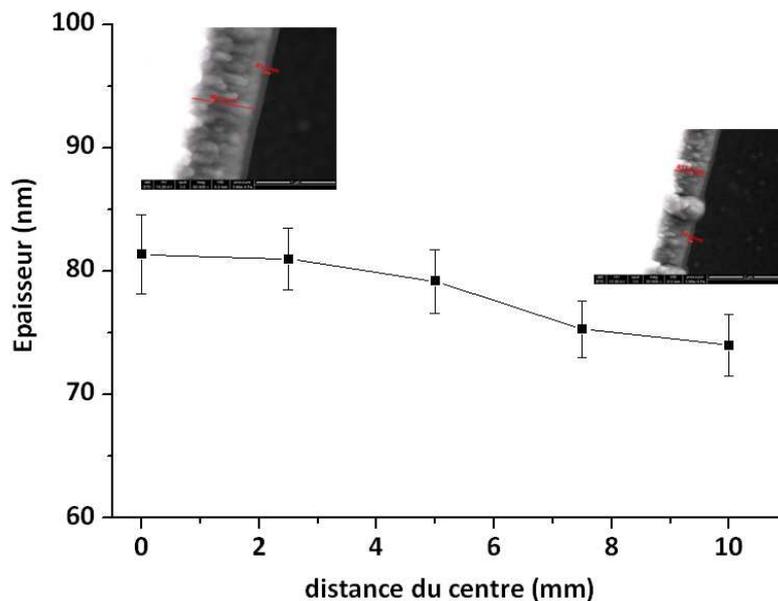


Figure 64 : Uniformité de l'épaisseur du dépôt, en fonction de la distance au centre du substrat, réalisé dans des conditions parmi les plus défavorables ($D_{\text{cible/substrat}} = 100\text{mm}$, $P = 200\text{W}$ et $P = 2 \cdot 10^{-2}$ mbar)

L'uniformité du dépôt observée sur une distance du centre de 100mm, correspondant à un substrat carré d'approximativement 1" de côté, ne présente des variations que de l'ordre de 10%. Cet écart étant observé sur des distances satisfaisantes par rapport aux dimensions des échantillons traités généralement dans notre enceinte de dépôt et dans des conditions défavorables. Il n'est pas utile de réaliser d'autres mesures dans des conditions plus clémentes, qui ne ferait que diminuer cet écart.

Les observations réalisées sur l'extrême bord de l'échantillon ont toutefois montré l'apparition de défauts de croissance au niveau de la couche d'argent, du fait des conditions de réalisation de

ces dépôts (Figure 65). On peut vérifier, sur ces irrégularités importantes, que la couche ultra-mince de plasma fluoropolymère est parfaitement couvrante et ne présente pas de porosités.

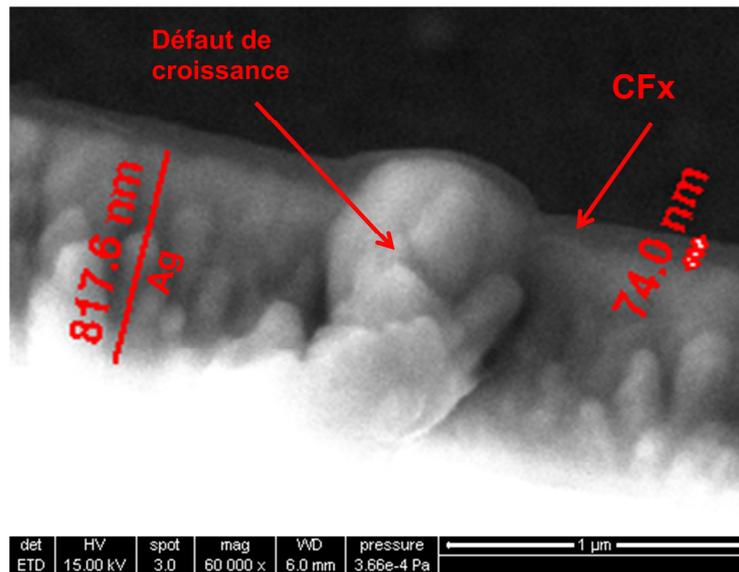


Figure 65 : Image réalisée par MEB en électrons rétrodiffusés de la couche ultra-mince

2 Influence des paramètres de dépôt sur la composition chimique des films

Lors de cette étude, nous avons pu observer que les dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron montrent certaines similitudes en termes de compositions chimiques avec des polymères plasma fluorés obtenus par d'autres méthodes d'élaboration telles que, PECVD¹¹⁰ ou encore par PLD (Pulsed Laser Deposition) à partir d'une cible PTFE¹¹¹ (Figure 66). Toutefois la possibilité de faire varier un nombre important de paramètres plasma en pulvérisation cathodique magnétron nécessite de comprendre l'influence de chacun d'entre eux sur les couches minces produites.

Les propriétés des couches minces et notamment la composition chimique des films a été étudiée par analyses FTIR-ATR et par XPS et sont confrontés aux résultats trouvés dans la littérature^{112,113, 114,115,116,117,118,,119,120}. Les dépôts de couches ultra-minces de fluoropolymère ont été réalisés sur des échantillons PET recouverts d'une couche mince d'argent, obtenue également par pulvérisation cathodique magnétron afin d'améliorer la qualité des analyses FTIR-ATR, comme décrit en annexes.

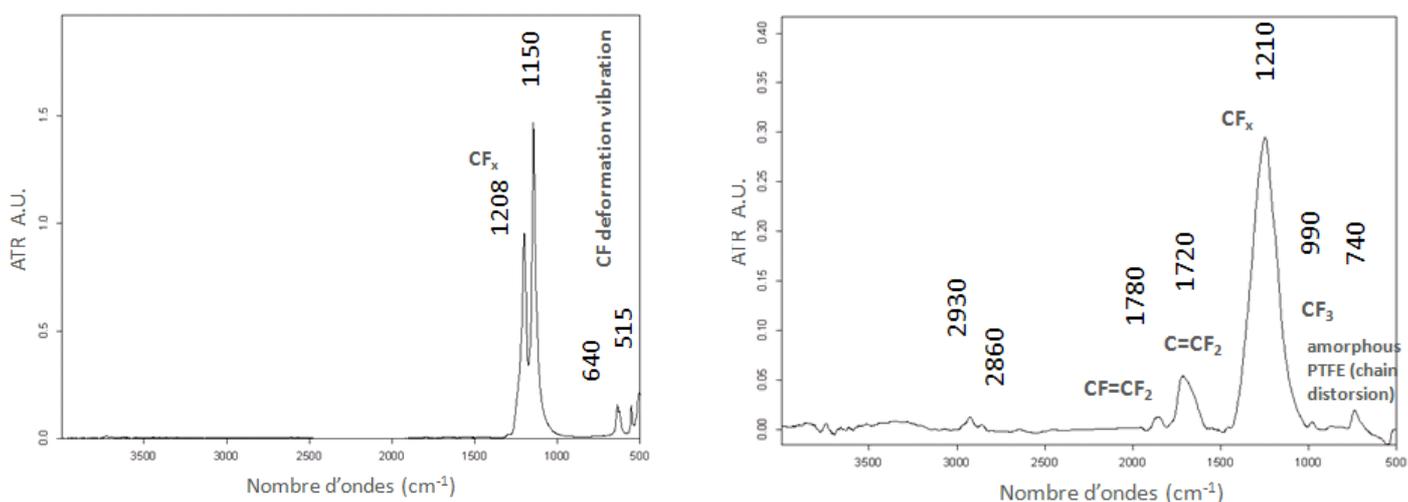


Figure 66 : Spectres FTIR-ATR obtenus en absorbance a) sur la cible de PTFE avant pulvérisation et b) sur la couche mince polymère plasma fluoré élaborée à partir de cette même cible PTFE sous les conditions de dépôt suivantes (Gaz = argon ; P = 100W ; Pression = 5.10^{-2} mbar ; $D_{C-S} = 100\text{mm}$)

Le spectre FTIR-ATR de la cible PTFE stœchiométrique (Figure 66) révèle les bandes d'absorption caractéristiques de ce matériau, constitué exclusivement de groupements CF_2 , à des nombres d'ondes de 515cm^{-1} (CF_2 wagging) et 640cm^{-1} (CF_2 rocking) et les bandes d'absorption principales à 1150cm^{-1} (asymetric C-F stretching) et 1208cm^{-1} (symetric C-F stretching)^{6,10,121}.

Les analyses FTIR-ATR réalisées sur le polymère plasma montrent qu'il s'opère une dépolymérisation de la cible a lieu pendant la phase de pulvérisation, suivi d'un transfert des

espèces (atomes de Carbone, Fluor et groupements moléculaires fluorés (C_2F_4, \dots)^{122,123} à travers l'espace cible/substrat et une condensation associée à une re-polymérisation aléatoire de ces espèces à la surface du substrat. Le spectre obtenu sur le polymère plasma fluoré (Figure 66.) présente une large bande d'absorption à 1210cm^{-1} qui est assignable à un recouvrement de l'ensemble des vibrations des CF_x . La bande d'absorption à 740cm^{-1} est quant à elle caractéristique des CF_2 liés à la phase amorphe et celle 990cm^{-1} est assignée aux CF_3 ¹²⁴. Finalement les larges bandes présentes à 1720cm^{-1} et 1780cm^{-1} correspondent aux groupements $-C-CF_2$ et $-CF=CF_2$ ¹²⁵, suggérant la formation de structures insaturées au sein du film. Il est à noter que des bandes apparaissent à 2860 et 2930cm^{-1} caractéristiques de CH stretching. L'hydrogène provient des parois de l'enceinte de dépôt, dont il est difficile de se débarrasser par un pompage standard (non cryogénique) du fait de sa petite taille atomique.

Finalement la représentation modèle de la structure d'un polymère plasma fluoré obtenu à partir d'une cible PTFE par H.Biederman et al reste tout à fait représentative de la réalité (Figure 67).

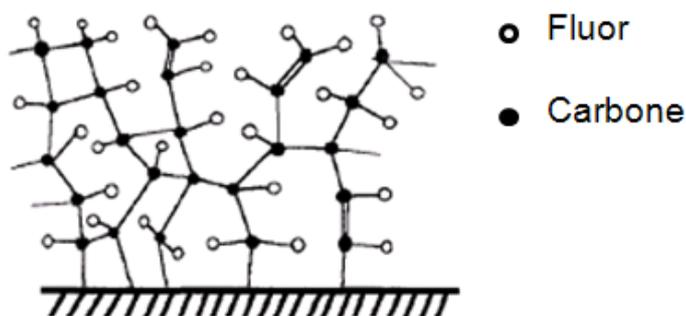


Figure 67 : Modèle reprenant la structure d'un polymère plasma obtenu à partir d'une cible PTFE¹²⁶.

La caractérisation des surfaces par la technique XPS a été réalisée également sur ces échantillons afin de définir la composition chimique relative à l'extrême surface. Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie expérimentale, l'un des attraits principaux du prototype réside dans sa configuration, avec notamment la possibilité de transférer les échantillons de la chambre de dépôt, à la chambre d'analyse équipée de l'analyseur XPS. Le transfert des

échantillons déposés dans la chambre d'analyse se faisant sans remise à l'air, permet d'éviter toute contamination de surface et ainsi d'accéder à une information précise concernant la composition chimique de surface des échantillons pour les différentes conditions de dépôt. L'absence de contamination, alliée aux très bonnes performances de l'équipement, notamment concernant les pressions d'analyse, permet d'obtenir une très bonne résolution sur le pic principal du carbone (C_{1s}). Il est alors possible de suivre les évolutions des pourcentages relatifs aux liaisons chimiques ainsi que le rapport $[F]/[C]$ en fonction des différents paramètres de dépôt. Les pourcentages des liaisons chimiques des espèces carbonées étant déterminés par le rapport de l'aire du sous pic de la liaison impliquant le carbone/aire totale du pic principal C_{1s} . Le ratio $[F]/[C]$ quant à lui est déterminé à partir de la déconvolution C_{1s} en mode haute résolution, à partir de la relation suivante :

$$\frac{[F]}{[C]} = \frac{(3.I_{CF_3} + 2.I_{CF_2} + I_{CF})}{I_{C_{1s}}}$$

Considérant que $I_{C_{1s}}$ représente l'aire total de l'enveloppe du pic C_{1s} et que I_{CF_x} correspond à l'aire du pic CF_x dans l'enveloppe du pic C_{1s} .

2.1 Influence de la puissance de pulvérisation

En augmentant la puissance de pulvérisation, on dénote des changements perceptibles au niveau des spectres FTIR (Figure 68). A faible puissance, la bande d'absorption caractéristique des CF_3 centrée à 990 cm^{-1} (Tableau 4) est bien présente jusqu'à $P=100\text{W}$.

Tableau 4: Assignations possibles des bandes d'absorption infrarouge pour un film fluoropolymère.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignation	Référence
740	PTFE amorphe	[127,128, 129, 130]
990	CF ₃ élongation	[21, 22, 23]
1165	CF ₂ symétrique élongation	[21, 22, 131, 23]
1250	CF _x asymétrique élongation	[21, 22, 23]
1720	C=CF ₂ (C=C) élongation	[21, 22, 23, 132, 133, 134]
1780	CF=CF ₂ (C=C) élongation	[21, 22, 23, 25, 26, 27]

Pour des puissances supérieures, cette bande d'absorption a tendance à disparaître, accompagnée d'un léger décalage de la large bande à 1250cm⁻¹ vers les plus hauts nombres d'onde. Une diminution également de la bande à 1165cm⁻¹ est observée, représentative des groupements CF₂. Par contre à de plus fortes puissances, le polymère plasma obtenu semble présenter un degré de réticulation plus important avec une augmentation de l'intensité des bandes à 1720 et 1780cm⁻¹. Tous ces phénomènes peuvent être interprétés par un changement dans les processus de dépôt/croissance du film mince. En effet, le fait d'augmenter la puissance va accroître la fragmentation de la cible et de ce fait, favoriser la recombinaison aléatoire de ces fragments à la surface du substrat. A plus haute puissance, la compétition entre les phénomènes de croissance du film et son érosion par les espèces ionisées du plasma, va être amplifiée. Cette compétition va notamment engendrer une structure du film plus complexe car plus réticulée avec la présence de groupements -CF=CF₂ et -C=CF₂ mais également une amorphisation de la structure. Toutefois la proportion des groupements CF₂ et CF₃ au sein du film mince est largement plus marquée pour de faibles puissances.

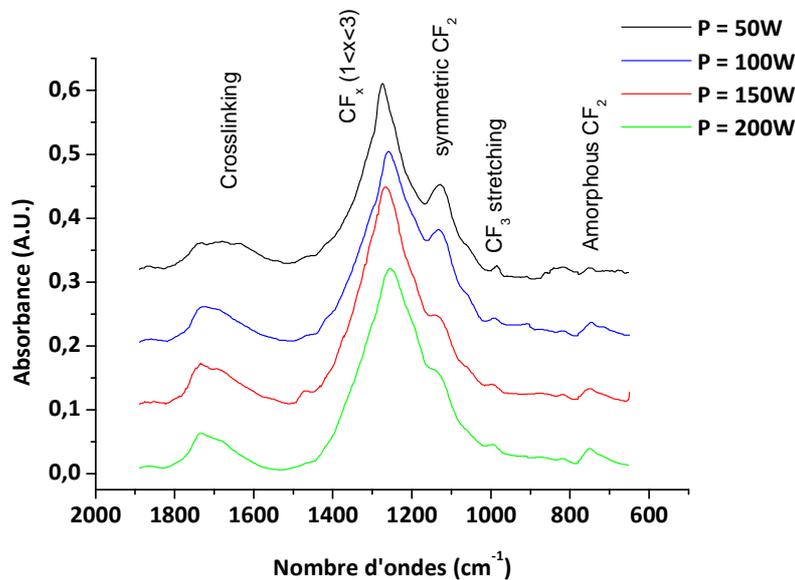


Figure 68 : Spectres FTIR-ATR obtenus en absorbance sur les couches minces polymère plasma fluorées élaborées à partir d'une cible PTFE pour différentes puissances sous les conditions de dépôt suivantes (Gaz = argon ; Pression = $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar ; $D_{C,S} = 100$ mm)

Lors des analyses XPS, l'examen du pic haute résolution C1s de l'échantillon produit à partir d'une cible PTFE sous argon montre un pic relativement large et dénote l'existence de cinq composantes (Figure 69), quelque soient les paramètres de dépôt. Les premières composantes, située à BE= 285,0eV et 287,4eV témoignent de la présence de liaisons C-C¹³⁵ et C-CF. A de plus hautes énergies de liaisons on attribue les composantes à 290,0eV, 292,0eV et 294,1eV aux liaisons carbone-fluor respectivement de type C-F, CF₂^{136,137,138,139} et enfin CF₃^{140,141}.

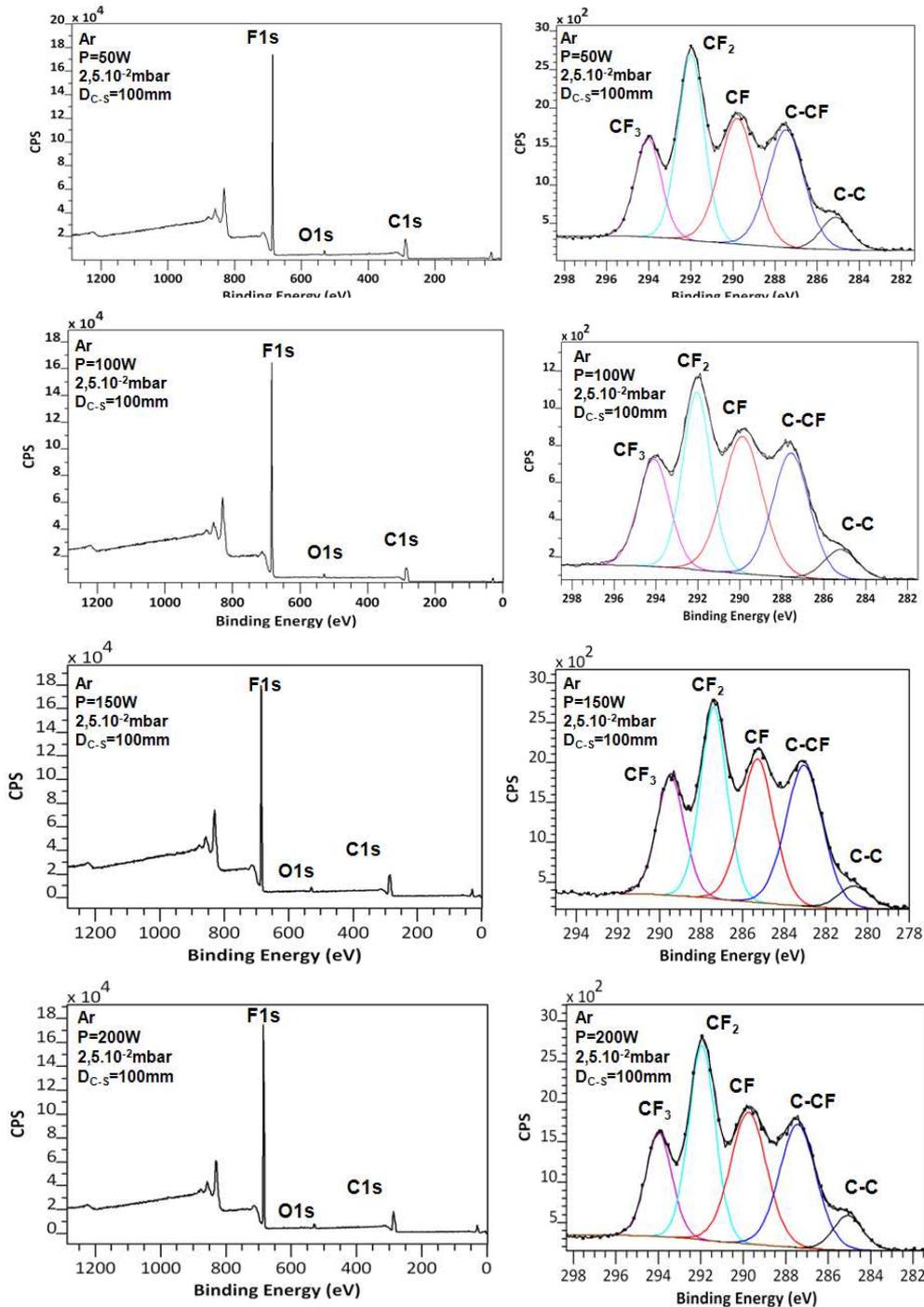


Figure 69 : Spectres XPS généraux et haute définition sur C1s réalisés sur les couches minces polymère plasma fluorées élaborées à partir d'une cible PTFE pour différentes puissances sous les conditions de dépôt suivantes (Gaz = argon ; Pression = $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar ; $D_{C-S} = 100$ mm)

L'ensemble des informations obtenues par analyse FTIR-ATR est confirmé par les analyses XPS. Quel que soit la puissance de pulvérisation, les spectres XPS ont des allures identiques, seules les proportions des groupements fonctionnels constituant la couche mince varient. En effet, en augmentant la puissance on remarque une diminution des groupements CF_3 et CF_2 au profit des groupements CF et C-CF et C-C.

Ceci peut s'expliquer par une nette augmentation de l'énergie des ions bombardant la cible PTFE lors de l'augmentation de la puissance. L'augmentation importante de la température de la cible du fait du bombardement des ions fortement énergétiques va provoquer la décomposition thermique de cette dernière. Les couches minces produites à forte puissance présentent dès lors une réticulation plus marquée ainsi qu'une concentration élevée en espèces C-C et C-F. Il est donc préférable, malgré les faibles valeurs des taux de dépôt évaluées pour ces conditions, de travailler à de faibles puissances afin de favoriser la présence des groupements CF_3 et CF_2 au sein du film et ainsi obtenir des rapports $[F]/[C]$ supérieurs (Tableau 5).

Tableau 5 : Détail des compositions chimiques de surface pour différentes puissances, évaluées par déconvolution et intégration du pic C1s en analyse XPS en haute résolution

Cible	Gaz	Pression	Distance c_s	Puissance RF	CF_3 (%)	CF_2 (%)	CF	C-CF	C-C	$[F]/[C]$
PTFE	Argon	$2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar	100mm	50W	21,2	26,2	30,9	16,2	5,5	1,47
				100W	17,5	25,6	31,0	20,3	5,6	1,35
				150W	17,3	25,8	28,2	23,5	5,1	1,32
				200W	14,9	28,4	26,3	24,8	5,5	1,28
				300W	18,9	19,4	36,3	19,6	5,7	1,32

2.2 Influence du gaz plasmagène

Nous avons démontré au début de ce chapitre que le gaz plasmagène utilisé avait une influence importante sur les taux de dépôt, mais des différences sont également visibles au niveau de la composition chimique des films minces produits (Figure 70). Les films élaborés sous hélium ne

montrent quasi aucune différence de ceux obtenus sous argon, que ce soit au niveau de la position des bandes d'absorption mais aussi de l'intensité de ces bandes. Cette comparaison avait été également réalisée par M. A. Golub et al¹¹⁹ et les résultats semblaient être tout à fait similaires, bien que les réacteurs employés dans les deux études soient tout à fait différents, du point de vue de leur conception. Par contre le spectre FTIR-ATR réalisé sur la couche mince produite sous N₂ montre clairement des différences avec notamment une incorporation de groupements chimiques azotés au sein du film. Dans les plasmas utilisant l'azote comme gaz plasmagène, il est clair qu'un facteur chimique additionnel intervient. On notera donc le décalage de la bande d'absorption présente à 1720cm⁻¹ vers 1750cm⁻¹ du fait de l'incorporation d'azote¹⁴². Deux bandes d'absorption additionnelles sont également détectées à 1120 et 1340cm⁻¹ attribuables à des groupements CN^{20,143,144}.

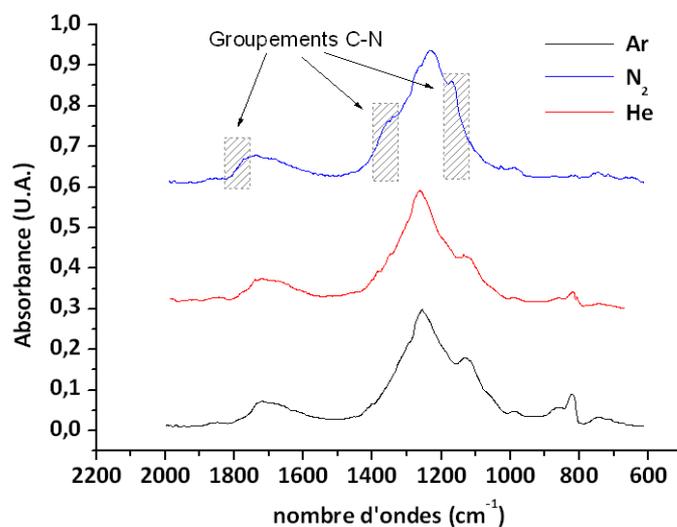


Figure 70 : Spectres FTIR-ATR de couches minces obtenues à partir de différents gaz plasmagènes (Ar, He, N₂) pour des conditions de pulvérisation similaires (P = 50W, Pression = 2.10⁻¹mbar, D_{C-S} = 100mm)

Les spectres XPS correspondants à ces conditions de dépôt (Figure 71 et tableau 6) corroborent ces résultats. Toutefois ces analyses montrent des différences superficielles entre les couches minces obtenues sous hélium et sous argon. Même si les tendances sont identiques, les compositions chimiques évaluées en haute résolution sur le pic C1s diffèrent suffisamment pour affecter le rapport [F]/[C] qui apparaît légèrement inférieur sous hélium. Même si aux pressions considérées, l'hélium présente des avantages en termes de vitesse de dépôt, du fait de sa petite taille qui va de ce fait bénéficier d'un libre parcours moyen plus important que l'argon à pression équivalente.

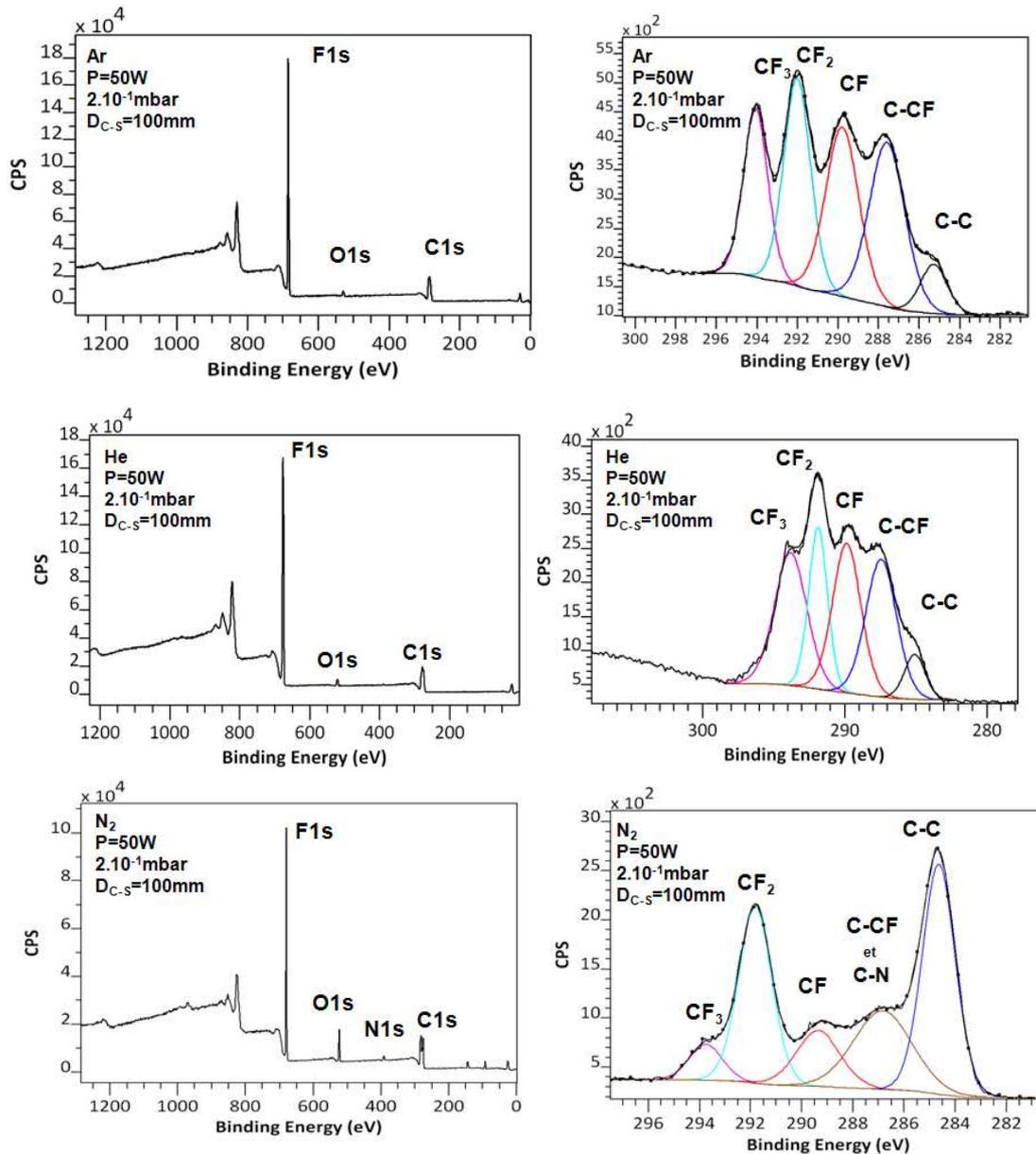


Figure 71 : Spectres XPS généraux et haute définition sur C1s réalisés sur les couches minces polymère plasma fluorées élaborées à partir d'une cible PTFE pour différents gaz plasmagènes sous les conditions de dépôt suivantes (Puissance = 100W ; Pression = 2,5.10⁻² mbar ; D_{C-S} = 100mm)

Les résultats obtenus avec l'azote montrent que les dépôts présentent une très faible teneur en groupements CF_3 et par contre une concentration importante en groupements C-C. Par ailleurs, il est à noter que l'incorporation de groupements azotés (C-N) au sein de la couche mince est également détectée par XPS. La teneur de ces groupements C-N augmentant avec la pression d'azote.

Tableau 6 : Détail des compositions chimiques de surface pour différents gaz, évaluées par déconvolution et intégration du pic C1s en analyse XPS en haute résolution

Cible	Puissance	Pression	Distance $c-s$	Gaz	CF_3 (%)	CF_2 (%)	CF	C-CF	C-N	C-C	[F]/[C]
PTFE	50W	$2 \cdot 10^{-1}$ mbar	100mm	Ar	22,3	27,0	31,3	14,4		5,0	1,522
				He	19,5	26,6	32,0	16,3		5,6	1,437
				N_2	5,2	24,8	11,9		27,5	30,6	0,771

2.3 Influence de la pression de pulvérisation

La pression de pulvérisation a une influence directe sur la composition chimique des couches minces élaborées²⁵. En effet, à une puissance de pulvérisation constante, le fait d'augmenter la pression du gaz de pulvérisation va engendrer une diminution de l'énergie des ions. En réduisant l'énergie moyenne des ions, la cible PTFE subit une fragmentation moins importante et de ce fait la nature des fragments émis sont différents. De plus, le libre parcours moyen est d'autant plus réduit que la pression est importante pour une même espèce au sein du plasma et seule une infime partie des espèces participant à la croissance de la couche arriveront au-delà d'une certaine pression, faisant chuter les taux de dépôt.

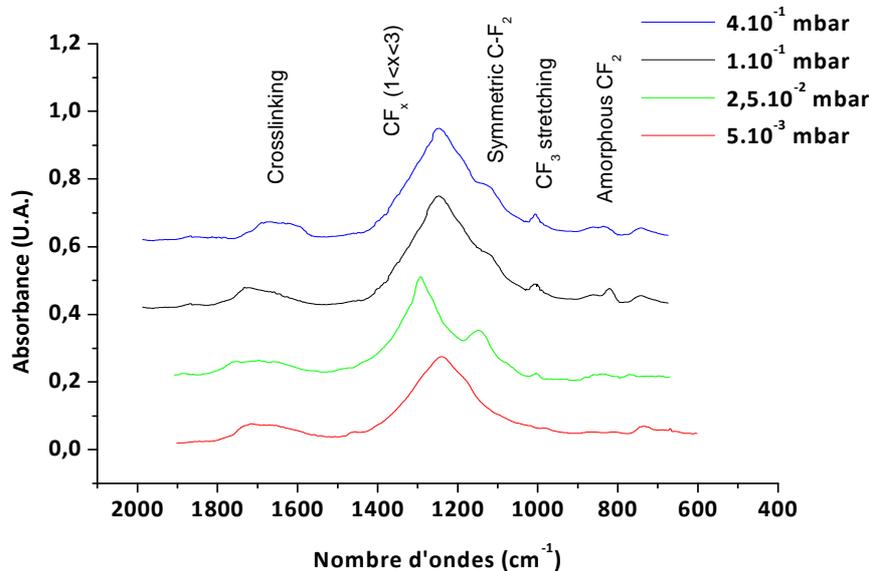


Figure 72 : Spectres FTIR-ATR obtenus en absorbance sur les couches minces polymère plasma fluorées élaborées à partir d'une cible PTFE pour différentes pressions sous les conditions de dépôt suivantes (Gaz = argon ; Puissance = 50W ; $D_{C-S} = 100\text{mm}$)

Les spectres FTIR-ATR (figure 72) et XPS (figure 73) dévoilent ces différences de compositions chimiques des films minces en augmentant la pression. En augmentant la pression, les groupements CF_2 et CF_3 sont en plus grande abondance, ce qui engendre une augmentation significative du rapport $[\text{F}]/[\text{C}]$ de 1,18 pour une pression de 5.10^{-3} mbar à 1,54 pour une pression de 4.10^{-1} mbar (tableau 7).

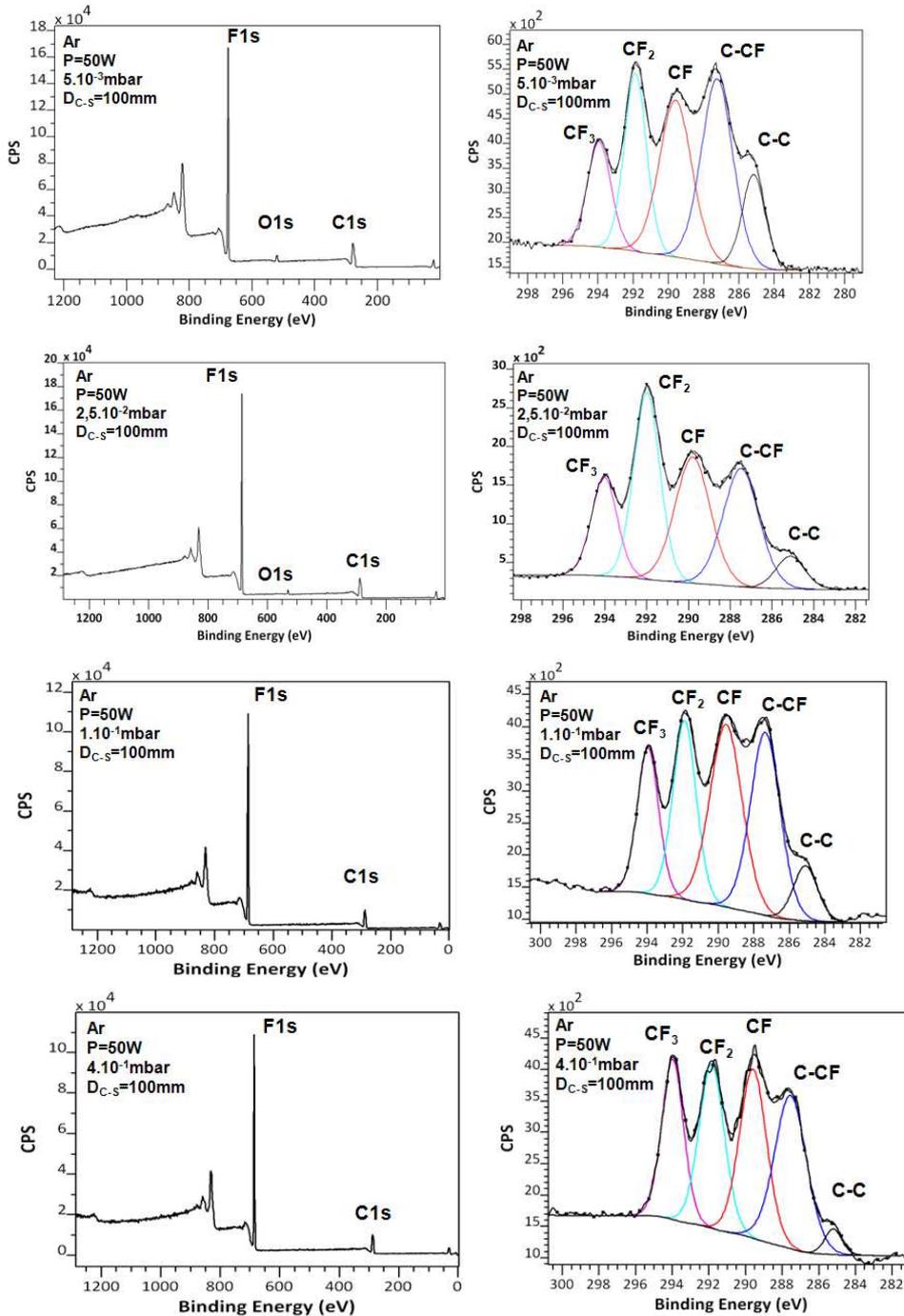


Figure 73 : Spectres XPS généraux et en haute définition sur C1s réalisés sur les couches minces polymère plasma fluoré élaborées à partir d'une cible PTFE pour différentes pressions sous les conditions de dépôt suivantes (Gaz = Argon ; Puissance = 50W ; D_{C-S} = 100mm)

Tableau 7 : Détail des compositions chimiques de surface pour différentes puissances, évaluées par déconvolution et intégration du pic C1s en analyse XPS en haute résolution.

Cible	Gaz	Puissance	Distance d_{c-s}	Pression	CF ₃ (%)	CF ₂ (%)	CF	C-CF	C-C	[C]/[F]
PTFE	Argon	50 W	100mm	5.10 ⁻³ mbar	15,58	24,06	22,90	28,18	9,28	1,18
				2,5.10 ⁻² mbar	21,20	26,20	30,90	16,20	5,50	1,47
				1.10 ⁻¹ mbar	22,80	27,80	24,80	19,10	5,50	1,49
				4.10 ⁻¹ mbar	24,60	25,30	29,40	15,40	5,30	1,54

2.4 Influence de la distance cible/substrat

Tout comme les paramètres précédemment évoqués, la distance entre la cible et le substrat va influencer considérablement la nature chimique des couches minces produites. Bien que n'ayant pas d'influence sur le bombardement de la cible, l'ajustement de cette distance va engendrer des différences au niveau du trajet, que les fragments éjectés doivent parcourir. Drabik et al ¹⁴⁵ ont étudié en détail ce critère, les résultats évoquant deux régimes distincts. Les conclusions de cette étude montrent que pour des pressions de pulvérisation élevées (5.10⁻¹ mbar) et une D_{c-s} supérieur à 250mm, la concentration en groupement CF₂ atteint 75% , la valeur [F]/[C] calculée étant alors de 1,93. Le film mince ainsi obtenu a une composition chimique très proche de celle de la cible PTFE ([F]/[C] = 2). La structure chimique proposée est composée de chaînes carbonées C-C perpendiculaires au substrat sur lesquelles les chaînes latérales sont composées de groupements CF₂ ainsi que des groupements terminaux CF₃. Au cours de cette étude, ils démontrent également une importante inertie chimique de ces couches minces, significative de films faiblement réticulés comportant une proportion atténuée de sites de réaction (radicaux libres).

Ceci s'explique par les durées de vie des fragments éjectés de la cible qui diffèrent selon les espèces au sein du plasma. La durée de vie de ces espèces est liée à leur réactivité chimique en phase gazeuse. A forte pression, augmenter la distance cible/substrat va favoriser la recombinaison de petits fragments moléculaires, notamment les groupements CF₂, pour former

des fragments plus importants composés de chaînes plus longues. Dans ces conditions, ces fragments plus lourds atteignent plus facilement le substrat, étant moins déviés par les collisions avec les molécules de gaz.

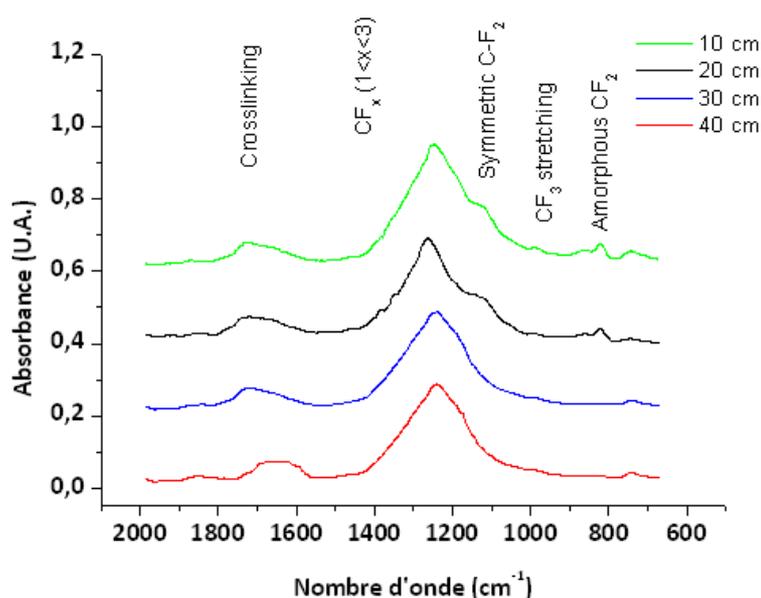


Figure 74 : Spectres FTIR-ATR de couches minces obtenues pour différentes distances cible/substrat pour des conditions de pulvérisation similaires ($P = 50\text{W}$, Pression = $4 \cdot 10^{-1}\text{mbar}$, Gaz = Ar)

Notre résultat diffère quelque peu de celui de Drabik et al. En effet, le problème principal réside dans le fait qu'à forte pression et à des distances cible/substrat élevées, les taux de dépôt étant tellement faibles qu'il est nécessaire, pour obtenir une couche mince de plusieurs dizaines de nanomètres, de déposer sur des temps très long. Les spécificités des cibles utilisées dans notre configuration (1" en diamètre et 0,125" en épaisseur) ne permettent pas d'obtenir des conditions de dépôt homogènes sur de longues durées (> à 120min). Les tests effectués sur notre bâti afin de cerner l'influence de la distance cible/substrat ont donc été réalisés à des pressions moins élevées ($2,5 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$). Les résultats obtenus dans ces conditions (figure 74 et 75) montrent très peu de similitudes avec l'étude de Drabik et al. En augmentant la distance cible/substrat à cette pression les recombinaisons évoquées précédemment, favorisant la présence des groupements CF₂ au sein

du film mince, n'ont pas lieu. Seule une baisse importante de la concentration en groupements CF_3 est relevée ainsi qu'une augmentation des C-C jusqu'à une distance de 300mm. Au-delà de 300mm de distance, l'allure du spectre XPS en haute définition du C1s change drastiquement pour révéler la présence majoritaire des groupements C-F au sein de la couche mince. Cette information est confirmée par les analyses FTIR-ATR qui dénotent surtout l'absence des bandes d'absorption caractéristiques des CF_2 et CF_3 stretching à 1165cm^{-1} et 990cm^{-1} . Par contre sur ce spectre, la présence d'une importante réticulation au sein du film est démontrée pour une distance cible/substrat de 400mm. Ceci s'explique principalement par la faible puissance de pulvérisation (50W) utilisée pour cette étude, engendrant des ions faiblement énergétiques. Ces ions faiblement énergétiques vont finalement privilégier une éjection des fragments de la cible en suivant une distribution sous-cosinus (décrit au paragraphe 1.2 de ce chapitre). Cette distribution peut finalement être défavorable à la croissance de films privilégiant une espèce particulière, peu de fragments arrivant à atteindre le substrat et peu de recombinaisons étant possibles.

Les rapports $[F]/[C]$ ne font finalement que diminuer en augmentant les distances cible/substrat pour ces conditions de dépôt (Tableau 8)

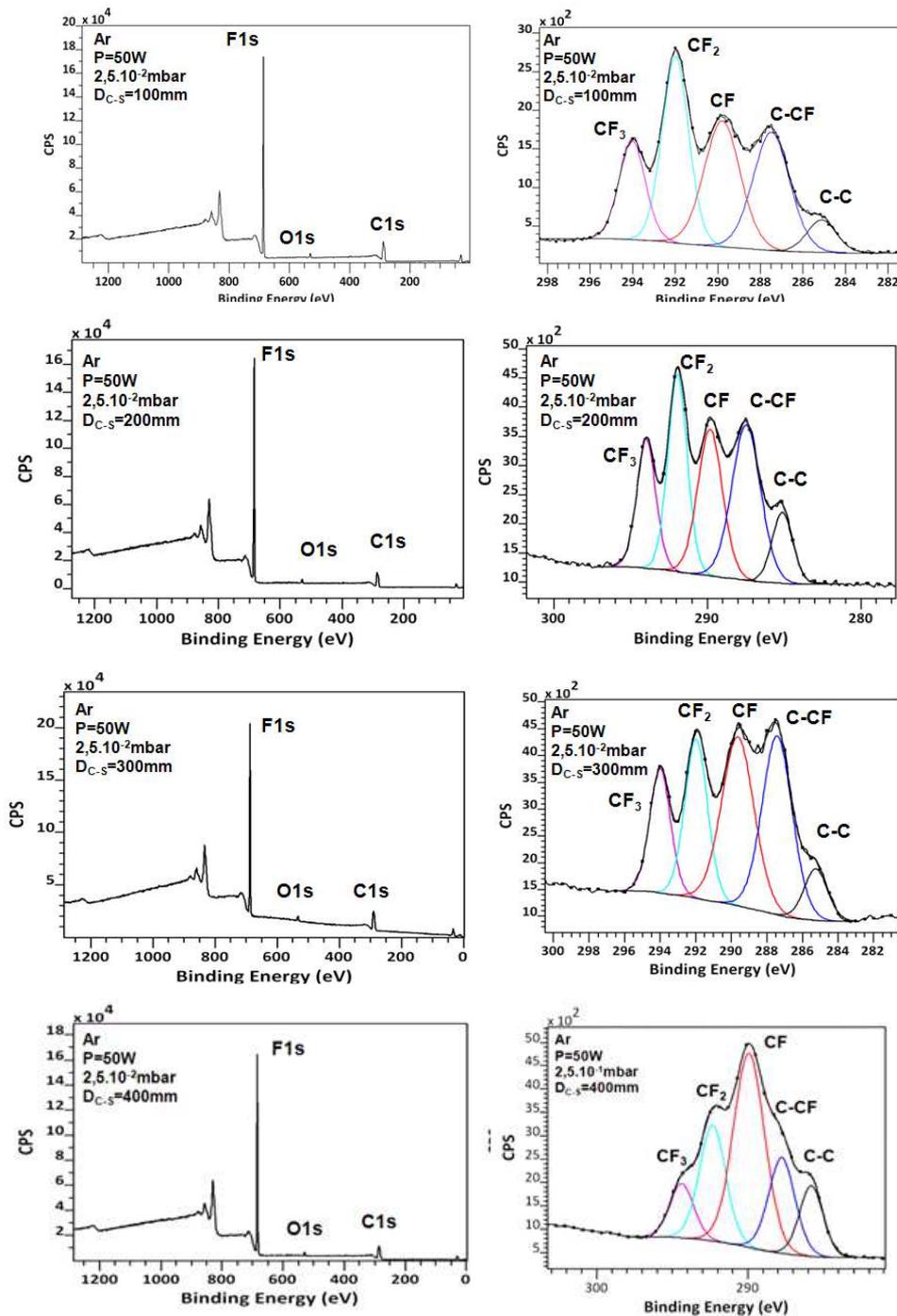


Figure 75 : Spectres XPS généraux et en haute définition sur C1s réalisés sur les couches minces polymère plasma fluorées élaborées à partir d'une cible PTFE pour différentes distances cible/substrat sous les conditions de dépôt suivantes (Gaz = Argon ; Puissance = 100W ; Pression = 2,5.10⁻² mbar)

Tableau 8 : Détail des compositions chimiques de surface pour différentes puissances, évaluées par déconvolution et intégration du pic C1s en analyse XPS en haute résolution.

Cible	Gaz	Puissance	Pression	Distance c-s	CF ₃ (%)	CF ₂ (%)	CF	C-CF	C-C	[F]/[C]
PTFE	Argon	50W	2,5.10 ⁻² mbar	100mm	21,2	26,2	30,9	16,2	5,5	1,47
				200mm	20,3	24,2	33,7	15,1	6,7	1,43
				300mm	16,6	19,7	33,1	25,5	5,1	1,22
				400mm	8,9	20,9	41,4	17,4	11,4	1,10

pulvérisation, la nature du gaz ainsi que la distance cible/substrat, vont largement influencer la composition chimique des couches minces plasma polymère produites. Toutefois il apparaît dans cette étude que les phénomènes mis en jeu sont complexes et qu'il est difficilement possible de prévoir les résultats. Les grandes tendances à retenir sont qu'il est préférable, pour produire des films à forte teneur en fluor, de privilégier des ions faiblement énergétiques afin de ne pas dégrader thermiquement la cible PTFE. Une parfaite maîtrise et compréhension des phénomènes intervenant lors de la pulvérisation cathodique magnétron de cibles PTFE permet tout de même, dans le cadre de l'obtention de films superhydrophobes, de diminuer la fragmentation de la cible. Dans ces conditions, le transport de certains fragments jusqu'au substrat est privilégié, en maîtrisant l'influence des paramètres de dépôt. L'augmentation de la teneur en fluor au sein de la couche mince, en favorisant la présence de groupements CF₃ et CF₂, est notamment possible en utilisant de faibles puissances de pulvérisation (50W) et de fortes pressions de gaz (4.10⁻¹mbar). L'argon sera préféré, présentant un rendement de pulvérisation inférieur à l'hélium, mais des rapports [F]/[C] supérieurs étant toutefois établis. De plus, il n'est pas souhaitable d'utiliser l'azote car il se retrouve finalement présent au sein de la couche mince produite sous la forme de groupements polaires, peu enclins à promouvoir l'état superhydrophobe. Nous avons démontré que par rapport à nos conditions de pulvérisation et la configuration de notre enceinte, nous ne pouvons pas nous permettre d'augmenter considérablement la distance cible substrat. En effet, les taux de dépôt extrêmement diminués pour des distances supérieures à 200mm. La cible PTFE arrivant en fin de vie avant d'obtenir un dépôt totalement couvrant. Nous avons donc privilégié

une autre direction, permettant d'atteindre une valeur maximale $[F]/[C]$ de 1,54 pour des conditions de dépôt optimisées (Gaz = argon ; $P = 50W$; Pression = $4.10^{-1}mbar$ et $D_{C-S} = 100mm$). Certes nous présentons des valeurs $[F]/[C]$ inférieures aux valeurs obtenus par Drabik et al, mais nos taux de dépôt restent suffisamment élevés pour envisager transférer ce procédé à une application industrielle ou technique. Toutefois pour pouvoir prétendre produire des surfaces superhydrophobes il est nécessaire d'obtenir des couches minces présentant une rugosité importante. Cerner l'influence des paramètres de dépôt sur la topographie et la microstructure des films produits est donc une nécessité.

3 Influence des paramètres de dépôt sur la microstructure et sur la topographie

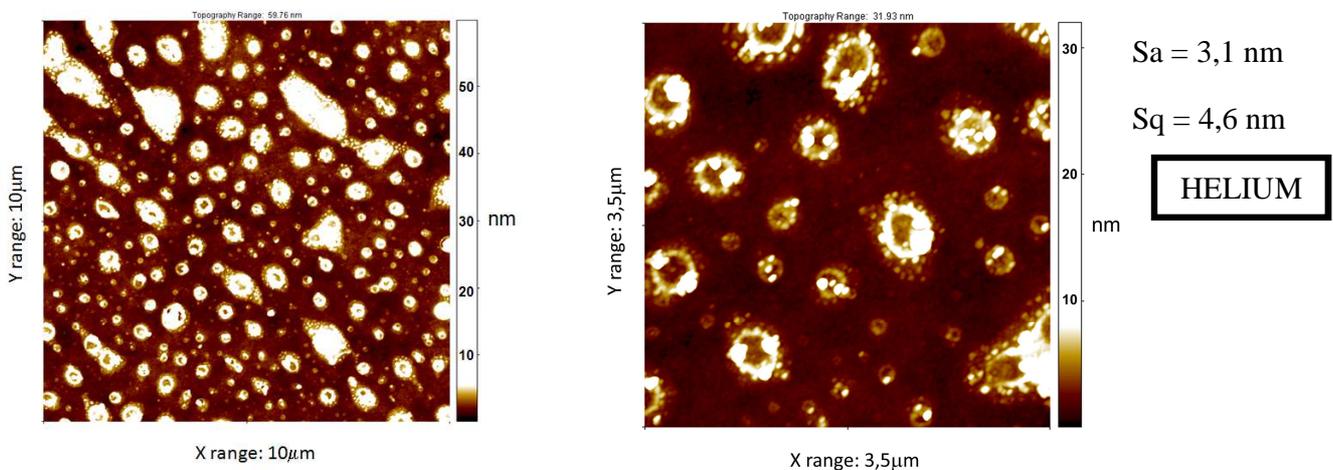
Dans ce chapitre, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux premières étapes de la croissance des films minces obtenus avec les différents gaz. Par la suite nous avons évalué l'influence des paramètres de dépôt sur la microstructure ainsi que sur la topographie des films minces produits.

3.1 Analyse des premières étapes de la croissance des films minces

L'analyse des premières étapes de la croissance d'un film permet généralement de comprendre un nombre important d'éléments concernant les mécanismes réactionnels se produisant au sein du plasma. Il est essentiel d'étudier ces étapes notamment pour définir les modes de croissance des films en fonction des paramètres de dépôt.

Afin d'analyser les premiers instants de la croissance des films nous avons réalisé des observations AFM sur des échantillons produits en respectant le protocole de dépôt (défini en annexe) sur des substrats de silicium, en arrêtant cependant la pulvérisation au bout de 30 secondes. Cette étude a été réalisée en faisant varier plusieurs paramètres, tels que : la puissance et la pression de pulvérisation ainsi que la nature des gaz. Les images AFM représentées à la

figure 76 montrent, pour les trois gaz, une croissance des films en îlots, répartis de façon homogène à la surface du substrat. Le mode de croissance pour une pression élevée (4.10^{-1} mbar) et une faible puissance (50W) est généralement de type Volmer-Weber, du fait de la faible énergie des espèces arrivant à la surface du substrat. Ceci est lié au régime de pulvérisation qui, à ces pressions, est généralement "thermalisé". Les différences observées sur ces images concernent la densité et la taille des îlots qui sont plus importantes pour l'hélium que pour l'argon et l'azote pour des temps de dépôt identiques. Ceci peut s'expliquer par les différences entre les libres parcours moyen qui vont engendrer moins de collisions dans le cas de l'hélium que pour l'argon et l'azote. On observe à fort grossissement concernant l'hélium, que ce sont en fait de petits îlots nanométriques qui coalescent et croissent selon un mode 3D. Ces observations étant confirmées par les valeurs des rugosités, augmentant par rapport à la rugosité initiale du silicium ($S_a = 0,65\text{nm}$ et $S_q = 0,79\text{nm}$), notamment pour les premières étapes de croissance sous hélium. Ces différents résultats sont en accord avec les différences entre les taux de croissances théoriques et expérimentaux évoqués précédemment pour ces différents gaz. Les analyses XPS réalisées sur ces échantillons montrent que le signal du silicium est encore présent, donc que le dépôt n'est pas totalement couvrant, pour une durée de dépôt d'environ 2 minutes pour l'hélium et d'approximativement 10 minutes pour l'argon et l'azote.



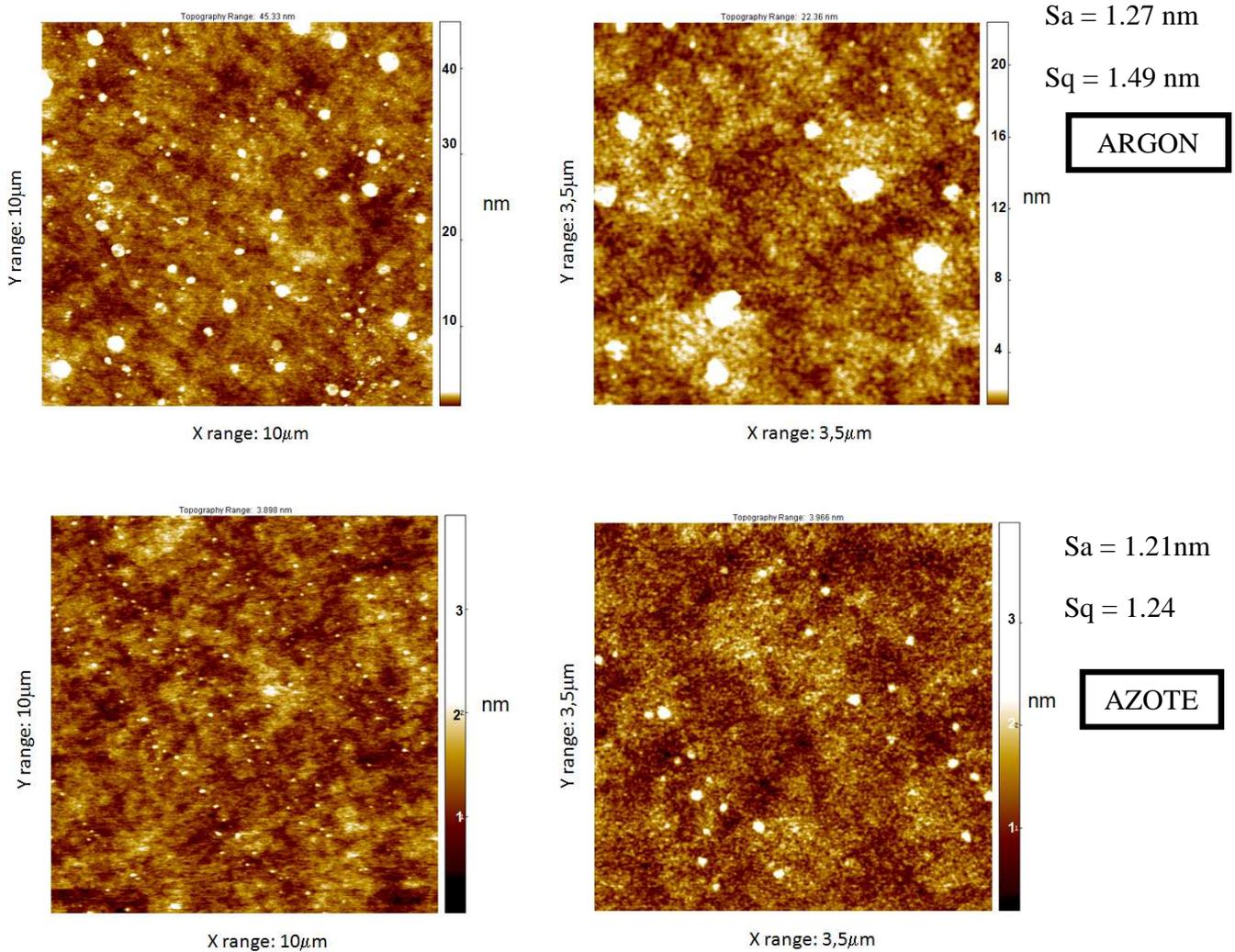


Figure 76 : Observations AFM à différents grossissements réalisées sur les premières étapes de la croissance des couches minces pour différents gaz plasmagènes sous les conditions de dépôt suivantes (Puissance = 50W ; Pression = $4 \cdot 10^{-1}$ mbar ; $D_{C,S} = 100$ mm)

Pour des puissances plus élevées (100W et 200W) à des pressions identiques, le mode de croissance des couches est identique à ceux observés à plus faible puissance (50W). Seul le temps pour obtenir un film couvrant diminue légèrement. Dans notre configuration la puissance

n'influe pas sur le mode de croissance. Les essais effectués en diminuant la pression ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar) pour l'argon et l'azote, l'hélium étant limité aux pressions élevées, ont révélé par contre une croissance de type Stranski-Krastanov (figure 77), déduite notamment des rugosités évaluées sur ces premières étapes de dépôt, très proches de la rugosité initiale du substrat de silicium. En abaissant la pression on augmente le libre parcours moyen des espèces et par conséquent leur énergie lorsqu'elles arrivent sur le substrat. Ces espèces plus énergétiques vont avoir un degré de mobilité/diffusion plus ou moins limité à la surface du substrat.

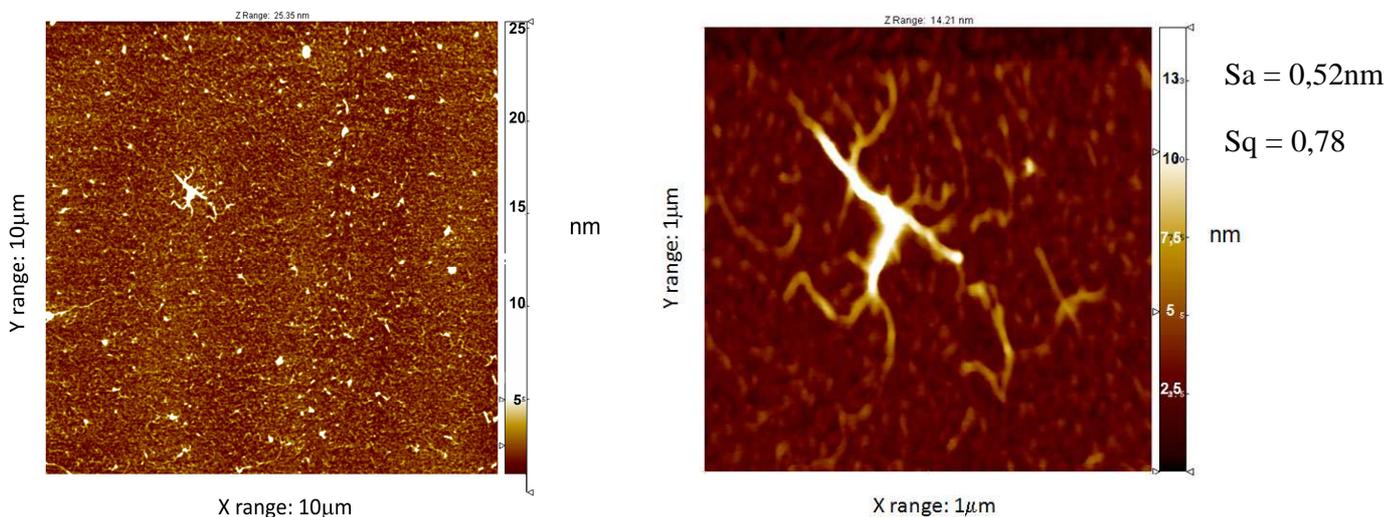


Figure 77 : Observations AFM à différents grossissements réalisées sur les premières étapes de la croissance d'une couche mince réalisée sous argon à partir des conditions de dépôt suivantes (Puissance = 50W ; Pression = $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar ; $D_{C-S} = 100$ mm)

Les observations réalisées sur la figure 33 montrent également que dans ces conditions de dépôt, les premières étapes de la croissance se font avec l'apparition de ce qui pourrait s'apparenter à des nano-dendrites. Ces nanostructures, généralement caractéristiques d'instabilités de croissance de phases cristallines limitées au niveau des effets de diffusion atomiques, ne sont généralement pas observées lors de la croissance de matériaux amorphes. Il est plus rigoureux de considérer ces nanostructures comme des agrégats fractals générés par des limitations au niveau de la

diffusion des espèces pour former des agrégats^{146,147}, plus communément nommées DLA (Diffusion Limited Aggregation).

3.2 Topographie et microstructure des couches minces

Les morphologies des échantillons produits dans les conditions de dépôt optimisées (gaz = argon ; Puissance = 50W ; Pression = $4 \cdot 10^{-1}$ mbar ; $D_{C-S} = 100$ mm), d'épaisseurs comprises entre une dizaine jusqu'à une centaine de nanomètres, ont été observées par MEB (Figure 78) et AFM (Figure 79).

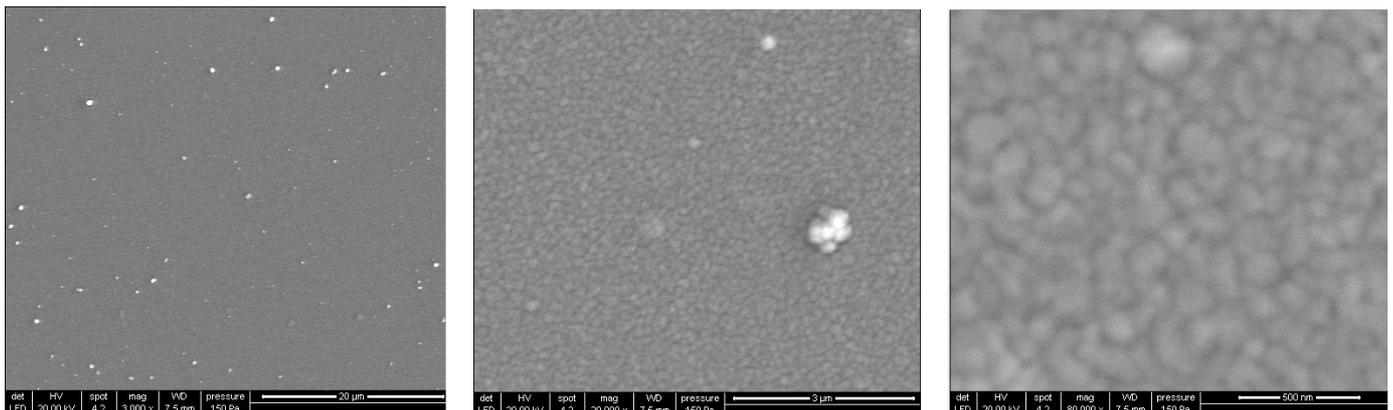


Figure 78 : Images MEB à différents grossissements réalisées sur une couche mince de 80nm d'épaisseur produite sous argon à partir des conditions de dépôt suivantes (Puissance = 50W ; Pression = $4 \cdot 10^{-1}$ mbar ; $D_{C-S} = 100$ mm)

Les observations réalisées sur des dépôts réalisés à des pressions élevées et à faible puissance révèlent des morphologies identiques pour les trois gaz utilisés. On note la présence de nanosphères de l'ordre de la dizaine de nanomètres de diamètre agglomérées entre elles, recouvrant toute la surface du substrat.

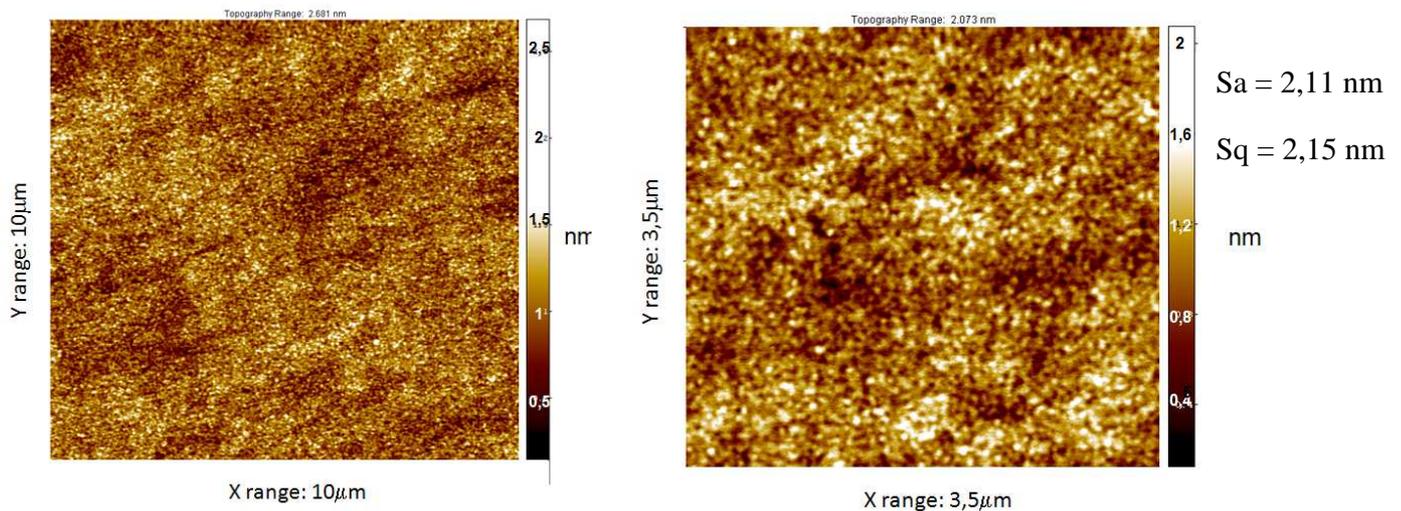


Figure 79 : Clichés AFM à différents grossissements réalisées sur une couche mince de 80nm d'épaisseur produite sous argon à partir des conditions de dépôt suivantes (Puissance = 50W ; Pression = $4 \cdot 10^{-1}$ mbar ; $D_{C-S} = 100$ mm)

Les surfaces produites sont majoritairement exemptes de défaut de type "pinhole" ou liés à des inhomogénéités de croissance. Les rugosités évaluées à la surface des substrats montrent qu'elles sont équivalentes pour les différents gaz (Tableau 9).

Pour de tels niveaux de pression, la pulvérisation est en régime "thermalisé", les espèces ayant perdu l'ensemble de leur énergie cinétique du fait du trop grand nombre de collisions. Ces conditions de dépôt sont généralement propices à la formation d'agrégats. Toutefois bien qu'ayant fait varier la nature des gaz, aucune différence n'est observée quant à la rugosité finale des couches minces. Seuls les taux de dépôts sont affectés de manière significative en considérant différents gaz.

Tableau 9 : Evaluation des rugosités évaluées par AFM à la surface d'échantillons d'une épaisseur de 80nm produites à partir de différents gaz sous les conditions de dépôt suivantes (Puissance = 50W ; Pression = 4.10^{-1} mbar ; D_{C-S} = 100mm).

Cible	Puissance	Pression	Distance $c-s$	Gaz	Sa (nm)	Sq (nm)
PTFE	50W	4.10^{-1} mbar	100mm	Argon	2,11	2,15
				Hélium	2,06	2,11
				Azote	1,78	1,82

4 Evaluation des propriétés hydrophobes des couches minces

Des mesures d'angle de contact à l'eau en mode statique ont été réalisées sur l'ensemble des couches minces produites pour chaque condition de dépôt. Les teneurs en fluor à la surfaces des films, à travers les rapports [F]/[C] évalués par XPS, et les propriétés hydrophobes des films peuvent ainsi être corrélées (tableau 10).

Les résultats montrent qu'il existe une concordance parfaite entre les angles de contact et les concentrations chimiques de surface. Du fait de la composition chimique simple des films, constitués pour une grande majorité exclusivement de carbone et fluor. Des traces d'oxygène, sont décelées par XPS mais toujours en même proportion. De grosses diminutions au niveau des mesures d'angle de contact sont observées sur les dépôts réalisés sous azote du fait de la présence de groupements polaires au sein de la couche mince. De ce fait l'azote n'est pas un candidat intéressant pour atteindre des propriétés superhydrophobes par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible PTFE.

Tableau 10 : tableau récapitulatif des teneurs en fluor des couches minces et des angles de contact à l'eau en mode statique

Cible	Gaz	Pression	Distance c_s	Puissance RF	[F]/[C]	Angle de contact (°)*
PTFE	Argon	$2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar	100mm	50W	1,47	$119,3 \pm 1,9$
				100W	1,35	$118,1 \pm 1,7$
				150W	1,32	$114,3 \pm 1,4$
				200W	1,28	$115,2 \pm 1,7$
				300W	1,32	$110,7 \pm 1,7$
PTFE	Argon	$2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar	100mm	50W	1,47	$119,3 \pm 1,9$
			200mm		1,43	$114,0 \pm 1,9$
			300mm		1,22	$110,8 \pm 2,5$
			400mm		1,10	$103,5 \pm 2,9$
PTFE	Argon	$5 \cdot 10^{-3}$ mbar	100mm	50W	1,18	$112,9 \pm 1,2$
		$2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar			1,47	$119,3 \pm 1,9$
		$1 \cdot 10^{-1}$ mbar			1,49	$119,9 \pm 1,4$
		$4 \cdot 10^{-1}$ mbar			1,54	$125,4 \pm 1,5$
PTFE	Ar	$2 \cdot 10^{-1}$ mbar	100mm	50W	1,52	$124,0 \pm 2,1$
	He				1,44	$120,7 \pm 2,4$
	N ₂				0,77	$90,8 \pm 1,2$

* Evaluations réalisées sur la base de 5 mesures successives

Par cette méthode de dépôt, les valeurs maximales atteintes au niveau des angles de contact à l'eau sont de l'ordre de 125° pour un dépôt réalisé sous argon à une pression élevée ($4 \cdot 10^{-1}$ mbar) et à une puissance RF faible (50W). Il n'est pas possible du fait de la faible rugosité des films produits d'obtenir des valeurs plus importantes (Figure 80).

Pour pouvoir atteindre des propriétés superhydrophobe, il est nécessaire de pouvoir augmenter la rugosité des substrats au préalable avant d'appliquer les couches minces obtenues en utilisant les conditions de dépôt optimisées.

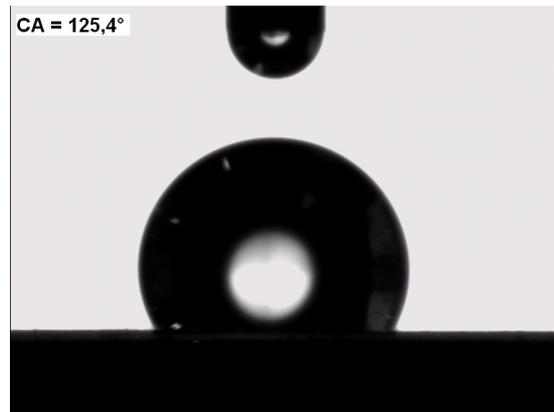


Figure 80 : Mesure d'angle de contact à l'eau en mode statique (selon la méthode de la goutte posée) effectuée sur un film mince présentant le rapport $[F]/[C]$ le plus élevé (1,54).

CONCLUSION :

Au cours de ce chapitre, la caractérisation complète, non seulement de l'enceinte de dépôt, mais également de la technique LA-MS elle-même a été réalisée. La focalisation du faisceau laser au niveau de l'enceinte de dépôt a représenté un travail important du fait de la nécessité d'obtenir une bonne précision et une bonne répétabilité des irradiations laser. Il est possible à présent d'ajuster la taille du spot du laser, sa fluence, sa longueur d'onde ainsi que sa fréquence avec une parfaite maîtrise sous différentes conditions d'irradiation.

Le dépôt de couches minces fluorées par la technique de pulvérisation cathodique magnétron à partir de cibles polymères a également été exploré en détail. L'ensemble du dispositif utilisant une cible PTFE a été caractérisé, concernant les conditions de pulvérisation de ce type de cible. L'influence des paramètres plasma (puissance RF, pression, gaz et distance cible/substrat) sur la décharge et notamment sur les taux de dépôt, les compositions chimiques ainsi que les morphologies/topographies des films minces élaborés ont été exposés.

Les conditions optimales de décharge ont ainsi été déterminées, permettant d'obtenir des films présentant des valeurs maximales de teneur en fluor, en suivant le rapport $[F]/[C]$. Pour cela nous avons démontré qu'il est préférable de favoriser l'argon comme gaz plasmagène, d'utiliser des pressions de pulvérisation élevées ($4 \cdot 10^{-1}$ mbar) ainsi que des puissances RF faibles (50W). La distance n'influençant que très peu, dans notre configuration, les vitesses de dépôt.

L'analyse des premières étapes de la croissance des films a montré que, pour ces conditions optimisées, le mode de croissance était du type Volmer-Weber. L'observation des morphologies des couches minces finales a démontré la présence de nanosphères agglomérées du fait du régime de pulvérisation, dans ces conditions de plasma. Ce régime privilégiant un grand nombre d'espèces thermalisées s'agglomérant au sein du plasma lors de leur transport de la cible vers le substrat

et venant se physisorber à la surface du substrat avec une énergie faible. Ces morphologies, ne sont observées qu'à des pressions élevées ($> 1.10^{-1}$ mbar) mais ne permettent toutefois pas d'obtenir des rugosités importantes ($S_q < 5\text{nm}$).

Finalement, l'évaluation des performances des films minces fluorés montrent qu'il n'est pas possible d'obtenir des propriétés superhydrophobes en utilisant la seule méthode de pulvérisation cathodique magnétron. Les rugosités des films élaborés n'étant pas suffisantes pour atteindre des angles de contact à l'eau supérieurs à 125° . Ceci démontre l'intérêt de développer une technique hybride et de réaliser le couplage avec le laser, ce dernier pouvant permettre de contrôler la rugosité d'un grand nombre de substrat de nature différente. Le dépôt d'une couche mince, dans les conditions optimisées citées, sur ces différentes microstructures représente une voie intéressante pour l'obtention de propriétés superhydrophobes présentant des régimes de mouillabilité contrôlés.

Chapitre 4 - Obtention de propriétés superhydrophobes ajustables sur un substrat PET

Ce chapitre est consacré à décrire les phénomènes intervenant lors de la photoablation laser d'un film PET (Polyéthylène(terephthalate)) et à détailler l'influence des différents paramètres d'irradiation sur la topographie de ce polymère. L'intérêt de la technique LA-MS et de l'association d'un laser Nd:YAG ($\lambda=266\text{nm}$) au bâti de pulvérisation cathodique magnétron est de bénéficier d'un moyen fiable permettant de contrôler la rugosité de surface de certains polymères en fonction des paramètres d'irradiation (fluence, atmosphère, pression, fréquence), préliminairement à la réalisation des dépôts. Les différentes rugosités obtenues permettent ainsi, après dépôt du polymère plasma fluoré dans les conditions optimisées (cf chapitre 3), de déterminer la part de ce paramètre sur les propriétés superhydrophobes. Il est également possible de montrer par ailleurs qu'il est parfaitement possible de maîtriser l'état de mouillage des surfaces par cette méthode tant le degré de contrôle est important. L'idée étant de démontrer qu'il est aisé, par le biais de la technique LA-MS, de produire des propriétés superhydrophobes ajustables sur des échantillons PET en utilisant un laser Nd:YAG et des conditions d'irradiations adaptées.

1. Principe de photoablation du PET par un laser Nd :YAG pulsé ($\lambda=266\text{nm}$)

La photoablation de polymères par des lasers ainsi que les processus associés ont été largement étudiés depuis le début des années 1980^{148,149}. Récemment, de nombreuses recherches ont été menées utilisant plus particulièrement des lasers émettant de l'ultra-violet à l'infra-rouge afin d'obtenir rapidement des structures micro et nanométriques de très haute qualité sur de très nombreux matériaux^{150, 151}. De nombreux travaux concernent également l'ablation laser de substrats PET par des laser UV¹⁵² dans le but de réaliser des micro/nano structures contrôlées mais aussi pour promouvoir l'adhérence des couches minces lors de procédés de métallisation⁵¹. Le PET est fréquemment utilisé pour ses bonnes propriétés mécaniques et optiques dans le domaine de la microélectronique et sert de substrat de base aux FEDs (Flexible Electronic Devices).

1.1. Généralités

L'ablation laser d'un matériau polymère dépend de nombreux critères relatifs à la nature de l'irradiation (longueur d'onde, fluence, longueur du pulse), des propriétés intrinsèques du matériau (propriétés chimiques, physiques et état de surface) ainsi que des conditions d'ablation (pression, composition de l'atmosphère, orientation du substrat par rapport au faisceau laser,...). L'ablation laser d'un matériau est induite par l'interaction de photons d'énergie élevée localisés sur un faible volume de matière. Lors de l'interaction laser/matière, seule une partie de l'énergie des photons est absorbée par le substrat, une fraction est transmise et une autre fraction est réfléchiée en fonction de la nature du matériau et de celle de l'irradiation laser. Cette quantité d'énergie absorbée peut être déterminée par la relation suivante :

$$A_{\lambda} + R_{\lambda} + T_{\lambda} = 1$$

Avec A_{λ} , R_{λ} et T_{λ} les coefficients d'absorption de réflexion et de transmission du matériau à une longueur d'onde λ .

Finalement le coefficient peut être représenté en fonction de l'indice de réfraction n_λ du matériau ainsi que son coefficient d'extinction k_λ : $A_\lambda = 1 - R_\lambda - T_\lambda = \frac{4.n_\lambda}{(n_\lambda+1)^2+k_\lambda^2}$ avec T_λ , considéré négligeable du fait de l'épaisseur importante du matériau irradié.

La figure 81 représente le coefficient d'absorption évalué pour le PET à différentes longueurs d'onde. Il est compréhensible, d'après cette représentation, que la majorité des études concernant l'ablation laser du PET ont été effectuées en utilisant des lasers excimère ArF, émettant à une longueur d'onde de 193nm. Dans cette étude nous avons préférentiellement opté pour un laser Nd :YAG quadruplé en fréquence émettant à 266nm, du fait du coefficient d'absorption du PET suffisamment important à cette longueur d'onde.

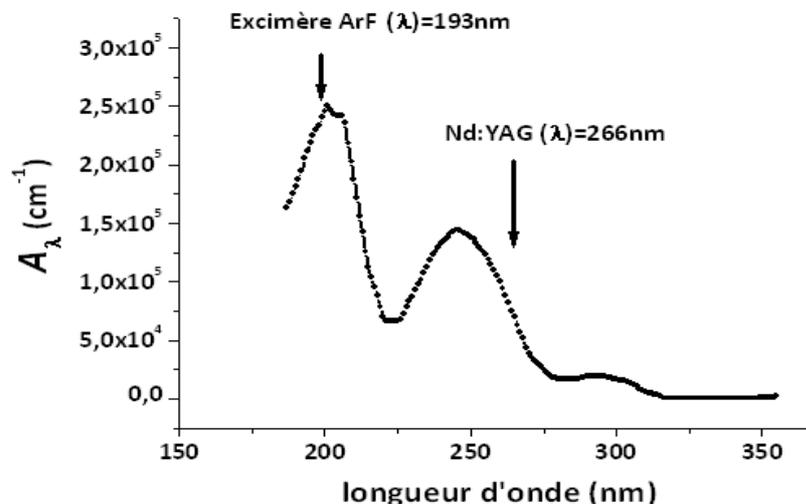


Figure 81 : Représentation du coefficient d'absorption du PET pour différentes longueurs d'onde.

L'ablation n'est possible que si le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde d'irradiation (λ) est suffisant pour circonscrire la propagation à une faible profondeur et ainsi concentrer l'énergie des photons à un volume minimum. Du fait des transferts d'énergie au sein

du substrat (diffusivité et/ou conductivité thermique) il est nécessaire pour pouvoir atteindre des régimes d'ablation d'utiliser des temps d'interaction (durées de pulses) courts, généralement du domaine de la nanoseconde.

Il est toutefois essentiel, pour provoquer l'ablation de la matrice polymère, d'égaliser une valeur de fluence critique, appelé seuil d'ablation. Ce seuil d'ablation est dépendant de la nature du polymère ainsi que de la longueur d'onde du laser. Il correspond à une densité d'énergie minimale permettant de rompre suffisant de liaisons chimiques afin d'atteindre un régime de pulvérisation de la surface.

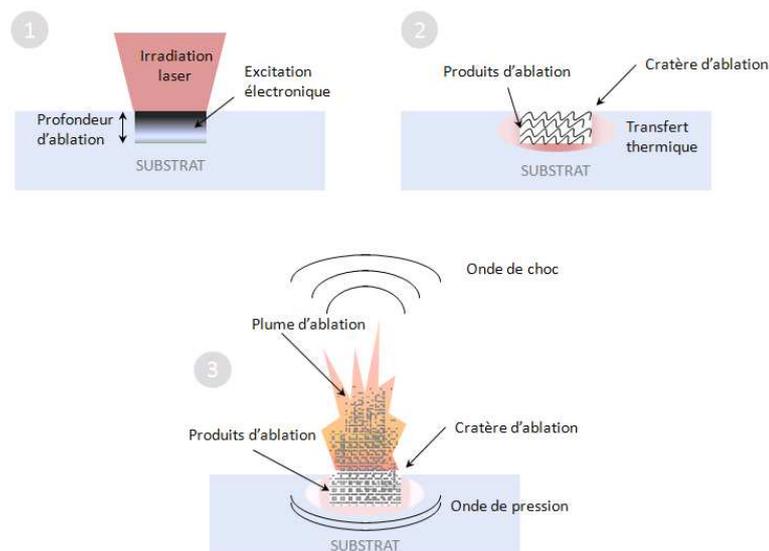


Figure 82 : Description des étapes intervenant lors de l'ablation laser

Le phénomène d'éjection de matière lors de l'ablation d'un solide par une irradiation laser est largement décrit dans la littérature. Il peut se décomposer en plusieurs étapes (Figure 82) et se décrire de la sorte :

- 1- Le faisceau laser incident atteint la surface du polymère et une partie de son énergie est absorbée. Cette énergie va engendrer une excitation électronique des molécules constituant le substrat.

- 2- L'excitation électronique peut dès lors être transférée sous forme de chaleur et générer des scissions de chaînes, associées à une désorption de fragments moléculaires. Ces réactions sont assimilées à des processus thermiques. Il est possible également, dans certaines conditions que l'excitation électronique engendre directement les scissions de chaînes sans transfert d'énergie. Ce processus intervenant dans des conditions énergétiques plus favorables (accord entre la longueur d'onde de l'irradiation et l'énergie de liaison chimiques qui constituent le matériau à ablater) est appelé photo-ablation. Ces deux processus interviennent toujours simultanément avec des ratios qui diffèrent en fonction de la longueur d'onde et de la nature du matériau.
- 3- La pression locale élevée engendrée lors de l'ablation va créer l'éjection de matière sous la forme de produits d'ablation et ainsi créer la plume d'ablation.
- 4- L'expansion de la plume d'ablation va comprimer le gaz devant elle lors de sa progression et ainsi générer une onde de choc qui se propage dans l'atmosphère mais également une onde de pression à travers le matériau. L'intensité de l'onde de choc et l'onde de pression est fortement dépendante de la pression et de la nature de l'atmosphère ainsi que de la nature de l'irradiation.

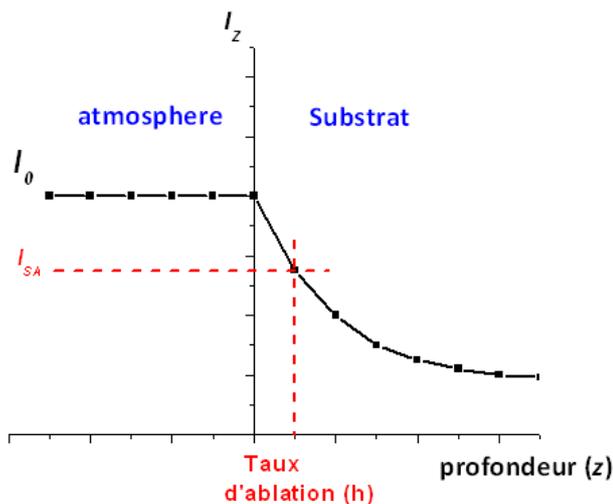
La profondeur de pénétration (Z) du rayonnement laser au sein de la matrice polymère peut être évaluée en fonction du coefficient d'absorption efficace (α_{eff}) de la manière suivante :

$$Z = \frac{1}{\alpha_{eff}} \quad \text{avec :} \quad \alpha_{eff} = \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \right)$$

Il est possible dès lors, en se basant sur l'absorption des matériaux selon la loi de Beer-Lambert, de tracer les profils d'énergie du rayonnement en fonction de la profondeur (Figure 83) :

$$I_Z = I_0 \cdot A_\lambda \cdot e^{-\alpha_{eff} \cdot Z} = I_{A_\lambda} \cdot e^{-\alpha_{eff} \cdot Z}$$

I_0 représentant l'intensité incidente en sortie de laser et I_{A_λ} représente l'intensité absorbée par le matériau.



$$I_z = I_{A_\lambda} \cdot e^{-\alpha_{eff} \cdot z}$$

représente l'intensité du rayonnement

I_0 représente l'intensité initiale

I_{SA} représente l'intensité au seuil d'ablation

Figure 83 : profil d'intensité schématisé d'un rayonnement laser en fonction de la profondeur de l'échantillon selon la loi de Beer-Lambert

Les mécanismes d'ablation de substrats polymères dépendent donc de la nature du substrat ainsi que de l'irradiation laser principalement la longueur d'onde, la durée du pulse et la fluence qui doit être supérieure à une valeur seuil, appelée seuil d'ablation, sous laquelle l'ablation ne peut avoir lieu.

La valeur seuil de fluence (F_{SA}) permettant l'ablation du substrat polymère peut varier en fonction de certains paramètres, notamment ceux influençant ses propriétés optiques et donc son coefficient d'absorption (cristallinité, son orientation cristalline ainsi que certains additifs éventuellement employés).

En remplaçant l'intensité du rayonnement par la fluence (F) dans l'équation représentant I_z , on peut évaluer la profondeur ablatée, communément appelée taux d'ablation (h) :

$$F_{SA} = F \cdot e^{-\alpha_{eff} \cdot h}$$

$$h(F) = \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln(F) - \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln(F_{SA})$$

Il est dès lors possible de représenter le taux d'ablation en fonction de la fluence (Figure 84).

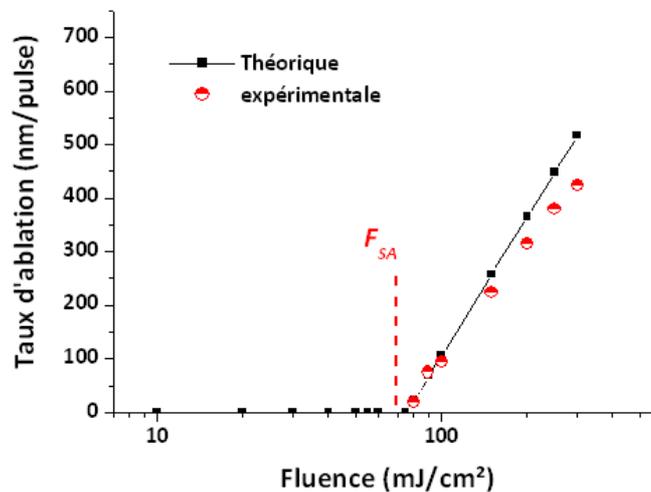


Figure 84 : représentation du taux d'ablation du PET théorique et expérimental en fonction de la fonction logarithmique de la fluence du laser à $\lambda=266\text{nm}$

Les valeurs expérimentales des taux d'ablation ainsi que les valeurs des seuils d'ablation (extrapolation des taux d'ablation nuls) ont été obtenues en utilisant une microbalance à quartz sur laquelle l'échantillon est fixé et en évaluant la perte de masse de l'échantillon en moyennant les résultats obtenus sur dix pulsations laser. En connaissant la taille du spot laser ainsi que la densité du matériau il est possible de remonter directement au taux d'ablation/pulse. Nous observons que les valeurs expérimentales sont relativement proches de celles obtenues théoriquement. Toutefois à des fluences élevées les valeurs divergent légèrement. Cet effet a été largement décrit dans la littérature^{153,154}, comme étant provoqué par l'absorption d'une fraction

de la fluence initiale du rayonnement laser par les débris moléculaires éjectés lors de l'ablation. Lazare et al dissocient la phase d'ablation d'un polymère par une impulsion laser en trois phases:

- 1- Une phase de pré-ablation, relativement courte, pendant laquelle l'intensité du rayonnement laser augmente progressivement jusqu'au dépassement de l'intensité correspondant au seuil d'ablation
- 2- La phase d'ablation (Figure 82) au cours de laquelle les fragments moléculaires sont éjectés
- 3- La phase de post-ablation, démontrant une diminution de l'intensité du rayonnement par un effet d'écran provoqué par les débris moléculaires éjectés de la surface pendant la phase d'ablation.

Cette théorie a initié le modèle dit de « l'interface mouvante »¹⁵⁵, due à l'atténuation de l'intensité initiale du rayonnement laser, provoquée par les fragments moléculaires émis, ayant un effet d'écran. Cette étude a été démontrée à l'aide de lasers excimère à des longueurs d'ondes $\lambda = 193\text{nm}$ et 248nm et des longueurs de pulses de 35ns . Toutefois nous montrons à travers ces travaux que ce modèle s'applique également pour décrire l'ablation de substrats polymère par des laser Nd :YAG à une longueur d'onde $\lambda=266\text{nm}$ et pour des longueurs de pulse plus courtes, de l'ordre de $4\text{-}6\text{ns}$.

1.2. Modifications chimiques et microstructurales du PET sous irradiation laser

La plupart des études relatant l'ablation de substrats PET ont été réalisées par des Laser excimère à des longueurs d'onde $\lambda = 193\text{nm}$ ¹⁵⁶, 248nm ¹⁵⁷. Seuls quelques travaux¹⁵⁸ traitent de l'ablation de ce type de substrat polymère par des lasers Nd :YAG à $\lambda = 266\text{nm}$. A cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption de la matrice PET est plus faible et donc la précision sur les profondeurs ablatées est moindre. Toutefois nous montrerons que la grande flexibilité de ces

lasers permet de maîtriser parfaitement les conditions d'ablation sur ce type de polymère. Les irradiations engendrant des modifications chimiques et topographiques dépendantes des conditions de traitement.

1.2.1. Modifications chimiques

L'ensemble des études, consacrées à l'ablation laser du PET et aux modification chimiques engendrées à sa surface à différentes longueurs d'onde, ont été réalisées à la pression atmosphérique^{14,159,160,161}. Ces études démontrent que, pour des valeurs de fluences supérieures au seuil d'ablation, on observe une photo-décomposition du PET¹⁶², accompagnée de l'expulsion de molécules CO et CO₂¹², engendrant une diminution de la teneur en oxygène en surface, évaluée par analyse XPS. Lazare et Benet¹⁶³ ont démontré que la diminution du ratio O/C était accompagnée d'une amorphisation de la surface. Très peu de travaux par contre, évoquent ce type de modifications sous atmosphère contrôlée. S. Petit-Boileau¹⁰ s'est toutefois appliquée à comparer les différences de compositions chimiques obtenues par irradiation laser (193nm et 248nm) du PET sous air et sous hélium. Cette étude démontre qu'une irradiation sous air augmente le ratio O/C du fait de la présence d'oxygène dans la couverture gazeuse à la surface de l'échantillon. Il existe donc une compétition entre les phénomènes de décarboxylation et d'oxydation par l'incorporation d'oxygène, présent dans l'air, sur les chaînes polymériques. Ce ratio est considérablement augmenté pour des fluences proches du seuil d'ablation et chute par contre pour des fluences plus importantes. Sous Hélium, le ratio O/C diminue et ce ratio est d'autant plus faible que la fluence est proche du seuil d'ablation. Le phénomène de décarboxylation, (dissociation du groupement ester et élimination de CO₂ et CO), mis en évidence en couplant un spectromètre de masse à l'enceinte d'ablation est représenté sur la figure 85.

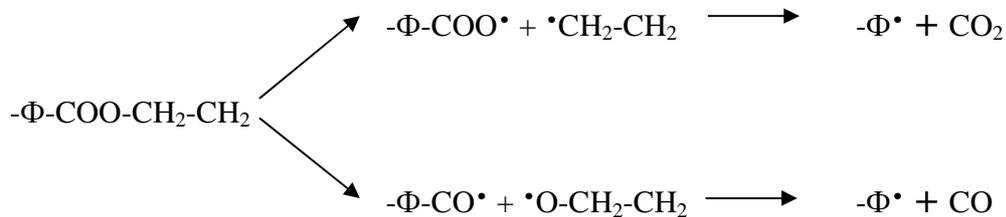


Figure 85: Mécanismes de photo-décomposition du PET par irradiation laser^{10,13}

Toutefois, au cours de ces études, il est clairement démontré que la fluence n'est pas le facteur prépondérant. Les comparaisons faites à deux longueurs d'onde différentes (193nm et 248nm) démontrent qu'il est plus judicieux d'évoquer une densité volumique de photons absorbés, représentée par le produit de la fluence et du coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde d'irradiation:

$$D(\lambda) = F \cdot \alpha(\lambda)$$

Ainsi il est évident que pour des irradiations perpétrées à des longueurs d'onde plus importantes, le coefficient d'absorption étant moins élevé, la densité volumique de photons absorbés sera plus faible à fluences équivalentes. Les phénomènes de décarboxylation, décrits précédemment, seront donc d'autant plus importants à des longueurs d'onde faibles.

1.2.2. Modifications topographiques

De nombreuses modifications topographiques différentes ont été relevées à la surface de substrat PET. Il est d'ailleurs plus adéquat de parler de formation de microstructures différentes tant les géométries varient de part leur forme et leurs dimensions, notamment en fonction de la fluence d'irradiation.

Pour des fluences proches du seuil d'ablation, mais situées en dessous de ce seuil, une structure périodique spécifique à ces conditions peut être créée¹⁶⁴, la période variant selon un ordre de

grandeur lié à la longueur d'onde avec laquelle l'échantillon a été irradié. Cette microstructure périodique (figure 86), se nommant LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures), est générée par l'interférence d'une onde diffuse et de l'onde incidente et est causée par la fusion et la re-solidification du matériau suivant cette interférence.

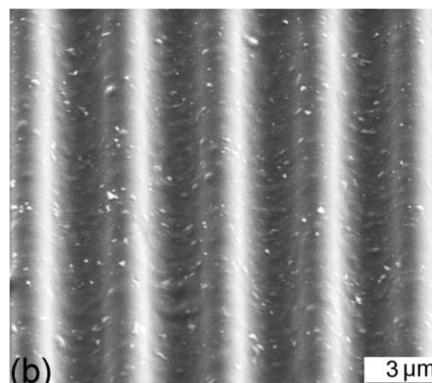


Figure 86 : Structures LIPSS produites à la surface du PET par un laser Nd :YAG à $\lambda=266\text{nm}$ ¹⁶⁵

D'autres auteurs^{166,167} ont démontré qu'en irradiant l'échantillon PET à une fluence proche du seuil d'ablation mais à pression réduite, une structure en dendrites était obtenue (figure 87).

Ces dendrites ont une croissance horizontale, amorcée par un dépôt de débris moléculaires issus des premières étapes d'ablation, amorçant la nucléation de ces structures.

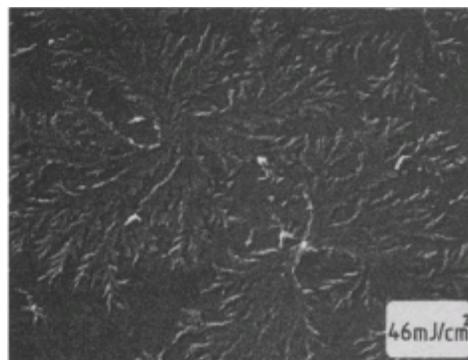


Figure 87 : Microstructures sous forme de dendrites obtenues à la surface du PET²⁴

En augmentant la fluence légèrement au-dessus du seuil d'ablation, une structure en cônes réguliers est observée¹⁶⁸ (figure 88). La formation de ces cônes est également initiée par l'éjection et le re-dépôt de fragments moléculaires sur la surface irradiée¹⁶⁹. Ces débris, le plus souvent hydrocarbonés, ayant un effet d'écrantage par rapport aux pulses laser suivants. Ces cônes sont généralement observés pour des nombres de pulses importants et des fréquences élevées.

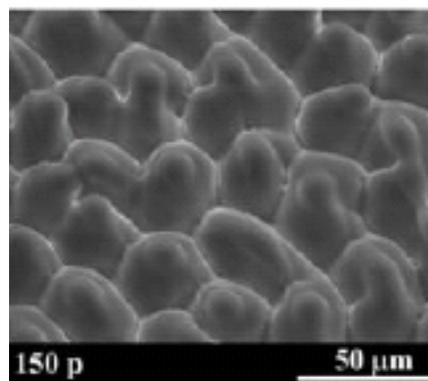


Figure 88 : Microstructures en forme de cônes obtenues sur un film PET¹⁷⁰

Pour des fluences encore plus importantes, des structures de type « parois » (figure 89) sont observés à la surface du PET^{171,172}. La hauteur de ces structures augmente de façon logarithmique en fonction du nombre de pulses laser et de la fluence.

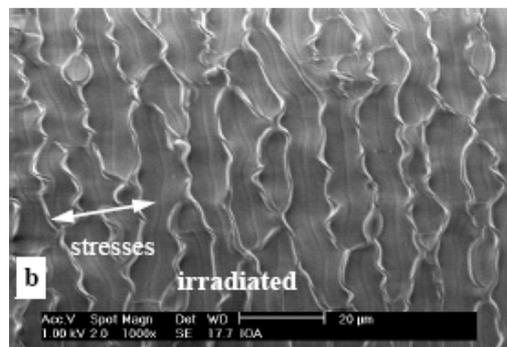


Figure 89 : Structures type « parois » observées à forte fluence sur un PET irradié par un laser excimère à $\lambda=193\text{nm}$ ¹⁶⁹

La largeur de ces microstructures diminue en augmentant le coefficient d'absorption du matériau. Les plus petites tailles ont donc été obtenues sur du PET à des longueurs d'onde de $\lambda=193\text{nm}$.

1.2.3. Conditions d'exposition laser

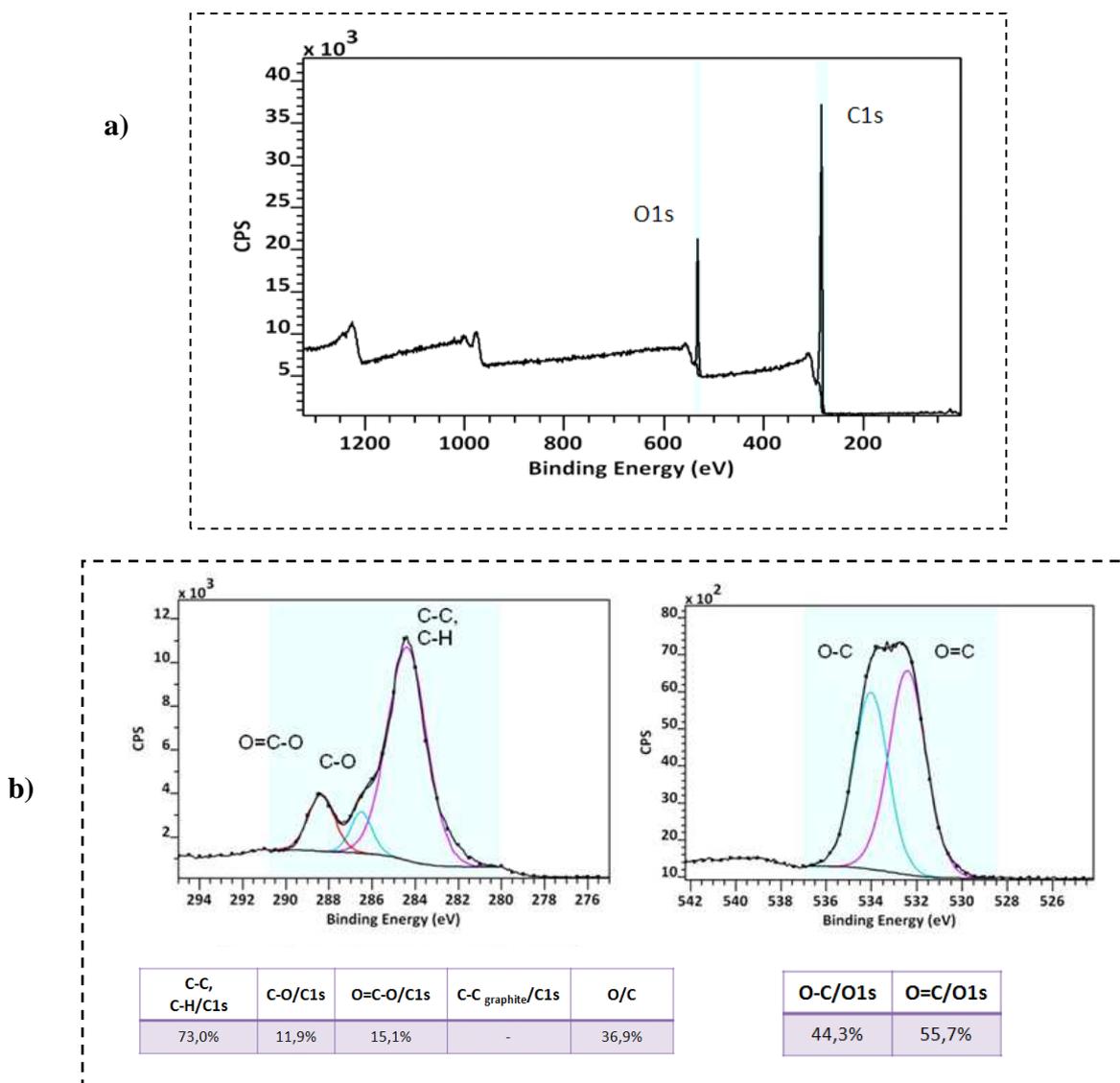
Les échantillons utilisés lors de cette partie de l'étude sont issus d'un film de PET ultra pur de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur. Avant de procéder aux irradiations laser, les surfaces ont été lavées soigneusement au méthanol et séchées à l'argon afin d'y soustraire toutes les poussières. Les échantillons sont alors conditionnés dans l'enceinte de traitement, positionnés sur le porte échantillon de la chambre de modification des surfaces. L'atmosphère est pompée jusqu'à un vide secondaire (5.10^{-7}mbar) et le mélange gazeux désiré est alors injecté par une vanne de fuite suivant la composition et la pression souhaitée. Le laser utilisé est un Nd :YAG (SURELITE I10 de la société CONTINUUM) quadruplé en fréquences afin d'obtenir une longueur d'onde de $\lambda=266\text{nm}$ (durée du pulse 4-6ns). La fréquence est ajustée ainsi que le délai du Q-SWITCH. Le nombre de pulses laser est obtenu en chronométrant la durée de l'irradiation. L'énergie du laser est calibrée par un puissance-mètre (GENTEC) et la fluence est déterminée en évaluant théoriquement et expérimentalement la surface irradiée par le faisceau laser.

1.2.4. Modifications des surfaces

Les modifications chimiques et topographiques apportées aux surfaces des échantillons de PET exposés aux irradiations laser sont dépendants de plusieurs facteurs. Nous allons nous efforcer au travers de ces résultats de démontrer qu'il est possible en ajustant certains paramètres d'irradiation d'obtenir un contrôle de la microstructure de la surface du substrat de PET.

1.2.4.1. Rôle de la Fluence

Le rôle de la fluence a été largement évoqué dans le paragraphe précédent. Dans nos travaux, les irradiations ont toujours été réalisées à des fluences supérieures au seuil d'ablation (évaluée à 70mJ/cm² sur le PET considéré). Les modifications chimiques observées à faibles et fortes fluences ont été évaluées par analyses XPS (figure 90).



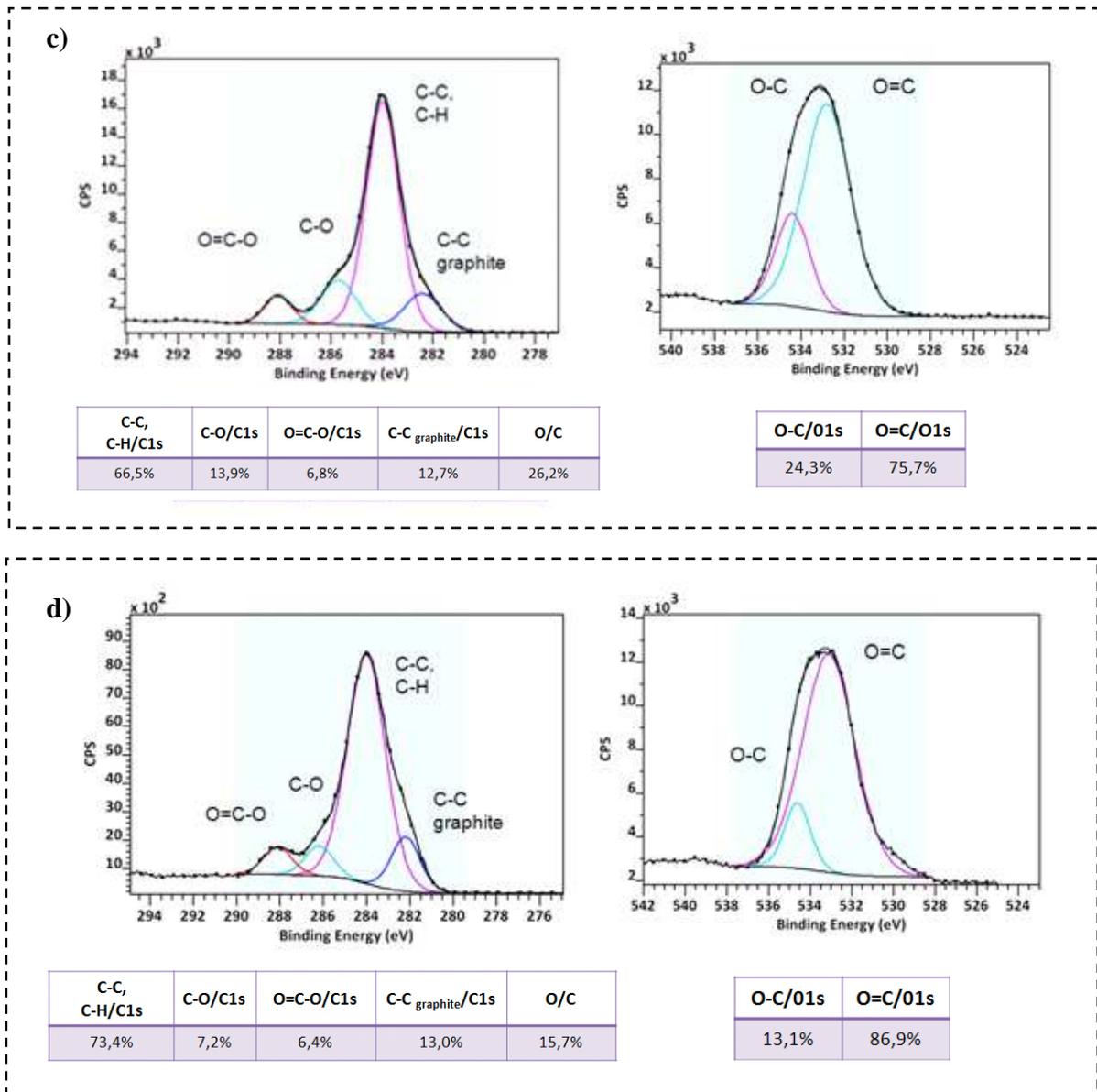


Figure 90 : a) spectre général du PET non traité et spectres C1s et O1s haute résolution b) du PET non traité c) du PET après traitement laser à $\lambda=266\text{nm}$ sous air, 10Hz, $F=150\text{mJ/cm}^2$, $t=10\text{s}$ d) du PET après traitement laser à $\lambda=266\text{nm}$ sous air, 10Hz, $F=250\text{mJ/cm}^2$, $t=10\text{s}$

Le pic C1S du PET non traité se décompose en 3 régions distinctes, qui sont les groupements confondus C-C et C-H, représentés par le pic à 284,8eV, les groupements C-O exprimés par le pic à 286,4eV et les groupements O=C-O des fonctions ester représentés par le pic à 288,8eV. Le PET pur présente un ratio de groupements chimiques théorique C-C :C-O :O=C-O de 3 :1 :1 et un ratio O/C de 38%. Nos analyses montrent que ces valeurs sont légèrement plus faibles mais restent toutefois cohérentes. Après le traitement laser à une fluence faible (150mJ/cm²) (figure 90c) le ratio O/C diminue pour atteindre une valeur de 26,2% et à plus forte fluence (250mJ/cm²) (figure 90d) il décroît encore pour parvenir à 15,7%. Ce phénomène est relatif à la décarboxylation qui est plus importante à forte fluence. Il est à noter également que l'irradiation laser à $\lambda=266\text{nm}$ fait apparaître un pic supplémentaire à 282,5eV, pouvant être associé à la formation de carbone à l'état graphite. Ce résultat n'est toutefois pas évoqué dans les études utilisant des irradiations réalisées à $\lambda=193\text{nm}$. Cette graphitisation de la surface est observable à $\lambda=266\text{nm}$ car les processus d'ablation photo-thermiques sont bien plus marqués pour ces longueurs d'onde que ceux engendrés par un laser excimère ArF, faisant intervenir des processus exclusivement photochimiques. Le spectre O1s haute résolution du PET non traité peut être décomposé en 2 composantes distinctes correspondant aux deux types de liaisons présentes O=C représenté par le pic à 531,9eV et O-C correspondant au pic à 533,5eV. Sous air, dans des conditions oxydantes, il est difficile de conclure sur les proportions des composantes du pic O1s. Nous pouvons toutefois attester que des groupements carbonyles sont créés du fait de la présence d'oxygène à la surface pendant l'irradiation laser. Ces groupements carbonyles sont d'autant plus nombreux que la fluence est élevée, au détriment des liaisons C-O.

Les changements topographiques ont été évalués par Microscopie électronique à balayage (SEM) et par interférométrie en lumière blanche (WLI). Le PET à l'état initial présente une rugosité très faible ($S_a = 1,10\text{nm}$ et $S_q = 1,24\text{nm}$). Après irradiation laser à une fluence de 150mJ/cm², après 100 pulses, la rugosité observée en SEM (figure 91) est déjà très importante et présente des irrégularités au niveau des microstructures créées.

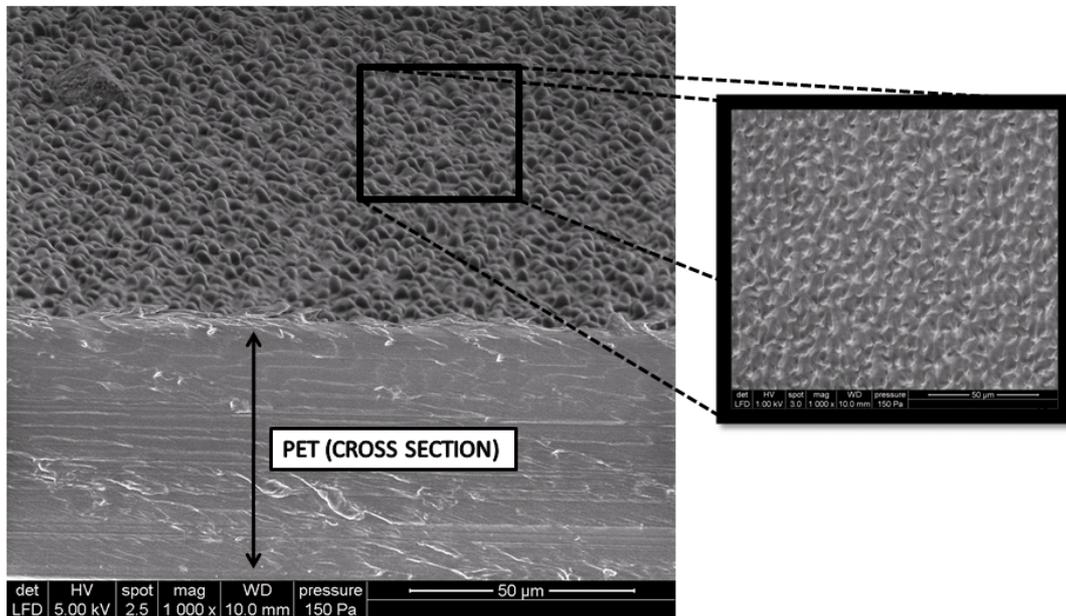


Figure 91 : Observation au microscope électronique à balayage dans la coupe transversale et vue du dessus de la microstructure d'un PET obtenu après irradiation sous air à $\lambda=266\text{nm}$, 10Hz , $F=150\text{mJ}/\text{cm}^2$, $t=10\text{s}$

La formation des cônes observée à la surface du PET est assez controversée. Initialement, la formation de telles microstructures périodiques était associée à la différence de taux d'ablation des phases cristallines/amorphes¹⁷³. Les phénomènes de photolyse étant plus importants dans les phases amorphes, elles présentent généralement des taux d'ablation plus élevés que les phases cristallines. Toutefois, l'éventualité que la formation de ces structures coniques à la surface de certains polymères soit issu de la dualité des phases cristallines/amorphes a clairement été réfutée depuis que Arenholz et al¹⁷⁴ ont démontré que les variations de cristallinité des échantillons n'avaient aucune influence sur la nature des microstructures créées. Dyer et al¹⁷⁵ évoquent dès lors, que la génération des microstructures est induite par les prétraitements mécaniques et thermiques que le PET subit lors de sa mise en forme. Taylor et al¹⁷⁶ ont cependant été les premiers à évoquer l'influence possible des débris moléculaires, éjectés lors des premières étapes d'ablation qui se redéposent à la surface de l'échantillon et vont ainsi écranter la surface par rapport aux pulses incidents suivants. Ce phénomène d'écranage étant

l'explication plausible de la formation de telles microstructures coniques. La nature graphitique des fragments redéposés de façon aléatoire ainsi que leur rôle d'écrantage a depuis été largement repris^{177,178,179}.

La théorie de « l'écrantage »⁹ peut être détaillée de la façon suivante:

- 1- Des fragments / débris moléculaires sont éjectés de la surface dans les premières étapes de l'ablation
- 2- Une partie de ces débris se redéposent à la surface de l'échantillon de PET sous la forme de particules hydrocarbonées.
- 3- Ces particules vont écranter la matière par rapport aux pulses laser suivants et ainsi former des structures coniques (figure 92)

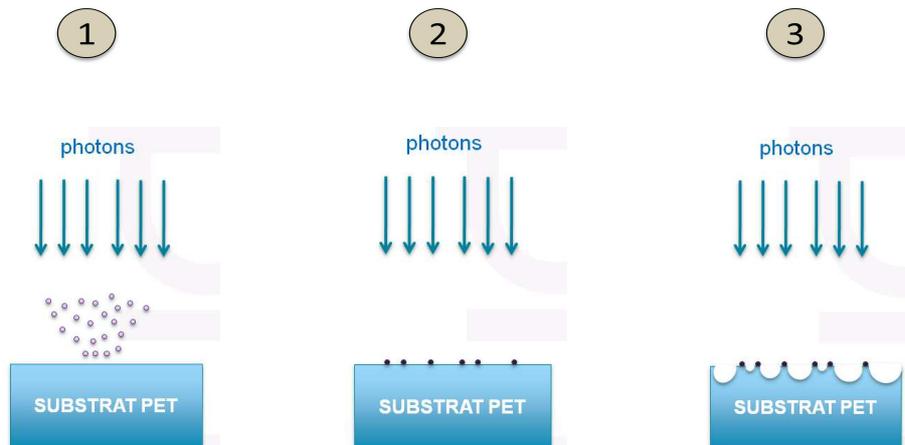


Figure 92 : Schématisation du processus d'ablation pouvant expliquer la formation de structures coniques selon la théorie de l'écrantage.

Toutefois, le procédé de création de microstructures coniques par ablation laser reste encore que partiellement compris et relativement controversé. Récemment, Oliveira et Vilar¹⁸⁰ ont proposé un modèle à partir de l'ablation d'échantillon de polyimide, basé sur deux tendances pour expliquer l'origine de la formation des structures en cônes. A basse fluence la formation de ces cônes est due aux impuretés présentes au sein de la matrice polymère, en rapport avec la théorie

évoquée par Dyer et al. A plus forte fluence, cette formation respecterait le model proposé par Krajnovich et Vasquez¹⁸¹, dénommé « radiation hardening », proposant un enrichissement de la surface en carbone lié aux premières étapes du traitement laser ce qui expliquerait le seuil d'ablation élevé de ces zones et donc la formation de cônes générée par la différence des seuils d'ablation.

Lorsque la fluence augmente, la microstructure observée à la surface du PET révèle une rugosité plus importante (figure 93), la profondeur ablatée étant plus importante.

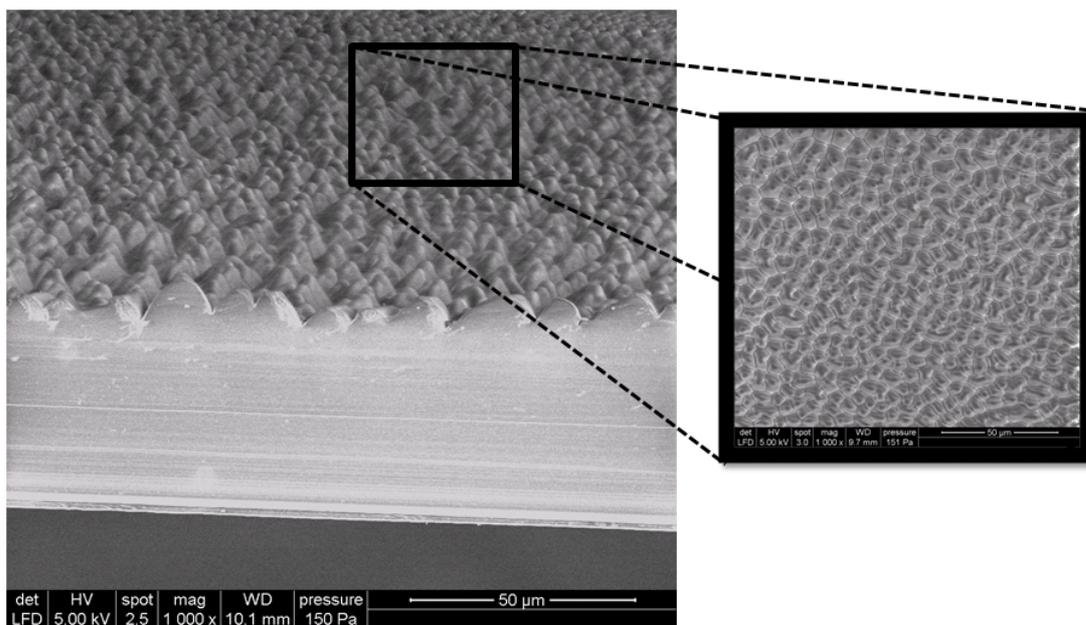


Figure 93 : Observation au microscope électronique à balayage dans la coupe transversale et vue du dessus de la microstructure d'un PET obtenu après irradiation sous air à $\lambda=266\text{nm}$, 10Hz, $F=250\text{mJ/cm}^2$, $t=10\text{s}$

Les observations réalisées par interféromètre en lumière blanche (WLI) permettent d'obtenir rapidement une représentation de la topographie dans les 3 dimensions de l'espace et un ensemble d'information sur la rugosité. Les expériences menées (figure 94) montrent des résultats similaires à ceux obtenus par SEM et une rugosité qui augmente considérablement en

accroissant la fluence (de $S_a = 25,2$ et $S_q = 27,3$ nm pour une fluence de 100mJ/cm^2 à $S_a = 201\text{nm}$ et $S_q = 234\text{nm}$ pour une fluence de 250mJ/cm^2).

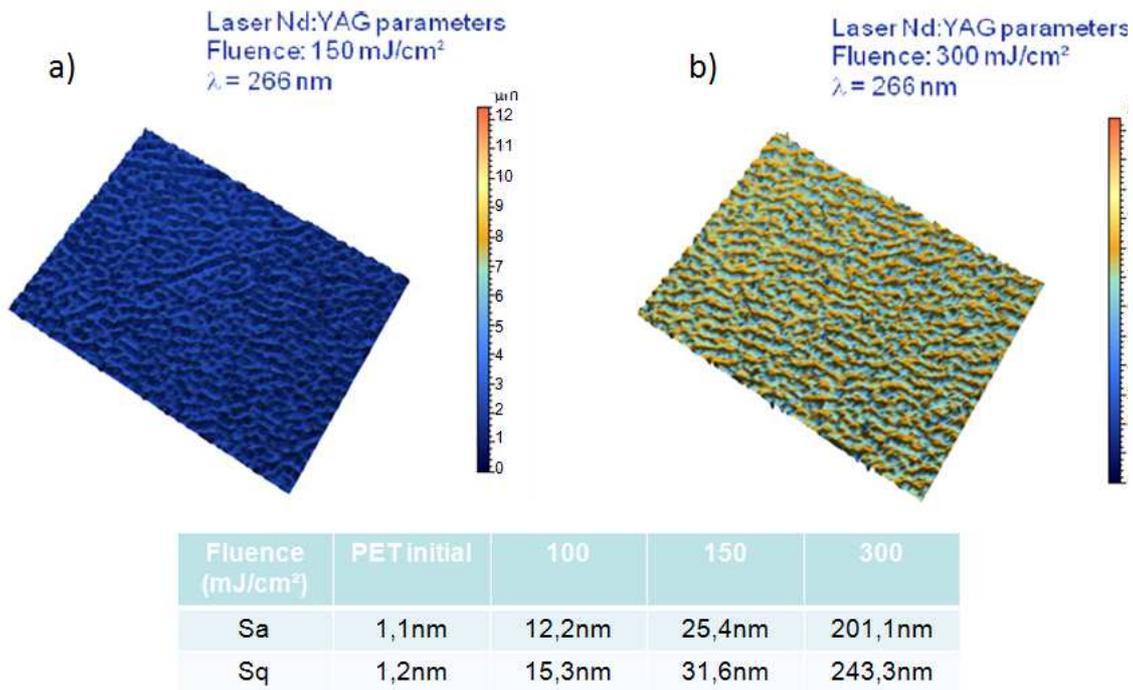


Figure 94 : Topographies évaluées par interférométrie en lumière blanche et détermination des rugosités après irradiation a) sous air à $\lambda=266\text{nm}$, 10Hz , $F=100\text{mJ/cm}^2$, $t=10\text{s}$ et b) sous air à $\lambda=266\text{nm}$, 10Hz , $F=250\text{mJ/cm}^2$, $t=10\text{s}$

1.2.4.2. Influence de la pression et de l'atmosphère d'irradiation

Un avantage prépondérant de cette technique est qu'elle permet de réaliser les traitements laser au sein même de la chambre de dépôt et ainsi contrôler la pression à laquelle les irradiations laser sont accomplies ainsi que la nature des gaz présent au sein de la chambre.

Influence de la pression :

Les analyses XPS réalisées sur les échantillons ayant subi des irradiations sous vide (figure 95) ont montré des résultats cohérents par rapport à ceux obtenus sous air. Le ratio O/C a été évalué à 10,3% ce qui représente une valeur inférieure à celle évaluée sous air. La réalisation des irradiations dans une atmosphère dépourvue d'oxygène ne permettant pas, de façon logique, les phénomènes d'oxydation de la surface observés pendant le traitement sous air. L'analyse du pic O1s haute résolution permet de définir que, dans ces conditions, les groupements O-C sont plus facilement ablatés à $\lambda=266\text{nm}$ que les groupements O=C.

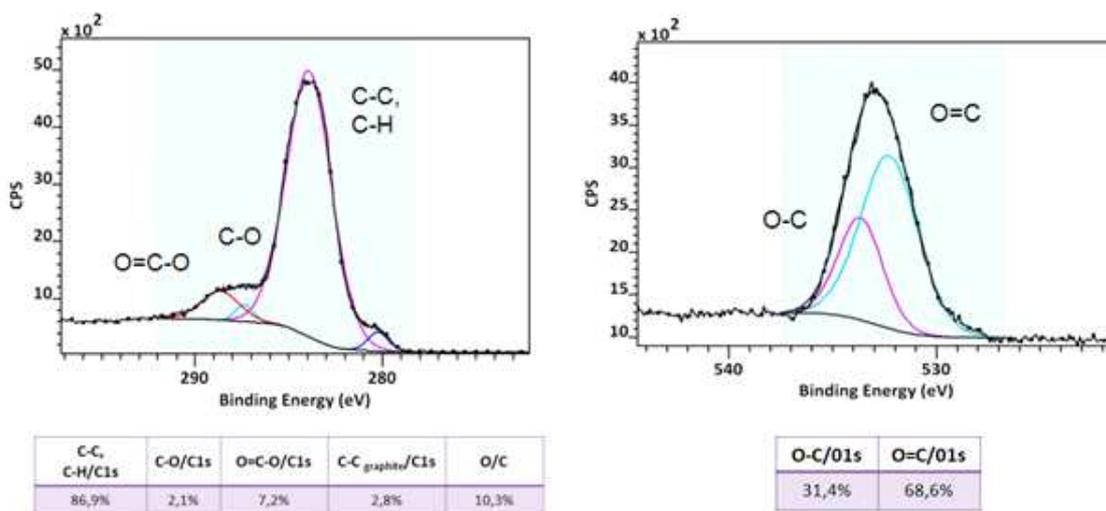


Figure 95 : Spectres C1s et O1s haute résolution du PET après traitement laser à $\lambda=266\text{nm}$ sous vide (1.10^{-6}mbar), 10Hz, $F=150\text{mJ/cm}^2$, $t=10\text{s}$

Concernant les microstructures produites, en faisant varier la pression à laquelle les irradiations sont réalisées, que deux domaines principaux existent. Sur le premier domaine, équivalent à une pression réduite, située entre la pression atmosphérique et 1.10^{-3}mbar , aucune différence n'est constatée par rapport aux images SEM obtenues sous air. Le deuxième domaine de pression se situe à des valeurs inférieures à 1.10^{-3}mbar . Dans cette gamme de pression, les formes coniques ont des formes géométriques moins marquées que ceux produites à plus haute pression et présentent notamment des formes arrondies à leur sommet (figure 96). La hauteur des cônes est

nettement moins importante par rapport à l'irradiation dans des conditions d'irradiation identiques que celles réalisées sous air. Toutefois la densité de structures coniques est quant à elle identique sous air et sous vide. Les rugosités mesurées sur cet échantillon sont $S_a=16,8\text{nm}$ et $S_q=22,9\text{nm}$.

Ces résultats laissent présager que la théorie du redépôt de débris moléculaires, jouant l'effet d'écran par rapport aux pulses laser suivants, n'est pas le seul phénomène responsable de la formation de ce type de microstructures.

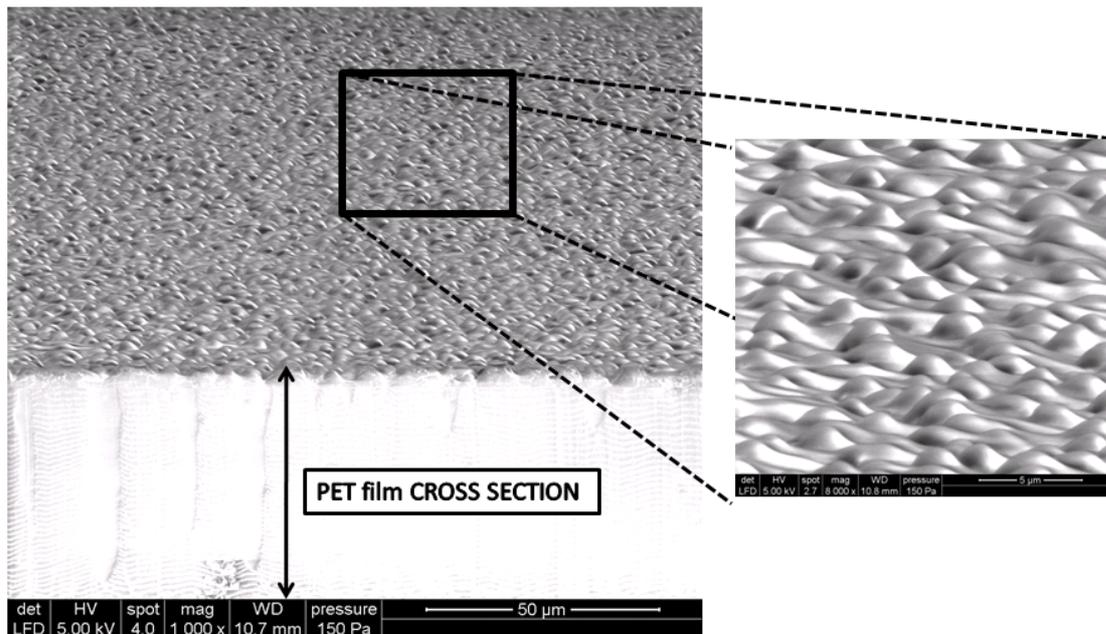


Figure 96 : Observation au microscope électronique à balayage dans la coupe transversale et à plus fort grossissement de la microstructure d'un PET obtenu après irradiation sous vide (1.10^{-6} mbar) à $\lambda=266\text{nm}$, 10Hz, $F=150\text{mJ}/\text{cm}^2$, $t=10\text{s}$

Le fait de réaliser les irradiations à pression réduite provoque une expansion de la plume d'ablation et dans de telles conditions les débris n'ont pas vraiment tendance à se déposer à la surface de l'échantillon. Nous préférons penser, d'après les résultats XPS et ces dernières observations, que la graphitisation de la couche à certains endroits lors des premières étapes d'ablation va engendrer des différences de seuil d'ablation et dans ce cas former les structures

observées à basse pression. Le rôle des fragments moléculaires redéposés à la surface, initiant un effet d'écran, est également à prendre en compte et permet, à pression atmosphérique, d'obtenir des structures plus abruptes. Les processus mis en jeu sont donc mixtes, regroupant les deux phénomènes.

Influence de l'atmosphère :

Pour ces conditions d'irradiation, deux cas de figures prédominent également. Des tests ont été tout d'abord réalisés à pression réduite ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar) * sous argon et hélium, représentant des conditions neutres. Et le deuxième cas concerne les irradiations effectuées à une pression identique que celles utilisées précédemment sous azote, qui correspond à une atmosphère réactive.

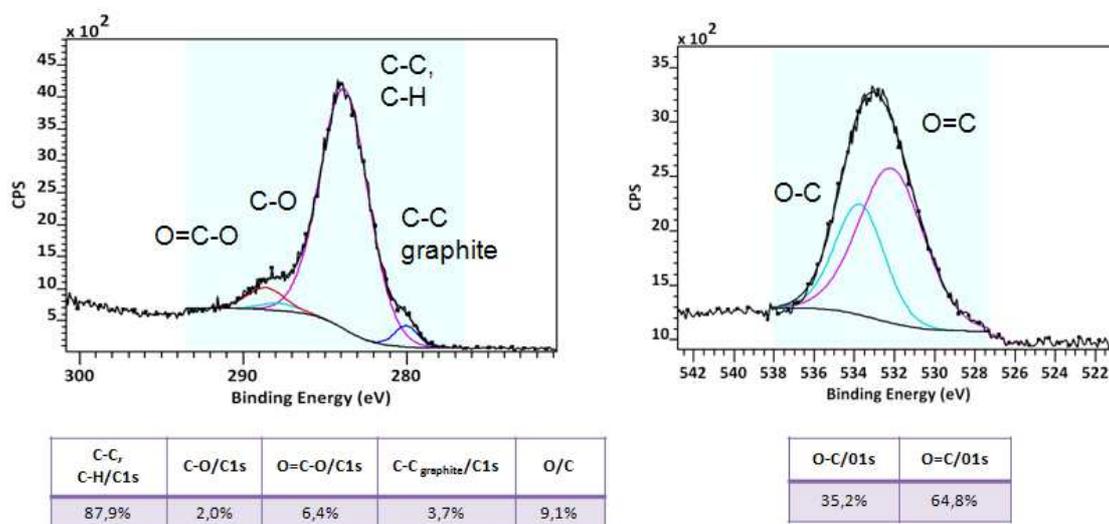


Figure 97 : Spectres C1s et O1s haute résolution du PET après traitement laser à $\lambda=266$ nm sous argon ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar), 10Hz, F=150mJ/cm², t=10s.

* Le choix de cette pression de travail pour évaluer l'influence du gaz n'a pas été réalisé au hasard, puisqu'il s'agit de la pression d'intérêt concernant les conditions de dépôt du fluoropolymère, c'est-à-dire, qui présentait les ratios [F]/[C] les plus élevés.

Les tentatives réalisées sous hélium et argon donnent des résultats quasi-similaires, donc seules celles effectuées sous argon seront représentées. Les spectres XPS obtenus sous atmosphère neutre (Figure 97) présentant des similitudes avec ceux produits sous vide.

Cependant le ratio O/C atteint une valeur très faible de 9,1% dans ces conditions. Les groupements C-O et O=C-O sont en très faible proportion également, significatif d'une décarboxylation importante.

Les microstructures observées sous ces conditions d'irradiation (figure 98) peuvent être considérées comme un état intermédiaire entre celles obtenues sous vide, de forme très arrondies ou quasi-sphériques et celles révélées sous air, présentant un profil nettement plus abrupte et des géométries plus angulaires. Cet état intermédiaire laisse penser que l'atmosphère d'irradiation joue un rôle important dans les processus d'irradiation, notamment concernant les aspects photo-thermiques. La conductivité thermique des gaz étant différentes, l'évacuation localisée de la chaleur lors de l'irradiation est différente selon les atmosphères imposées. Les rugosités évaluées par WLI pour ces conditions sont $S_a=38,5\text{nm}$ et $S_q=40,3\text{nm}$.

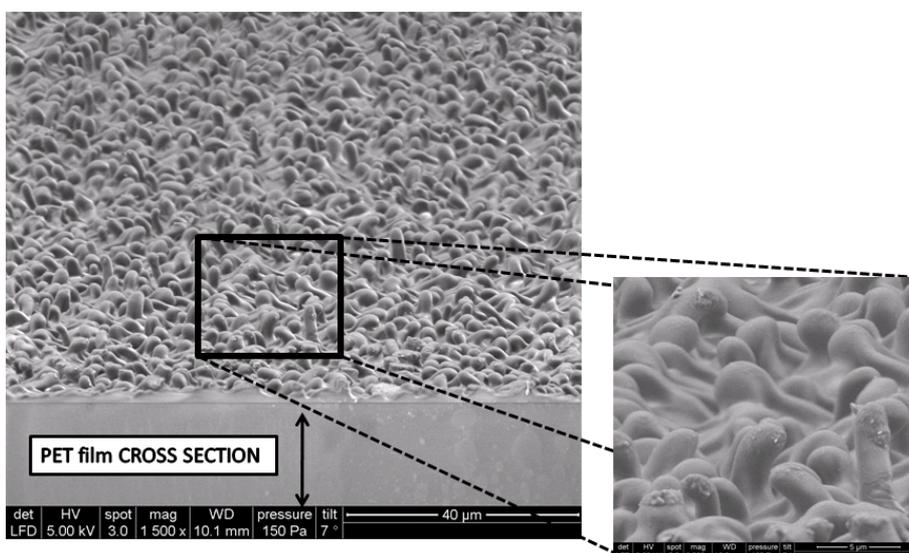


Figure 98 : Observation au microscope électronique à balayage dans la coupe transversale et à plus fort grossissement de la microstructure d'un PET obtenu après irradiation sous argon (2.10^{-1} mbar) à $\lambda=266\text{nm}$, 10Hz, $F=150\text{mJ}/\text{cm}^2$, $t=10\text{s}$

Les analyses XPS réalisées sous atmosphère réactive, en utilisant l'azote comme atmosphère d'irradiation, ont dévoilé qu'une très faible quantité d'azote était incorporée à la surface de la zone irradiée (Figure 99). Ces spectres montrent également que la quantité d'azote incorporée augmente avec la pression à laquelle l'irradiation est réalisée tout en restant dans des proportions équivalentes à quelques pourcents.

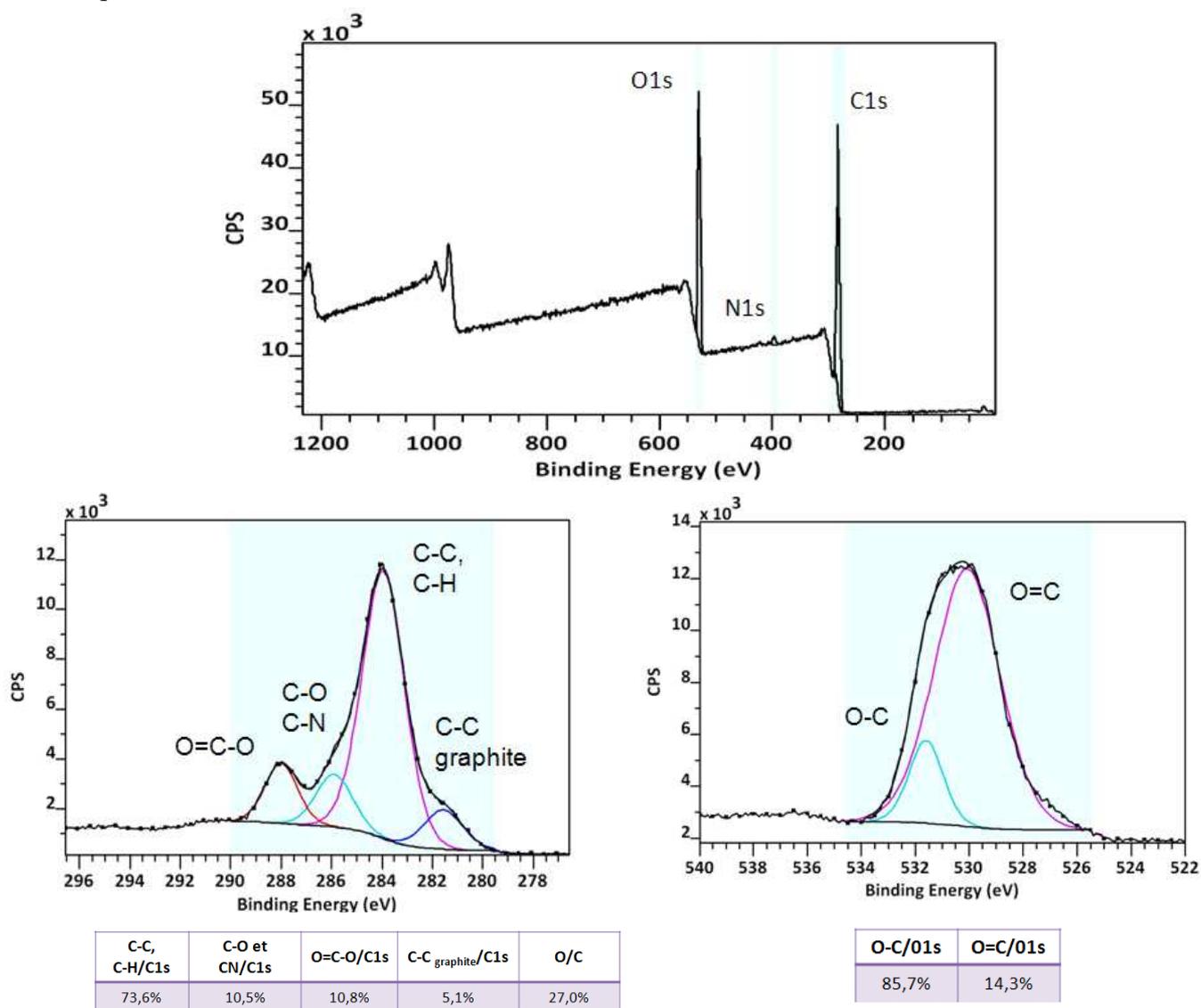


Figure 99 : a) spectre général du PET traité et b) spectres C1s et O1s haute résolution du PET non traité c) du PET après traitement laser à $\lambda=266\text{nm}$ sous azote, 10Hz, F=150mJ/cm², t=10s

Les microstructures observées après irradiation laser sous azote (figure 100) sont toutefois comparables à celles obtenues sous gaz argon. Les rugosités évaluées par WLI (White light Interferometer) pour ces conditions d'irradiation sont $S_a=33,3\text{nm}$ et $S_q=36,8\text{nm}$.

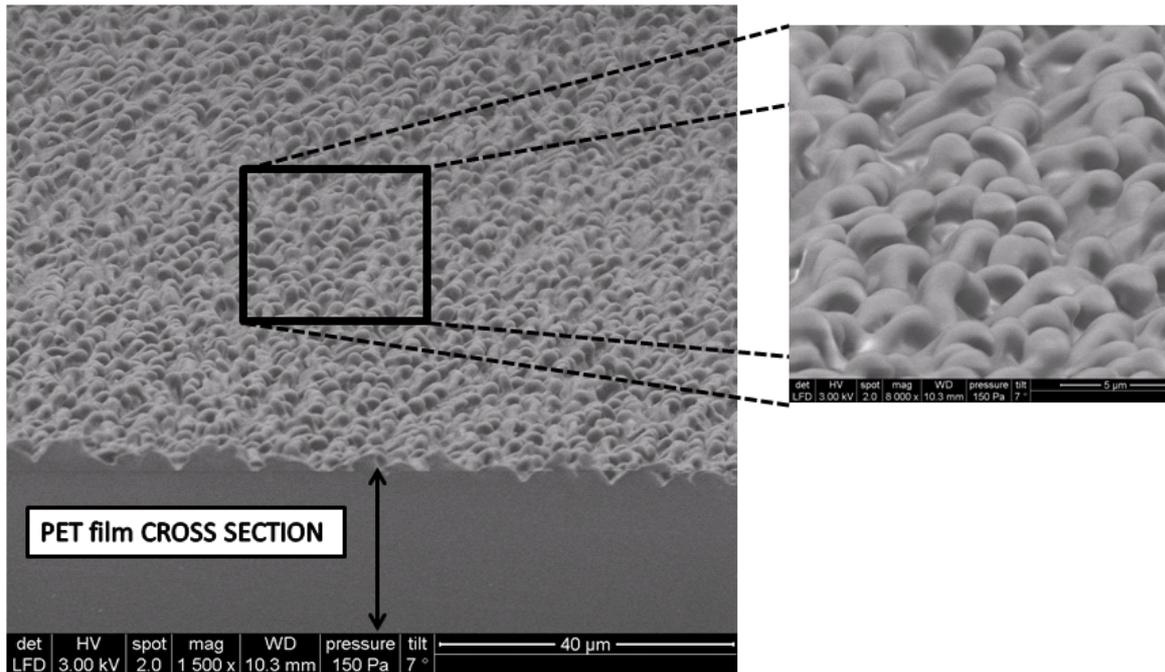


Figure 100 : Observation au microscope électronique à balayage dans la coupe transversale et à plus fort grossissement de la microstructure d'un PET obtenu après irradiation sous azote (2.10^{-1} mbar) à $\lambda=266\text{nm}$, 10Hz , $F=150\text{mJ}/\text{cm}^2$, $t=10\text{s}$

1.2.4.3. Influence de la fréquence

Les différentes expériences menées au cours de cette partie de l'étude, alliées aux nombreux modèles proposés lors des études développées sur le thème de l'ablation de substrats polymères par des lasers pulsés, nous ont motivés à explorer une voie encore peu étudiée à ce jour, celle de l'influence de la fréquence. Les essais réalisés ont bien entendu été menés à une longueur d'onde de $\lambda=266\text{nm}$, sous argon à pression d'intérêt (2.10^{-1}mbar) pour les conditions de dépôt, à une

fluence de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ et à différentes fréquences 1Hz, 5Hz et 10Hz (les résultats à 10Hz ayant déjà été évoqués dans le paragraphe précédent).

Il apparait que les variations de fréquences n'ont quasiment aucune influence sur les compositions chimiques et les analyses XPS menées sur les échantillons produits à 1Hz et 5 Hz sont identiques à ceux obtenus à 10Hz, présenté à la figure 97. Les ratios O/C évalués donnent également des valeurs autour de 10% pour l'ensemble des 3 fréquences considérées.

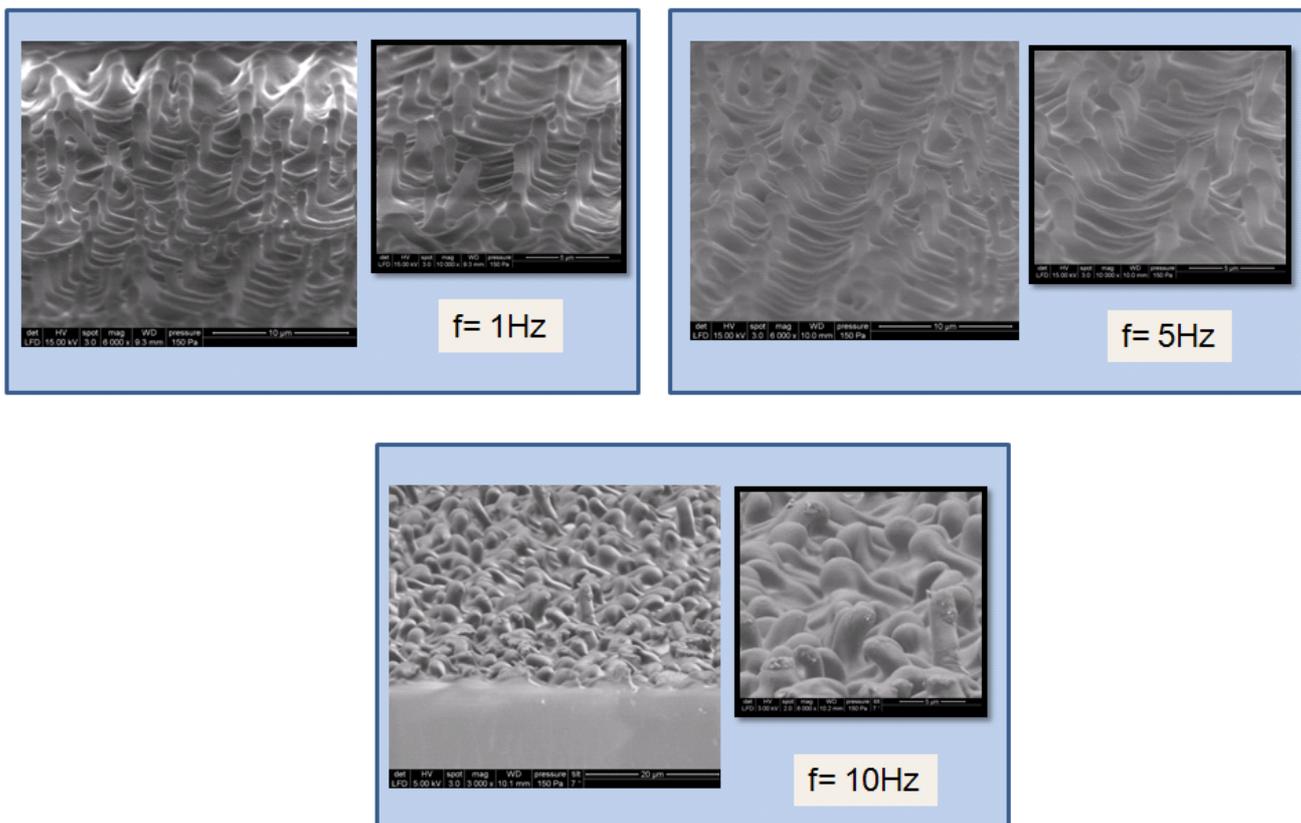


Figure 101 : Observation au microscope électronique à balayage de la microstructure d'échantillons PET à différents grossissements obtenus après irradiation sous argon (2.10^{-1} mbar) à $\lambda=266\text{nm}$, $F=100\text{mJ}/\text{cm}^2$, $t=10, 20$ et 100s pour différentes fréquences (10Hz, 5Hz et 1Hz)

Les microstructures obtenues en diminuant la fréquence d'irradiation sont totalement différentes de celles observées à 10Hz (Figure 101). Les observations réalisées à 10Hz démontrent une ablation chaotique de la surface, les pulses successifs semblant avoir une influence les uns sur les autres. Celles correspondantes à des fréquences plus faibles, de 5Hz et 1Hz, révèlent une ablation plus contrôlée, présentant une direction d'ablation, perpendiculaire à la surface, beaucoup mieux définie. Les mesures WLI effectuées sur les échantillons à 5Hz et 1Hz ne permettent pas d'évaluer correctement les rugosités tant la géométrie des aspérités est marquée. Le nombre de points non mesurés avec ce genre de microstructures est trop important et les résultats manquent ainsi de fiabilité pour tenir compte de ces mesures. Visiblement en diminuant la fréquence, les processus d'ablation photothermiques semblent être plus limités par rapport à la composante photochimique. Manifestement, l'influence des débris moléculaires et leur rôle d'écrantage lors de la succession des pulses laser paraît atténuée à faible fréquence. La théorie de « l'interface mouvante » développée par Lazare et Granier^{12,13} et évoquée précédemment semble cohérente par rapport à ces observations.

Au-dessus du seuil d'ablation, l'effet d'écrantage par les débris moléculaires d'un pulse à l'autre est d'autant plus marquée à fréquence élevée. Dans cette théorie, validée pour de nombreux polymères, la présence de cycles aromatiques au niveau de la chaîne polymérique accroît le coefficient d'écran des débris, renforçant leur impact. Diminuer la fréquence est certainement un moyen fiable de restreindre cet effet d'écrantage optique par les fragments éjectés, permettant dès lors d'atteindre une plus grande régularité au niveau des processus d'ablation.

2. Dépôt des couches minces fluorées sur les substrats PET microtexturés

La modulation des principaux paramètres d'irradiation du laser a permis d'élaborer des microstructures totalement différentes à la surface du film de PET. Le dépôt d'un plasma polymère fluoré dans les conditions optimisées, évoquées au chapitre 3, conduisant au rapport [F]/[C] le plus élevé, est élaboré sur ces différentes topographies afin d'étudier leur impact sur les régimes de mouillage. Pour rappel, les dépôts sont réalisés par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible PTFE à une puissance de 50W, sous une pression d'argon de 2.10^{-1} mbar et une distance cible/substrat de 100mm, conduisant à un ratio [F]/[C] maximal de 1.52. L'épaisseur du dépôt réalisé sur les différentes topographies est de $100\text{nm} \pm 10\text{nm}$.

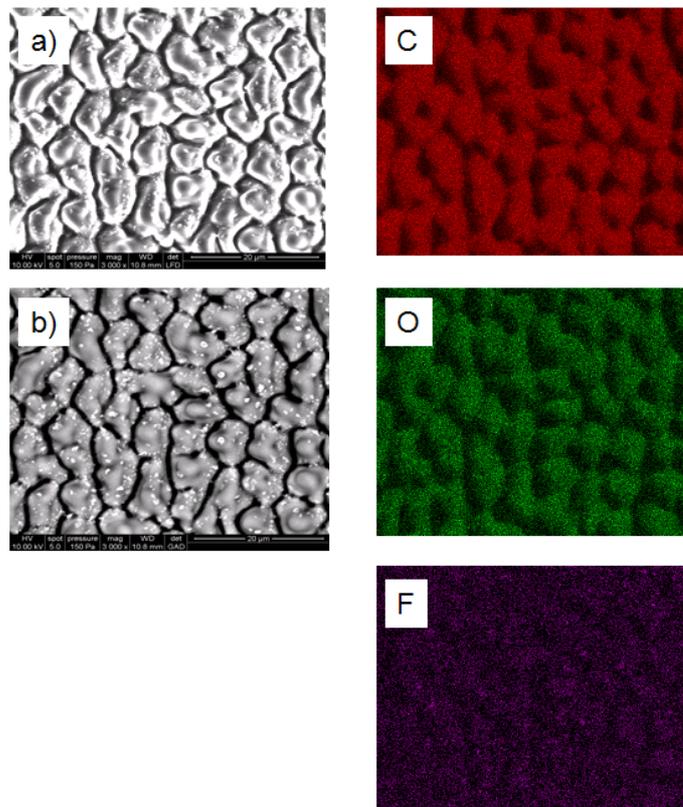


Figure 102 : Observations au microscope électronique à balayage a) en électrons secondaires et b) en électrons rétrodiffusés vue de dessus d'un échantillon PET microstructuré par laser sur

lequel un polymère plasma fluoré d'épaisseur 100nm a été déposé par pulvérisation cathodique magnétron dans des conditions optimisées et cartographie EDX des éléments détectés (rouge = Carbone ; vert = Oxygène ; violet = Fluor)

Les observations en microscopie électronique à balayage vue de dessus (figure 102), réalisées sur un échantillon dont la microstructure en cônes a été créée par irradiation laser (sous air à $\lambda=266\text{nm}$, 10Hz, $F=150\text{mJ/cm}^2$, $t=10\text{s}$) sur lequel un polymère plasma fluoré a ensuite été déposé montrent la présence de fluor réparti de façon homogène à la surface. L'observation en électrons rétrodiffusés (figure 22 b) révèle la présence de débris moléculaires issus de l'ablation laser. La cartographie en fluor montre que ces débris sont également plus intenses en signal, évoquant des irrégularités dans la topographie, ces structures montrent une concentration de fluor élevée. L'observation en microscopie électronique à balayage exécutée en coupe transversale sur le même échantillon (figure 103) à plus fort grossissement permet de vérifier l'homogénéité de la couche mince. Les effets de charges étant importants du fait du caractère très isolant du polymère plasma fluoré ne permettent pas d'obtenir des images SEM à plus fort grossissement.

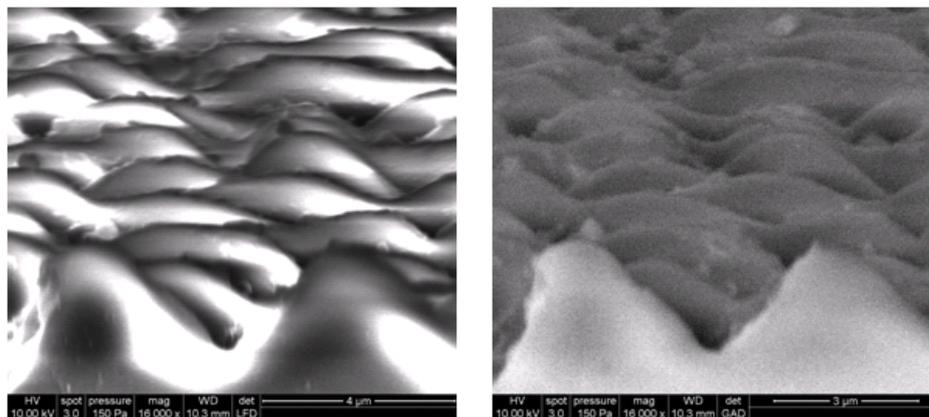


Figure 103 : Observation en microscopie électronique à balayage réalisée en coupe transversale d'un échantillon de PET d'un échantillon PET microstructuré par laser sur lequel un polymère plasma fluoré d'épaisseur 100nm a été déposé par pulvérisation cathodique magnétron dans des conditions optimisées

Malgré l'importante rugosité provoquée par le traitement laser à la surface du film PET, la couche mince polymère plasma fluoré recouvre parfaitement l'ensemble des microstructures. La présence de fluor ayant été détectée sur l'ensemble de l'échantillon en surface. Les analyses XPS montrant également une bonne couverture de l'ensemble de l'échantillon, l'oxygène disparaissant quasi-totalement du spectre lors de l'analyse (Figure 104).

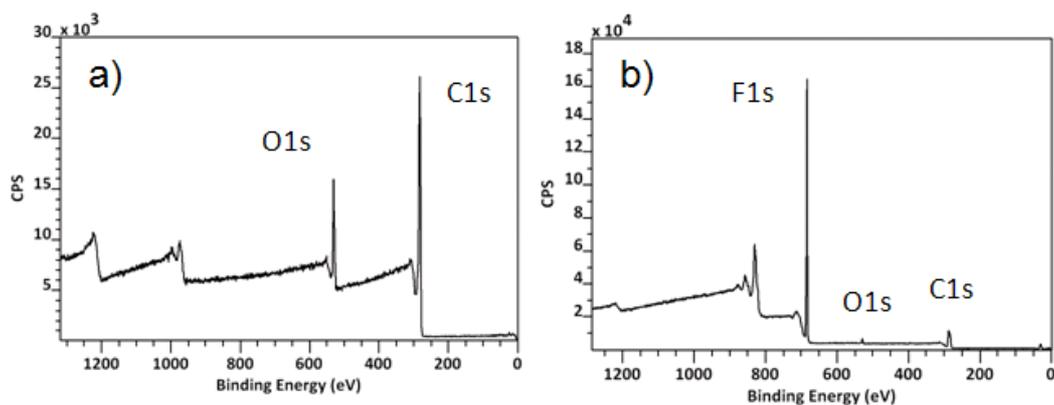


Figure 104 : Spectres XPS généraux a) de l'échantillon PET après traitement laser et b) d'un échantillon PET traité par laser et revêtu ensuite d'une couche mince polymère plasma fluoré.

3. Influence de la topographie sur les propriétés de mouillage

Les dépôts polymères plasma fluorés ont finalement été réalisés uniformément, suivant des conditions de dépôt identiques sur l'ensemble des échantillons PET présentant les différentes microstructures pouvant être obtenues en modulant les paramètres d'irradiation laser. Ceci permet ainsi d'isoler le rôle de la topographie sur les différents régimes de mouillage. Pour cela les résultats présentés précédemment, concernant l'ensemble des microstructures élaborées, peuvent finalement être regroupés en 3 familles distinctes (figure 105):

- Les microstructures coniques dont la forme et la taille peuvent être modulées par la fluence (figure 105 a).

- Les microstructures sphériques, dont la forme et la taille peuvent être contrôlées par la pression et la nature des gaz (figure 105 b).

- La microstructure en plots, dont la forme et la taille peuvent être maîtrisées par la fréquence (figure 105 c).

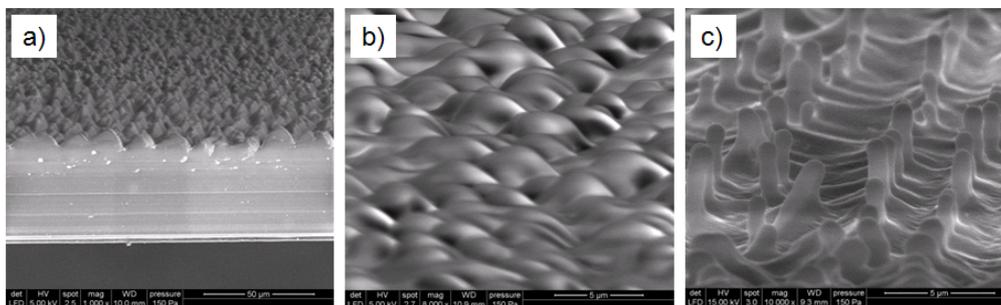


Figure 105 : Observations au MEB en coupe transversale des différentes familles de microstructures obtenues par irradiation laser à la surface d'un film PET a) microstructures coniques, b) sphériques et c) en plots.

Les propriétés de mouillage sont évaluées selon deux méthodes classiquement utilisées pour déterminer l'influence de la rugosité sur les différents états (Wenzel, Cassie ou mixte). La première méthode est basée sur les mesures d'angles de contact en mode dynamique suivant la méthode de l'évaluation des angles d'avancée et de recul, permettant ainsi de déterminer l'hystérèse d'angle de contact par différence entre la moyenne des angles d'avancée et celle de recul selon la méthode de Johnson et Dettre.

L'autre méthode consiste à mesurer les angles de contact statiques avec différents mélanges eau/éthanol ou éthanol/hexadécane (Tableau 11) sur l'ensemble des échantillons microstructurés et sur un échantillon présentant une très faible rugosité ($S_a=1,10\text{nm}$ et $S_q=1,24\text{nm}$) sur lesquels a été déposé simultanément le polymère plasma fluoré. Les échantillons ont été mis à proximité l'un de l'autre pendant le dépôt afin de garantir que la composition chimique de surface liée aux conditions de dépôt soit identique.

Tableau 11 : Récapitulatif des solutions utilisées pour les mesures d'angles de contact ainsi que leurs tensions de surface

Identification	Liquide / Mélange	Tension de surface γ (mN/m)
A	Eau	71,9
B	Eau/Ethanol 90 :10	41,7
C	Eau/Ethanol 80 :20	34,8
D	Eau/Ethanol 70 :30	31,6
E	Eau/Ethanol 60 :40	29,6
F	Eau/Ethanol 50 :50	27,5
G	Eau/Ethanol 40 :60	26,0
H	Eau/Ethanol 30 :70	24,56
I	Eau/Ethanol 20 :80	23,1
J	Eau/Ethanol 10 : 90	22,0
K	Ethanol	21,3
L	Ethanol/Hexadecane 90 :10	22,5
M	Ethanol/Hexadecane 50 :50	24,1

La mesure des angles de contact sur les deux types de surfaces sont représentées sur la figure 106. Dans ce cas la surface microtexturée représente les valeurs correspondantes aux conditions d'irradiation laser sous argon ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar) à $\lambda=266\text{nm}$, $F=100\text{mJ/cm}^2$, $t=100\text{s}$ pour une fréquence de 1Hz.

En traçant les diagrammes représentant les cosinus des angles de contact évalués sur les différentes microtexturations par rapport aux cosinus des angles déterminés sur les surfaces lisses, il est possible d'identifier l'influence des rugosités, obtenues pour les différentes conditions d'irradiation, sur les régimes de mouillage. Ceci a été réalisé sur certains

échantillons, sélectionnés par rapport aux valeurs obtenus en mode dynamique (méthode des angles d'avancée et de recul) afin d'affiner ces résultats.

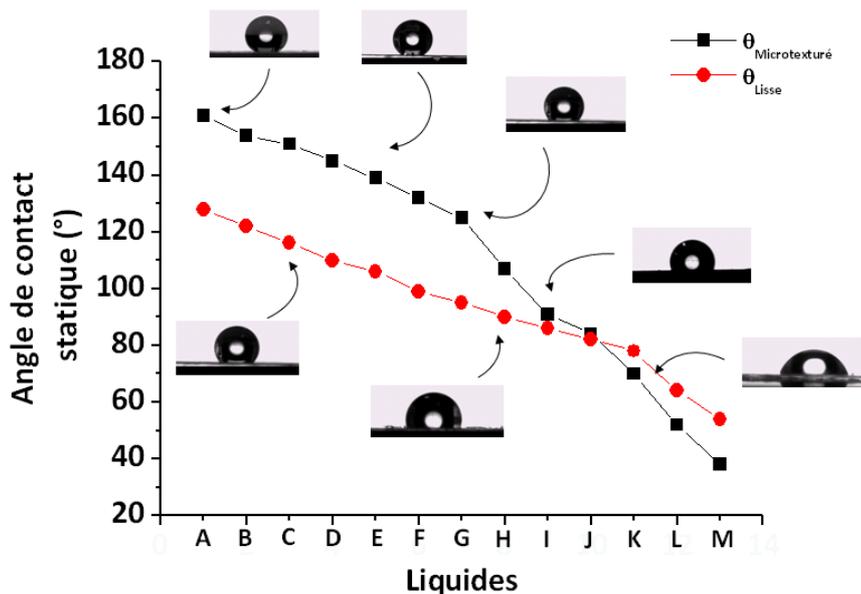


Figure 106 : Angles de contact statiques évalués avec différentes solutions, présentant des tensions de surface différentes, sur un échantillon lisse et un échantillon microtexturé (irradiation laser réalisée sous argon (2.10^{-1} mbar) à $\lambda=266\text{nm}$, $F=100\text{mJ}/\text{cm}^2$, $t=100\text{s}$ pour une fréquence de 1Hz) sur lesquels un dépôt de polymère plasma fluoré a été réalisé selon les conditions optimisées.

Sur la figure 107 les angles de contact évalués par la méthode dynamique de l'évaluation à l'avancée et au recul sont représentés selon l'expérience de Johnson et Dettre pour en déterminer les différents régimes de mouillage obtenus en fonction de la fluence pour des géométries coniques.

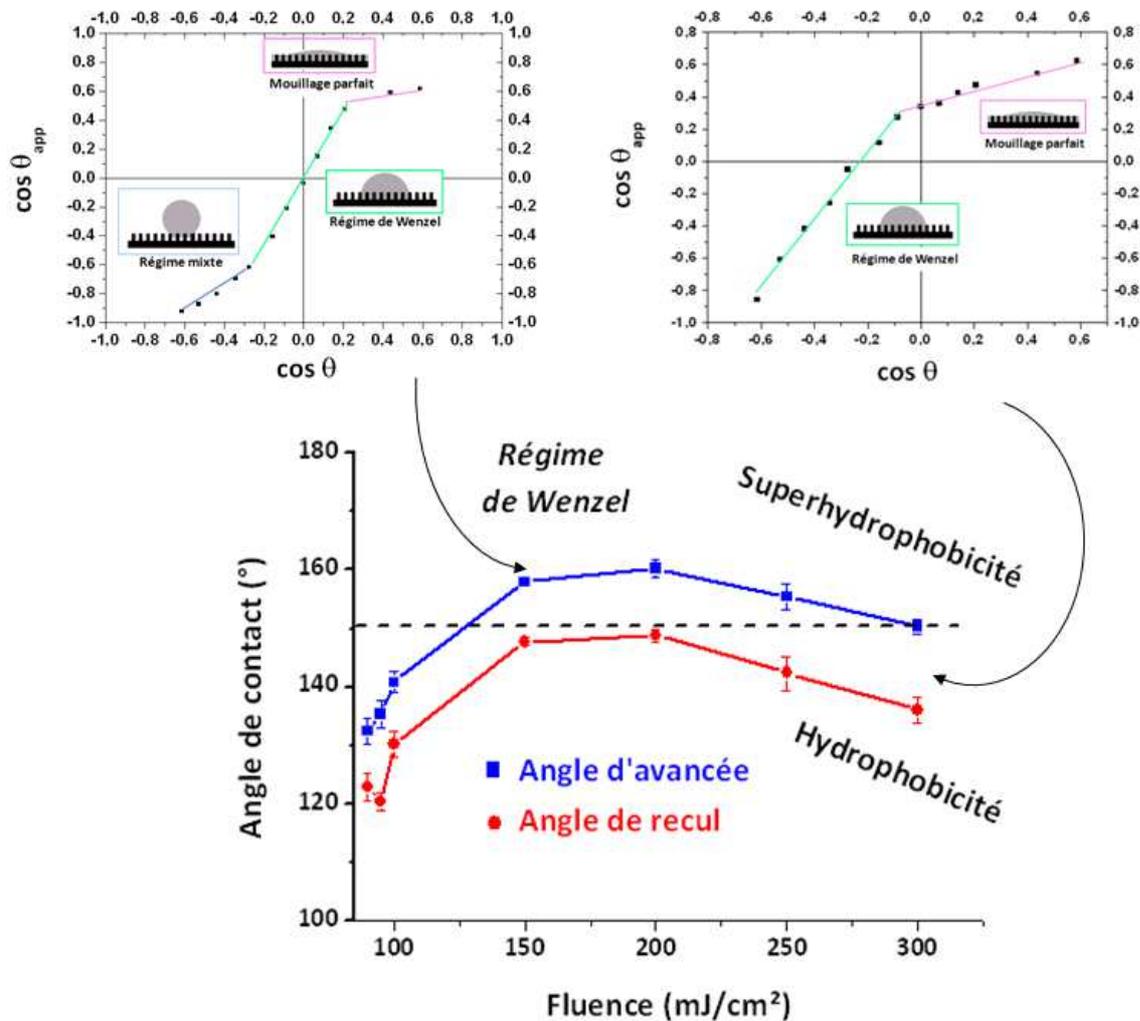


Figure 107 : Représentation des angles de contact par la méthode de l'évaluation à l'avancée et au recul en fonction de la fluence du laser pour des irradiations sous air à $\lambda=266\text{nm}$, 10Hz , $t=10\text{s}$.

Lorsque la fluence est proche du seuil d'ablation et ce jusqu'à une valeur de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, Les angles de contact obtenus sont inférieurs à 150° , ne permettant pas d'obtenir des états superhydrophobes. Au-dessus de $150\text{mJ}/\text{cm}^2$, la superhydrophobicité est atteinte, toutefois la différence entre les valeurs des angles de contact d'avancée et de recul, de l'ordre de 10° ,

exprime un régime de mouillage intermédiaire entre le modèle de Cassie-Baxter et celui de Wenzel. Plus on augmente la fluence, plus la rugosité augmente et plus la microstructure devient grossière avec un nombre de défauts de structure croissants. Ce qui a pour conséquence la diminution de la valeur de l'angle de contact en mode statique ainsi que l'augmentation progressive de l'hystérèse, pour finalement obtenir un régime de type Wenzel, pour ces conditions d'irradiation utilisant des fluences importantes.

La figure 108 représente les angles de contact obtenus pour différentes pressions d'argon, permettant de déterminer les différents régimes de mouillage en fonction des conditions d'irradiation dans le cas de microstructures à géométries sphériques.

Les irradiations réalisées à très faible pression d'argon, c'est-à-dire pour des pressions inférieures à 1.10^{-3} mbar, ne permettent pas d'obtenir une rugosité suffisante pour atteindre des propriétés superhydrophobes. A partir de 1.10^{-2} mbar, l'effet de la pression va faciliter le redépôt des débris moléculaires du fait du confinement de la plume d'ablation. L'augmentation de la pression va également favoriser l'évacuation de la chaleur par la conductivité thermique des gaz et ainsi diminuer les échauffements locaux responsables dans l'ultra-vide d'un état de surface particulièrement lisse, du fait de la fusion localisée des phases cristallines (figure 96). A très faible pression, pour un temps d'irradiation de 10 secondes à une fréquence de 10 Hz, la rugosité n'est pas suffisamment importante pour atteindre des propriétés superhydrophobes. Ces propriétés sont atteintes, dans ces conditions, à partir d'une pression de 1.10^{-3} mbar. Pour des pressions supérieures à 1.10^{-2} mbar et ce jusqu'à la pression atmosphérique, les angles de contact en mode statique et dynamique révèlent un état superhydrophobe associé à un régime de Cassie-Baxter. Ceci est surtout dû au fait que les surfaces créées présentent une microstructure parfaitement régulière et exempte de défauts ce qui va favoriser ce type de régime de mouillage.

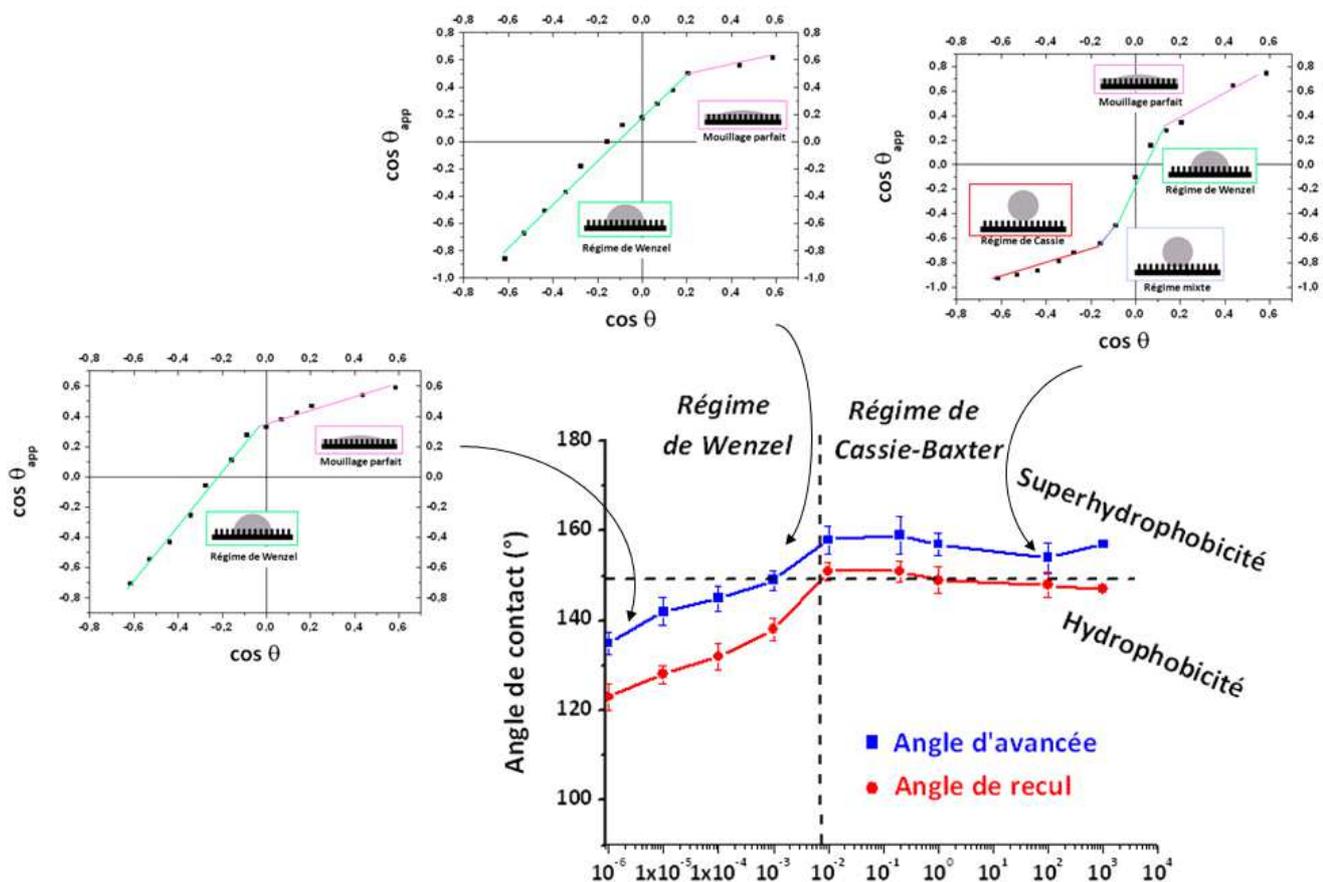


Figure 108: Représentation des angles de contact par la méthode de l'évaluation à l'avancée et au recul en fonction de la pression d'argon pour des irradiations sous air à $\lambda=266\text{nm}$, Fluence $=150\text{mJ/cm}^2$, $F=10\text{Hz}$, $t=10\text{s}$.

Le rôle de la fréquence sur les microstructures obtenues est certainement celui qui présente les changements de microstructures les plus spectaculaires (Figure 109). En réalisant les irradiations sous air à 150mJ/cm^2 à des fréquences comprises entre 5 et 7Hz, les résultats montrent un état superhydrophobe associé à un régime de Wenzel. Pour des fréquences inférieures à 5Hz, les angles de contact en mode statique sont maximum et le régime de mouillage est de type Cassie-Baxter. Pour une fréquence de 1Hz, les aspérités créées sont parfaitement uniformes et orientées perpendiculairement à la surface. La hauteur de ces géométries régulières est de l'ordre du

micron et la distance entre les aspérités est évaluée en moyenne à 750nm. Cette microstructure parfaitement régulière, permet d'obtenir des hystérèses d'angle de contact très faibles, de l'ordre de 3-4°, pouvant être finalement assimilées à un état de mouillage proche du « tapis de fakir », les gouttes d'eau reposant exclusivement sur le sommet des aspérités.

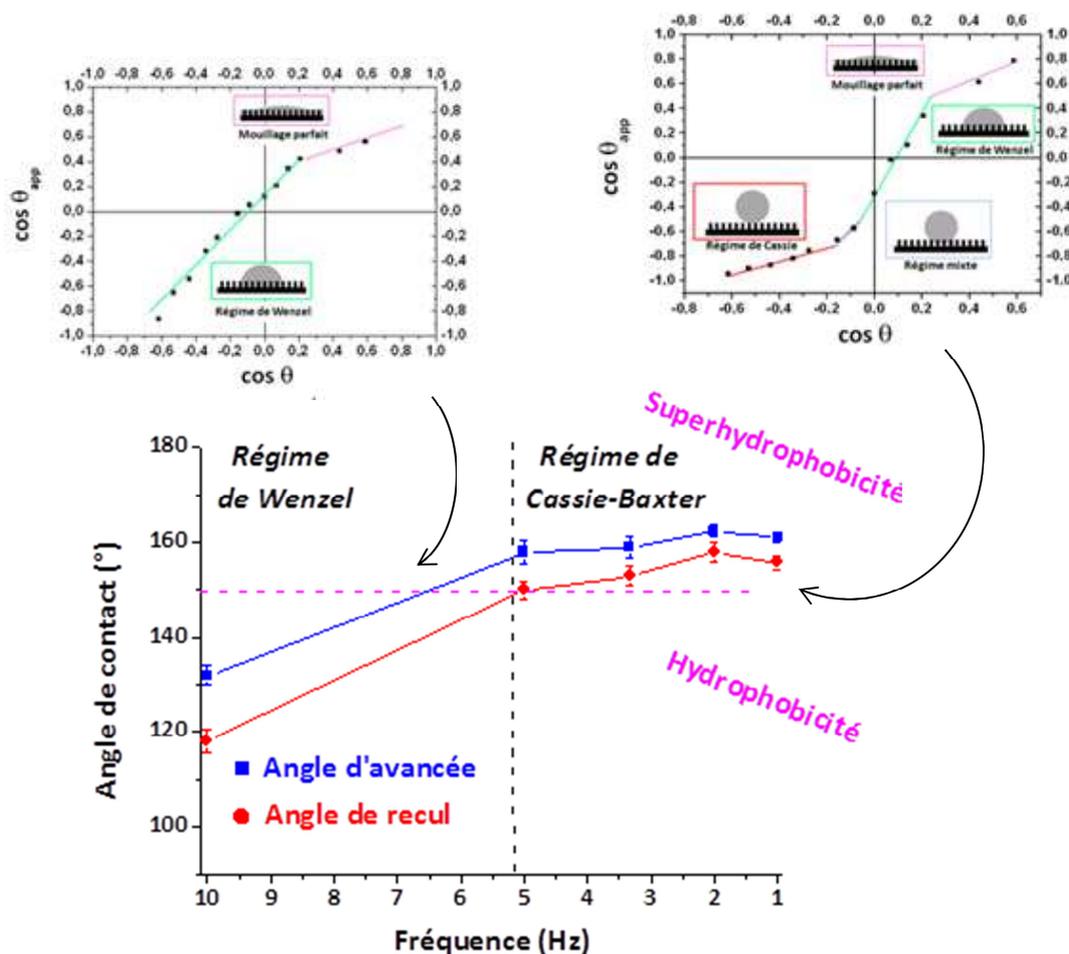


Figure 109: Représentation des angles de contact par la méthode de l'évaluation à l'avancée et au recul en fonction de la fréquence (entre 1Hz et 10Hz) du laser pour des irradiations sous air à $\lambda=266\text{nm}$, Fluence = $150\text{mJ}/\text{cm}^2$, $F=10\text{Hz}$, $t=10\text{s}$

Il est donc possible en ajustant les paramètres d'irradiation du laser Nd:YAG d'obtenir différentes microstructures présentant des morphologies variées à la surface du film PET (coniques, sphériques ou sous forme de plots). Nous avons ainsi évalué l'influence de ces paramètres sur la topographie des films et la réalisation des irradiations dans des conditions bien déterminées, préliminairement au dépôt de la couche mince fluorée, permet d'obtenir des régimes de mouillage totalement différents. Cette expérience montre surtout l'intérêt d'avoir un contrôle sur les conditions de traitement laser des polymères, permettant une meilleure compréhension des processus liés aux interactions laser/matière.

CONCLUSION :

Ce chapitre a été dédié à la compréhension des processus intervenant lors de la photoablation laser d'un film PET afin de produire des rugosités contrôlées à sa surface. Le laser ND:YAG employé, focalisé dans la chambre de dépôt, offre la possibilité de réaliser les irradiations sous différentes conditions. Ainsi au cours de cette étude, l'influence de ces paramètres (fluence, atmosphère, pression, fréquence) a été évaluée et leur impact sur les différentes microstructures obtenues a été établi. Les mécanismes physico-chimiques complexes intervenant lors des processus de photoablation ont été détaillés menant à une hypothèse concernant la formation des différentes microstructures. Il a finalement été démontré que pouvoir maîtriser la rugosité des films PET par irradiation laser permettait, une fois le dépôt de la couche mince fluoropolymère réalisé, de contrôler le régime de mouillage. Il est dès lors possible de transiter d'un régime de Cassie-Baxter à un régime de Wenzel ou encore d'obtenir un régime de mouillage mixte en ajustant simplement les paramètres d'irradiation. Cette perspective permet dès à présent d'élargir le spectre des applications s'appuyant sur ces propriétés si particulières.

Chapitre 5- Obtention de propriétés superhydrophobes ajustables sur un substrat PMMA

Ce chapitre a pour objectif de démontrer qu'il est possible d'élaborer, avec une précision intéressante, des microstructures contrôlées et variées à la surface d'un substrat PMMA à l'aide d'un laser excimère. Cette étude permet d'établir, qu'en adaptant la nature du laser et les conditions d'irradiation, tous types de polymères peuvent être traités dans l'objectif de maîtriser les états de mouillage à leurs surfaces. Les différentes géométries créées vont permettre d'obtenir différents états de mouillage et surtout de transiter d'un régime type Cassie-Baxter à un régime de Wenzel. La possibilité de transiter d'un régime à l'autre, sur un grand nombre de matrices polymère fait de la technique LA-MS une méthode de préparation idéale, permettant le contrôle de l'énergie de surface de ces matériaux, et de ce fait de prétendre toucher un nombre important d'applications.

1. Principe de photoablation du PMMA par un laser Excimère ArF pulsé ($\lambda=193\text{nm}$)

Le poly(methyl methacrylate) (PMMA), plus connu sous son nom commercial Plexiglas[®], est tout comme le PET un des polymère les plus utilisé pour ses propriétés spécifiques (optiques, mécaniques, stabilité chimique et UV). Ce thermoplastique amorphe a été choisi pour cette étude car il présente des caractéristiques totalement différentes du PET, qui est un thermoplastique sous forme semi-cristalline. Les paramètres d'ablation ainsi que les interactions entre la matrice PMMA et le laser UV diffèrent fondamentalement de ceux évoqués précédemment. De nombreuses études ont été menées sur l'ablation de PMMA par des lasers pulsés à différentes longueurs d'onde^{182, 183}. Tout d'abord pour des applications en microfluidique par irradiation en utilisant des lasers CO₂ dans l'infrarouge à $\lambda=10,6\mu\text{m}$ ¹⁸⁴ et à $\lambda=1064\text{nm}$ ¹ par l'intermédiaire d'un laser Nd :YAG. Certaines études ont été effectuées à des longueurs d'onde plus communes, utilisant des lasers excimère dans l'UV pour des applications optiques ou biomédicales à $\lambda=266\text{nm}$ ¹⁸⁵, $\lambda=248\text{nm}$ ^{186, 187}, $\lambda=193\text{nm}$ ⁵ ou encore $\lambda=172\text{nm}$ ¹⁸⁸. Toutefois, les processus impliqués montrent qu'il est préférable, pour obtenir une microtexturation de la surface du PMMA, d'utiliser des lasers excimère pulsés à une longueur d'onde $\lambda < 200\text{nm}$. A ces longueurs d'onde les photons sont suffisamment énergétiques ($E > 6,2\text{eV}$) pour créer des scissions de chaînes et provoquer un régime photo-ablatif satisfaisant pour créer des microstructures contrôlées. Bien que le but de ce travail de thèse est de démontrer la faisabilité de la technique LA-MS via l'utilisation d'un laser in-situ, dans cette étude de cas nous avons utilisé un laser excimère (ArF) en condition ex-situ pour des raisons pratiques et sécuritaire. Il n'a pas été possible d'adapter ce type de laser directement sur l'enceinte de dépôt, même si cela reste toutefois envisageable en adaptant le chemin optique. Les irradiations ont donc été réalisées à la pression atmosphérique et les échantillons, transférés sous vide par la suite afin de permettre la réalisation des dépôts de fluoropolymère.

1.1. Généralités

Les processus mis en jeu lors de la photoablation de la matrice PMMA par des lasers excimère a fait l'objet de nombreuses études notamment de la part de R. Srinivasan^{189, 190, 191, 192, 193}. Ce dernier est un pionnier dans la compréhension des mécanismes et des propriétés fondamentales régissant l'interaction laser excimère/matière polymère au cours des années 1980.

La figure 110 représente les coefficients d'absorption du PMMA pour l'ensemble des longueurs d'onde, tracés d'après les données de différentes études^{194,195,196,197}.

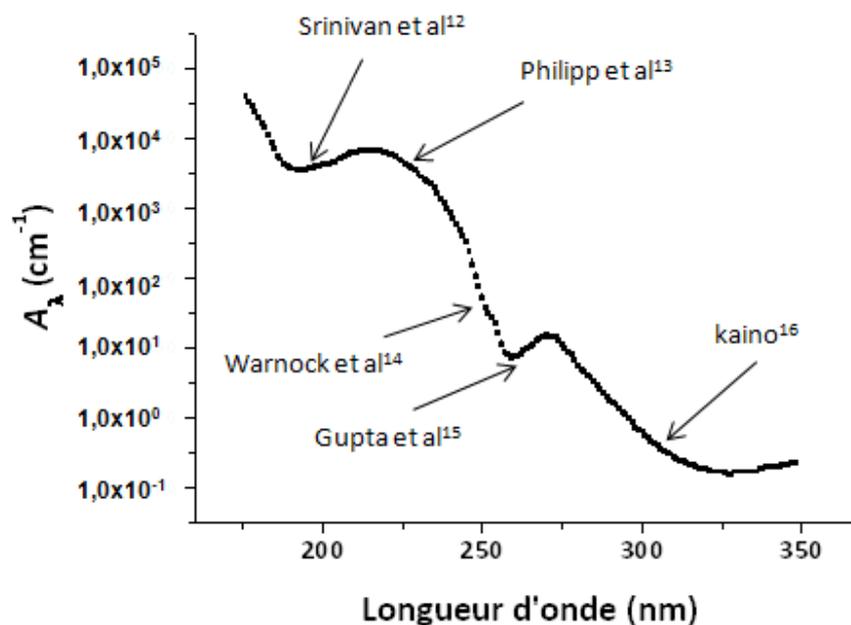


Figure 110 : Représentation des coefficients d'absorption du PMMA à différentes longueurs d'onde obtenus d'après différentes études.

Les mécanismes de photo-ablation du PMMA peuvent également être scindés en deux parties distinctes : (i) L'ablation photo-chimique intervenant lorsque les photons ont une énergie équivalente ou supérieure aux énergies des liaisons chimiques constitutives du polymère, engendrant instantanément des scissions de chaînes et l'éjection de matière, (ii) l'ablation photo-

thermique pour des photons présentant des niveaux énergétiques plus faibles. Dans ces conditions, un transfert de chaleur se produit au sein de la matrice polymère et cela engendre une éjection de matière par décomposition thermique¹⁹⁸. Un phénomène appelé "étape d'incubation"^{199, 200} se produit généralement lors de l'ablation du PMMA. Ce phénomène intervient lorsqu'un matériau faiblement absorbant, à une longueur d'onde, évolue vers un état présentant un coefficient d'absorption plus important, donc un pouvoir d'ablation plus marqué, du fait de son exposition répétée à des réactions photochimiques ou photothermiques.

De nombreuses études ont été réalisées en couplant un spectromètre de masse de type quadrupôle aux réacteurs d'ablation afin d'analyser les fragments moléculaires issus du PMMA pour différentes conditions d'irradiation²⁰¹ afin de comprendre les mécanismes d'ablation de ces matériaux. Ces études montrent qu'en utilisant des lasers excimère ArF ($\lambda = 248\text{nm}$ correspondant à une énergie de photons de 5eV), XeCl et XeF, respectivement 308nm ($\approx 4\text{eV}$) et 351nm ($\approx 3,5\text{ eV}$) ou encore un laser Nd :YAG quadruplé en fréquence ($\lambda=266\text{nm}$ correspondant à une énergie de photon de $4,6\text{eV}$), seul un nombre limité de liaisons constitutives du PMMA peuvent être rompues (Tableau 12). L'utilisation d'un laser excimère ArF ($\lambda = 193\text{nm}$ correspondant à une énergie de photons de $6,4\text{eV}$) provoque, quant à lui, les ruptures de l'ensemble des liaisons chimiques constitutives du PMMA. De ce fait, la nature des produits d'ablation identifiés par spectrométrie de masse à différentes longueurs d'onde⁶ ($\lambda = 193\text{nm}$ et 248nm), est certes identique mais leurs ratios sont différents. Srinivasan et al. évaluent à 18%, la teneur en monomère (Méthacrylate de méthyle ou MMA) au sein des produits de dégradation à $\lambda = 193\text{nm}$ alors que moins de 1% de monomère est détecté à $\lambda = 248\text{nm}$. Au cours de ces analyses les fragments moléculaires détectés lors de l'ablation du PMMA en plus du monomère (MMA) sont principalement CO, CO₂, C₂H₂, CH₄, C₂H₆ et CH₃OH et d'autres fragments comme HCOOCH₃ selon les mécanismes décrits à la figure 111. Il apparaît qu'à $\lambda = 193\text{nm}$, les phénomènes d'ablation peuvent être considérés comme totalement photo-chimiques. A des longueurs d'ondes plus importantes, la composante photo-thermique augmente considérablement, les produits d'ablation étant principalement ceux de la décomposition

thermique du PMMA. Lorsque l'énergie des photons est suffisante ($> 6\text{eV}$) et que des scissions de chaînes directes ont lieu, l'énergie absorbée par ces scissions de chaînes va restreindre considérablement les phénomènes thermiques ainsi que l'élévation locale en température de la matrice polymère, permettant de favoriser l'ablation suivant des processus purement photo-chimique.

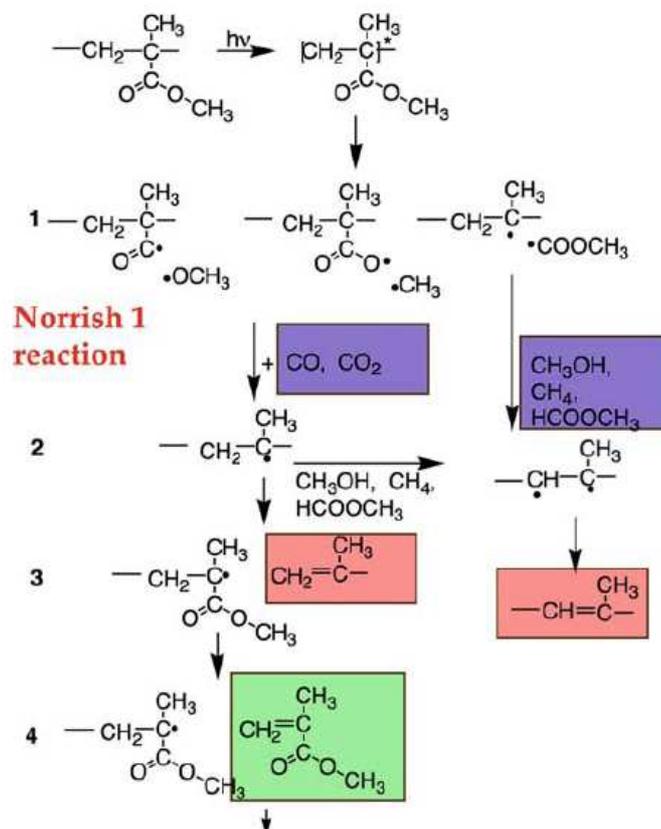


Figure 111 : Différentes voies de photo-décomposition du PMMA et identification des produits d'ablation²⁰²

Tableau 12: tableau récapitulatif de certaines liaisons chimiques et de leurs énergies de liaisons respectives^{203,204,205,206}

Liaisons chimiques	Energie de liaison (eV)
C-H	3.5
C-C	3.5, 6.2
C-O	11.2
C=C	7.0
C=O	6.7, 4.2
O-H	4.5
H-H	4.6
O-O	5.1
Cycle benzenique	4.9, 6.2, 7.7

Le phénomène d'éjection de matière lors de l'ablation du PMMA par une irradiation à faible longueur d'onde (< 200nm donc pour des énergies de photons de l'ordre de 6eV) par un laser excimère pulsé permet, de ce fait, de mieux contrôler les mécanismes d'ablation ainsi que les profondeurs d'ablation.

Au cours de notre étude, nous avons la possibilité de réaliser l'ablation du PMMA par un laser excimère ArF $\lambda = 193\text{nm}$ et par un laser Nd :YAG quadruplé en fréquence à $\lambda = 266\text{nm}$. Les tests préliminaires réalisés ont clairement montré qu'il était impossible de réaliser correctement les ablations à $\lambda = 266\text{nm}$ avec le laser Nd :YAG Continuum SURELITE I10. En effet à cette longueur d'onde, le seuil d'ablation théorique du PMMA est proche de $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ ce qui n'est pas dans les gammes énergétiques que l'on peut atteindre avec cet équipement. La focalisation intense du faisceau pour atteindre ces valeurs est possible mais l'évaluation des taux d'ablation par la méthode de la microbalance ne permet pas dans ces conditions de réaliser des estimations fiables. Le choix d'effectuer les irradiations à $\lambda = 193\text{nm}$ à l'aide d'un laser excimère ArF nous paraissait être beaucoup plus judicieux, permettant la réalisation des ablations avec un meilleur contrôle, notamment au niveau des taux d'ablation. La profondeur d'interaction des photons avec

la matrice PMMA étant nettement plus faible à cette longueur d'onde, les taux d'ablations/pulse sont dès lors réduits.

Pour estimer expérimentalement les taux d'ablation nous avons réalisé des irradiations à $\lambda = 193\text{nm}$, sur un échantillon de PMMA, en appliquant différentes fluences et différents nombres de pulses selon le plan d'expérience décrit à la figure 112.

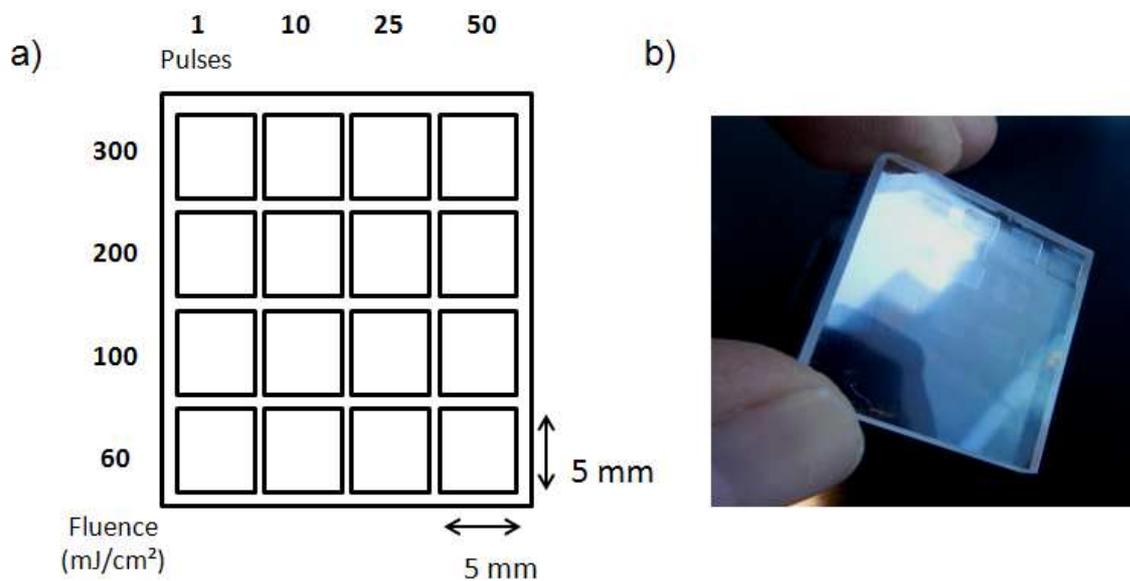


Figure 112 : a) Représentation des différentes conditions d'irradiation du film PMMA afin d'évaluer les taux d'ablation. b) Photographie du film, collé sur un support, après irradiation selon les différentes conditions.

En appliquant une fluence de 60mJ/cm^2 , qui est très proche du seuil d'ablation du PMMA à cette longueur d'onde, les cratères ne sont absolument pas discernables sur la photographie (figure112b) et seule une mesure par AFM permet d'évaluer la profondeur du cratère peu importante, dans ces conditions d'irradiation.

Les valeurs expérimentales des taux d'ablation ainsi que les valeurs des seuils d'ablation (extrapolation des taux d'ablation nuls) ont été obtenues en évaluant la profondeur des cratères

formés par les pulses successifs du laser, en réalisant des mesures au microscope à force atomique (AFM) pour les plus faibles fluences et les nombres de pulses peu importants et par profilométrie 2D pour les fluences et les nombres de pulses élevés.

En se basant sur les équations décrites au chapitre précédent, la profondeur de pénétration (Z) du rayonnement laser au sein de la matrice PMMA ainsi que les taux d'ablation peuvent être évalués théoriquement à $\lambda = 193\text{nm}$, en ayant estimé au préalable le coefficient d'absorption efficace (α_{eff}). Il est dès lors intéressant de représenter sur la même figure les taux d'ablation théoriques et expérimentaux (figure 113).

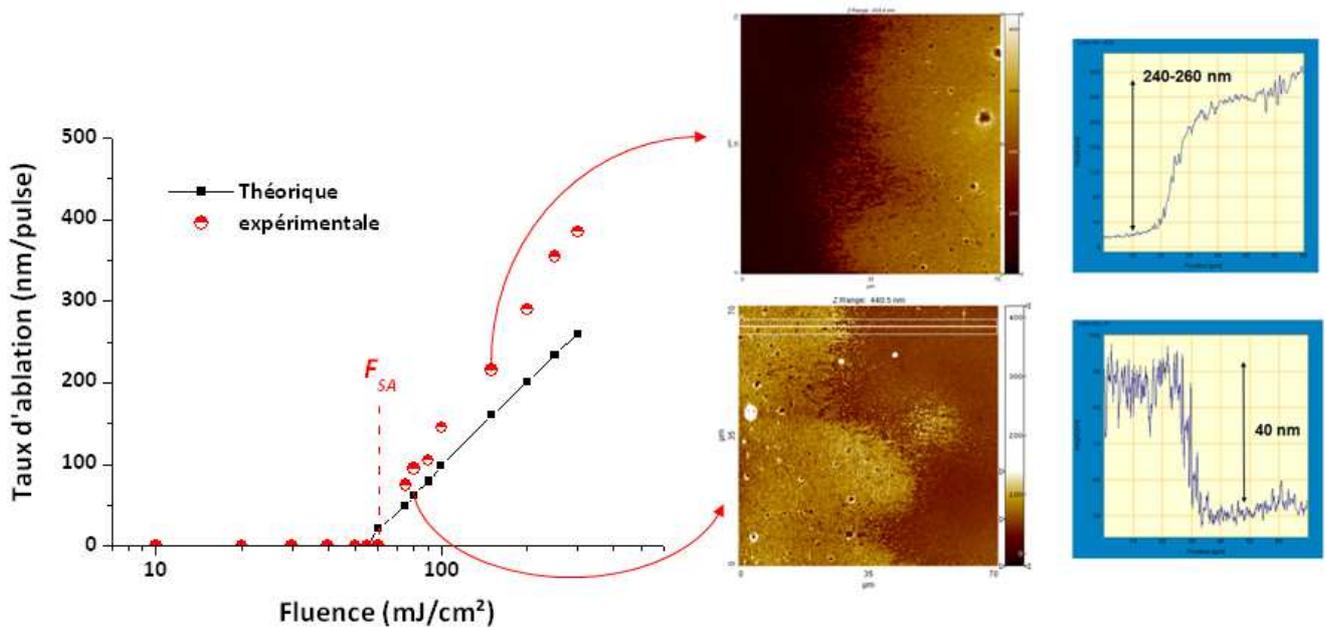


Figure 113 : représentation du taux d'ablation du PMMA théorique et expérimental en fonction de la fonction logarithmique de la fluence du laser à $\lambda=193\text{nm}$ et de deux exemples concernant l'évaluation de la profondeur des cratères formés par analyse AFM.

Dans cette étude, les taux d'ablation expérimentaux se révèlent être toujours plus élevés que ceux déterminés expérimentalement. Ceci est certainement lié au fait que les coefficients d'absorption de notre PMMA sont légèrement supérieurs aux coefficients théoriques appliqués dans les équations.

1.2. Modifications chimiques

Les études dédiées à l'ablation laser de matrice PMMA sont relativement anciennes et très peu concernent les modifications chimiques de surface observées suite à l'irradiation laser^{207, 208, 209}. La figure 114 représente les spectres d'analyse XPS d'un PMMA vierge, non traité. La déconvolution du pic haute résolution du carbone C1s présente trois composantes²¹⁰ distinctes, correspondant aux groupements C-C à 285eV, C-O à 286,7eV et O=C-O à 289,1eV. Le pic haute résolution de l'oxygène O1s peut être déconvolué en deux parties, représentées par les groupements C=O à 532,2eV et les groupements C-O à 533,7eV intégrés en proportions équivalentes.

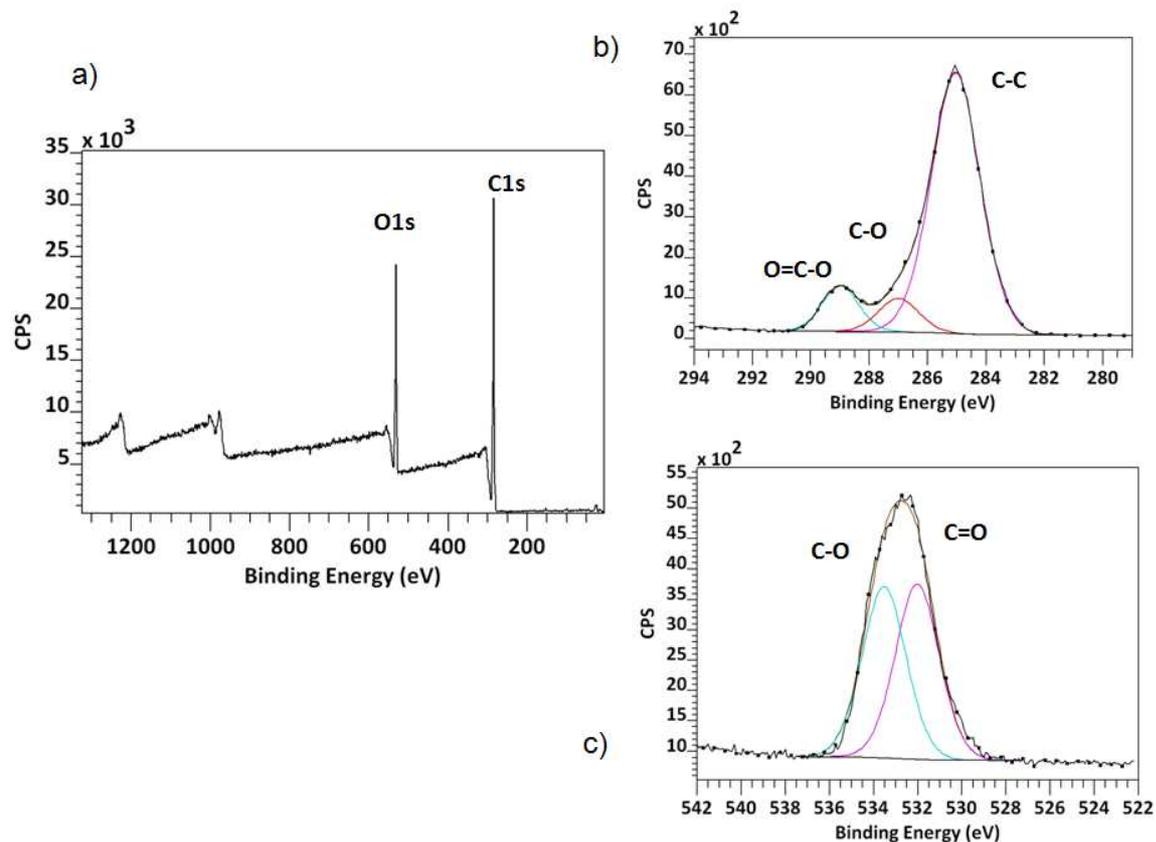


Figure 114 : a) spectre général du PMMA non traité et spectres b) C1s et c) O1s haute résolution correspondants.

La figure 115 présente les analyses XPS réalisées sur un échantillon irradié à $\lambda = 193\text{nm}$ à $200\text{mJ}/\text{cm}^2$, donc bien au-delà du seuil d'ablation, après une exposition à 25 pulses. Le spectre général ne montre pas de différence marquée. Le spectre du carbone C1s haute résolution évolue légèrement et laisse apparaître un quatrième pic de déconvolution à 287eV représentatif des groupements C=O. L'apparition de ces nouveaux groupements chimiques est significative d'une photo-décomposition et recombinaison des groupements ester pendants (figure 111).

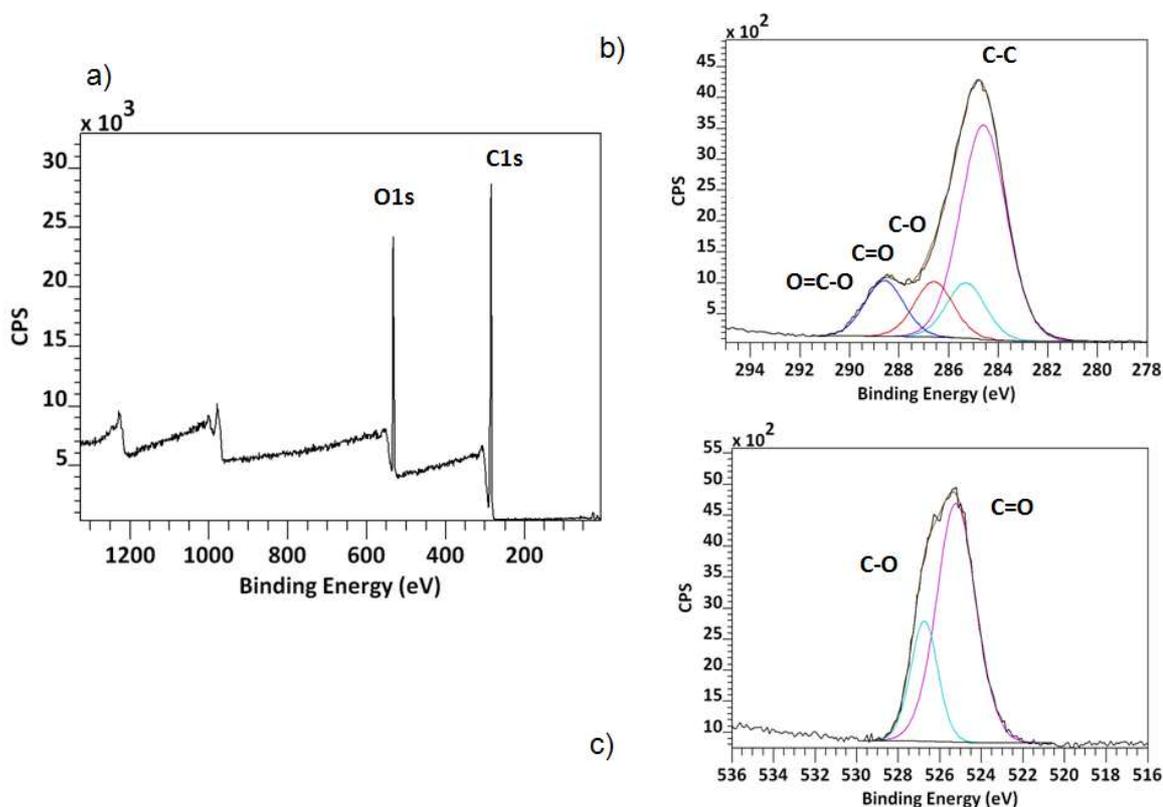


Figure 115 : a) spectre général du PMMA traité à 200mJ/cm² après 25 pulses et spectres b) C1s et c) O1s haute résolution correspondants.

Le pic de l'oxygène O1s haute résolution montre également une évolution au niveau de sa déconvolution avec une diminution significative des groupements C-O, relative à une oxydation de surface du polymère à l'issue des irradiations. Les spectres XPS réalisés pour les différentes conditions d'irradiation (différentes fluences et nombres de pulses) sont relativement similaires à ceux présentés sur la figure 115, manifestant des phénomènes photo-ablatifs identiques et une certaine constance pour ces différentes conditions. Une augmentation du ratio O(%)/C(%) est tout de même identifiée (figure 116), en augmentant le nombre de pulses et en augmentant la fluence. Cette augmentation est immédiatement observable à partir d'une exposition à un seul pulse.

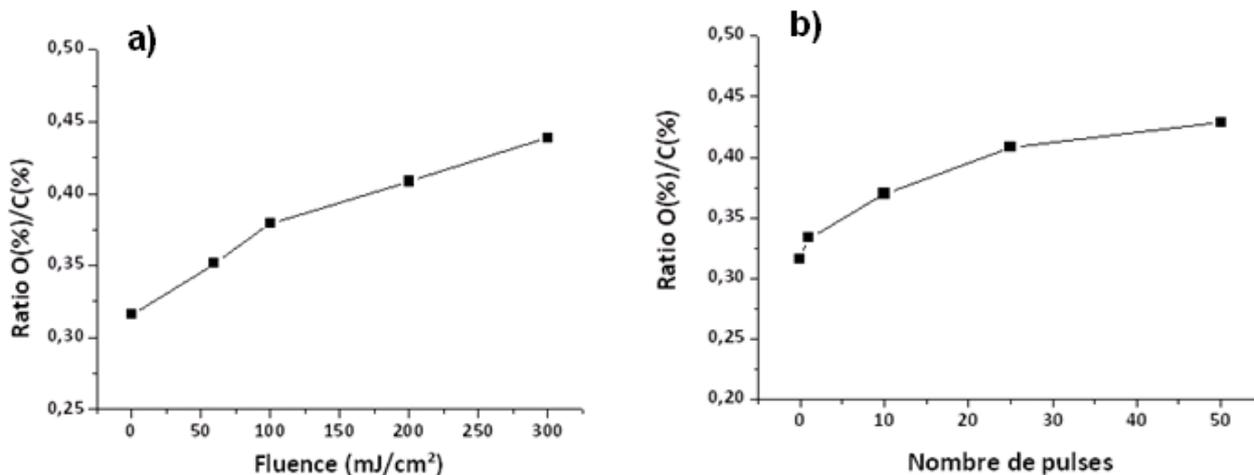


Figure 116 : Ratio O(%) / C(%) évalué par analyse XPS pour différentes conditions d'irradiation a) en fonction de la fluence au bout de 25 pulses b) en fonction du nombre de pulses à une fluence de 200mJ/cm².

Il est tout de même également important de mentionner que lorsque les irradiations ont lieu à une fluence proche du seuil d'ablation, à cette longueur d'onde ($\approx 60\text{mJ/cm}^2$), la composition chimique de surface après une irradiation, courte ou prolongée, est tout de même très proche de la composition initiale du PMMA. Les topographies au niveau des cratères, analysées par AFM (figure113), sont également similaires ou présentent des rugosités inférieures aux topographies initiales.

1.3. *Modification topographiques*

Les modifications topographiques observées à la surface des échantillons de PMMA photoablatés dépendent essentiellement de la longueur d'onde d'irradiation et donc des processus mis en jeu lors de ces expositions. A une longueur d'onde $\lambda > 200\text{nm}$ les processus sont considérés comme mixtes, mais la part de l'ablation photo-thermique est importante par rapport aux processus photo-chimiques, provoquant de nombreux changements topographiques. La forme des cratères élaborés dans ces conditions est souvent irrégulière et présente des

irrégularités ainsi que des bourrelets sur les pourtours (figure 117a). Ces irrégularités proviennent de l'éjection de matière fondue du fait des processus photo-thermiques et re-solidifiée. De nombreux débris d'ablation sont d'ailleurs observables et un changement de couleur important est à noter toujours en lien avec les échanges thermiques impliqués et la production de résidus carbonés.

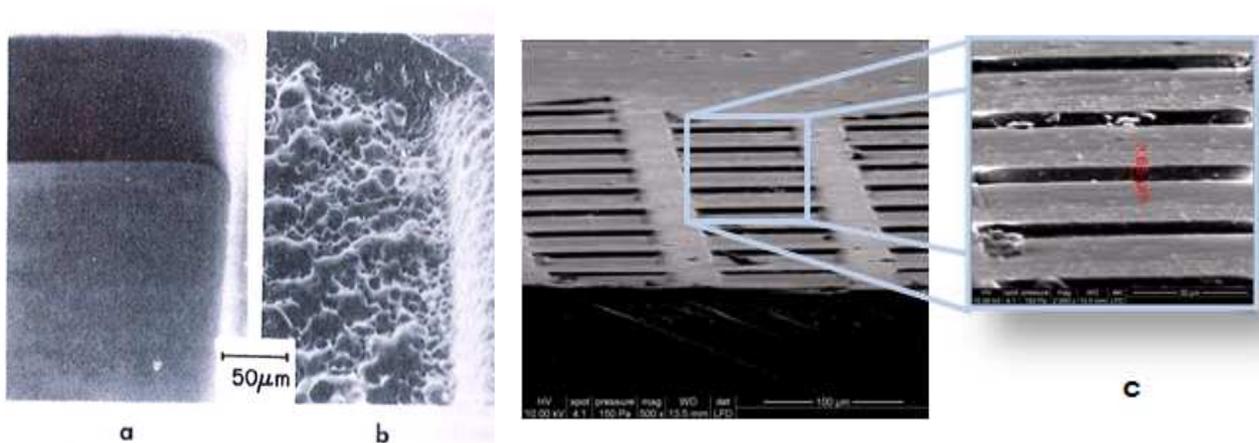


Figure 117 : Image MEB de cratères réalisés par ablation sur un échantillon de PMMA a) à $\lambda = 193\text{nm}$ à une fluence de $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ et b) à $\lambda = 248\text{nm}$ à une fluence de $2,7\text{J}/\text{cm}^2$ d'après une étude de Srinivasan et al⁶ et c) réalisé dans le cadre de cette étude à $\lambda = 193\text{nm}$ à une fluence de $100\text{mJ}/\text{cm}^3$ après 25 pulses

Par contre, lorsque l'ablation est réalisée à faible longueurs d'onde ($\lambda < 200\text{nm}$), du fait de l'énergie des photons élevée, celle-ci ne consiste quasiment qu'en des processus photo-chimiques et les changements topographiques sont alors peu importants (Figure 117b). Les cratères obtenus ont des formes régulières et sont parfaitement bien définis. Il est à noter que très peu de débris d'ablation sont présents et qu'aucun changement de couleur et topographique n'est constaté.

1.4. Conditions d'exposition laser

Les échantillons utilisés lors de cette partie de l'étude sont issus d'un film de PMMA ultra pur de 50 μ m d'épaisseur. Avant de procéder aux irradiations laser, les surfaces ont été lavées soigneusement au méthanol et séchées à l'argon afin d'y soustraire toutes les poussières. Les échantillons sont traités dans une enceinte ventilée, à la pression atmosphérique, dans laquelle se trouve le laser.

Le laser utilisé est un excimère ArF (BRAGGSTAR de la société COHERENT) (durée du pulse de 20ns). La fréquence est ajustée à 1Hz. Le nombre de pulses laser est obtenu en chronométrant la durée de l'irradiation. L'énergie du laser est calibrée par un puissance-mètre (GENTEC) et la fluence est déterminée en évaluant théoriquement et expérimentalement la surface irradiée par le faisceau laser.

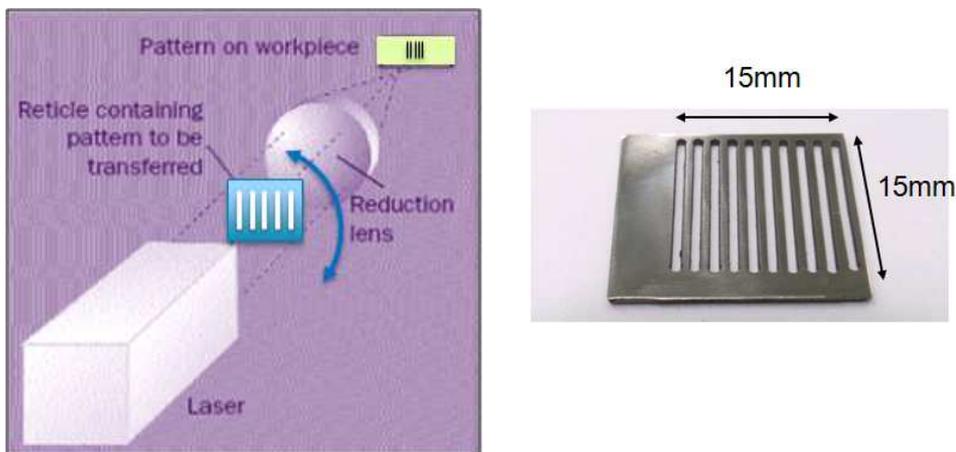


Figure 118 : Représentation schématique du montage réalisé pour élaborer les microstructures de façon contrôlée et du masque physique (dimensions d'une fente = 0,75mmx15mm).

Les irradiations sont effectuées selon un montage simple représenté schématiquement à la figure 118. Ce montage est constitué d'un masque physique (figure118b), réalisé par découpe au jet d'eau dans une plaque en alliage de titane (TiAl6V4), d'une lentille convergente (focale $f = 50$ cm) et d'un porte échantillon. Le masque peut subir une rotation de 90° afin de former des

structures cubiques ou « plots » à la surface du substrat PMMA. La distance entre la lentille et le porte-échantillon peut être adaptée afin d'obtenir des objets de taille réduites en s'approchant de la distance focale.

2. Dépôt des couches minces fluorées sur les substrats PMMA microtexturés

Moduler la position de l'échantillon par rapport à la distance focale de la lentille convergente ainsi que le temps d'irradiation permet de créer différentes tailles de plots à la surface du film de PMMA. De façon identique au chapitre précédent, le dépôt d'un plasma polymère fluoré dans les conditions optimisées permet alors d'étudier l'impact de ces différentes géométries sur les régimes de mouillage. Pour rappel, les dépôts sont réalisés par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible PTFE à une puissance de 50W, sous une pression d'argon de 2.10^{-1} mbar et une distance cible/substrat de 100mm, conduisant à un ratio [F]/[C] maximal de 1.52. L'épaisseur du dépôt réalisé sur les différentes topographies est de $100\text{nm} \pm 10\text{nm}$.

3. Influence de la topographie sur les propriétés de mouillage

Les dépôts polymères plasma fluorés, homogènes en composition chimique, recouvrent uniformément les surfaces produites sur les substrats PMMA. il est donc possible d'évaluer l'influence des microstructures élaborées sur les performances superhydrophobes des surfaces créées ainsi que sur les différents régimes de mouillage par des mesures d'angles de contact traditionnels.

Les propriétés de mouillage sont évaluées selon les deux méthodes classiquement utilisées pour déterminer l'influence de la rugosité sur les différents états (Wenzel, Cassie ou mixte) de façon similaire à celles employées lors de l'étude précédente sur substrats de PET. Une méthode plus récemment développée, consistant à analyser le rebond d'une goutte lâchée d'une hauteur définie

à la surface de l'échantillon, permettra de compléter ces analyses des performances superhydrophobes de ces surfaces.

Les différentes géométries réalisées en ajustant la distance entre le substrat de la lentille convergente et le nombre de pulses afin de définir la profondeur d'ablation peuvent être schématisées simplement (figure 119).

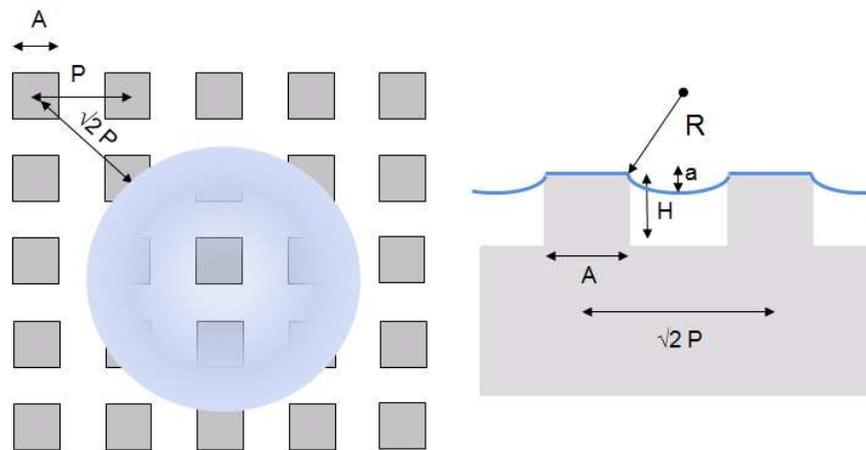


Figure 119 : Représentation schématique des géométries élaborées à la surface du PMMA par ablation laser et représentation d'une goutte d'eau déposée à la surface d'une telle géométrie en régime de mouillage mixte.

D'après l'équation de Wenzel, concernant les substrats présentant une rugosité importante, l'équation de l'angle de contact s'écrit :

$$\cos\theta = R_f \cos\theta_0$$

Avec θ qui représente l'angle de contact de la surface rugueuse, θ_0 l'angle de contact sur une surface lisse et R_f le facteur de rugosité. R_f étant défini comme étant le rapport des aires solide-liquide et de sa projection sur une surface plane.

$$R_f = \frac{A_{\text{Solid-Liquid}}}{A_{\text{FLAT}}}$$

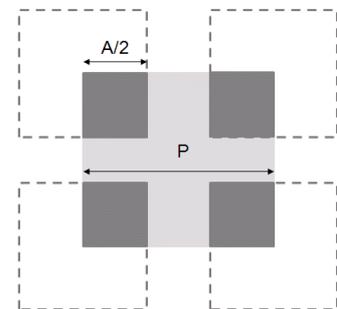
Dans un régime de Wenzel, le liquide va interpénétrer entre les cavités et rentrer en contact avec l'ensemble de la surface du substrat, une seule interface solide-liquide (dont la fraction est représenté f_{SL}) est à considérer. Dans le régime de Cassie-Baxter, Une seconde interface liquide-air (dont la fraction est représenté f_{LA}) intervient, en plus de l'interface solide-liquide.

L'équation de Wenzel selon Cassie-Baxter devient donc :

$$\cos \theta = R_f f_{SL} \cos \theta_0 - f_{LA} = R_f \cos \theta_0 - f_{LA} (R_f \cos \theta_0 + 1)$$

Dans notre cas en référence à la figure 119 :

$$f_{LA} = 1 - f_{SL} = 1 - \frac{A^2}{4 \cdot P^2}$$



Finalement les deux régimes de mouillages peuvent alors s'écrire :

Wenzel $\cos \theta = \left(1 + \frac{4 \cdot A \cdot H}{P^2}\right) \cos \theta_0$

Cassie-Baxter $\cos \theta = \frac{A^2}{4 \cdot P^2} (\cos \theta_0 + 1) - 1$

Il existe donc des valeurs de A et P pour lesquelles un régime de mouillage ou l'autre va prédominer et des limites qui vont être significatives d'une transition d'un régime à l'autre.

Pour garantir un régime de Cassie-Baxter ou un régime mixte, il est nécessaire que le maximum d'inflexion de la goutte (représenté par "A" sur la figure 119) soit inférieur à H, correspondant à la hauteur des plots. D'après l'équation de Laplace, reliant la pression à l'intérieur de la goutte et la courbure de celle-ci, il est réaliste de proposer une équation permettant de déterminer les transitions entre les deux régimes de mouillage.

Le point d'inflexion maximum se trouvant sur la diagonale entre deux plots à une position équidistante entre le milieu des deux plots, le régime de Cassie-Baxter ou mixte est obtenu si:

$$\frac{(\sqrt{2} P - \sqrt{2} A)^2}{R} > H$$

Les différentes géométries élaborées ont été observées en MEB et par WLI. Sur la figure 120 sont représentées deux types de structures obtenues.

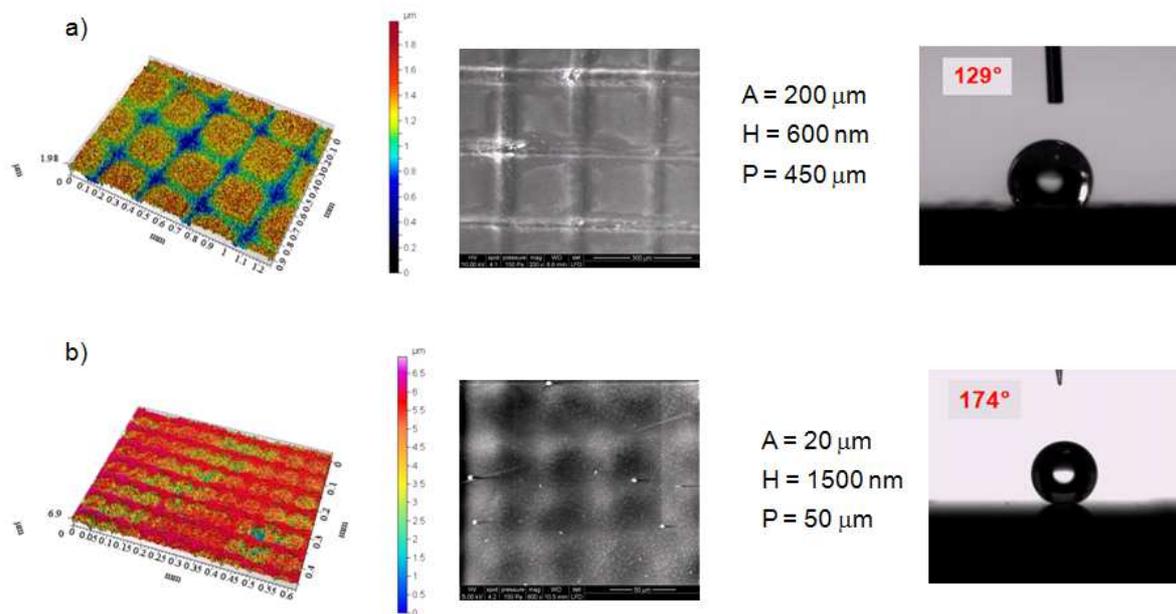


Figure 120 : Exemple de géométries obtenues en ajustant les paramètres d'irradiation à une fluence de 100mJ/cm² à 1Hz, a) pour une distance lentille/substrat de 25cm et un temps d'irradiation de 4s b) pour une distance lentille/substrat de 48cm et un temps d'irradiation de 10s et les angles de contact en mode statique correspondants.

Ces deux types de géométries représentent les limites qu'il est possible d'atteindre par le biais de cette technique. La figure 120a représente une limite car il n'est pas souhaitable de réaliser des plots de tailles plus importantes pour des applications superhydrophobes, les valeurs d'angles de contact obtenues étant inférieures à 150° qui est le seuil de la superhydrophobicité. La figure 120b représente les tailles limites que l'on peut obtenir par cette méthode car l'échantillon se situant pratiquement à la distance focale de la lentille convergente, les géométries créées au-delà

de cette position ne sont plus suffisamment nettes et régulières et ne présentent plus un aspect intéressant pour la superhydrophobicité, du fait du manque de contrôle dans ces conditions extrêmes.

L'influence des différents facteurs géométriques sur les performances superhydrophobes a été étudiée et les valeurs théoriques ont été confrontées aux valeurs expérimentales (figure 121). Comme nous ne possédons qu'un seul type de masque physique, présentant des dimensions figées, il nous est impossible de moduler les facteurs géométriques "A" et "P" indépendamment. Ces deux paramètres sont directement définis par la position du substrat par rapport à la lentille convergente. La hauteur des plots peut être ajustée indépendamment, car elle ne dépend que du nombre de pulses. Les performances superhydrophobes obtenues en fonction des paramètres géométriques élaborés sur les différents échantillons sont détaillés dans le tableau 13. La figure 121 reprend les données du tableau 2 à travers un graphique récapitulatif. D'après ces données, il apparaît qu'une transition entre un régime de mouillage type Cassie-Baxter et Wenzel est obtenue pour un facteur géométrique (A/P) de 0,32. La profondeur d'ablation n'ayant finalement que très peu d'influence sur ces performances pour ce type de géométries, à cette gamme d'échelle.

Tableau 13 : Données expérimentales et théoriques concernant les performances superhydrophobes en fonction des paramètres géométriques élaborés

A (mm)	H (mm)	P (mm)	Angle de contact statique	Hystérèse d'angle de contact	Régime de Wenzel théorique	Régime de Cassie-Baxter théorique
20	0,6	80	174°	3,9°	162	165
	1,5				164	
	3,0				168	
50	0,6	180	158°	8,9°	161	164
	1,5				162	
	3,0				164	
75	0,6	240	152°	10,4°	161	162
	1,5				162	
	3,0				163	
100	0,6	280	149°	15,7°	161	159
	1,5				162	
	3,0				163	
150	0,6	380	136°	16,5°	161	157
	1,5				161	
	3,0				162	
200	0,6	450	129°	18,2°	161	154
	1,5				161	
	3,0				162	

Les angles de contact maximum sont obtenus pour les tailles de plots minimum et un facteur géométrique minimal. Plus les tailles de plots et les facteurs géométriques augmentent, dans nos conditions en utilisant toujours le même masque physique, et plus les performances superhydrophobes diminuent. La transition du régime de Cassie-Baxter au régime de Wenzel est clairement établie. Il est possible, dans ces conditions, de produire des surfaces ayant des propriétés de mouillage contrôlées avec une très grande maîtrise.

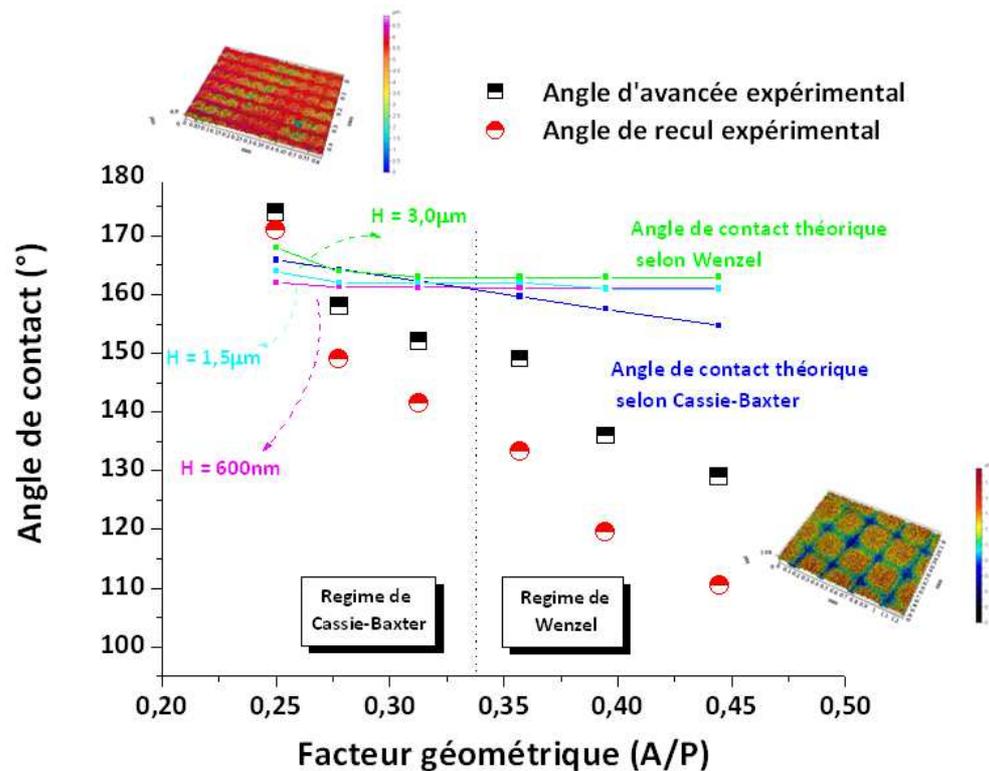


Figure 121 : Récapitulatif des performances superhydrophobes en fonction du facteur géométrique (A/P)

Ces résultats sont certes importants et servent à mettre en évidence le degré de maîtrise qu'il est possible d'atteindre par le biais de cette méthode. Toutefois une méthode complémentaire, plus récemment utilisée et basée sur le rebond d'une goutte à la surface des surfaces superhydrophobes, permet de caractériser la robustesse des surfaces élaborées. Cette méthode est parfaitement complémentaire par rapport aux méthodes conventionnelles en évaluant l'influence des régimes de mouillage sur le rebond d'une goutte. Le rebond de la goutte étant différent en fonction des états de mouillage, il est aisé par cette méthode, de définir les conditions de transition d'un régime à l'autre. Concernant les valeurs théoriques des angles de contact, définis à partir des équations précédemment décrites, il est évident que les angles déterminés selon l'équation de Wenzel sont dépendants de la hauteur des plots élaborés alors que ceux évalués par l'équation de Cassie-Baxter ne le sont pas. Ces derniers sont par contre très sensibles aux

variations géométriques "A" et "P". Les différences entre les valeurs d'angles de contact théoriques et expérimentaux sont toutes de même importance, surtout concernant les angles de contact d'après les équations de Wenzel. Une goutte d'eau, lâchée à une distance de 4cm du substrat, va atteindre une vitesse au moment de l'impact de l'ordre de 30 à 60 cm/s. Le coefficient de restitution d'énergie qui peut être évalué par la hauteur (le substrat servant d'origine dans ce référentiel) à laquelle la goutte remonte après un rebond va être proportionnel à l'hystérèse d'angle de contact dans un régime de Cassie-Baxter. Lorsque la transition se produit et que l'on se situe dans un état de Wenzel, la goutte d'eau ne rebondit plus ou très peu et se fige quasi-immédiatement. La figure 122 représente les coefficients de restitution évalués pour les différentes conditions. Une valeur de transition similaire est trouvée, entre le régime de Cassie-Baxter et celui de Wenzel, ce qui confirme la très grande fiabilité au niveau du contrôle des microstructures élaborées par la méthode LA-MS.

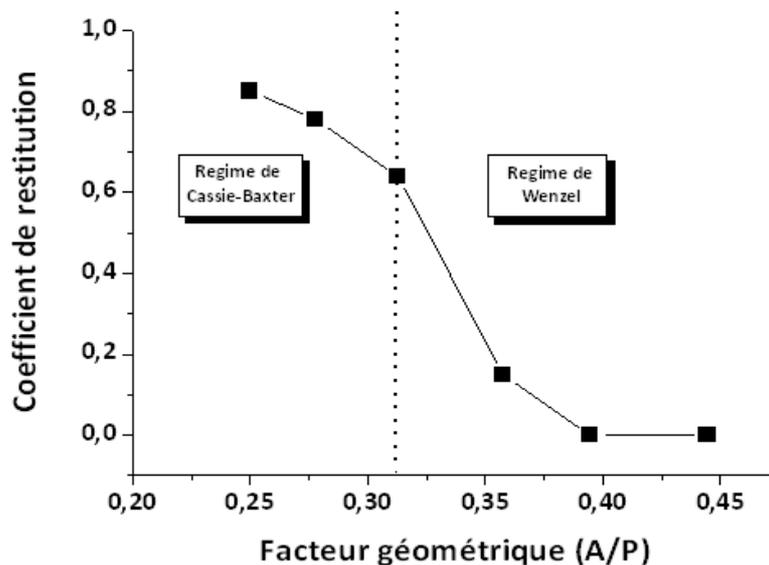


Figure 122 : Evolution des coefficients de restitution évalués lors du rebond d'une goutte d'eau à la surface des substrats pour différents facteurs géométriques

Les figures 124 et 125 représentent les images correspondantes aux captures d'écran provenant des vidéos représentant le rebond d'une goutte d'eau à la surface d'échantillons, obtenues à un facteur géométrique respectivement de 0,25 et de 0,40.

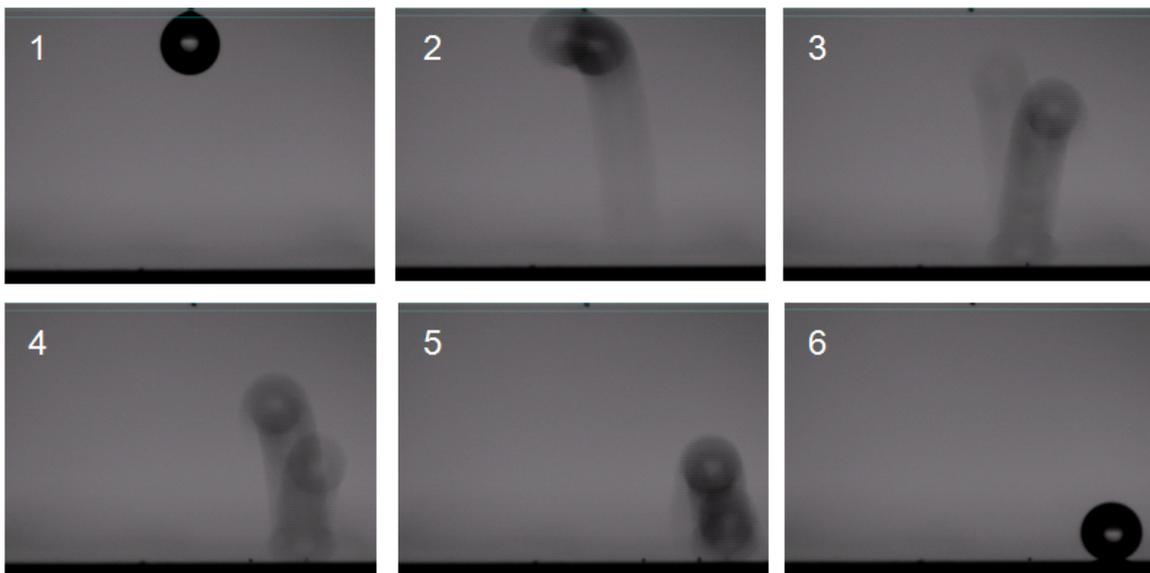


Figure 123 : Images correspondant aux rebonds d'une goutte d'eau lâchée d'une hauteur de 15mm sur une surface présentant un facteur géométrique A/P de 0,25 correspondant à un régime de Cassie-Baxter

La vitesse de la goutte d'eau à l'impact est approximativement de 50 cm/s. Le coefficient de restitution, estimé en évaluant le rapport des hauteur entre deux rebonds successifs, est de 0,84 pour un facteur géométrique de 0,25. Ce coefficient diminue progressivement pour atteindre des valeurs nulles pour des régimes de mouillages de type Wenzel. Dans ce cas précis (Figure 125) la goutte se fige immédiatement à la surface.

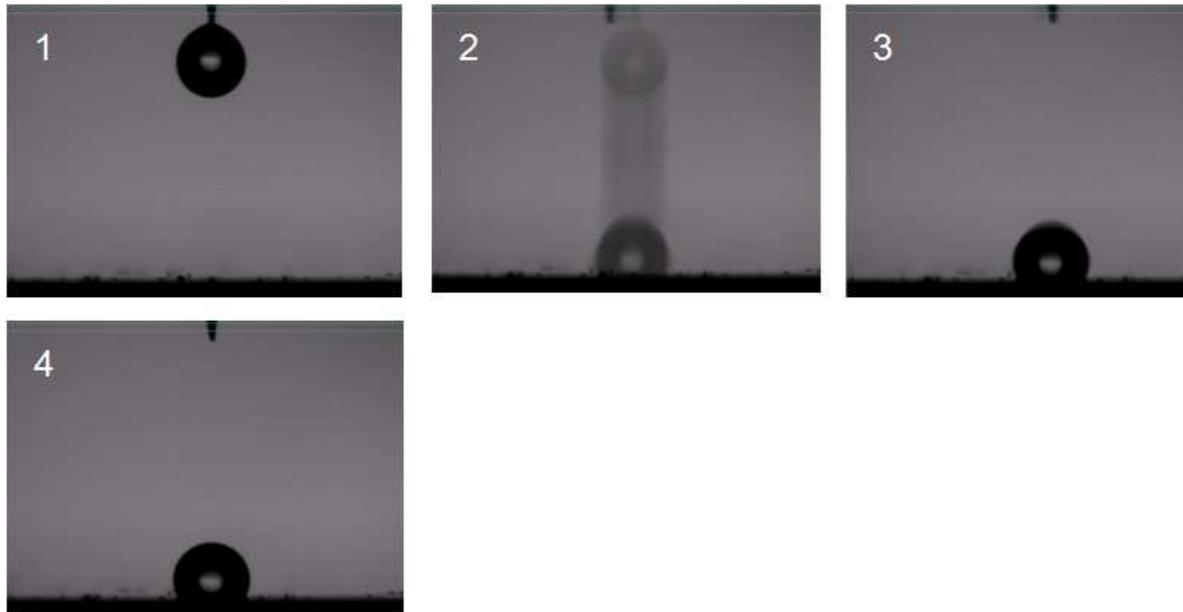


Figure 124 : Images correspondant aux rebonds d'une goutte d'eau lâchée d'une hauteur de 15mm sur une surface présentant un facteur géométrique A/P de 0,40 correspondant à un régime de Wenzel

Ces résultats montrent qu'il est possible en adaptant la structuration d'une surface, d'obtenir différents régimes de mouillage et de contrôler ainsi les performances superhydrophobes des surfaces.

CONCLUSION :

Ce chapitre a permis de démontrer qu'en adaptant le laser et les conditions d'irradiation, il est possible d'utiliser la technique LA-MS sur tous types de matrices polymère. Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes attelés à créer des géométries contrôlées sur un substrat PMMA à l'aide d'un laser excimère ArF, émettant à $\lambda = 193\text{nm}$, et d'un masque physique. En élaborant différentes géométries de plots et plusieurs facteurs de forme, il est possible, après dépôt d'un film mince fluoré, de maîtriser les différents régimes de mouillage à la surface de ce substrat particulier. Il a été démontré qu'en modifiant ces géométries, il est aisé de transiter d'un régime de Cassie-Baxter à un régime de Wenzel. La maîtrise des conditions de traitement, alliée à la compréhension des mécanismes d'ablation, permet de contrôler les microtexturations créées à la surface du PMMA et ainsi de contrôler parfaitement les régimes de mouillage sur ce type de substrat. Cette perspective ouvre une porte supplémentaire et intéressante, permettant d'atteindre des performances nouvelles pour un nombre important d'applications.

Conclusion générale

Ces dernières années, un nombre important d'études ont été consacrées à la superhydrophobicité et aux applications qui en découlent. De nombreuses méthodes de préparation ont été envisagées pour atteindre de telles propriétés. Toutefois les conclusions que l'on peut déduire de l'ensemble de ces études sont souvent concordantes. Les propriétés superhydrophobes étant relativement faciles à atteindre, il est cependant difficile de maîtriser ces performances et il est encore plus sensible de pouvoir prétendre contrôler les différents régimes de mouillage. L'ensemble des procédés d'élaboration, employés pour obtenir de telles propriétés, nécessitent généralement deux étapes distinctes. La première étape, servant à produire une rugosité plus ou moins contrôlée à la surface d'un substrat pour, dans un second temps, intervenir sur la composition chimique de surface par un traitement de fonctionnalisation ou un dépôt. Seules très peu de méthodes de préparation permettent de produire des surfaces superhydrophobes en une étape unique. Un autre point délicat consiste à développer une méthode universelle, pouvant s'adapter avec la même efficacité sur un nombre important de substrats. Les derniers éléments concernent les propriétés optiques des traitements appliqués sur des substrats sensibles, qui sont généralement dégradées du fait de l'augmentation de la rugosité nécessaire pour atteindre la superhydrophobicité.

Le but de ce travail de thèse était de développer une méthode permettant d'obtenir des propriétés superhydrophobes avec un bon contrôle des régimes de mouillage sur un nombre important de substrat. Utiliser la pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible PTFE pour contrôler la chimie de surface des substrats à traiter, permet de bénéficier de plusieurs avantages liés à cette technique particulière. En effet, les nombreux paramètres intervenant sur les conditions de dépôt permettent de bénéficier d'une très bonne maîtrise de la composition finale et des valeurs de ratio $[F]/[C]$ élevées. Cette technique de dépôt bénéficie surtout d'une importante répétabilité au niveau des traitements réalisés. Les films minces produits, bénéficient de plus, d'une très bonne adhérence sur tous types de substrats, étant donnée l'énergie considérable des espèces provenant de la cible et venant se physisorber à la surface du substrat. Cette technique de dépôt permet également de maîtriser précisément les épaisseurs déposées et

d'obtenir des couches minces parfaitement couvrantes, y compris sur des substrats présentant des rugosités importantes.

Une part importante de ce travail a donc consisté à comprendre l'influence des différents paramètres de dépôt sur la composition finale du film mince fluoré. Ceci a permis notamment, d'optimiser ces conditions afin d'obtenir une surface dont la composition se rapproche de celle du PTFE initial, en obtenant un ratio $[F]/[C]$ maximum de 1,52. Cependant il a été rapidement identifié que la rugosité des dépôts produits, ne permettaient pas, en modulant les paramètres de dépôts, d'atteindre des valeurs suffisantes pour accéder à la superhydrophobicité. Dans ce contexte et étant donné la grande flexibilité de la technologie laser, il est clairement établi que cette technique représente un avantage certain pour créer différentes microstructures à la surface de substrats de natures différentes.

Le couplage d'un laser pulsé Nd :YAG sur le bâti de dépôt a également représenté une part importante de cette étude. En effet, il a été nécessaire de concevoir et de développer une bride permettant de focaliser le faisceau laser avec une grande précision et une flexibilité importante. Le chemin optique a été spécialement conçu pour pouvoir ajuster la taille du spot laser ainsi que sa position au niveau de la chambre de dépôt. Ainsi en ajustant la taille du spot, la fluence du laser peut être de ce fait précisément modulée. Une caractérisation complète du prototype a pu être réalisée afin de déterminer les bornes limites de travail, tant du point de vue de la partie "pulvérisation cathodique magnétron" que du point de vue irradiation laser de l'échantillon.

Finalement, les deux cas pratiques présentés, concernant la réalisation des propriétés superhydrophobes ajustables sur des substrats PET et PMMA ont montré qu'en adaptant la nature du laser ainsi que les conditions d'irradiation, il est possible d'obtenir des microstructures différentes à leurs surfaces. Ce contrôle au niveau de la microstructure permet, après la réalisation du dépôt fluoré couvrant, d'atteindre différents régimes de mouillage et également de maîtriser les transitions d'un régime de Wenzel à un régime de Cassie-Baxter. De telles perspectives augmentent le potentiel de ces substrats d'applications possibles pour ces substrats flexibles, qui peuvent dès lors être employés dans des domaines variés tels que le biomédical et l'électronique flexible.

Seuls deux cas d'études concernant des substrats polymères ont été détaillés dans ce manuscrit, cependant d'autres essais ont été réalisés sur d'autres types de substrats, comme le silicium et un acier inoxydable au Niobium utilisé dans le secteur automobile. Bien entendu, la longueur d'onde et la fluence du laser Nd :YAG ont été adaptées pour traiter ces matériaux. Des résultats et des performances similaires en termes de propriétés superhydrophobes ont toutefois pu être observés sur ces échantillons.

La technique "LA-MS", développée au cours de ces travaux de thèse possède de nombreux avantages. Comme il a été démontré dans cette étude, elle permet de générer avec une très grande maîtrise, différents types de microstructures à la surface d'un grand nombre de substrats. Simultanément, une couche mince fluorée peut être déposée sur ces différents substrats avec un bon contrôle et d'excellentes propriétés (tenue mécanique, pouvoir couvrant, composition chimique, propriétés optiques, etc). Le couplage de ces deux méthodes a donc permis de démontrer que cette technique représente un potentiel marqué pour l'obtention de propriétés superhydrophobes ajustables. Toutefois cette méthode innovante présente également d'autres atouts, notamment concernant l'élaboration de couches minces TCO (Transparent Conductive Oxides) sur des substrats flexibles. Dans ce contexte, des couches minces ZnO :Al ont été déposés sur des substrats PET simultanément à une irradiation laser pulsée optimisée, permettant d'accroître les performances optiques et électroniques de ces couches. Il est également envisageable de réaliser des cibles sur-mesure nanocomposites, par exemple des cibles PTFE chargées avec des nanoparticules d'argent, qui permettrait par le biais de la technique "LA-MS", d'obtenir des surfaces superhydrophobes hybrides. Les surfaces superhydrophobes, bien connues pour retarder l'adhésion des biofilms, associées aux nanoparticules d'argent et leur rôle bactéricide, permettraient d'atteindre des propriétés anti-bactérienne élevées. C'est certainement dans le cadre de telles études que cette méthode d'élaboration pourra démontrer son potentiel.

**Annexes - Techniques experimentales utilisées
et protocoles**

Chaque technique de dépôt de couches minces a ses techniques de caractérisation dédiées. Ces techniques sont généralement associées aux moyens de production, à la nature des matériaux élaborés, au facteur d'échelle mais elles sont également intimement liées à l'application visée. En effet, ce chapitre décrit les principales méthodes d'investigation et de mesures utilisées pour caractériser les différentes microstructures produites par irradiation laser et les différentes couches minces fluoropolymère élaborées par pulvérisation cathodique magnétron. Un travail important a été réalisé pour adapter les moyens de caractérisations disponibles au laboratoire aux différents types de traitements appliqués. La détermination de la composition et de la morphologie ainsi que de la topographie des couches minces fluoropolymère (<80nm) a nécessité de mettre au point des méthodologies d'analyse propres aux contraintes imposées par ces matériaux.

1. Analyse de la microstructure et de la topographie

1.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) en mode environnemental

La microscopie électronique à balayage et ses principes, basés sur l'interaction électron-matière, n'ont plus besoin d'être décrits en détail, tant cette méthode est devenue classique dans l'analyse de la morphologie et de la composition des matériaux. Toutefois, nous bénéficions au département AMS d'un équipement particulièrement performant issu de la dernière génération des microscopes électroniques (Figure 126) et véritablement dédié à la science des matériaux. Celui-ci consiste en un microscope électronique à balayage en mode environnemental (FEI QUANTA FEG 200), donc permettant des observations de matériaux hydratés et/ou organiques, particulièrement sensibles sous le faisceau d'électrons et qui subissent généralement des endommagements thermiques au cours de l'analyse. Ce microscope est un outil très flexible, permettant de travailler sous trois gammes de pressions différentes (haute pression, basse pression et en mode environnemental) en fonction des matériaux à analyser. Il est équipé d'un canon à effet de champs ou source FEG (pour Field Emission Gun) à cathode froide, s'appuyant sur une très bonne cohérence de faisceau et une importante brillance même à de faibles tensions. Ce type de source permet d'obtenir une meilleure résolution que les anciennes générations de microscopes et d'atteindre dès lors de plus forts grossissements. Le fait d'obtenir des images de très bonne qualité à de très faibles tensions d'accélération rend cet équipement particulièrement adapté à l'analyse des polymères car endommageant que très peu ces matériaux sensibles à l'irradiation électronique, y compris à de forts grossissements. Ce microscope est équipé d'un spectromètre à dispersion des rayons X (EDX – EDAX GENESYS 4i) afin de réaliser, simultanément à l'observation MEB, une analyse chimique élémentaire ainsi qu'une cartographie chimique de la zone observée.

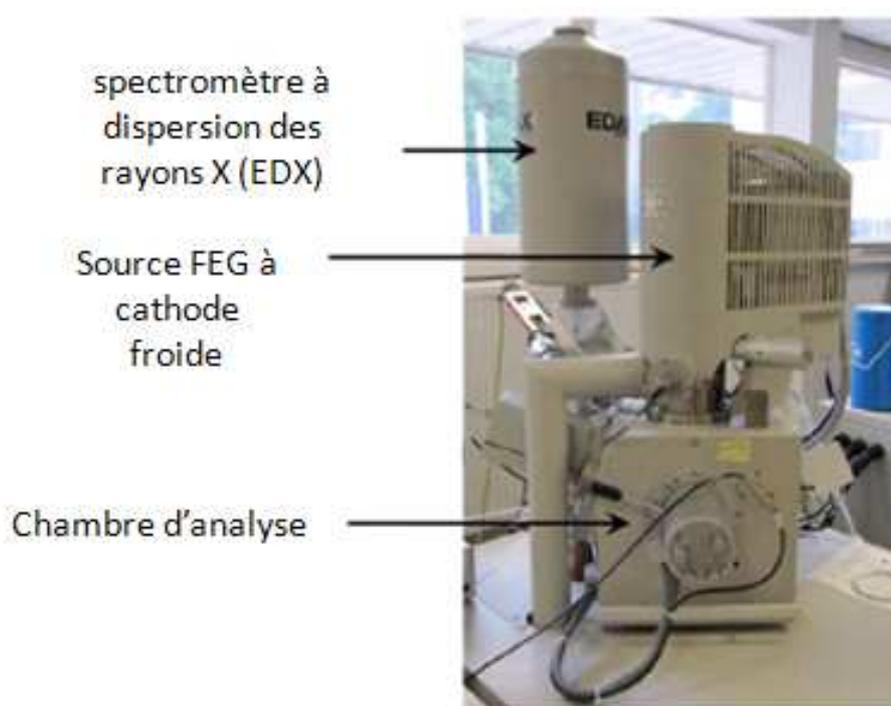


Figure 126 : Microscope électronique à balayage (MEB) en mode environnemental équipé d'une source FEG à cathode froide (FEI – Quanta FEG 200)

Les analyses réalisées avec cet équipement nécessitent une qualité de préparation particulière et adaptée à l'analyse des couches minces polymère, que ce soit pour réaliser des observations en vue de dessus ou dans la coupe transversale. Il est également très efficace par l'observation des polymères micro-texturés car il est possible d'incliner légèrement l'échantillon et de réaliser une image en mode mixte correspondant à une coupe transversale inclinée (figure 127). Ce mode mixte, permet de profiter pleinement de la grande profondeur de champ de la microscopie électronique à balayage mais demande toutefois une correction de la mise au point pendant le balayage du faisceau sur l'échantillon.

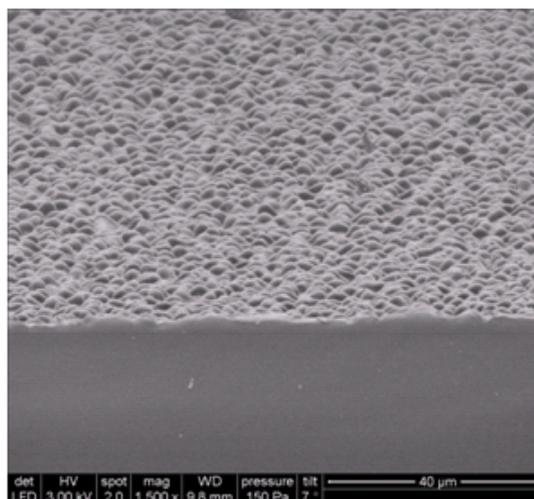


Figure 127: Observation d'un échantillon de PET micro-texturé par laser observé par MEB en mode mixte (coupe transversale inclinée) obtenue en électrons secondaires avec une tension d'accélération de 3kV

1.2. *La microscopie à force atomique (AFM)*

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique attractive permettant l'étude des surfaces à l'échelle atomique. La possibilité d'imager la surface d'échantillons conducteurs ou non avec une résolution latérale de l'ordre de la dizaine d'Angströms et une résolution verticale de l'ordre de quelques atomes, en fait une technique de pointe dans l'analyse des nanomatériaux. L'équipement utilisé lors de cette étude est un PicoSPM de la société Molecular Imaging.

Le principe de fonctionnement de l'AFM est basé sur les forces d'interaction (répulsion ou attraction) entre une pointe extrêmement fine, idéalement atomique, et les atomes constituant la surface de l'échantillon à étudier. Le capteur de force, fixé à l'extrémité d'un levier, permet d'estimer ces forces d'interaction par la modification de la déflexion ou de la torsion de ce levier. Cette déflexion étant mesurée par la déviation d'un faisceau lumineux très fin (diode

laser) focalisé à sa surface et renvoyé dans des photodétecteurs, identifiant et quantifiant ces mouvements. Un asservissement en déflexion équivaut donc, pour un matériau donné, à un asservissement en hauteur de la pointe que l'on ajuste grâce à un système piézoélectrique qui va générer les déplacements en x , y et z (Figure 128).

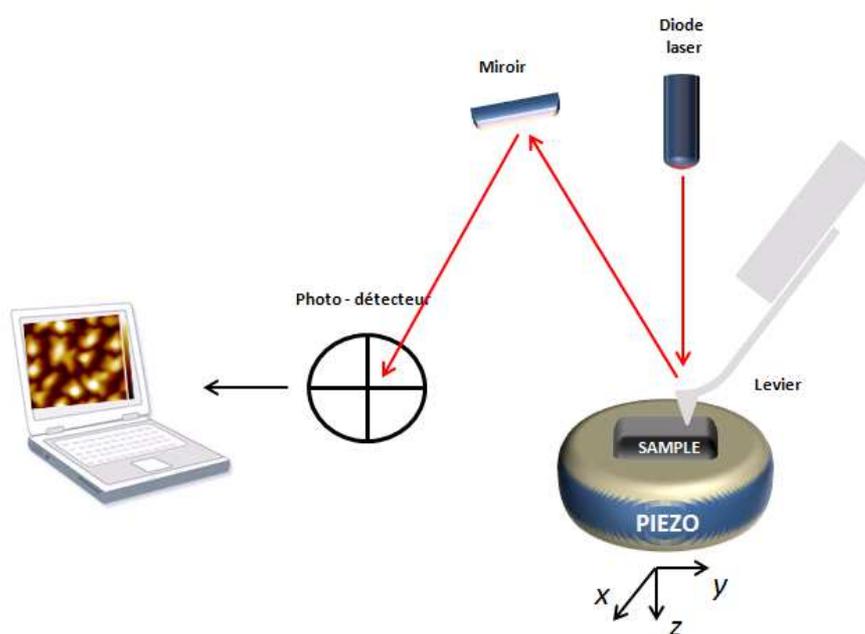


Figure 128 : Schéma de principe du microscope à force atomique (AFM)

Pour éviter la déformation ou la détérioration des surfaces lors de l'analyse de matières molles (polymères, matières biologiques, etc...) induites par les forces de frottement en mode contact, des modes oscillants ont été spécifiquement développés. Grâce à un bimorphe piézoélectrique, le levier est soumis à une vibration proche de sa fréquence de résonance. En présence de la surface, cette vibration subit des variations d'amplitudes et de phases, donnant accès à la topographie mais aussi à des propriétés locales (élasticité, viscoélasticité, forces d'adhésion, attractives...) et donc à autant de modes d'imageries. Ces modes oscillants se déclinent largement sur les dernières générations d'équipements, permettant de faire varier les interactions du mode « contact » aux modes « sans-contact », idéaux pour nos couches minces fluoropolymère.

1.3. *Microscope Interférométrique en lumière blanche (WLI pour white light interferometer)*

Le microscope interférométrique en lumière blanche permet d'obtenir une représentation précise de la topographie d'un échantillon en un temps relativement court. Cette technique est surtout utilisée en micro-électronique et à travers diverses applications tribologiques. Basée sur le principe de l'interféromètre de Michelson (Figure 129) et sur la démodulation du signal en amplitude, cette méthode, qui est finalement un parfait complément à la technique AFM, permet l'observation des grandes surfaces (de plusieurs mm²) en quelques dizaines secondes et cela avec une résolution en z de quelques nanomètres.

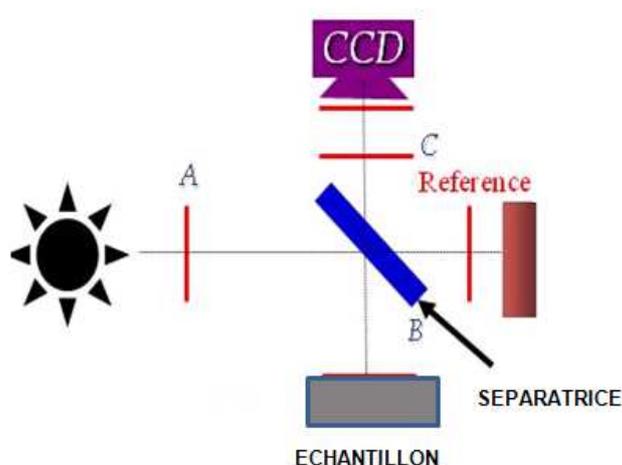


Figure 129 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson

Le microscope interférométrique utilisé est un Wyko NT 3300 de marque VEECO. Cet outil a donc l'avantage de faire un balayage de l'échantillon selon l'axe z et non par un balayage intensif selon le plan horizontal de l'échantillon, comme c'est généralement le cas pour des analyse en topographie. L'évaluation de cette topographie se fait par la détermination de l'intensité maximum des franges d'interférences, correspondant au point le plus haut de l'échantillon. La reconstruction en 3 dimensions de la topographie de l'échantillon se fait ensuite

en déplaçant l'objectif selon l'axe z, perpendiculaire à l'échantillon, et en fonction des franges observées du fait de ce mouvement (Figure 130). Une caméra CCD enregistre l'intensité lumineuse de chaque point de l'image représentant la surface analysée. Cette intensité lumineuse est la résultante de la combinaison de la lumière réfléchie par la surface de l'échantillon et la lumière réfléchie par un miroir servant de référence. De cette combinaison la hauteur de chaque point est référencée et la reconstruction de la surface peut être réalisée ensuite par le logiciel "Mountains map".

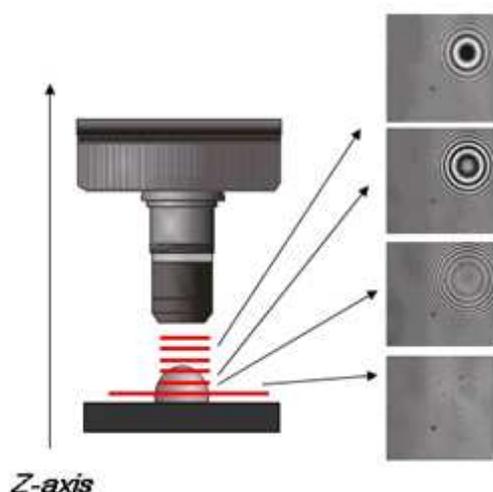


Figure 130 : Représentation de l'évolution des franges d'interférence en fonction du déplacement en z

Cette technique sans contact et non destructive est un véritable atout pour l'observation rapide des microstructures produites par irradiation laser qu'elles soient sub-micrométriques ou qu'elles atteignent plusieurs microns. Cette technique représente la technique complémentaire indéniable aux observations réalisées par AFM et par MEB sur les matériaux de cette étude.

2. Analyse de la composition chimique

2.1. La spectroscopie de photoélectron X (XPS ou ESCA)

La spectroscopie des photoélectrons X permet d'analyser qualitativement et quantitativement la nature des atomes et leurs environnements chimiques, au niveau de l'extrême surface, correspondant aux premières couches atomiques d'un échantillon solide. C'est le faible parcours moyen des électrons dans la matière qui restreint considérablement la profondeur d'analyse à quelques dizaines d'angströms d'épaisseur (50-100 Å). Cette technique se base sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique (photon X) avec un électron situé sur une orbitale électronique d'un atome. En absorbant l'énergie du photon, l'atome reçoit une quantité d'énergie ($h\nu$). l'atome éjecte alors un électron d'une orbitale supérieure afin de conserver son état de stabilité énergétique initial. L'électron est ainsi éjecté de la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique (E_C) qui lui est propre et est transféré jusqu'à un détecteur hémisphérique, qui évalue cette énergie cinétique (figure 131). La valeur mesurée va dépendre de l'énergie des photons X utilisés et de l'énergie de l'orbitale. De cette grandeur (E_C), un spectre va être reconstruit à partir de l'équation suivante :

$$E_B = h\nu - E_C - \omega$$

Avec E_B : L'énergie de liaison de l'électron par rapport à son orbitale

$h\nu$: L'énergie du photon X incident (qui dépend du matériaux constituant la source X)

E_C : L'énergie cinétique du photoélectron

ω : Le travail d'extraction du photoélectron au niveau du spectromètre, correspondant à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi de l'analyseur et le niveau de vide.
c'est une valeur constante de l'appareil qui peut être déterminée à partir d'échantillons de référence (souvent de l'argent pur)

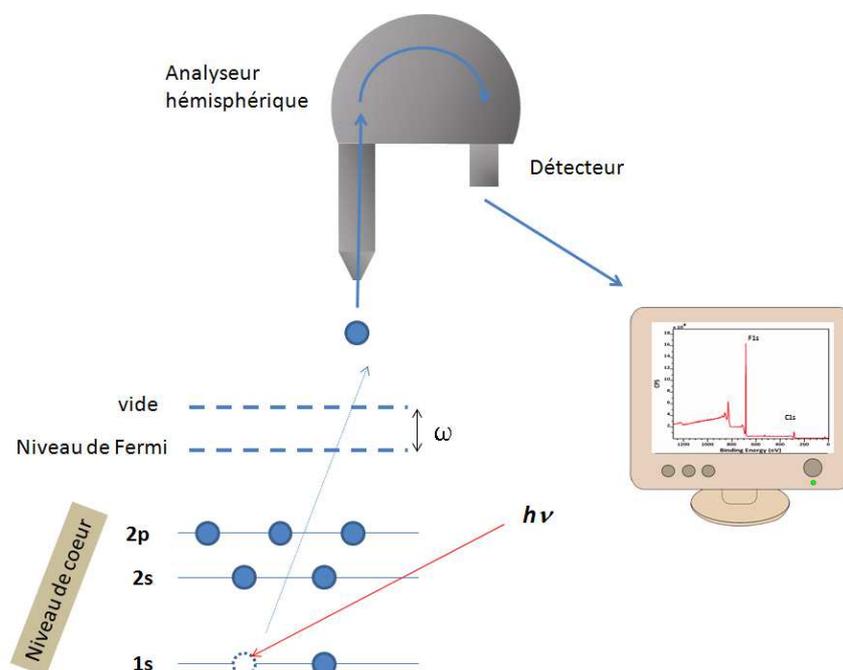


Figure 131 : Schéma de principe de l'acquisition des données lors d'une analyse XPS

Sur ce spectre, la position relative des pics, exprimée en énergie de liaison (eV), sera caractéristique de l'orbitale de l'atome qui a émis le photoélectron. Les photoélectrons qui ont perdu leur énergie cinétique de part les collisions inélastiques possibles lors de leur transfert de l'échantillon vers l'analyseur vont contribuer au bruit de fond du spectre. On peut dès lors, par cette technique, détecter tous les atomes de numéros atomiques $Z \geq 3$ sauf l'hydrogène ($Z = 1$) et l'hélium ($Z = 2$) du fait de l'orbitale atomique trop réduite de ces atomes réduisant la probabilité d'éjection à 0.

Lors de l'analyse XPS, les atomes constituant la surface de l'échantillon et émettant un photoélectron se retrouvent ionisés. Ceci crée une charge électrique positive importante en surface d'un échantillon isolant, comme c'est le cas dans cette étude. Cette charge a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons émis et de perturber les analyses par un déplacement quasi-uniforme de l'ordre de 1 à 6 eV vers les hautes énergies de l'ensemble du

spectre XPS. Cet effet de charge peut néanmoins être compensé ou plus précisément neutralisé, en bombardant la surface simultanément à l'analyse par des électrons de faible énergie par l'intermédiaire d'un canon à compensation de charges ou canon à électrons (Figure 132). Le flux d'électrons va permettre de maintenir le potentiel de surface stable pendant toute l'analyse. Un pic de référence est généralement utilisé afin d'évaluer l'importance de l'effet de charge. Pour le cas des polymères, c'est généralement le pic du carbone C1s qui est utilisé comme pic de référence.

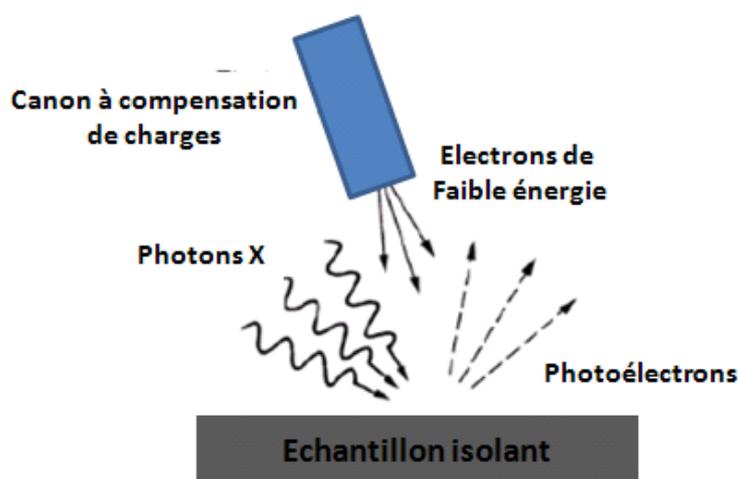


Figure 132 : Principe de compensation/neutralisation des charges lors de l'analyse XPS d'échantillons isolants par un canon à électrons de faible énergie

La configuration de l'équipement XPS utilisé dans notre chambre ultra vide, permettant d'atteindre une pression lors de l'analyse comprise entre 5.10^{-8} et 5.10^{-10} mbar, est la suivante :

- ✓ Une source RX monochromatique (Figure 133) à double anode Mg (1253 eV) /Al (1487 eV) (SPECS- FOCUS 500 X-Ray Monochromator équipée d'une source XR 50)
- ✓ Un analyseur d'énergie hémisphérique de diamètre 150mm (SPECS-PHOIBOS 150)
- ✓ Un canon à compensation de charge (SPECS- Flood gun FG 15/40)

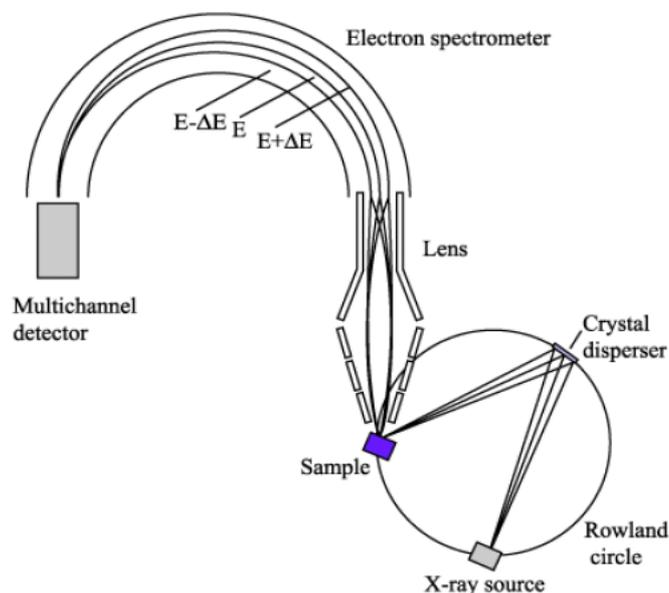


Figure 133: Diagramme schématisique d'une analyse XPS réalisée avec une source X monochromatique²¹¹

Les conditions d'obtention des spectres sont les suivantes :

Les échantillons étant élaborés dans la chambre de préparation contigüe à la chambre d'analyse, le transfert de ces derniers peut être réalisé aisément suite au dépôt, sans repasser à l'atmosphère, en pompant à nouveau la chambre à un niveau de vide suffisant pour réaliser le transfert (5.10^{-7} mbar) après l'étape de dépôt. Ceci permet notamment d'éliminer, ou tout du moins de réduire considérablement, les contaminants habituels de surface que sont le carbone et l'oxygène du fait du passage des échantillons à l'atmosphère ambiante. Cet avantage permet d'obtenir des résultats extrêmement précis en termes de quantification et surtout de s'affranchir d'une préparation de surface particulièrement lourde (décapage ionique appropriée à chaque matériau).

L'analyse commence par l'acquisition du spectre large ou "Wide_scan", qui permet d'identifier la totalité des différents atomes présents à la surface de l'échantillon. Ces analyses sont réalisées en appliquant les paramètres d'acquisition Repris dans le tableau 14 :

Tableau 14 : Paramètres 'analyses appliquées lors des analyses XPS en mode « wide scan » et en « haute résolution »

Mode "Wide scan"	
Energie photon incident	1486,74 eV
Energie de passage	80 eV
Dwell time (temporisation)	0,3 s
Pas énergétique	1 eV
Nombre de scan	1

Mode "Haute résolution"	
Energie photon incident	1486,74 eV
Energie de passage	20 eV
Dwell time (temporisation)	0,5 s
Pas énergétique	0,1 eV
Nombre de scan	3

Pour étudier la nature des liaisons chimiques, nous devons définir une fenêtre d'acquisition pour chacune de ces composantes et réaliser les analyses en mode "haute résolution".

Comme les analyses XPS permettent d'identifier les éléments composant les premières monocouches d'un échantillon et de déterminer l'environnement chimique des éléments les constituant. La charge électrostatique de l'atome étant différente par rapport aux états de valence, cela va engendrer un déplacement chimique de l'élément en fonction de l'électronégativité des premiers voisins. Le déplacement chimique se fera vers de plus hautes énergies de liaison pour des atomes émetteurs liés à des éléments chimiques plus électronégatifs. Ainsi Il est relativement aisé, par cette méthode, de différencier les différentes espèces chimiques composant les couches minces fluoropolymère. La figure 134 représente les déplacements chimiques observés concernant l'environnement (nature et nombre de coordinats) de l'atome de carbone (C1s) (CF₃, CF₂, CF et C-C, C-O, C-N, etc...), la gamme de déplacement s'étendant pour cet atome au-delà de 12eV.

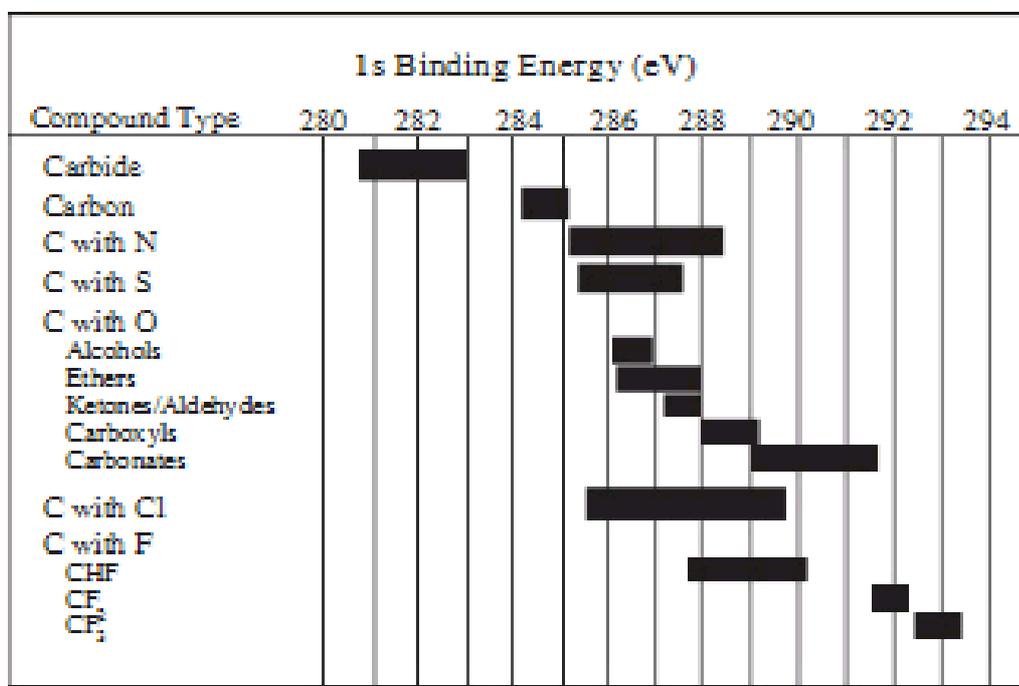


Figure 134 : Tableau des déplacements chimiques observés par XPS concernant l'atome de carbone (C1s) en fonction de son environnement chimique.

Le nombre de photoélectrons détectés par le spectromètre, c'est à dire l'intensité du pic sur le spectre XPS, est fonction de la quantité d'atomes irradiés par les photons X à la surface de l'échantillon. Afin de réaliser des analyses quantitatives par cette technique, il est nécessaire de décomposer le spectre en pics élémentaires, correspondant aux éléments présents. En utilisant le mode "haute définition" et en prenant le soin de définir certains paramètres importants tels que, la position théorique du pic, sa forme (symétrie) et sa largeur à mi-hauteur, qui peuvent varier en fonction de la compensation de charges. En considérant l'aire d'un pic d'un élément E, il est possible de définir son abondance par la relation suivante :

$$I_E = I_0 \cdot [N(V) \cdot S_E \cdot \lambda \cdot f_T]$$

I_E : Aire du pic en haute résolution de l'élément X

I_0 : Intensité incidente du photon X (dépendant de l'anode utilisée)

$N(V)$: Nombre d'atomes par unité de volume

S_E : Section efficace de photo-ionisation

λ : Profondeur d'échappement des électrons

f_T : Facteur de transmission du spectromètre

Cette relation se simplifie énormément, en éliminant f_T et λ , lorsqu'on considère le rapport de deux concentrations (E et F), donné par le rapport des aires des deux pics correspondants :

$$\frac{C_E}{C_F} \cong \frac{I_E}{I_F} \cdot \frac{S_F}{S_E}$$

Lorsque la totalité des éléments chimiques constituant la surface d'un échantillon a été prise en compte, il est dès lors possible de réaliser des analyses quantitatives précises par la relation suivante utilisant l'aire des pics :

$$C_E(\%) = \frac{\left(\frac{I_E}{S_E}\right)}{\left(\sum^n \frac{I_n}{S_n}\right)}$$

Bien entendu, il est nécessaire de connaître les sections efficaces de photo-ionisation, qui correspondent à la probabilité d'ionisation du niveau de cœur considéré. Ces valeurs ont été répertoriées pour la plupart des niveaux électroniques excités, par la raie K_α de l'aluminium (tables de Scofield).

La déconvolution des spectres "haute résolution", va permettre de déterminer, dans une enveloppe spectrale complexe, la distribution des signaux élémentaires représentant les photoélectrons d'une orbitale correspondant à un atome et à son environnement chimique (Figure 135). Pour réaliser cela, le logiciel CASA XPS a été utilisé.

La quantification de chaque espèce constituant la surface d'un échantillon est alors possible, avec une exactitude aux alentours de 5%. Pour cela il revient de déconvoluer et d'intégrer correctement chaque pic et de réduire au maximum les contaminants de surface.

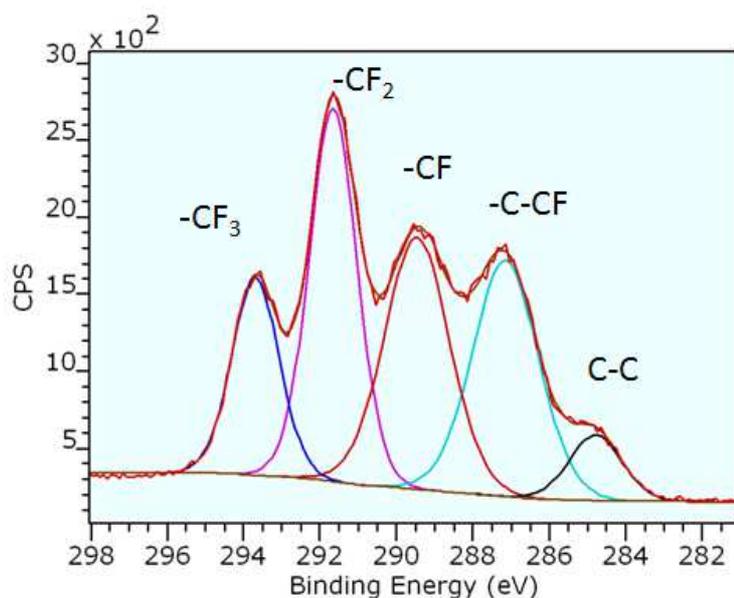


Figure 135: Spectre XPS haute résolution concernant le pic C1s obtenu lors de l'analyse d'un échantillon produit par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible de PTFE sous argon

2.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique d'analyse qui est certainement l'une des plus répandue au sein des laboratoires de recherche, est basée sur l'absorption d'une radiation électromagnétique infrarouge (typiquement entre 400 et 4000 cm^{-1}) par le matériau analysé. La détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre les atomes de l'échantillon va permettre d'identifier ces fonctions et de les quantifier. La lumière polychromatique, qui provient de la source infrarouge, traverse un interféromètre de type Michelson qui converti cette dernière en un faisceau dont l'énergie est modulée en fonction du temps, caractéristique du spectre de fréquence initiale propre à la source infrarouge. L'absorption de cette radiation par l'échantillon va être converti numériquement en un spectre de fréquences ou interférogramme, après l'application de

la transformée de Fourier, sur lequel les transitions vibrationnelles et/ou rotationnelles, relatives aux liaisons chimiques rencontrées, sont mises en évidence.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier TENSOR 27 de la société BRUKER, fonctionnant sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} . Ce spectromètre présente une résolution optimale de 4 cm^{-1} .

Au cours de cette étude, nous avons utilisé l'analyse FTIR couplée à un module ATR (Reflexion Totale Atténuée – Golden Gate de la société SPECAC) dont le principe est décrit sur la figure 136. Dans cette configuration, l'échantillon à analyser est positionné contre un diamant faiblement absorbant et d'indice de réfraction élevé. Le faisceau infrarouge pénètre dans le diamant, choisi pour son indice de réfraction élevé ($I_R = 2,4$) qui facilite la transmission IR, et est réfléchi à l'interface diamant-échantillon. Le cristal est adapté pour permettre une réflexion interne totale au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal à l'exception d'une onde, dite onde évanescente qui émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde évanescente qui est responsable du spectre IR observé. Cette onde va pénétrer sur une courte distance dans l'échantillon, lorsque les deux surfaces (cristal/échantillon) forment un contact parfait.

L'analyse FTIR-ATR est, en règle générale, très utilisée dans le domaine des polymères. Il est toutefois difficile, par cette méthode, d'obtenir des spectres d'une très bonne qualité lors de l'analyse de films polymère ultra-minces (≤ 100 nm), le volume de matière traversé n'étant pas suffisant pour obtenir un spectre utilisable.

Pour pallier à ce problème, il est intéressant et utile de s'attarder quelque peu sur les notions (théoriques et pratiques) qui vont influencer sur l'obtention d'un spectre FTIR-ATR.

Les paramètres influençant la qualité de l'analyse FTIR-ATR sont:

- Les Indices de réfraction du cristal utilisé et celui de l'échantillon à analyser
- L'Angle d'incidence du faisceau IR
- La longueur d'onde ou la plage de longueur d'onde

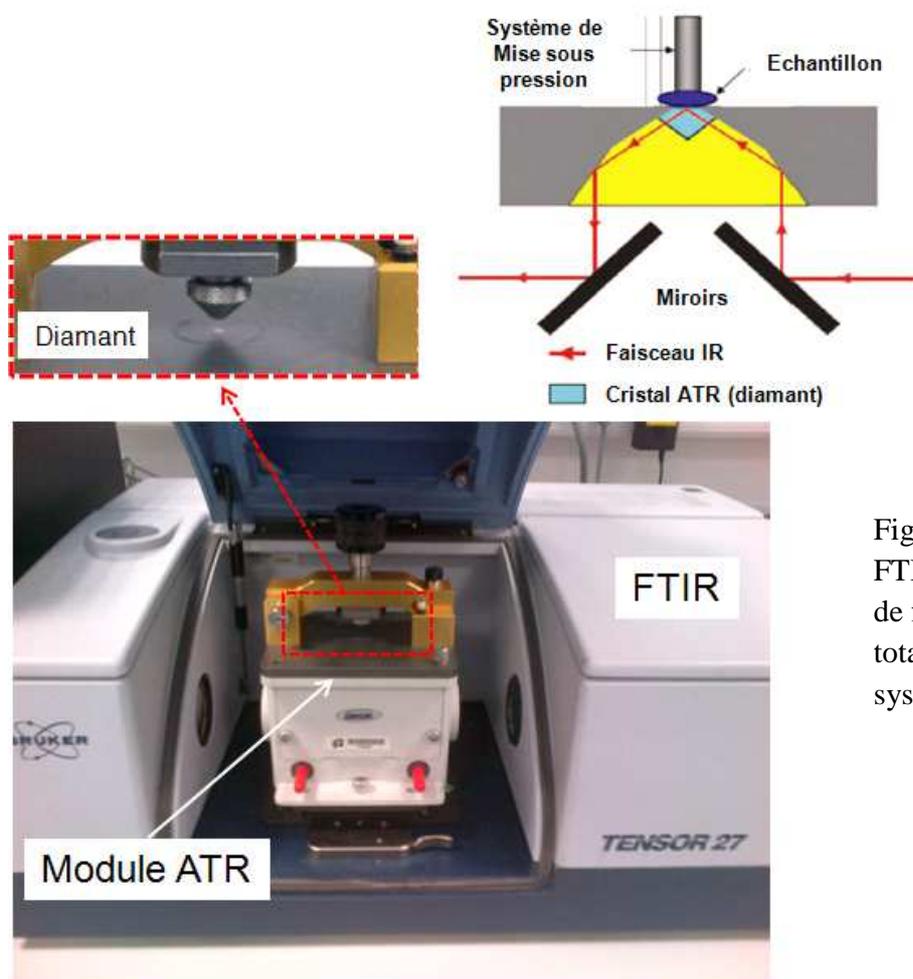


Figure 136: Description du mode FTIR ATR et schéma de principe de fonctionnement de la réflexion totale atténuée (Golden Gate system de la société SPECAC)

- Le nombre de réflexions

Ces paramètres vont influencer la profondeur de pénétration et le trajet optique du faisceau IR.

Un dernier facteur, moins théorique mais tout aussi important, est :

- la qualité du contact entre le cristal et l'échantillon qui doit être le plus "intime" possible.

Le rapport d'indice du cristal et de l'échantillon ($n_C > n_E$) est le paramètre principal et il gouverne généralement le phénomène ATR. Il permet de déterminer l'angle critique θ_C , qui représente l'angle minimum de pénétration afin d'obtenir un spectre FTIR-ATR:

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_E}{n_C} \right)$$

En considérant :

n_E l'indice de l'échantillon,

n_C l'indice du cristal,

θ_c l'angle critique.

Pour un indice de cristal de 2,4 et un indice d'échantillon de 1,7 on trouve un angle critique θ_c de 45°. L'angle de pénétration du faisceau IR dans le cristal est fixé à 45° ce qui permet de traiter des matériaux d'indices inférieurs à $n_E=1,7$.

Un autre point important à considérer est la profondeur de pénétration du faisceau IR (P_D) dans l'échantillon. Cette mesure se traduit par l'équation suivante :

$$P_D = \frac{\lambda}{2\pi(n_C^2 \sin^2\theta - n_E^2)^{1/2}}$$

Où λ est la longueur d'onde et θ l'angle d'incidence.

En appliquant cette équation, on trouve que la profondeur de pénétration de l'onde varie de 250nm à 2,5 μ m sur la plage spectrale correspondant à l'analyse FTIR, allant de 4000 à 400 cm^{-1} , pour un cristal diamant d'indice 2,4, un indice d'échantillon de 1,26-1,27 évalué par ellipsométrie (Figure 137) et un angle d'incidence fixe de 45°.

Cette profondeur de pénétration de l'onde évanescente n'est toutefois pas forcément adaptée aux films minces (<100nm). Pour pallier à ce problème il est possible d'augmenter le nombre de réflexions en adaptant le cristal ou en réalisant les dépôts sur des surfaces réfléchissantes. Nous avons opté pour cette méthode de préparation, permettant d'améliorer la qualité d'analyse et notamment une augmentation du rapport "signal/bruit". Cette méthodologie est basée sur la réalisation de "collecteurs" en déposant une couche mince d'argent pur ($\approx 1\mu\text{m}$) par pulvérisation cathodique magnétron sur un film PET flexible de 50 μm d'épaisseur. Ces "collecteurs" servent alors de substrats sur lesquels les couches ultra-minces de fluoropolymères ont été déposées

selon les différentes conditions de dépôt. Le substrat flexible permet de faciliter le contact intime entre le cristal et la couche ultra-mince, alors que la couche mince réfléchissante permet de concentrer la propagation de l'onde évanescente exclusivement au niveau du fluoropolymère et d'obtenir ainsi une bonne représentation des fonctions chimiques présentes en son sein.

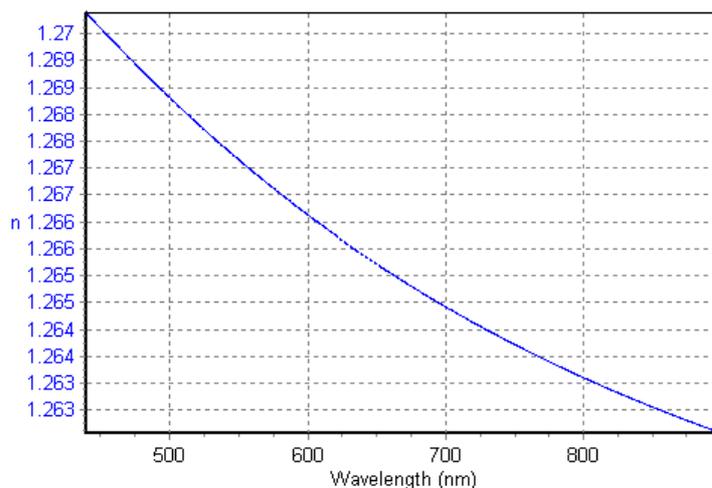


Figure 137 : Indice de réfraction du plasma polymère fluoré, déposé par pulvérisation cathodique magnétron et évalué par ellipsométrie.

3. Analyse des performances des couches minces produites

Les performances des traitements superhydrophobes réalisés ont été évaluées par des mesures d'angle de contact, d'un point de vue statique et dynamique. Cette technique simple permet rapidement et sans préparation particulière, d'accéder aux propriétés surfaciques telles que, l'énergie de surface, les propriétés de mouillage ou encore l'efficacité d'un traitement de fonctionnalisation chimique. Les mesures d'angles de contact ont été réalisées sur un instrument OCA 15+ de la société DATAPHYSICS (Figure 138).



Figure 138 : Equipement de mesure d'angle de contact OCA 15+ (DATAPHYSICS)

3.1. Evaluation de l'angle de contact en mode statique

L'évaluation de l'angle de contact en mode statique a été réalisée par la méthode de la "goutte posée". Cette méthode consiste à déposer une goutte d'eau dé-ionisée de volume constant ($4 \mu\text{l}$) à la surface du substrat par l'intermédiaire d'une seringue. La mesure de l'angle de contact que fait la goutte, en équilibre, avec la surface de l'échantillon est réalisée à partir d'images capturées via une caméra CCD. Le logiciel numérise la surface de l'échantillon et le contour de la goutte, qui peut être décrit mathématiquement en adaptant l'équation de Young-Laplace, afin de déterminer l'angle entre la surface solide et la tangente (ligne triple) au point d'intersection solide/goutte du liquide. L'évaluation de l'angle de contact est réalisée en considérant la moyenne de 3 mesures.

3.2. Evaluation par l'hystérèse de l'angle de contact

Une surface n'est habituellement pas un élément parfait et uniforme, mais elle présente généralement des hétérogénéités chimiques et structurales, rendant difficiles les mesures précises d'angle de contact^{212,213}. Dans le cadre de l'évaluation des performances de surfaces superhydrophobes, telles que décrites précédemment, cette méthode dynamique se révèle être utile afin d'identifier les états de mouillage. L'objectif est de poser une goutte de volume connu à la surface de l'échantillon et de faire varier ce volume (augmentation puis réduction) en laissant l'extrémité de la seringue au sein de la goutte (Figure 139).

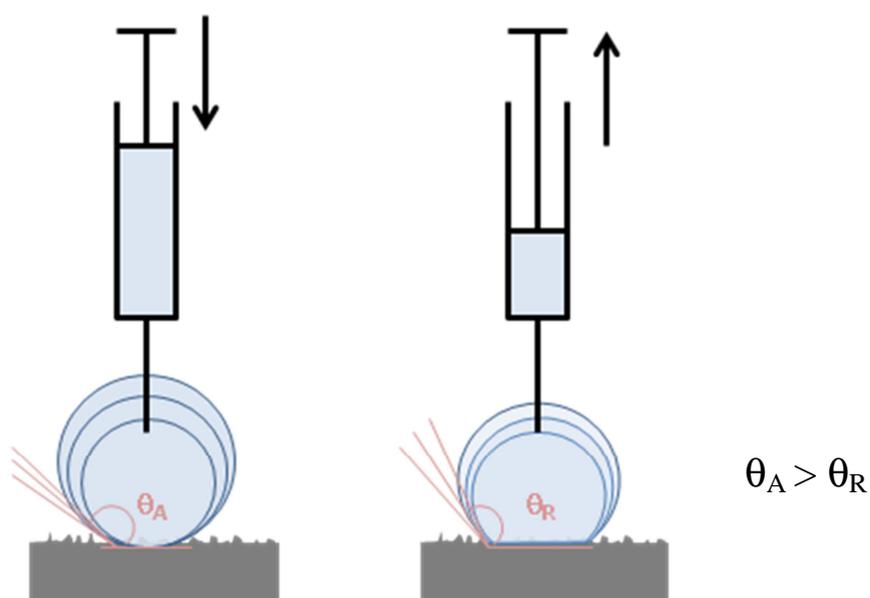


Figure 139 : Mesure de l'angle de contact en mode dynamique (l'avancée et à la reculée).

Lorsque l'on augmente le volume de la goutte alors l'angle de contact mesuré est dit angle d'avancée et il est noté θ_A . Pendant la deuxième phase le volume de la goutte diminue et l'angle de reculée évalué est noté θ_R . Le volume de départ est de 4 μl et l'augmentation du volume est réalisée jusqu'à 10 μl avec un pas de 1 μl et une vitesse de 0,1 $\mu\text{l/s}$. Pour chaque valeur l'angle θ_A est évalué. Ensuite le volume est aspiré jusqu'au volume initial de 4 μl avec le même pas et la même vitesse. Les angles de contact θ_R sont alors relevés.

L'hystérèse de l'angle de contact est alors calculée de la manière suivante :

$$H = \theta_A - \theta_R$$

Cet hystérèse est lié à la facilité pour la ligne de contact de se déplacer à la surface de l'échantillon et donc à l'influence des défauts de surface sur l'évaluation de la ligne triple.

4. Protocoles

4.1. Protocole de réalisation des dépôts

Le fait de pouvoir réaliser les irradiations laser dans l'enceinte de dépôt nécessite une certaine rigueur concernant la mise en œuvre de l'ensemble des opérations de traitement des différents échantillons. Pour être certain de pouvoir analyser l'influence de l'ensemble des paramètres de dépôt et éventuellement d'irradiation laser sur les changements en termes de composition chimique de l'extrême surface des échantillons, un protocole spécifique a été mis en place. Le respect de ce protocole (Figure 140) permet notamment de s'assurer que les différences observées lors des analyses d'extrême surface (XPS) sont induites uniquement par les traitements et non par des erreurs de manipulation ou par des variations au niveau de l'état de surface de départ.

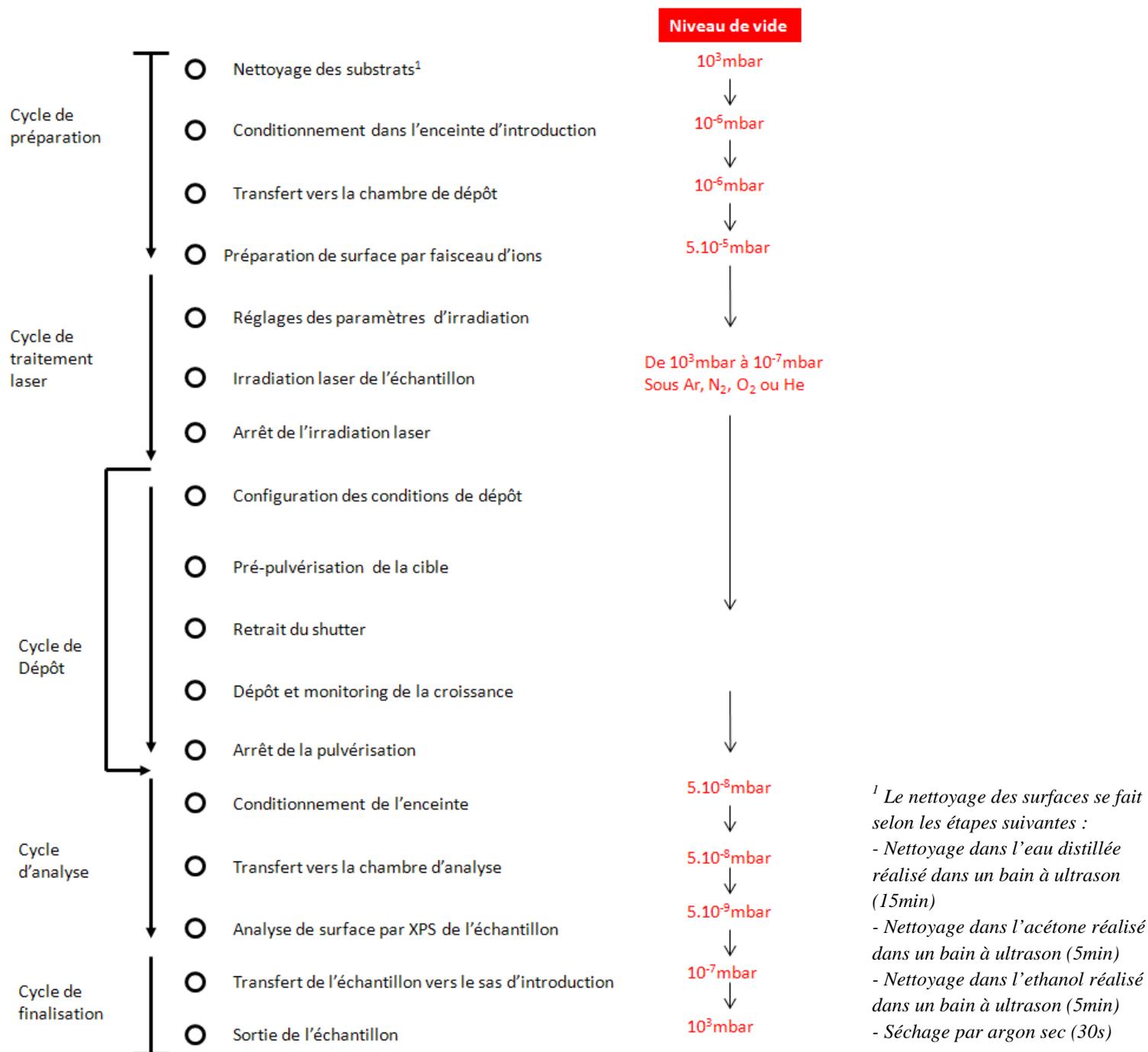


Figure 140 : Protocole expérimental relatif à la réalisation des traitements de surface (Dépôts + irradiations laser) au sein de l'enceinte de dépôt

4.2. *Protocole de réalisation des traitements lasers*

Le protocole des traitements lasers décrit sur la figure 141 est plus simple que le précédent et permet de contrôler visuellement la position du spot et son homogénéité selon le principe décrit au chapitre 3 paragraphe 1.1.

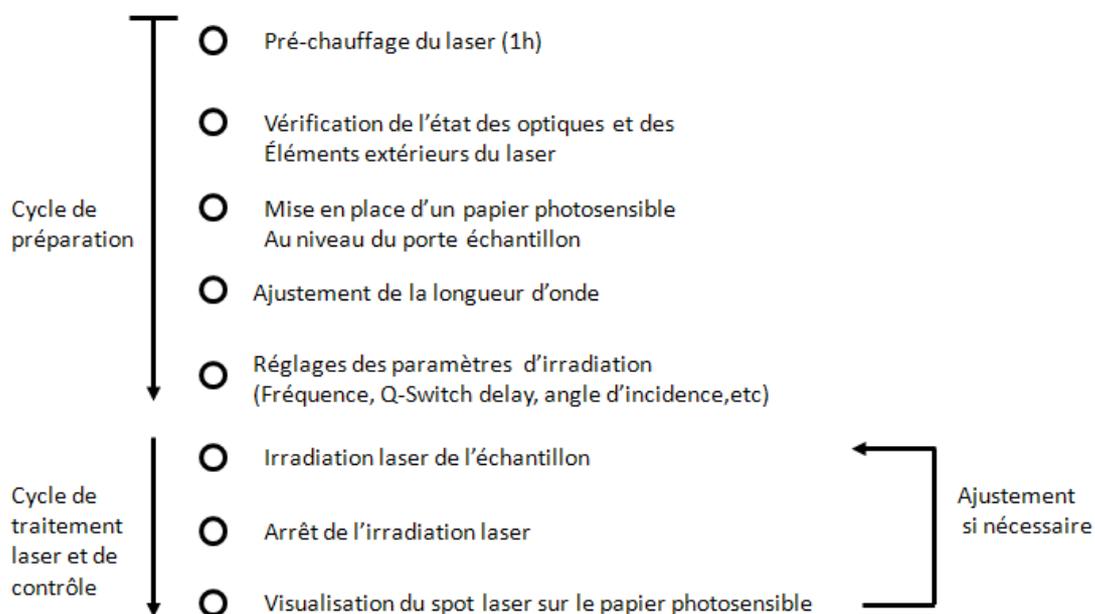


Figure 141 : Protocole de réalisation des traitements laser au sein de l'enceinte de dépôt

REFERENCES

-
- ¹ R. H. Dettre, R. E. Johnson, *Adv. Chem. Ser.* **1964**, 43, 136.
- ² R.H. Dettre and R. E. Johnson. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion (Advances in Chemistry Series, vol 43 : 136-144)*. **1964**, American Chemical Society, Washington D.C.
- ³ P.-G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, **1985**, 57 :827{863, 1985.
- ⁴ R. E. Johnson and R.H. Dettre. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion (Advances in Chemistry Series, vol 43 : 112-135)*. **1964**, American Chemical Society, Washington D.C.
- ⁵ W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta*, **1997**, 202, 1-8.
- ⁶ C. Neinhuis, W. Barthlott, *Annals of Botany*, **1997**, 79, 667-677.
- ⁷ W. Barthlott, C. Neinhuis, R. Jetter, T. Bourauel, M. Riederer, *Flora (Jena)* **1996**, 191, 169–174.
- ⁸ H. J. Ensikat, P. Ditsche-Kuru, C. Neinhuis, W. Barthlott, Beilstein, *J Nanotechnol.*, **2011**; 2, 152–161.
- ⁹ Z.G. Guo, W.M. Liu, *Plant Sci*, **2007**, 172, 1103–12.
- ¹⁰ K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott, *Soft Matter*, **2008**, 4, 1943–63.
- ¹¹ X.J. Feng, L. Jiang, *Adv Mater*, **2006**, 18, 3063–78.
- ¹² X.F. Gao, L. Jiang, *Nature*, **2004**, 432, 36.
- ¹³ H.J. Gao, X. Wang, H.M. Yao, S. Gorb, E. Arzt, *Mech Mater*, **2005**, 37, 275–85.
- ¹⁴ F. E. Barthell, J.W. Shepard, *J. Phys. Chem.*, **1953**, 57, 211-215.
- ¹⁵ S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 19512-19517.
- ¹⁶ J. Bico, C. Marzolin, D. Quéré, *Europhysics letter*, **1999**, 47, 2, 220-226.
- ¹⁷ D. Oner, T. J. Mc Carthy, *Langmuir*, **2000**, 16, 7777-7782.
- ¹⁸ L. Barbieri, E. Wagner, P. Hoffmann, *Langmuir*, **2007**, 23, 1723-1734.
- ¹⁹ C. Sanchez, H. Arribart, M. Madeleine, G. Guille, *Nature*, **2005**, 4 277-288.

-
- ²⁰ H.E. Jeong, M.K. Kwak, C.I. Park, K.Y. Suh, *J Colloid Interface Sci*, **2009**, 339, 202–207.
- ²¹ C. Becker, J. Petersen, G. Mertz, D. Ruch, A. Dinić, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 10675–10681
- ²² F. Palumbo, R. Di Mundo, D. Cappelluti, R. D'Agostino, *Plasma Process Polym.* **2011**, 8, 118–126
- ²³ Y. Kwon, N. Patankar, J. Choi, J. Lee, *Langmuir*, **2009**, 25, 6129–36.
- ²⁴ M. A. Raza, E. S. Kooij, A. van Silfhout, B. Poelsema, *Langmuir*, **2010**, 26, 12962–12972
- ²⁵ R. G. Karunakaran, C.H. Lu, Z. Zhang, S. Yang, *Langmuir*, **2011**, 27, 4594–4602
- ²⁶ K. K. S. Lau, J. Bico, K. B.K. Teo, M. Chhowalla, G. A. Amaratunga, W. I. Milne, G. H. McKinley, K. K. Gleason, *Nano Letter*, **2003**, 3, 1701–1705
- ²⁷ Y. Li, F. Liu, J. Sun, *Chemical communications*, **2009**, 19, 2730–2732
- ²⁸ A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, R. E. Cohen, *Science*, **2007**, 318, 1618
- ²⁹ M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, *Langmuir*, **1989**, 5, 872–876
- ³⁰ F. Fanelli, F. Fracassi, R. d'Agostino, *Plasma Process Polym.*, **2007**, 4, 430–434
- ³¹ F. Fanelli, G. Di Renzo, F. Fracassi, R. d'Agostino, *Plasma Process Polym.*, **2009**, 6, 503–507
- ³² M. C. Kim, C. P. Klages, *Surf. Coat. Tech.*, **2009**, 204, 428–432
- ³³ J. Petersen, Thèse de doctorat de l'université de Strasbourg, "Développement de surfaces fonctionnelles par polymérisation plasma à la pression atmosphérique : Applications aux propriétés superhydrophobes, barrières aux gaz et aux UV" **2012**
- ³⁴ C. Becker, J. Petersen, J. Bardon, *Feb. 2013*, **PATENT DPTUDO0001AEP N° 12153635.3-1215 Superamphiphobic surfaces by atmospheric plasma polymerization.**
- ³⁵ S. H. Lee, Z.R. Dilworth, E. Hsiao, A.L. Barnette, M. Marino, J. H. Kim, J. G. Kang, T. H. Jung, S. H. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 476–481
- ³⁶ J. Wang, Y. Wen, J. Hu, Y. Song, L. Jiang, *Adv. Func. Mater.*, **2007**, 17, 219–225
- ³⁷ X. Yu, Z. Wang, Y. Jiang, F. Shi, X. Zhang, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1289–1293

-
- ³⁸ X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, *Angew. Chem.*, **2005**, 44, 5115-5118
- ³⁹ W. A. Zisman, *Advances in chemistry series*, **1964**, 1-51
- ⁴⁰ E. G. Shafrin, W. A. Zisman, *Div. of Colloid and surface chemistry*, 141 st Meeting ACS, **1962**, Washington
- ⁴¹ B. Bhushan, *Phil. Tans. R. Soc. A*, **2009**, 367, 1445-1486
- ⁴² B. Bhushan, Y. Chae Jung, K. Koch, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2009**, 367, 1631-1672
- ⁴³ Y. C. Jung , B. Bhushan, *Journal of Microscopy*, **2008**, Vol. 229, Pt 1, pp. 127-140
- ⁴⁴ R. N. Wenzel , *Ind. Eng. Chem.*, **1936**, 8, 988-994
- ⁴⁵ A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, 40, 546 - 551
- ⁴⁶ Thin films of soft matter, Springer Wien NewYork, **2007**
- ⁴⁷ A. Billard, F. Perry, *Techniques de l'ingénieur*, Réf. M-1654, **2005**
- ⁴⁸ D. M. Mattox, "*Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*", Noyes Publications, **1998**
- ⁴⁹ J.A. Thornton, A.S.P., *Thin film processes*, ed. W.K. J.L. Vossen, **1978**, New York and London: Academic Press.
- ⁵⁰ Richardt A., Durand A.M., *La pratique du vide et des dépôts de couches minces, Editions In Fine*, **1995**, ISBN 2-84046-038-6, pp. 156-162.
- ⁵¹ S. Petit-Boileau, Préparation de surface du PET avant métallisation : Etude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre, Thèse soutenue **2003**
- ⁵² P.Sigmund, *Physical Review*, **1969**, 184, 2, 383-416
- ⁵³ P. Sigmund, sputtering by particle bombardment, Springer-Verlag, New-York, **1981**
- ⁵⁴ H.F. Lu, C. Zhang, Q. Y. Zhang, **2003**, NIM B 206, 22.
- ⁵⁵ Ziegler, J.F., Biersack, J.P., Littmark, U., **1985**. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon, New York.
- ⁵⁶ E. W. McDaniel, *Collision phenomena in ionized gases*. New York: Wiley, **1964**.

-
- ⁵⁷ H. Biederman, V. Stelmashuk, I. Kholodkov, A. Choukourov, D. Slavinska, *Surface and Coatings Technology*, **2003**, 174, 27–32
- ⁵⁸ H Biederman, *Vacuum*, **2000**, 59, 2–3, 594–599
- ⁵⁹ R. Harrop, P.J. Harrop, *Thin Solid Films*, **1969**, 3, 109.
- ⁶⁰ D.J. Morrison, T. Robertson, *Thin Solid Films*, **1973**, 15, 87
- ⁶¹ H. Pratt, T.C. Lausmann, *Thin Solid Films*, **1972**, 10, 151
- ⁶² V. Stelmashuk, H. Biederman, D. Slavinska, J. Zemek, M. Trchova, *Vacuum*, **2005**, 77, 131.
- ⁶³ J.M. Tibbitt, M. Shen, T. Bell, *Thin Solid Films*, **1975**, 39, 43.
- ⁶⁴ L. Holland, H. Biederman, S.M. Ojha, *Thin Solid Films*, **1976**, 35,19.
- ⁶⁵ H. Biederman, S.M. Ojha, L. Holland, *Thin Solid Films*, **1977**, 41, 329.
- ⁶⁶ M. Wang, S. Watanabe, S. Miyake, *New Diamond Frontier Carbon Technol.*, **2005**, 15, 29.
- ⁶⁷ H. Biederman, *Thin Solid Films*, **1978**, 55, 11
- ⁶⁸ H.W. Lehmann, K. Frick, R. Widmer, J.L. Vossen, E. James, *Thin Solid Films*, **1978**, 52, 231.
- ⁶⁹ F. L. Huang, Q. F. Wei, W. Z. Xu, Q. Li, *Surf. Rev. Lett.*, **2007**, 14, 547.
- ⁷⁰ H. Biederman, *Vacuum*, **1981**, 31, 285.
- ⁷¹ G. H. Yang, Yan Zhang, E. T. Kang and K. G. Neoh, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 2780-2787
- ⁷² H. Biederman, P. Bilkova, J. Jezek, P. Hlildek, D. Slavinska, *J. Non-Crystalline Solid*, **1997**, 218, 44.
- ⁷³ I. Kholodkov, H. Biederman, D. Slavinska, A. Choukourov, M. Trchova, *Vacuum*, **2003**, 70, 4, 505
- ⁷⁴ Y. Yamada, K. Tanaka, K. Saito, *Surf. Coat. Technol.*, **1990**, 43-44, 618.
- ⁷⁵ M. Kitoh, Y. Honda, *Thin Solid Films*, **1995**, 271, 92.
- ⁷⁶ G.A. Hishmeh, T.L. Barr, A. Sklyarov, S. Hardcastle, *J. Vac. Sci. Technol. Part A*, **1996**, 14, 1330.

-
- ⁷⁷ K. Fukushima, Y. Ikeda, T. Hayashi, N. Kikuchi, E. Kusano, A. Kinbara, *Thin Solid Films*, **2001**, 392, 254.
- ⁷⁸ G. Maggioni, S. Carturan, V. Rigato, *Matter. Lett.*, **1998**, 37, 259.
- ⁷⁹ G. Maggioni, S. Carturan, V. Rigato, U. Pieri, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Part B*, **2000**, 166–167, 737
- ⁸⁰ J. Kousal, J. Hanus, A. Choukourov, O. Polonskyi, H. Biederman, D. Slavinska, *Plasma Process. Polym.*, **2009**, 6, 1, 803–S807.
- ⁸¹ J. Hanus, G. Ceccone, F. Rossi, *Plasma Process. Polym.*, **2012**, 9, 371–379.
- ⁸² J.P. Youngblood, J. McCarthy, *Thin Solid Films*, **2001**, 382, 95.
- ⁸³ R.A. Roy, R. Messier, S.V. Krishnaswami, *Thin Solid Films*, **1983**, 109, 27.
- ⁸⁴ J. Kousal, S. Hanu, A. Choukourov, P. Hlídaek, H. Biederman, D. Slavínská, *Surf Coat Technol.*, **2005**, 200, 472-477.
- ⁸⁵ Y. Pihosh, H. Biederman, D. Slavinska, J. Kousal, A. Choukourov, M. Trchova, *Vacuum*, **2006**, 81, 38-44.
- ⁸⁶ U. Schürmann, H. Takele, V. Zaporojtchenko, F. Faupe, *Thin solid films*, **2006**, 515, 2, 801-804.
- ⁸⁷ Zhuang Liu , Xinxin Ma, ChunLi Yang , Fangjun Xu, *Vacuum*, **2012**, 1-4.
- ⁸⁸ Pihosh Y, Biederman H, Slavinska D, Kousal J, Choukourov A, Trchova M, *Vacuum*, **2006**, 81, 32-39.
- ⁸⁹ A. Hozumi, O. Takai, *Thin Solid Films*, **1997**, 303, 222.
- ⁹⁰ M. Drabik, O. Polonskyi, O. Kylian, J. Cechvala, A. Artemenko, I. Gordeev, A. Choukourov, D. Slavinska, I. Matolinova, H. Biederman, *Plasma Process. Polym.*, **2010**, 7, 544.
- ⁹¹ I. H. Pratt, T. C. Lausman, *Thin Solid Films*, **1972**, 10, 151.
- ⁹² L. Martinu, H. Biederman, J. Nedbal, *Thin Solid Films*, **1986**, 136, 11.
- ⁹³ T. Robertson and T. Morrison, *Thin solid films*, **1975**, 27, 19

- ⁹⁴ R. Harrop, P. J. Harrop, *Thin Solid Films*, **1969**, 3, 109.
- ⁹⁵ Y. Yamada, K. Tanaka, K. Saito, *Surf. Coat. Technol.*, **1990**, 43-44, 618.
- ⁹⁶ S. K. Biswas, K. Vijaan, *Wear*, **1992**, 158, 193.
- ⁹⁷ E. Ruckenstein, S. V. Gourisankar, *Biomaterials*, **1986**, 7, 403.
- ⁹⁸ J. Barz, M. Haupt, K. Pusch, M. Weimer, C. Oehr, *Plasma Process. Polym.*, **2006**, 3, 540.
- ⁹⁹ G. S. Senesi, E. D'Aloia, R. Gristina, P. Favia, R. d'Agostino, *Surf. Sci.*, **2007**, 601, 1019.
- ¹⁰⁰ R. Gristina, E. D'Aloia, G. S. Senesi, A. Milella, M. Nardulli, E. Sardella, P. Favia, R. d'Agostino, *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.*, **2009**, 88, 139.
- ¹⁰¹ H. Biederman, *Plasma polymer films*, **2004**, Imperial college press.
- ¹⁰² M. Drabik, A. Serov, O. Kylian, A. Choukourov, A. Artemenko, J. Kousal, O. Polonskyi, H. Biederman, *Plasma Process. Polym.*, **2012**, 9, 390-397.
- ¹⁰³ M. Drabik, O. Polonskyi, O. Kylian, J. Cechvala, A. Artemenko, I. Gordeev, A. Choukourov, D. Slavinska, I. Matolinova, H. Biederman, *Plasma Process. Polym.*, **2010**, 7, 544-551.
- ¹⁰⁴ O. Kylian, O. Polonskyi, J. Kratochvil, A. Artemenko, A. Choukourov, M. Drabik, P. Solar, D. Slavinska, H. Biederman, *Plasma Process. Polym.*, **2012**, 9, 180-187.
- ¹⁰⁵ H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, et Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1992**, 10, 2366.
- ¹⁰⁶ C. Becker, J. Petersen, A. Dinia, *Laser-Assisted Magnetron Sputtering: An innovative deposition technique dedicated to polymeric substrates*, Invited Lecture, published in RIKEN ADVANCED SCIENCE INSTITUTE, TOKYO (Japan) **2010**
- ¹⁰⁷ Dieter Bäuerle dans l'ouvrage intitulé « *Laser Processing and Chemistry* » Fourth edition – SPRINGER **2011** DOI 10.1007/978-3-642-17613-5.
- ¹⁰⁸ S. D. Ekpe, L. W. Bezuidenhout, S. K. Dew, *Thin Solid Films*, **2005**, 474, 330-336.
- ¹⁰⁹ Y. Yamamura, T. Takiguchi, M. Ishida, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **1991**, 118, 237.
- ¹¹⁰ Han Jin Ahn, Jong Bok Kim, Byoung Har Hwang, Hong Koo Baik, Jin Seol Park, Daeseung Kang, *Diamond & Related Materials*, **2008**, 17, 2019-2024.
- ¹¹¹ R. Schwödiauer, J. Heitz, E. Arenholz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, W. Wirges, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1999**, Vol. 37, 2115–2125.

- ¹¹² J. M. Tibbitt, M. Shen, M., A. T. Bell, *Thin Solid Films* **1975**, 29, 43.
- ¹¹³ H. Yasuda, *Plasma Polymerization*; Academic Press: Orlando, **1985**, 184-185.
- ¹¹⁴ I. H. Pratt, T.C. Lausman, *Thin Solid Films* **1972**, 10, 151.
- ¹¹⁵ Y. Zhang, G. H. Yang, E. T. Kang, K. G. Neoh, Wei Huang, A. C. H. Huan and D. M. Y. Lai, *Surf. Interface Anal.* **2002**, 34, 10-18.G. .A.
- ¹¹⁶ Y. Yamada, T. Kurobe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 5090.
- ¹¹⁷ J. J. Pireaux, J. P. Delrue, A. Hecq, J. P. Duchot, *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*; Mittal, K. L., Ed.; Plenum Press: New York, **1983**, 53-81.
- ¹¹⁸ M. E. Ryan, J. L. C. Fonseca, S. Tasker, S.; J. P. S. Badyal, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7060.
- ¹¹⁹ M. A. Golub, T. Wydeven, A. L. Johnson, *Langmuir* **1998**, 14, 2217-2220.
- ¹²⁰ G.A. Hishmeh, T. L. Barr, A. Sklyarov, S. Hardcastle, *J. Vac. Sci. Technol.* **1996**, 14, 1330.
- ¹²¹ H. W. Starkweather, R. C. Ferguson, D. B. Chane, J. M. Minor, *Macromolecules*, **1985**; 18, 1684
- ¹²² D. T. Momson, T. Robertson, *Thin Solid Films* **1973**, 15, 87.
- ¹²³ H. Biederman, *Vacuum*, **2000**, 59, 594-599.
- ¹²⁴ R. D'Agostino, Ed.; *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*; Academic Press: Boston, MA, **1990**; 144
- ¹²⁵ J. W. Yi, Y. H. Lee, B. Farouk, *Thin Solid Films*, **2000**, 374, 1, 103.
- ¹²⁶ H. Biederman, P. Bilkova, J. Jezek, P. Hlidek, D. Slavinska, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1997**, 218, 44-49.
- ¹²⁷ J. E. Chase, F. J. Boerio, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2003**, 21, 607.
- ¹²⁸ Y. Sakai, S. Tazawa, M-A. Bratescu, Y. Suda, H. Sugawra, *15th IEEE ICDL, Coimbra, Portugal*, **2005**.
- ¹²⁹ . J. Limb, K. K. Gleason, D. J. Edell, E. F. Gleason, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, **1997**, 1814
- ¹³⁰ M. Drabik, A. Serov, O. Kylian, A. Choukourov, A. Artemenko, J. Kousal, O. Polonskyi, H. Biederman, *Plasma Process. Polym.*, 2012, 9, 390-397

- ¹³¹ A. K. Rebrov, R. S. Sharafudinov, A. V. Shishkin, N. I. Timoshenko, *Plasma Process. Polym.*, **2**, **2005**, 464.
- ¹³² V. Stelmashuk, H. Biederman, D. Slavinska, J. Zemek, M. Trchova, *Vacuum*, **2005**, *77*, 131.
- ¹³³ A. K. Rebrov, R. S. Sharafudinov, A. V. Shishkin, N. I. Timoshenko, *Plasma Process. Polym.*, **2005**, *2*, 464.
- ¹³⁴ I. P. Vinogradov, A. Dinkelman, A. Lunk, *Surf. Coat. Technol.*, **2003**, 174-175, 509.
- ¹³⁵ S. H. Park, S. D. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **1999**, *16*, 6, 731.
- ¹³⁶ J. Hopkins, J.P.S. Badyal, *J. Phys. Chem.* **99**, **1995**, *99*, 4261.
- ¹³⁷ S. H. Park, S. D. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **1999**, *16*, 6, 731.
- ¹³⁸ M.E. Ryan, J. L. Fonseca, S. Tasker . J.P.S. Badyal. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 7060.
- ¹³⁹ Y. Zhang, A.C.H. Huan, K.L.Tan, E.T. Kang. *Nucl. Instrument Methods B*, **2000**, *168*, 29.
- ¹⁴⁰ E.C. Onyiriuka, *J. Vac. Sci. Techn. A*, **1993**, *11*, 6, 2941
- ¹⁴¹ G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer: Eden Prairie, MN, **1978**, 38.
- ¹⁴² G. H. Yang, Yan Zhang, E. T. Kang,* and K. G. Neoh, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 2780-2787.
- ¹⁴³ H. Yokomichi, A. Masuda, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *271*, 147.
- ¹⁴⁴ H. Biederman, M. Zeuner, J. Zalman, P. Bilkova, D. Slavinska, V. Stelmasuk, A. Boldyreva, *Thin Solid Films* **2001**, *392*, 208.
- ¹⁴⁵ M. Drabik, O. Polonskyi, O. Kylian, A. Choukourov, J. Cechvala, A. Artemenko, I. Gordeev, D. Slavinska, I. Matolinova, H. Biederman, *Plasma Process. Polym.*, **2010**, *7*, 544-551.
- ¹⁴⁶ T. A. Witten, L. M. Sander, *Phys. Rev. B*, **1983**, *27*, 5686.
- ¹⁴⁷ M.J. Wesolowski, B. Moores, Z. Leonenko, R. Karimi, J. H. Sanderson, W. W. Duley, *Plasma Process. Polym.* **2012**, *9*, 701–708
- ¹⁴⁸ Y. Kawamura, K. Toyoda and S. Namba, *Applied Physics Letters*, **1982**, *40*, 374-375.
- ¹⁴⁹ R. Srinivasan and V. Mayne-Banton, *Applied Physics Letters*, **1982**, *41*, 576-578.
- ¹⁵⁰ A. Del Campo, E Arzt, *Generating Micro and nano patterns on polymeric materials*, **2011**, John Wiley & Sons.

- ¹⁵¹ A. Lasagni, M. Cornejo, F. Lasagni, F. Muecklich, *Advanced engineering Materials*, **2008**, 10, 5, 488-493.
- ¹⁵² F. Rüdiger WAGNER, Scanning excimer laser ablation of poly(ethylene terephthalate) and its application to rapid prototyping of channels for microfluidics, **2000**, Ecole polytechnique de Lausanne (Thèse).
- ¹⁵³ P.E. Dyer, R. Srinivan, *Applied Physic Letters*, **1986**, 48, 445.
- ¹⁵⁴ S. Lazare, V. Granier, *Journal of applied physics*, **1988**, 63, 6, 2110.
- ¹⁵⁵ V. Granier, Thèse de doctorat : Chim.-phys. : Bordeaux 1 : **1989** ; 334.
- ¹⁵⁶ M. Chtaib, E.M. Robertfroid, Y. Novis, *Journal of vacuum science and technology*, **1989**, 7 (6), 3233.
- ¹⁵⁷ H. Watanabe, T. Takata, M. Tsuge, *Polymer International*, **1993**, 31, 3, 247.
- ¹⁵⁸ N. Mansour, K.J. Ghaleh, *Applied Physics A*, **2002**, 74, 63–67 .
- ¹⁵⁹ P.E. Dyer, J. Sidhu, *Journal of Applied Physics*, **1985**, 57, 1420.
- ¹⁶⁰ M. Bolle, S. Lazare: *Applied Physics Letters*, **1992**, 60, 674.
- ¹⁶¹ T. Lippert, F. Zimmerman, A. Wokaun, *Applied Spectroscopy*, **1993**, 47, 11, 1931.
- ¹⁶² S. Lazare, V. Granier, *Die Makromolekulare chemie. Macromolecular symposia*, **1988**, 18, 193.
- ¹⁶³ S. Lazare, P. Benet, *Journal of applied Physics*, **1993**, 74, 4953
- ¹⁶⁴ M. Csete and Z. Bor, *Applied Surface Science*, **1998**, 133, 5-16.
- ¹⁶⁵ A. Lasagni, M. Cornejo, F. Lasagni, F. Muecklich, *Advanced Engineering materials*, **2008**, 10, 5
- ¹⁶⁶ J. Heitz, E. Arenholz, D. Bäuerle and K. Schilcher, *Applied Surface Science*, **1994**, 81, 103-106.
- ¹⁶⁷ S. Klose, E. Arenholz, H. J. and D. Bäuerle, *Applied Physics A*, **1999**, 69, 487-490.
- ¹⁶⁸ R. S. Taylor, K. E. Leopold, D. L. Singleton, G. Paraskevopoulos and R. S. Irwin, *Journal of Applied Physics*, **1988**, 64, 2815-2818.

-
- ¹⁶⁹ P. E. Dyer, S. D. Jenkins and J. Sidhu, *Applied Physics Letters*, **1986**, 49, 453-455.
- ¹⁷⁰ C. ursu, I. Bordianu, M. Dobromir, M. Drobot, C. Cotofana, M. Olaru, B. C. Simionescu, *Revue. Roumaine de Chimie*, **2012**, 57(4-5), 501-506
- ¹⁷¹ T. Bahners, W. Kesting and E. Schollmeyer, *Excimer Lasers and Applications III, The Hague, Netherlands*, **1991**, SPIE **1503**, 206-214.
- ¹⁷² E. Arenholz, V. Svorcik, T. Kefer, J. Heitz and D. Bäuerle, *Applied Physics A*, **1991**, 53, 330-331.
- ¹⁷³ A. Yabe, H. Niino, *Polymer Ablation with Excimer Lasers*, **1993**, 224,1, 111-121
- ¹⁷⁴ E. Arenholz, J. Heitz, M. Wagner, D. Bäuerle, *Applied Surface Science*, 1993, 69, 4, 16-19
- ¹⁷⁵ P. E. Dyer, S. D. Jenkins, J. Sidhu, *Applied Physics Letters*, **1986**, 49, 453-455.
- ¹⁷⁶ R. Taylor, K. Leopold, D. Singleton, G. Paraskevopoulos, R. Irwin, *Journal of Applied Physics*, (1988), 64, 2815-2818.
- ¹⁷⁷ D. Knittel and E. Schollmeyer, *Polymer International*, **1998**, 45, 103-109.
- ¹⁷⁸ J. S. Rossier and H. H. Griault, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1999**, 1, 3647-3652.
- ¹⁷⁹ T. Lippert, E. Ortelli, J.-C. Panitz, F. Raimondi, J. Wambach, J. Wei and W. A. *Applied Physics A*, **1999**, 69, 651-654.
- ¹⁸⁰ V. Oliveira, R. Vilar, *Applied Physics A*, **2008**, 92, 957-961.
- ¹⁸¹ D. J. Krajnovich, J. E. Vázquez, *Journal of Applied Physics*, **1993**, 73, 3001-3008.
- ¹⁸² J. Lawrence, L. Li, *Materials Science and Engineering A303* (2001) 142-149
- ¹⁸³ L. Torrisia, A. Lorusso, V. Nassisi, and A. Picciotto, *Radiation Effects & Defects in Solids*, **2008**, 163, 3, 179-187
- ¹⁸⁴ H. Klank, J. P. Kutter, O. Geschke, *Lab Chip*, **2002**, 2, 242-246.
- ¹⁸⁵ S. Wook Wee, S. Min Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 22, 8.
- ¹⁸⁶ H. Qi, T. Chen, L. Yao, T. Zuo, *Microfluid Nanofluid*, **2008**, 5, 139-143.
- ¹⁸⁷ R. Srinivasan, B. Braren, D. E. Seeger, and R. W. Dreyfus, *Macromolecules*, **1986**, 19, 3, 916-921

-
- ¹⁸⁸ A. Hozumi,, T. Masuda, K.Hayashi, H. Sugimura, O. Takai, T. Kameyama, *Langmuir* **2002**, 18, 9022-9027
- ¹⁸⁹ R. Srinivasan, B. Braren, K. G. Casey, and M. Yeh, *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, 55,2790-2792
- ¹⁹⁰ R. Srinivasan and Bodil Braren, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 1233
- ¹⁹¹ R. Srinivasan, Emile Sutcliffe, and Bodil Braren, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 1285
- ¹⁹² R. Srinivasan and V. Mayne-Banton, *Appl. Phys. Lett.* , **1982**, 41, 576
- ¹⁹³ R. Srinivasan, Bodil Braren, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1984**, 22, 10, 2601-2609
- ¹⁹⁴ H.R. Philipp, H.S. Cole, Y.S. Liu, and T. A. Sitnik, *Applied Physics Letters*, **1986**, 48, 2, 192-194.
- ¹⁹⁵ M. Warnock and D.G. Gardner. Molar , *Journal of Applied Polymer Science*, **1968**, 12, 10, 2325-2337.
- ¹⁹⁶ A. Gupta, R. Liang, F.D. Tsay, and J. Moacanin, *Macromolecules*, **1980**, 13, 6, 1696-1700.
- ¹⁹⁷ T. Kaino, *Japanese Journal of Applied Physics*, **1985**, 24, 12, 1661-1665.
- ¹⁹⁸ D. J. Krajnovich, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 82, 427.
- ¹⁹⁹ D. J. Krajnovich, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2033.
- ²⁰⁰ G. B. Blanchet, P. Cotts, C. R. Fincher Jr., *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 2975.
- ²⁰¹ L. Torrasi, A. Lorusso, V. Nassisi, A. Picciotto, *Radiation effects & defects in solids*, **2008**, 163, 3, 179-187
- ²⁰² T. Lippert, *Laser-surface interactions for new materials production*, **2010**, p141-175, ISBN:978-3-642-03306-3, Springer Berlin Heidelberg
- ²⁰³ R. Crafer, R., P.J. Oakley, *Laser processing in manufacturing*, **1993**, Chapman and Hall, ISBN:0412415208, London.
- ²⁰⁴ J. Meijer, *Journal of Materials Processing Technology*, **2004**, 149, 1-3, 2-17.

-
- ²⁰⁵ D. Basting, G. Marowsky, *Excimer Laser Technology*, **2005**, Springer, ISBN-10:3540200568, Berlin Heidelberg, New York.
- ²⁰⁶ A.A.Tseng, Y. Chen, C. Chao, K. Ma, T.P. Chen, *Optics and Lasers in Engineering*, **2007**, Vol.45, No.10, pp. 975-992.
- ²⁰⁷ A. Hozumi, T. Masuda, K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai, T. Kameyama, *Langmuir*, **2002**, 18, 9022-9027
- ²⁰⁸ C. De Marco, S. M. Eaton, R. Suriano, S. Turri, M. Levi, R. Ramponi, G. Cerullo, R. Osellame, *Applied materials & Interfaces*, **2010**, 2, 8, 2377-2384
- ²⁰⁹ J. Lawrence, L. Li, *Materials Science and Engineering*, **2001**, 142–149
- ²¹⁰ G. Beamson, D. Briggs, *High-resolution XPS of organic polymers*, **1992**, Wiley New-York