

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
Département d'Électronique

N° d'ordre : 10/TS/2008

Série : 01/Elect/2008

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences
en Électronique

OPTION
Composants

Par

M^{elle} ZIARI Zehira

THÈME

ÉTUDE DE L'EFFET D'UN TRAITEMENT PAR PLASMA FROID
SUR LES PROPRIÉTÉS DE SURFACE D'UN FILM DE
POLYMÈRE

Soutenue le : 03/03/2008

Devant le jury :

<u>Président :</u>	S. LASSOUED	Professeur à l'Université de Constantine
<u>Rapporteur :</u>	S. SAHLI	Professeur à l'Université de Constantine
<u>Examineurs :</u>	A. MAHDJOUR	Professeur au Centre Universitaire de O E B
	N. BOUZIT	Professeur à l'Université F. Abbas-Sétif
	S. REBIAI	M. C. à l'Université de Constantine

Dédicaces

A mes parents.

A mon grand père.

A tous mes frères et mes sœurs.

A ma belle sœur.

A ma nièce Ayat et mon neveu Yahya.

A tous mes proches.

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au sein du Laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (*LMI*) de l'Université Mentouri de Constantine, sous la direction de Monsieur **S. SAHLI**, Professeur au Département d'Electronique de l'Université Mentouri de Constantine.

Mes remerciements, avant tout, à **DI EU** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

A Monsieur **S. SAHLI**, qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide et ses encouragements au cours de ce travail, ses précieux conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard et surtout pour le sujet intéressant qu'il m'a proposé.

J'exprime mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur **A. BELLEI**, Maître de Conférence au Département d'Electronique de l'Université Mentouri de Constantine. Grâce aux nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues, j'ai pu bénéficier de sa grande expérience scientifique, il a été mon second encadreur, je le prie de trouver ici l'expression de ma gratitude et d'accepter mes très sincères remerciements.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame **S. LASSOUED**, Professeur au Département d'Electronique de l'Université Mentouri de Constantine pour l'honneur qu'elle m'a faite d'accepter de présider le jury de cette thèse. Je la remercie également pour sa gentillesse et pour sa disponibilité.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame **S. REBIAI**, Maître de Conférence au Département d'Electronique de l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail. Je la remercie pour son soutien, son aide appréciable, ses conseils bénéfiques et ses encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail.

Messieurs **A. MAHDJOUR**, Professeur à l'Université l'Arbi ben Mhidi de Oum El Bouaghi et **N. BOUZIT**, Maître de Conférence à l'Université Farhat Abbas de Sétif trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de participer au jury de soutenance et pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

Messieurs **Y. SEGUI** et **P. RAYNAUD** du Laboratoire LAPLACE de Toulouse trouvent l'expression de mes plus vifs remerciements pour leur collaboration dans la préparation et la caractérisation des échantillons.

Je remercie chaleureusement mes collègues M^{elle} **H. DJEGHLOUD**, Chargée de cours au Département d'Electrotechnique ainsi que M^r **S. MOUISSAT** Chargé de Cours au Département d'Electronique, de l'Université Mentouri de Constantine, qui n'ont pas manqué de m'apporter leur aide tant appréciable et bénéfique.

Mes remerciements vont aussi vers tous les membres de l'équipe "*Plasma*" du *LMI* qui m'ont beaucoup facilité le travail et qui m'ont merveilleusement accueillie parmi eux.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 Généralités sur les techniques de chargement et de traitement de surfaces de polymères	
1.1. Introduction	6
1.2. Polymères	6
1.2.1. Polymères organiques polaires	7
1.2.2. Polymères organiques apolaires	7
1.2.3. Caractéristiques des polymères étudiés	7
1.2.3.1. Les polypropylènes (PP)	8
1.2.3.2. Les polyimides (PI)	11
1.3. Définition d'une surface	13
1.4. Mécanismes de chargement électrique de la surface des isolants	13
1.5. Phénomènes physiques intervenant dans le déclin de potentiel de surface	15
1.5.1. Neutralisation atmosphérique	16
1.5.2. Phénomène piézoélectrique	16
1.5.3. Conduction de surface	16
1.5.4. Polarisation de l'échantillon	17
1.5.5. Injection de charges	17
1.6. Les traitements de surfaces des polymères	18
1.6.1. Pourquoi les traitements de surfaces de polymères ?	18
1.6.2. Traitement par décharge couronne	19
1.6.3. Traitement de surfaces par plasma froid	20
1.6.3.1. Principe	20
1.6.3.2. Exemple de classification des plasmas froids	22
1.6.3.3. Avantages et inconvénients de l'utilisation des plasmas froids dans les traitements de surface	23
1.6.3.4. Interaction plasma surface	24
a- La fonctionnalisation de surface (greffage)	24
b- Le nettoyage de surface	25
c- La gravure ou l'ablation	25
d- La réticulation	25
e- Le dépôt des couches minces	26
f- La polymérisation par plasma	26
1.7. Conclusion	28

Références bibliographiques du chapitre 1	29
---	----

Chapitre 2 Etude du chargement de la surface de films de polyimide (PI) par une décharge couronne

2.1. Introduction	33
2.2. Chargement et mesure du potentiel de surface	34
2.2.1. Partie chargement par décharge couronne	35
2.2.2. Partie mesure	37
2.3. Mesure de l'évolution du potentiel de surface	38
2.3.1. Mesure du déclin de potentiel de surface	38
2.3.2. Mesure du profil du potentiel	40
2.3.4. Mesure du retour de potentiel	41
2.4. Modélisation du déclin de potentiel de surface des films de polyimide chargés	44
2.4.1. Modèle théorique	45
2.4.2. Résultats de la modélisation	47
2.5 Conclusion	56
Références bibliographiques du chapitre 2	57

Chapitre 3 Modification de la surface des films de polypropylène par décharge couronne

3.1. Introduction	60
3.2. Energie de surface et angle de contact	61
3.2.1. Principe	61
3.2.2. Travail d'adhésion	62
3.2.3. Détermination de l'énergie de surface et de ses composantes pour une surface solide	63
3.3. Dispositif de traitement par décharge couronne	65
3.4. Dispositif de mesure de l'angle de contact	66
3.5. Résultats du traitement de surface des films de PP par décharge couronne	67
3.5.1. Angle de contact	67
3.5.2. Travail d'adhésion	69
3.5.3. Energie de surface	69
3.5.4. Expression analytique de l'énergie polaire de surface	72
3.5.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion interne multiple (FTIR-ATR)	74
3.5.5.1. Principe de la spectroscopie FTIR-ATR	75
3.5.5.2. Banc de caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR	75

3.5.5.3. Spectroscopie infrarouge par réflexion interne multiple (FTIR-ATR) du polypropylène	76
3.6. Conclusion	80
Références bibliographiques du chapitre 3	81
Chapitre 4	
Modification de surfaces de films de polypropylène et de polyimide par un plasma de dépôt	
4.1. Introduction	83
4.2. Dispositifs et méthodes expérimentaux	84
4.2.1. Dispositif expérimental de dépôt	84
4.2.1.1. Principe de fonctionnement du réacteur	86
4.2.1.2. Choix du monomère (HMDSO)	87
4.2.2. Techniques d'analyse de surface utilisées	88
4.2.2.1. Angle de contact	88
4.2.2.2. Microscopie à force atomique : AFM	88
4.2.2.3. Spectroscopie de photoélectrons par rayon X, (XPS ou ESCA)	89
a. Principe et appareillage	89
b. Principe de la déconvolution d'un spectre XPS	91
4.3. Traitement de surface par dépôt plasma	91
4.3.1. Etude de l'effet de l'épaisseur du dépôt sur les propriétés de la mouillabilité des couches minces de SiO _x déposées sur des films de polypropylène (PP) et de polyimide (PI)	91
4.3.1.1. Dépôt de couches minces de SiO _x sur des films de PP et de PI en présence des VUV	91
4.3.1.2. Dépôt de couches minces de SiO _x sur des films de PP et de PI en absence des VUV	94
4.3.2. Etude de l'effet de l'épaisseur du dépôt sur les propriétés chimiques et morphologiques des couches minces de SiO _x déposées sur des films de polypropylène (PP) et de polyimide (PI)	96
4.3.2.1. Dépôt de couches minces de SiO _x sur des films de PP et de PI en présence des VUV	96
4.3.2.2. Dépôt de couches minces de SiO _x sur des films de PP et de PI en absence des VUV	104
4.4. Conclusion	110
Références bibliographiques du chapitre 4	111
Conclusion générale	114
Liste des publications & communications de la candidate	117

I ntroduction

Générale

Introduction générale

A cause de leurs excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques, les polymères organiques synthétiques trouvent actuellement de nombreuses applications touchant pratiquement tous les domaines technologiques (microélectronique, aérospatiale, optique, métallurgie, biomédicale et agroalimentaire) [1]. Cependant, certains polymères ne possèdent pas de bonnes propriétés de surfaces nécessaires pour certaines applications (impression, peinture, collage, teinture, emballage ...). Le problème est lié essentiellement au caractère hydrophobe et apolaire, c'est-à-dire, à leur surface chimiquement inerte qui se traduit par une faible énergie de surface ($\approx 20 \text{ mJ/m}^2$) et à un angle de contact assez élevé avec l'eau et d'autres liquides polaires [2]. A cet effet, dans certaines applications industrielles, le traitement de surface des polymères est d'une importance considérable permettant de modifier les propriétés de cette surface sans affecter ses propriétés de volume. Plusieurs techniques ont été développées pour le traitement de matériaux polymères, telles que le traitement par l'ozone [3,4], le traitement par rayonnement [3-5] et les traitements par décharges électriques. Ces derniers englobent les traitements par décharges plasmas froids [5-7] et les traitements par décharge couronne [3,8,9]. Ce sont des techniques relativement récentes et parmi les plus fiables.

Bien que durant les vingt dernières années l'évolution des techniques modernes qui étudient la charge d'espace dans les matériaux isolants, prétraités ou traités, a réduit le nombre des études consacrées aux mesures du potentiel de surface et à leur interprétation [10], cependant, les mesures de potentiel de surface sans contact sont essentielles dans le développement de la fabrication des électrets ainsi que des matériaux photosensibles utilisés dans les photocopieuses ou les imprimantes laser. Leurs applications sont nombreuses aussi bien dans le domaine de l'industrie électrique que dans l'évolution de la compréhension des phénomènes de base nécessaires dans l'injection de charges électriques [11]. La technique de mesure de potentiel de surface a donné lieu à divers développements. Citons notamment les mesures de déclin de potentiel de surface [12,13], les cartographies de potentiel [10,14] ainsi que les mesures de retour de potentiel qui apparaît après neutralisation des charges en surface [15,16]. La mesure du déclin de potentiel de surface, après dépôt de charges, est une méthode convenable et relativement puissante pour l'étude des propriétés électriques des matériaux isolants, particulièrement les polymères, pour comprendre les phénomènes de transport de

charges électriques d'une part et pour l'optimiser pour des applications diverses, d'autre part [11,12,17]. L'intérêt principal de cette méthode est d'éviter tout contact avec la surface chargée dont le potentiel de surface est mesuré par une sonde vibrante telle que la sonde de Monroe.

Le travail présenté dans cette thèse rentre dans le cadre des études menées sur la détermination des propriétés de surfaces de films de polymères, dans notre cas le polyimide (appelé communément le Kapton) et le polypropylène. Il a été organisé en trois étapes :

La première étape a consisté, d'une part, en une analyse de l'évolution du déclin du potentiel de surface des échantillons de polyimide soumis à une décharge couronne, de la variation du profil du potentiel de surface ainsi que du retour de potentiel qui apparaît après neutralisation des charges et, d'autre part, en une simulation de la cinétique du déclin de potentiel de surface de ces films.

Dans une seconde étape, nous nous sommes intéressés aux modifications des propriétés de surfaces de films de polypropylènes (PP) traités par décharge couronne. La caractérisation de cette modification a été faite à travers l'étude de :

- l'évolution de l'énergie de surface par la mesure de l'angle de contact.
- l'évolution de la structure chimique par l'enregistrement des spectres infrarouges à réflexions internes multiples (FTIR-ATR).

Enfin, dans une troisième étape, nous avons analysé les modifications engendrées à la surface de films de polypropylène (PP) et de polyimide (PI) traités par le dépôt d'une couche mince à caractère fortement inorganique de type SiO_x élaborée par décharge plasma micro-onde (2.45 GHz) dans un réacteur à couplage RCER (Résonance Cyclotron Electronique Répartie) à partir d'un mélange d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) et d'oxygène (O_2). Cette analyse a été faite à travers :

- l'étude de la mouillabilité des surfaces (mesure de l'angle de contact et mesure de l'énergie de surface).
- la détermination de la topographie et la rugosité des films par la microscopie à force atomique (AFM).
- la détermination de la nature des atomes en surface ainsi que de leurs fonctions chimiques par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Les principaux résultats que nous avons obtenus ont été rassemblés dans cette thèse que nous avons structurée en quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré dans une première partie à la présentation de quelques notions sur les polymères, sur la décharge couronne comme technique de chargement électrostatique des polymères et la description de quelques phénomènes physiques responsables du déclin de potentiel. Dans une seconde partie nous rappellerons les principes de quelques techniques de traitement de surface de polymères et plus particulièrement les deux procédés utilisés dans ce travail, le traitement par décharge couronne et le traitement par plasma froid.

Dans le second chapitre, nous présenterons tout d'abord les dispositifs de chargement par décharge couronne et de mesure du potentiel de surface que nous avons utilisés dans ce travail. Nous exposerons ensuite les mesures expérimentales que nous avons menées concernant l'étude de l'évolution du potentiel de surface de films de polyimide chargés par décharge couronne et sa dépendance vis-à-vis de différents paramètres de décharges (déclin de potentiel de surface et le profil du potentiel de surface ainsi que le retour de potentiel de surface).

Dans le troisième chapitre, nous exposerons le dispositif expérimental de traitement par décharge couronne et la méthode de caractérisation par angle de contact, la méthode de calcul de l'énergie de surface et le banc d'analyse par spectroscopie infrarouge à réflexion interne multiple (FTIR-ATR) que nous avons utilisé. Les résultats des effets du traitement par décharge couronne déterminés par ces techniques seront présentés à la fin de ce chapitre.

L'effet d'un dépôt de couches minces de type SiO_x sur des films de polypropylène et de polyimide fera l'objet du quatrième et dernier chapitre. La première partie de ce chapitre sera consacré à la présentation du réacteur PMM/RCER (Plasma Multipolaire Micro-onde obtenu par Résonance Cyclotronique Electronique Répartie) utilisé pour le dépôt de couches minces de type SiO_x . Dans une seconde partie, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation de surfaces utilisées pour analyser les surfaces des films de PP et de PI traitées par le dépôt de couches minces de SiO_x . Enfin, nous terminerons ce chapitre par la présentation, l'interprétation et la corrélation des résultats expérimentaux obtenus relatifs aux traitements des films de PP et de PI par le dépôt de ces couches minces de type SiO_x .

Une conclusion générale fera la synthèse des principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

Références bibliographiques de l'introduction

- [1] C.M. Chan, T.M. Ko, H. Hiraoka, “*Polymer surface modification by plasmas and photons*”, Surface Science Reports, N° 24, (1996), pp. 1-54.
- [2] Thierry Sindzingre, “*Traitement de surface par plasma-ions (PISE), Traitement de surface par plasma atmosphérique vers des nouvelles possibilités en milieu industriel*”, ECRIN, N° 10, Paris, (2003), pp. 24-26.
- [3] J. Friedrich, L. Wigant, W. Unger, A. Lippitz, H. Wittrich, “*Corona, spark and combined UV and ozone modification of polymer films WeBP23*”, Surface and Coating Technology, Vol. 98, (1998), pp. 879-885.
- [4] L.F. MacManus, “*Surface modification studies of polypropylene using ultraviolet radiation and ozone*”, Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, University of Western Ontario, London, Ontario, (1998).
- [5] H. Kaczmarek, J. Kowalonek, A. Szalla, A. Sionkowska, “*Surface modification of thin polymeric films by air-plasma or UV-irradiation*”, Surface Science, Vol. 507-510, (2002), pp. 883-888.
- [6] A. Bellel, S. Sahli, **Z. Ziari**, P. Raynaud, Y. Segui, D. Eschaich, “*Wettability of polypropylene films coated with SiO_x plasma deposited layers*”, Surface and Coatings Technology, Vol. 201, (2006), pp. 129-135.
- [7] A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, **Z. Ziari**, D. Eschaich, G. Dennler, “*Improvement of the polyimide surface wettability using SiO_x films deposited in a DECR reactor from HMDSO/O₂ Mixtures*”, Plasma Processes and Polymers, Vol. 2 (7), (2005), pp. 586-594.
- [8] M. Matsunaga, P.J. Whitney, “*Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation*”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 70, (2000), pp. 325-332.
- [9] L. O’Hare, S. Leadly, B. Parbhoo, “*Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film*”, Surface and Interface Analysis, Vol. 33, (2002), pp. 335-342.
- [10] P. Molinié, “*Charge injection in corona-charged polymeric films : potential decay and current measurements*”, Journal of Electrostatics, Vol. 45, (1999), pp. 265-273.
- [11] P. Liovera, “*Etude des mécanismes d’injection de charges dans les matériaux isolants au moyen de mesures électrostatiques de déclin et retour de potentiel. Nouveaux outils*”

- d'analyse*”, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Paris-Sud, UFR Scientifique d’Orsay et Université Polytechnique de Valencia, (2002).
- [12] S. Sahli, A. Bellel, **Z. Ziari**, A. Kahlouche, Y. Segui, “*Measure and analysis of potential decay in polypropylene films after negative corona charge deposition*”, Journal of Electrostatics, Vol. 57, (2003), pp. 169-181.
- [13] P. Molinié, “*Measuring and modeling transient insulator response to charging: the contribution of surface potential studies*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 12, (2005), pp. 939-950.
- [14] E. A. Baum, T. J. Lewis, R. Toomer, “*The lateral motion of charges on thin films of polyethylene terephthalate*”, J. Phys. D., Vol. 11, (1978), pp. 963-977.
- [15] P. Liovera, P. Molinié, “*New methodology for surface potential decay measurements-application to study charge injection dynamics on polypropylene films*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 11, (2004), pp. 1049-1056.
- [16] K. Yoshino, J. Kyokane, M. Yun, K. Nojima, Y. Inuishi, N. Kashiwagi, “*Residual voltage in polyethylene*”, Japan. J. Appl. Phys., Vol. 21, (1982), pp. 1333-1336.
- [17] G. Charpak, G. Cordurié, J. Lewiner, D. Morisseau, “*Méthode de mesure de distributions de charges électriques de surface*”, J. Phys. III, France 3, (1993), pp. 2149-2161.

Chapitre 1

**Généralités sur les techniques de
chargement et de traitement de
surfaces de polymères**

Chapitre 1 : Généralités sur les techniques de chargement et de traitement de surfaces de polymères

1.1. Introduction

L'industrie de polymères est l'un des plus importants secteurs dans les pays développés. L'un des volets de cette industrie consiste à modifier la surface de certains polymères pour permettre l'obtention de matériaux multi-fonctionnels présentant des propriétés améliorées et pouvant conduire à des avancées technologiques importantes. Les polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces propriétés sont étroitement liées à leur structure. Ce sont des matériaux très versatiles, légers, malléables et ayant souvent des propriétés physiques et chimiques pouvant être modifiées. Ces propriétés ont permis leur utilisation dans une grande variété d'applications, s'étendant de l'emballage alimentaire, l'industrie automobile, l'électroménager, l'industrie électronique, les revêtements protecteurs, le secteur médical, etc...

Dans ce chapitre, nous donnerons quelques notions sur les polymères, sur la décharge couronne comme technique de chargement électrostatique de polymères, ainsi que sur les différents mécanismes physiques responsables du déclin de potentiel. Nous présenterons également les principes de quelques techniques de traitement de surfaces de polymères et plus particulièrement les deux procédés que nous avons utilisés dans ce travail, le traitement par décharge couronne et le traitement par plasma froid.

1.2. Polymères

Le mot "polymère" vient du grec "polus" plusieurs, et "meros" parties. Il désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, de produits constitués de macromolécules caractérisées par la répétition du même groupe d'atomes appelé motif constitutif (ou monomère, du grec *monos* : un seul ou une seule, et *meros* : partie). Ce dernier diffère d'un polymère à l'autre et détermine en grande partie les propriétés physiques et thermomécaniques du produit fini (après sa mise en œuvre). Si l'unité de base d'un polymère est constituée d'un seul type de monomère, le matériau est dit homopolymère. Dans l'autre cas, le matériau est un copolymère. Il existe différents types de polymères caractérisés par des propriétés différentes : certains sont utilisés pour leurs propriétés élastiques, thermiques ou encore électriques. Hormis les applications électriques, nous pouvons citer leur utilisation

dans les emballages, les fibres textiles, la peinture, les adhésifs, les cosmétiques, les pneumatiques, etc...

Un polymère peut être d'origine naturelle (c'est-à-dire trouvés en l'état dans la nature), ou obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (polymères artificiels ou régénérés), ou bien entièrement fabriqués par l'homme à partir de petites molécules réactives, appelées monomères (polymères synthétiques). La plupart des polymères utilisés aujourd'hui sont d'origine synthétique. Les macromolécules synthétiques sont obtenues par polymérisation du monomère. Les réactions de polymérisation, établissant des liaisons covalentes entre de petites molécules monomères, conduisent à la formation de macromolécules ayant une structure tridimensionnelle [1].

Parmi ces différents types de polymères organiques, on peut trouver des polymères polaires et d'autres non polaires.

1.2.1. Polymères organiques polaires

Les polymères organiques polaires sont composés d'atomes possédant des électronégativités différentes tels que le fluor, l'oxygène, l'azote, le chlore, ce qui favorise la distribution des charges asymétriques. Les polymères polaires ont donc des hautes valeurs de pertes diélectriques et leur constante diélectrique va être dépendante de la fréquence. Parmi ces polymères, on trouve le poly(chlorure de vinyle) PVC et le poly(méthacrylate de méthyle) PMMA.

1.2.2. Polymères organiques apolaires

Un polymère organique apolaire ou à faible indice de pertes diélectriques est caractérisé par une liaison entre ses molécules de type covalent (C-C). Par définition, les polymères à faibles pertes possèdent une constante diélectrique indépendante de la fréquence. Parmi ces polymères, on trouve le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE).

1.2.3. Caractéristiques des polymères étudiés

Les polymères que nous avons utilisés pour mener notre étude sont le polypropylène (PP) et le polyimide (PI).

1.2.3.1. Les polypropylènes (PP)

Les polypropylènes sont des polymères qui appartiennent à la famille des polyoléfines. Ces structures sont totalement composées de carbone et d'hydrogène ; sur un carbone sur deux de la chaîne principale, il y a un groupe méthyle attaché. Les polyoléfines comprennent plusieurs familles importantes de polymères : le polyéthylène (PE) (de basse densité (LDPE) ou de haute densité (HDPE)) et tous leurs copolymères [2]. Comme leur structure est totalement construite avec des hydrocarbures, leur surface est apolaire, ce qui fait que ces polymères ne peuvent pas être utilisés dans le domaine de l'adhésion sans un traitement. Les polypropylènes sont des thermoplastiques ayant des champs d'applications très larges. Découvert en 1954, ils occupent aujourd'hui une grande part de notre vie matérielle quotidienne. Ils trouvent leurs applications dans de nombreux domaines industriels notamment dans les emballages alimentaires et pharmaceutiques ainsi que dans les équipements automobiles, particulièrement les pare-chocs. Les polypropylènes sont obtenus par polymérisation du propylène dont le groupement additionnel R est un groupement méthyle et l'unité monomère $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ (figure 1.1) [3].

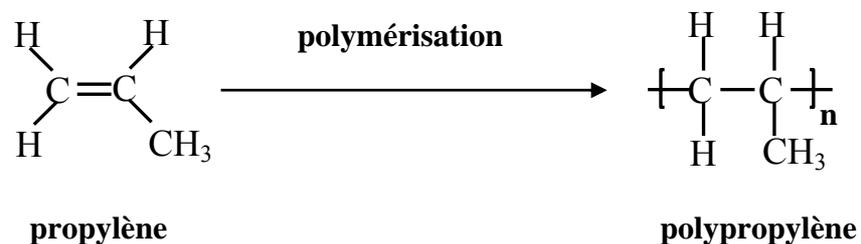
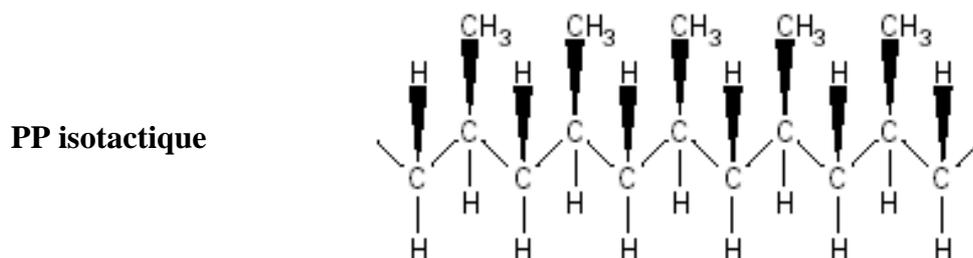


Figure 1.1 : Structure générale du polypropylène.

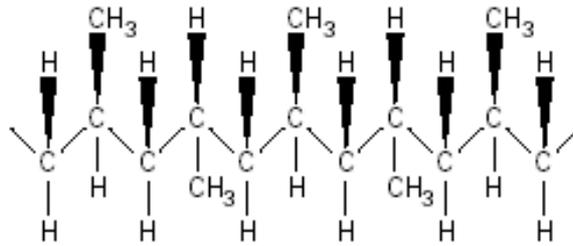
Suivant que les groupes méthyles ($-\text{CH}_3$) sont ordonnés ou non le long de la chaîne du polymère, le PP peut avoir trois structures différentes [3] :

- Un polymère isotactique (semicristallin) : tous les groupes méthyles sont situés toujours du même côté du plan formé par les atomes de carbone.



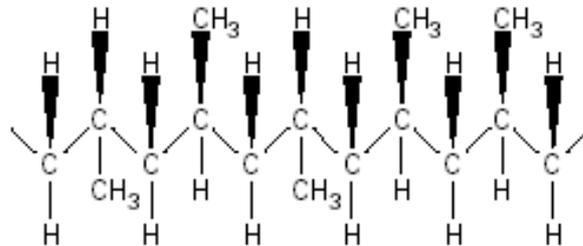
- Un polymère syndiotactique : les groupes méthyles sont alternés par rapport au plan formé par les atomes de carbone.

PP syndiotactique



- Un polymère atactique (amorphe): la position des groupes méthyles est aléatoire par rapport au plan formé par les atomes de Carbone.

PP atactique



Le polypropylène est un polymère non polaire, de faible énergie superficielle (la composante polaire de l'énergie de surface est inférieure à 2 mJ/m^2) [4]. C'est un très bon isolant électrique quelle que soit sa cristallinité [3]. Cette dernière dépend fortement de sa tacticité. Le polypropylène supporte relativement bien les températures élevées ($T_f = 160\text{-}180^\circ\text{C}$) mais il est sensible au froid et il se rigidifie en dessous de sa température de transition vitreuse T_g (-20°C) [5]. Son indice optique est de 1.47 et sa densité varie entre 0.85 et 0.94 g/cm^3 suivant la cristallinité.

Les propriétés du polypropylène dépendent de leur cristallinité, de leur masse moléculaire, de leur distribution moléculaire ainsi que de leur composition chimique [3]. Ses principales propriétés sont :

- bonne rigidité et dureté ;
- grande résistance à la déformation à chaud ;
- bonne inertie chimique (peu de réactivité) ;
- faible perméabilité à la vapeur d'eau ;
- faible densité d'où un bas coût volumique ;
- mise en œuvre aisée ;
- transparence possible.

Dans notre travail, nous avons utilisé du PP isotactique sous forme de films de 20 et 100 μm d'épaisseurs (fourni par Propyplast (référence CPXN NG)). Sa cristallinité est de l'ordre de 60%.

L'analyse XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy ou spectroscopie de photoélectrons X) faite sur la surface des échantillons de polypropylène utilisés a révélé une composition de 93.1% de carbone et 6.9% d'oxygène (figure 1.2). L'analyse AFM (Atomic Force Microscopy) de la surface du PP (figure 1.3) a montré une structure presque uniforme avec une valeur de la rugosité R_{rms} de 4,8 nm comparable à celle trouvée dans la littérature [6].

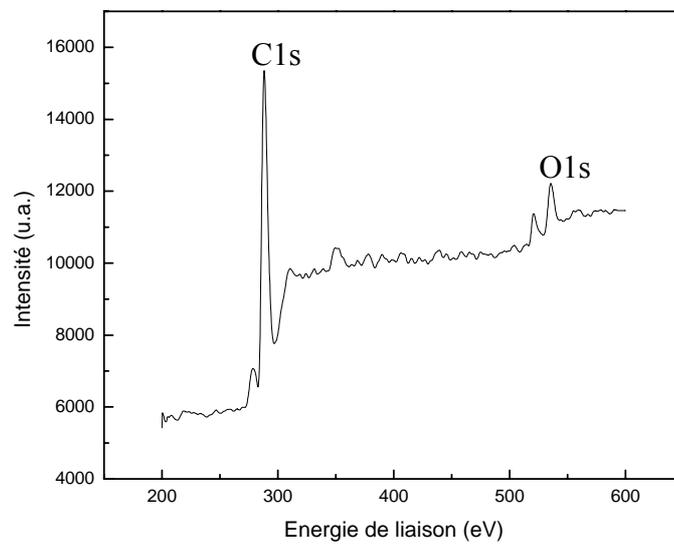


Figure 1.2 : Spectre général XPS d'un film de PP non traité.

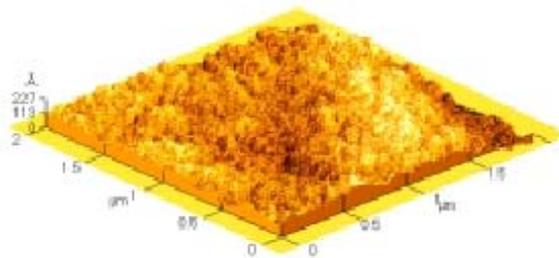


Figure 1.3 : Image AFM de la surface d'un film de PP non traité.

1.2.3.2. Les polyimides (PI)

Les polyimides constituent un groupe de polymères possédant de remarquables propriétés électriques, thermiques, mécaniques, physiques et chimiques qui les recommandent pour un grand nombre d'applications dans de nombreux domaines tels que l'industrie aérospatiale et l'industrie microélectronique (pour la fabrication des circuits imprimés flexibles [7]). Les polyimides sont des polymères parmi les plus résistants aux températures élevées. Le polyimide est une macromolécule qui contient dans son unité répétitive la fonction chimique "imide" (CO-N) (polymère à base d'imide), qui peut être linéaire ou aromatique [8] (Figure 1.4).

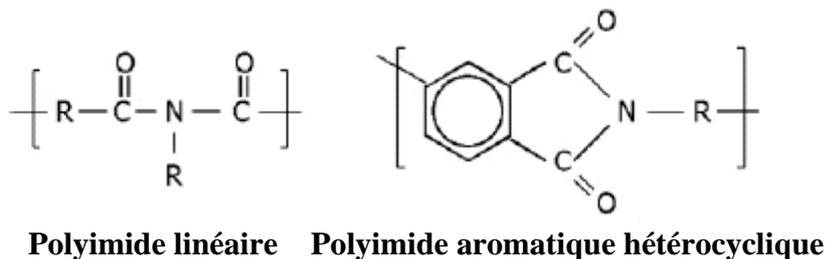


Figure 1.4 : Structures des polyimides.

Dans notre cas, nous avons travaillé sur des films de 50 μm d'épaisseur (Kapton-HN[®] de DuPont Nemour Teijin). Sa structure (figure 1.5) hautement aromatique lui confère des caractéristiques tout à fait particulières, dont :

- une très haute température de transition vitreuse (entre 360 et 400 °C), donc une très large plage thermique d'utilisation allant de -269°C à +400°C.
- une faible constante diélectrique (3.4) ;
- une grande résistance chimique ;
- une bonne résistance à la radiation ;
- une densité relativement faible (1.53 g/cm³) ;
- une faible énergie de surface (composante polaire 9 mJ/m²).

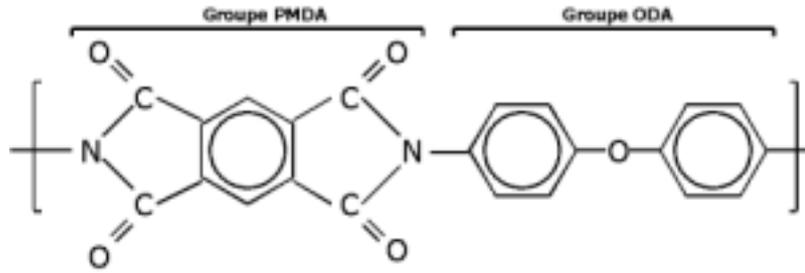


Figure 1.5 : Formule chimique du Kapton®.

Nous avons analysé la composition chimique de la surface des films de polyimide que nous avons utilisés par spectroscopie XPS. Les compositions chimiques des éléments carbone, oxygène et azote sont respectivement de 78.6%,15.0% et 6.4% (figure 1.6). Les films non traités possèdent une surface relativement lisse comparable à celle trouvée dans la littérature [9] avec une rugosité mesurée de l'ordre de $R_{rms} = 2.5 \text{ nm}$ (figure 1.7).

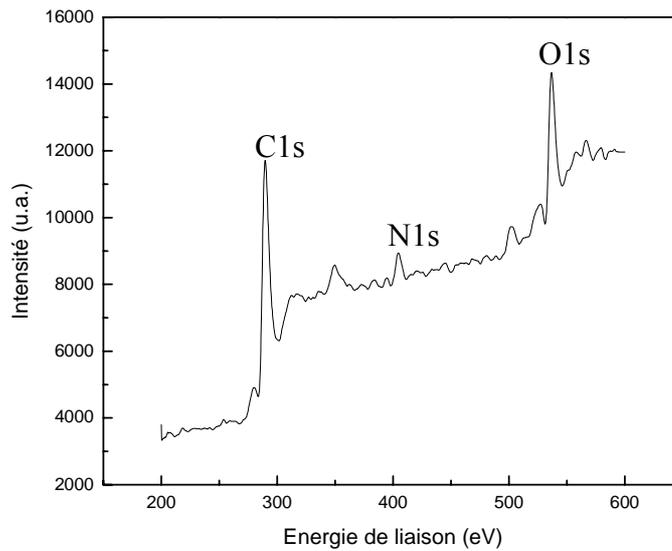


Figure 1.6 : Spectre général XPS d'un film de PI non traité.

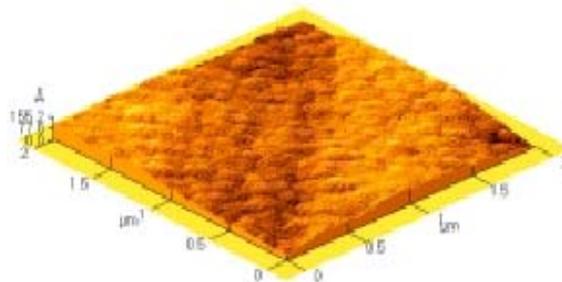


Figure 1.7 : Image AFM d'une surface d'un film de PI non traité.

1.3. Définition d'une surface

La structure d'une surface peut différer considérablement de la structure du volume. La surface est la frontière physique entre une phase liquide ou solide et une phase gazeuse ou un vide. On peut donc la définir comme étant la dernière couche atomique incluant éventuellement des atomes étrangers absorbés. L'épaisseur d'une surface est de quelques distances atomique (quelques *nm*). Elle est caractérisée de la même manière qu'une molécule ou un solide : on doit connaître l'identité chimique des atomes, leurs états vibratoires et la distribution spatiale et énergétique des électrons. Les propriétés électriques des surfaces des matériaux diélectriques dépendent de l'arrangement atomique/moléculaire et de la composition chimique du matériau. La surface du solide peut avoir des propriétés électriques différentes de celle du volume du matériau à cause de la présence de liaisons pendantes, de l'adsorption d'atomes étrangers (des atomes étrangers peuvent se physisorber ou se chimisorber en surface, en des endroits précis (sites)) dont les plus courants sont les atomes d'oxygène qui entraînent une oxydation de la surface ou d'autres réactions chimiques en surfaces [10].

1.4. Mécanismes de chargement électrique de la surface des isolants

Depuis les années soixante dix, plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées pour créer les charges électrostatiques sur la surface des isolants. Cependant, les principaux procédés de chargement d'un isolant sont le contact (liquide ou solide), le bombardement par un faisceau d'électrons et l'exposition à une décharge couronne. Dans le cas d'un contact, la charge est déposée dans des états de surface du matériau. La densité de ces états contrôle la densité de charges de surface qui peut résulter durant le chargement par contact. Un transfert d'une grande densité d'états de charges entre deux matériaux amenés en contact se produit pour l'alignement des niveaux de Fermi comme dans le cas des contacts métal/métal et métal/semi-conducteur. Cependant, si la densité d'états de surface est faible, il y a insuffisance d'échange de charges pour permettre aux niveaux de Fermi de s'aligner et le transfert de charges est limité à un faible niveau [11].

Dans le cas d'un faisceau d'électrons, la charge est directement injectée, avec une certaine énergie, dans le volume du matériau, et son parcours dépend ensuite des propriétés de piégeage du matériau.

La décharge couronne est le moyen le plus simple et le plus fiable pour reproduire le chargement électrostatique des isolants. Grâce à ce moyen, il est possible de déposer des

charges aussi bien positives que négatives selon la polarité du système de décharge dans les niveaux de surface de l'isolant [12]. La méthode de chargement par décharge couronne suscite un intérêt toujours croissant à cause du besoin de charger électriquement des films de polymères pour diverses applications telles que l'électrophotographie et les électrets [13,14].

La décharge par effet couronne est une décharge électrique autoentretenu dans un gaz qui se produit quand une différence de potentiel suffisamment élevée (quelques Kilovolts) est appliquée entre deux électrodes très dissymétriques (par exemple une pointe ou un fil de faible diamètre et une électrode plane ou un cylindre) distantes de quelques millimètres afin d'obtenir un champ électrique beaucoup plus important au voisinage de l'une des électrodes [13]. Les processus d'ionisation sont alors initiés dans la région où le champ électrique est le plus intense. Cette décharge existe sous différentes formes et dépend du niveau et du signe de la tension appliquée, ainsi que de la configuration géométrique des électrodes [15]. A cause du champ électrique élevé proche de l'électrode active (électrode à faible rayon de courbure (une pointe ou un fil)), l'air, normalement isolant, devient ionisé et les ions résultants (positifs ou négatifs selon la polarité de la pointe) sont dérivés vers l'électrode passive (le plateau) à faible champ. Le seuil d'excitation de la décharge couronne dépend de l'existence d'électrons libres d'énergie suffisante pour déclencher le phénomène d'avalanche responsable de l'ionisation du gaz présents entre les deux électrodes. Les électrons sont des agents ionisants effectifs parce que lors des chocs, ils transfèrent toute l'énergie acquise du champ électrique, aux molécules du gaz [13]. Il se crée une région d'ionisation au voisinage de la pointe qui contient des porteurs de charges des deux polarités (figure 1.8). Autour de cette région on retrouve une région de dérive ou unipolaire où les ions de même signe que la pointe dérivent jusqu'à leur neutralisation sur l'autre électrode. Pour contrôler le potentiel de surface ainsi que l'uniformité de la répartition des charges déposées sur des films de polymères par décharge couronne, une configuration courante pointe-grille est utilisée. Cette grille, interposée entre la pointe et l'échantillon, collecte les ions de la région de dérive et permet également leur passage vers la surface de l'échantillon à charger sous l'effet du champ électrique.

Les types d'ions générés dans les décharges couronnes positives et négatives selon la polarité de la tension appliquée ont été déterminés par les techniques de spectroscopie de masse [13]. Par exemple, dans l'air les espèces les plus rencontrées dans le cas d'une décharge positive sont des ions hydratés avec la formule générale $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, où n est un entier qui augmente avec le taux d'humidité relative. D'autres espèces d'ions peuvent apparaître à des faibles taux d'humidité tels que $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_2)^+$. Pour la

décharge négative, les ions les plus déposés sont : CO_3^- , CO_4^- , O_2^- et O_3^- ainsi que d'autres ions hydratés $(\text{H}_2\text{O})_n \text{CO}_3^-$ à 50% d'humidité relative [13]. La décharge couronne produit aussi des espèces neutres excitées comme l'ozone (O_3), O_2 , N_2 et l'oxyde d'azote [14,16,17]. Baum et al [18] ont mis en évidence le rôle des photons de la décharge couronne et des espèces neutres excitées dans l'injection de charges dans le volume pour les échantillons de polyéthylène chargés par décharge couronne négative.

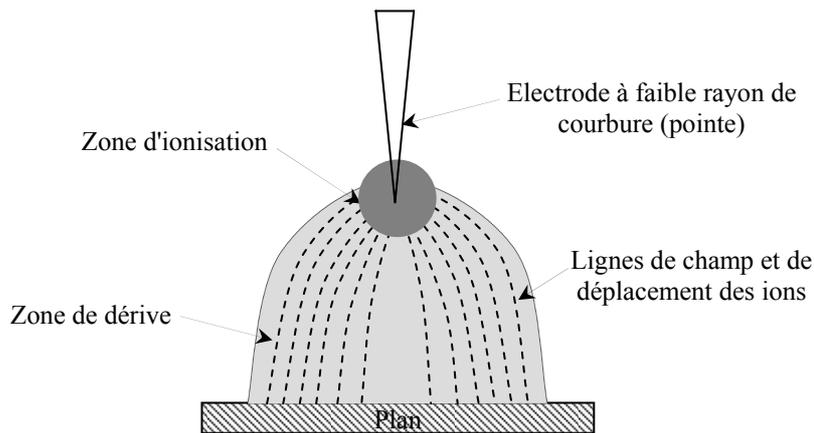


Figure 1.8 : Zones d'ionisation et de dérive dans la décharge couronne continue [13].

1.5. Phénomènes physiques intervenant dans le déclin de potentiel de surface

Les phénomènes physiques qui interviennent dans le déclin du potentiel de surface d'un isolant après dépôt de charges (le plus souvent par décharge couronne avec un montage pointe-grille permettant de contrôler le potentiel de surface) sont nombreux. C'est pourquoi, l'interprétation des courbes d'évolution du potentiel de surface au cours du temps nécessite une connaissance de ces mécanismes et qui sont [16,17,19] :

- neutralisation atmosphérique.
- phénomène piézoélectrique.
- conduction de surface.
- polarisation de l'échantillon.
- injection de charges.

La figure 1.9 résume schématiquement les différents processus qui peuvent contribuer au déclin du potentiel de surface.

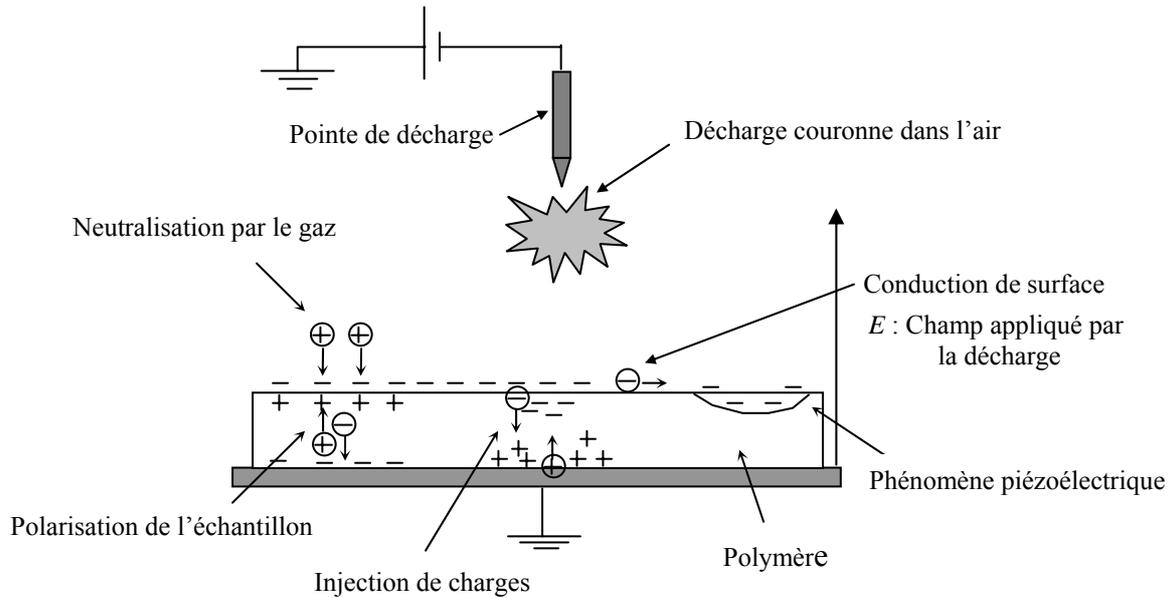


Figure 1.9 : Différents processus qui peuvent contribuer au déclin du potentiel de surface [16].

1.5.1. Neutralisation atmosphérique

La charge déposée en surface par décharge couronne peut être neutralisée par les charges libres provenant directement de l'atmosphère environnant le matériau. On peut trouver un exemple de neutralisation par le gaz dans des études sur le Téflon [20].

1.5.2. Phénomène piézoélectrique

L'effet piézoélectrique est un processus physique qui peut contribuer au déclin du potentiel de surface d'un matériau. L'application d'un champ électrique élevé à un diélectrique peut générer dans le matériau une pression électrostatique. Cette dernière conduit à une contraction mécanique du volume du matériau qui peut avoir une influence sur le potentiel de surface [16].

1.5.3. Conduction de surface

La conduction de surface constitue une des causes du déclin. Elle est observée surtout dans les cas d'échantillons épais vieillis par décharge couronne [17] alors que la conduction volumique est présente surtout dans le cas d'échantillons minces (épaisseur de l'ordre du micron) et certains polymères épais [21]. Les charges se déplacent sur les couches primaires

de la surface. De manière générale, la conduction de surface ne prédomine généralement sur les phénomènes en volume que pour les échantillons d'une certaine épaisseur.

Dans les matériaux isolants désordonnés que sont les polymères, en dehors de conditions particulières d'activation (par la température, le champ, le rayonnement), la conduction proprement dite se manifeste surtout sous forme de conduction de surface [12]. Dans le cas de films de polyéthylènetéréphtalète (PET), les charges implantées sur la surface du (PET) s'étalent latéralement par un processus de diffusion de la charge le long de la surface de film [22]. Ce processus a été prouvé par une augmentation des charges à la partie périphérique de la surface du matériau.

1.5.4. Polarisation de l'échantillon

Des études antérieures ont montré que les phénomènes de polarisation sont responsables du déclin de potentiel de surface [12,19]. Le champ appliqué par les charges déposées en surface oriente les dipôles déjà existants (pour le cas des matériaux dipolaires) ou crée des dipôles dans le volume qui provoquent une charge en surface de signe opposé. Ce phénomène est caractérisé par une constante diélectrique croissante avec le temps $\varepsilon(t)$ [19].

1.5.5. Injection de charges

La plupart des modèles décrivant le déclin de potentiel développés dans la littérature scientifique supposent que sa cause physique est l'injection dans le volume de la charge déposée sur la surface du matériau. Le premier modèle développé est celui de Ieda, Sawa et Shinohara en 1969 [23]. Dans ce travail, il a été montré sur le polyéthylène que les courbes de déclin de potentiel obtenues à divers niveaux de chargement par décharge couronne se croisaient. Autrement dit, le potentiel de surface de films chargés à une tension élevée déclinait plus vite que celui de films chargés à une tension inférieure. Ce phénomène, intéressant pour les théoriciens, appelé le "cross-over" a été depuis observé dans plusieurs travaux pour différents matériaux isolants [24,25]. Batra et al [26] ont développé un modèle du déclin de potentiel qui inclue l'hypothèse d'une injection partielle des charges (rétention partielle de charges à la surface). Si l'injection de surface est instantanée, ce modèle prévoit une décroissance linéaire initiale du potentiel tant que le front de charges n'a pas atteint l'électrode de masse. Le taux initial du déclin est extrêmement sensible au processus d'injection de la charge déposée ; il augmente avec l'augmentation des valeurs initiales du potentiel. Le modèle de Sonnonstine et Perlman [24] développé pour le déclin de potentiel

dans les isolants chargés par décharge couronne explique le phénomène de cross-over par une mobilité et une efficacité d'injection qui dépendent du champ électrique ainsi qu'une injection dépendante du temps. L'hypothèse d'une injection dépendante du champ conduit à une transition d'un régime limité par le volume à champ élevé à un régime limité par la surface à champ faible. D'autres phénomènes, notamment le piégeage et le dépiégeage des charges injectées dans le volume sont inclus dans certains modèles surtout dans un matériau désordonné [25]. Wintle [27] a pris en compte l'évolution de la mobilité en fonction du champ électrique. Cette mobilité est déterminée par le transport par sauts par les niveaux de transport entre pièges peu profonds. Une partie de la charge est définitivement piégée dans le volume du matériau dans les niveaux énergétiques profonds. Ce type de modèle prévoit un déclin tendant vers une valeur constante non nulle du potentiel de surface. Von Berlepsh [25] a ensuite développé un modèle basé sur le transport par sauts (hopping) dépendant du piégeage en surface et en volume des charges injectées. Le transport des charges injectées dans le volume se fait par l'intermédiaire de sauts entre les sites localisés, sous l'action de leurs propres champs électriques. Ce modèle introduit également l'existence des pièges profonds et peu profonds dans le volume. En plus, les expériences qui ont été menées par Baum et al [18] ont mis en évidence le rôle des photons et des espèces neutres excitées produits par la décharge couronne dans l'injection de charges. Perlman et al [28] ont mis en évidence que ce sont uniquement les espèces neutres excitées qui assistent l'injection de charges et non pas la radiation de la décharge couronne. L'énergie de la décharge couronne, le temps d'exposition à la décharge couronne, la température et l'humidité sont des facteurs qui peuvent jouer un rôle important dans l'injection de charges [16].

Tous ces travaux confirment l'intérêt de la technique du déclin de potentiel par sa simplicité et son importance comme outil puissant dans l'étude du transport de charges.

1.6. Les traitements de surfaces des polymères

1.6.1. Pourquoi les traitements de surfaces de polymères ?

De nombreuses applications nécessitent une bonne propriété d'adhésion des polymères. Ceci comprend les liaisons adhésives, l'impression, la peinture et la métallisation [29]. Bien que les polymères aient de nombreuses excellentes caractéristiques, cependant certains polymères ont des surfaces chimiquement inertes et non poreuses, ainsi que de faibles énergies de surface (hydrophobie), ce qui les rend par conséquent, non réceptives au collage

avec des encres d'imprimerie, des enduits, ou des adhésifs. Le traitement de surface permet de palier à ces inconvénients. Il a plusieurs rôles [30] :

- ✓ élimination des contaminants (revêtements provenant de la mise en forme, pollution organique...).
- ✓ modification de l'énergie de surface afin d'augmenter ou de diminuer l'hydrophilie.
- ✓ création de fonctions chimiques pour favoriser les interactions chimiques à l'interface.
- ✓ amélioration de l'inertie chimique.
- ✓ modification de la morphologie de surface (création de rugosité afin d'augmenter la surface de contact à l'interface).
- ✓ augmentation de la conductivité électrique de surface.
- ✓ augmentation de la lubricité de surface.
- ✓ modification de la réticulation de la surface.

1.6.2. Traitement par décharge couronne

La décharge couronne n'est pas uniquement un moyen de dépôt de charges électriques sur un isolant en polymère mais aussi un moyen d'en modifier la surface en vue d'améliorer ses propriétés. Ce type de décharge représente une source d'ions et de rayonnements capables de modifier les caractéristiques physiques de la surface du polymère surtout si la durée du traitement est suffisante. En effet, les ions et les rayonnements contenus dans la décharge permettent de réarranger les molécules des premières monocouches. Les capacités de piégeage sont modifiées par de tels traitements surtout si les courants sont élevés et la distance pointe-surface est faible. Les espèces d'ions et le taux d'humidité dans le milieu où s'effectue la décharge couronne peuvent être des paramètres non négligeables dans les traitements de surface [13]. Ce type de traitement est facile à mettre en œuvre et plus pratique que d'autres techniques de traitement, parce que les matériaux sont traités à l'air et à la pression atmosphérique. Des études par spectroscopie XPS ont montré que lors du traitement, il y a oxydation du polymère, par un processus faisant intervenir les radicaux libres [2].

La modification des surfaces de polymères par décharge couronne a une large utilisation commerciale. C'est un procédé industriel largement utilisé pour le traitement des films et des fibres plastiques [31], il provoque l'augmentation de l'énergie de surface par des actions physicochimiques, et donc peut améliorer les propriétés hydrophiles et adhésives des surfaces polymériques. Ce procédé est très utilisé pour activer la surface des matériaux c-à-d pour modifier la mouillabilité ou l'adhérence mais il ne convient pas pour faire des dépôts de

couches minces [31]. Le traitement par décharge couronne est efficace pour les polymères hydrocarbonés (les polyoléfines comme le polypropylène et le polyéthylène), les polyimides et les polystères (polyéthylènetéréphtalate) [2,32].

1.6.3. Traitement de surfaces par plasma froid

Le terme "plasma" a été introduit en 1928, par le physicien américain Irving Langmuir pour désigner un gaz ionisé, électriquement neutre. Les plasmas sont largement utilisés pour le traitement des surfaces car ils permettent de transformer l'énergie électrique en énergie chimique en dissociant les molécules gazeuses en radicaux [33]. Ce genre de procédés est utilisé dans de nombreux secteurs industriels comme la microélectronique, le biomédical, l'alimentaire, le textile et l'automobile [34].

Dans l'industrie microélectronique, les plasmas servent principalement pour le nettoyage des surfaces de silicium, la gravure anisotrope des motifs (gravure de grilles de transistors ou de trous de contact) et le dépôt de couches minces diélectriques pour la passivation des surfaces, l'isolation intermétallique ou comme masque dans les processus de photolithographie.

Dans l'industrie du textile, les plasmas sont utilisés pour modifier la mouillabilité des vêtements.

Dans l'industrie biomédicale, les plasmas sont utilisés pour modifier les propriétés des surfaces comme la dureté ou la mouillabilité des matériaux ou pour rendre biocompatible des prothèses implantées dans le corps humain ainsi que pour stériliser le matériel médical [35].

Dans l'industrie de l'emballage agroalimentaire, les plasmas servent à déposer sur des polymères des couches barrières imperméables à la vapeur d'eau et à l'oxygène [5].

Dans l'industrie métallurgique, les plasmas servent à déposer des couches pour la protection des matériaux (les métaux par exemple) contre l'humidité ou la corrosion.

1.6.3.1. Principe

Un plasma est un milieu gazeux partiellement ou complètement ionisé qu'on peut obtenir par la fragmentation d'un gaz sous faible pression en appliquant une décharge électrique entre deux électrodes. Il est constitué donc :

- de particules neutres : atomes et/ou molécules.
- d'ions positifs et/ou négatifs.
- d'électrons.

- de radicaux libres appelés fragments moléculaires.
- de photons résultants de la désexcitation des molécules excitées.

Le plus souvent, le plasma est globalement neutre électriquement, il comprend autant de charges positives (ions positifs) que de charges négatives (électrons et éventuellement ions négatifs). Sur l'échelle de transformation de la matière, les plasmas font suite aux trois états de la matière classiques : solide, liquide et gazeux.

Les plasmas sont classifiés en deux grandes familles, selon qu'ils soient faiblement ou fortement ionisés, appelées respectivement plasmas froids et plasmas chauds [34].

On définit le degré d'ionisation d'un gaz (proportion d'atomes ionisés) par la relation [36] :

$$\alpha = \frac{n}{n_o + n} \quad (1.1)$$

où $n_o = 7.25 \cdot 10^{22} P_o/T$ est la densité des espèces neutres pris à la température T_o à la pression P_o et n désigne la densité électronique,

La valeur de α conditionne le comportement des particules dans le plasma. On peut classer les gaz ionisés en deux grandes familles :

- Les gaz faiblement ionisés appelés plasmas froids ou plasmas non ionisés ou plasmas non thermique pour lesquels α est inférieur à 10^{-4} . Dans ces plasmas, les interactions entre particules seront en large majorité des collisions neutres-électrons (sans transfert d'énergie notable à part une déviation de la trajectoire). Les électrons sont les particules fondamentales du plasma grâce à leur mobilité (énergie cinétique moyenne) qui est beaucoup plus élevée que celle des particules lourdes (ions, molécules ou atomes). Ils sont responsables en grande partie des dissociations, ionisations et excitations dans la décharge. Par conséquent, dans ces plasmas la température des électrons est grande devant celle des ions et des neutres. C'est pourquoi ces plasmas sont appelés plasmas hors équilibre thermodynamique (c'est-à-dire que les températures moyennes de chaque espèce sont différentes et la température du gaz reste voisine de la température ambiante), c'est ce type de plasma qui est utilisé dans le domaine du traitement des surfaces de polymères [37]. Ces plasmas fonctionnent généralement à basse pression ($< 133 Pa$) [2].
- Les gaz fortement ionisés appelés plasmas chauds ou plasmas thermiques pour lesquels la valeur de α est supérieure à 10^{-4} . Dans ces plasmas la proportion des particules chargées est tellement élevée par rapport au cas précédent que les fréquences des

collisions entre électrons et neutres sont très faibles devant les interactions entre particules chargées. Ces plasmas sont en équilibre thermodynamique (figure 1.10).

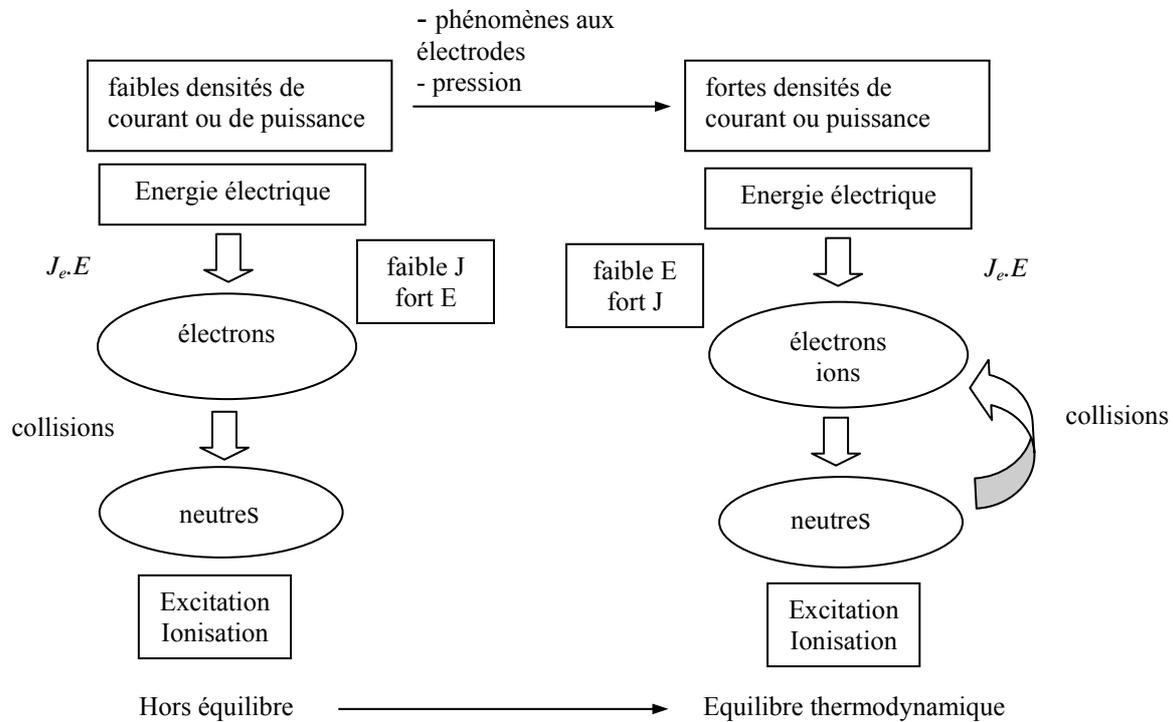


Figure 1.10 : Plasma hors-équilibre et évolution vers l'équilibre thermodynamique [33].

1.6.3.2. Exemple de classification des plasmas froids

Selon la fréquence excitatrice f appliquée par le générateur, on peut distinguer trois types de plasmas. Avant de présenter ces trois types de plasmas, rappelons que la fréquence plasma électronique f_{pe} et la fréquence plasma ionique f_{pi} sont données par les relations [36] :

$$f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \tag{1.2}$$

$$f_{pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_i e^2}{m_i \epsilon_0}} \tag{1.3}$$

où : n_e et n_i sont la densité électronique et la densité ionique, respectivement.

m_e et m_i désignent la masse des électrons et des ions, respectivement.

e la charge électronique.

- Les plasmas basses fréquences ($f < f_{pi} < f_{pe}$) : $f < 450$ kHz, les ions comme les électrons répondent aux variations instantanées du champ alternatif.
- Les plasmas radiofréquences ($f_{pi} < f < f_{pe}$) : dans une gamme de fréquence entre 0.5 et quelques MHz, les électrons du plasma continuent à suivre les variations du champ électrique alors que les ions sont confinés ou piégés dans le plasma. En radio fréquence, la fréquence la plus couramment utilisée est de 13.56 MHz.
- Les plasmas hyperfréquences ou micro-ondes ($f_{pi} < f_{pe} < f$) : dans ce type de plasma, les électrons et les ions ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique. La fréquence d'excitation des plasmas micro-ondes destinés au traitement de surface par plasma a été fixée à 2.45 GHz. Les décharges micro-ondes permettent, en général, d'obtenir des plasmas de densité plus élevée que dans les décharges basse fréquence ou radio fréquence ($n_e \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$). Il existe divers modes d'excitation micro-ondes parmi lesquels l'excitation à la résonance cyclotronique électronique (RCE) est l'une des plus récentes.

1.6.3.3. Avantages et inconvénients de l'utilisation des plasmas froids dans les traitements de surface

Les plasmas froids offrent plusieurs avantages [38,39] :

- le succès des traitements par plasma réside dans le fait qu'ils permettent des modifications de surface sans affecter les propriétés intrinsèques en volume du matériau traité. Typiquement, la profondeur de pénétration est de quelques centaines d'Angströms, selon le niveau de puissance, le temps de traitement et la nature du matériau.
- par le choix du gaz utilisé, il est possible de choisir le type de modification chimique à apporter à la surface du polymère.
- les traitements par plasmas froids évitent les problèmes habituellement rencontrés lors de l'utilisation des techniques chimiques humides tels que la présence de résidus de solvants sur la surface.
- les traitements par plasma sont des traitements rapides (de quelques secondes à quelques minutes) et permettent aussi bien de nettoyer la surface, d'en changer la topographie, que d'y déposer une couche mince.

- la modification est uniforme sur la totalité de la surface (traitement par plasma basse pression).
- on peut contrôler la composition et la structure du film déposé.
- il est possible de traiter un matériau et d'y déposer une couche mince successivement, sans avoir à le remettre en contact avec l'air, ce qui évite toute recontamination et réoxydation.
- le dépôt par plasma froid se fait à une température proche de la température ambiante alors qu'une dissociation thermique nécessiterait une température nettement plus élevée. Cela permet donc un traitement de films de polymères sensibles à une élévation de la température.

Cependant l'utilisation des plasmas froids présente quelques inconvénients [38,39], parmi lesquels :

- les traitements par plasma s'effectuent le plus souvent sous vide, d'où une augmentation du coût du procédé.
- les paramètres du traitement sont très dépendants du système utilisé (chaque système a ses propres paramètres optimum).
- les processus physiques qui régissent les plasmas sont très complexes, la compréhension des phénomènes présents aussi bien dans la décharge gazeuse qu'à l'interface matériau-plasma, est encore limitée.

1.6.3.4. Interaction plasma surface

Il est généralement admis que les radicaux, les ions et les photons jouent un rôle important dans le transfert d'énergie du plasma à la surface du matériau. L'interaction plasma-surface permet soit de déposer des films, soit de graver ou d'éliminer des espèces sur cette surface ou de l'activer. On peut classer les principales interactions entre les espèces générées par le plasma et la surface en plusieurs catégories :

a- La fonctionnalisation de surface (greffage) :

De nouvelles fonctions chimiques spécifiques choisies en fonction des applications voulues, sont créées en surface par rupture de chaînes polymères, éjection de certains types d'atomes et greffage d'atomes connus pour leurs propriétés particulières. Ainsi, on modifie la mouillabilité superficielle des polymères par l'introduction de groupements polaires et par

conséquent l'augmentation de l'énergie de surface [40]. Ce type de traitement affecte uniquement les premiers nanomètres de la surface exposée au plasma sans qu'il y ait un dépôt. La surface d'un polymère ainsi activée peut ensuite être mise en contact par exemple avec des molécules biocompatibles spécifiques [37].

b- Le nettoyage de surface :

Le nettoyage, essentiel pour obtenir une bonne adhérence, permet d'éliminer une couche indésirable à la surface du polymère. Il s'agit d'une couche de contamination ou d'une couche superficielle de faible cohésion. Les espèces du plasma peuvent réagir avec les impuretés en surface pour les transformer en produits volatils. Si le nettoyage par le plasma n'est pas suffisant, le contaminant peut être modifié et devenir mouillable. Les plasmas contenant l'oxygène sont utilisés pour enlever les contaminants organiques en surface et qui ont été laissés par les autres procédures de nettoyage [2,38].

c- La gravure ou l'ablation :

Elle se distingue du nettoyage par la quantité du matériau enlevé. Selon la nature des gaz et le procédé utilisé, il est possible de graver un bon nombre de matériaux. La gravure est due à l'action des espèces réactives (oxygène, azote, fluor, chlore...), des UV (ultra violet) et des ions ayant suffisamment d'énergie. Les plasmas d'oxygène et les plasmas contenant l'oxygène et le fluor sont fréquemment utilisés pour la gravure des polymères [38]. Par exemple, dans l'industrie microélectronique, les plasmas d'oxygène sont utilisés pour enlever sélectivement des couches de résine.

d- La réticulation :

La réticulation ou le CASING (Crosslinking via Activated Species of Inert Gases) peut être notamment provoquée par l'action du bombardement ionique et des VUV (Very Ultra Violet). Elle intervient lorsque le polymère est exposé à un plasma de gaz inerte (Ar, He, etc) possédant des métastables énergétiques en plus des photons VUV. La réticulation peut créer des radicaux libres, mais n'ajoute pas de nouvelles fonctions chimiques. Le principe consiste à briser des liaisons covalentes C-C ou C-H par exemple, ce qui engendre de nouveaux liens entre chaînes macromoléculaires différentes ; les radicaux libres créés peuvent réagir avec des radicaux de la surface ou avec d'autres chaînes du polymère par une réaction en chaîne. Si

le radical peut migrer le long de la chaîne, il peut y avoir recombinaison, branchement ou réticulation [2,41].

e- Le dépôt des couches minces :

Le milieu plasma peut permettre la formation d'un dépôt d'une couche mince sur la surface du matériau traité dans des conditions plasmas précises. L'épaisseur du dépôt dépend des conditions expérimentales et notamment du temps de traitement par plasma.

L'originalité du traitement par plasma froid est le fait que l'on soit capable de réaliser, à la température ambiante, des dépôts inorganiques minces présentant une excellente adhérence qui sont normalement obtenus à température relativement élevée (supérieure à 500°C) par les procédés de dépôt classiques. La flexibilité dans le choix du matériau à déposer (nature, caractéristiques et propriétés) est très importante, ce qui rend cette méthode de dépôt très intéressante [42].

f- La polymérisation par plasma :

La polymérisation plasma est une technique unique pour modifier les polymères et la surface de différents matériaux en déposant dessus un mince film de polymère [5,38]. Ces films déposés présentent certains avantages :

- élaboration facile pour des épaisseurs allant de quelques angströms (Å) à quelques micromètres (μm).
- exempt de trous (pin-hole free) et fortement réticulés, donc ayant une bonne imperméabilité.
- grande cohérence et bonne adhérence sur une grande variété de substrats comme le verre, les polymères, les semi-conducteurs et les surfaces métalliques.
- grande résistance aux agents chimiques et une bonne stabilité thermique.

La polymérisation par plasma est un procédé très complexe qui n'est pas bien compris. Les réactions développées entre la surface et le plasma sont de natures chimiques plus ou moins complexes. L'ensemble des éléments mis en jeu lors d'un processus de dépôt est résumé sur la figure 1.11 [43].

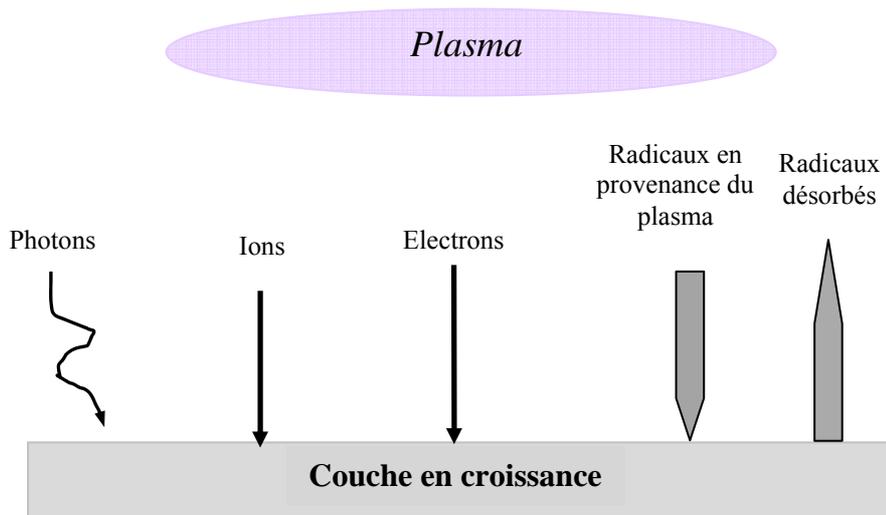


Figure 1.11 : Espèces mises en jeu dans les réactions plasma-surface.

Le dépôt de couches minces à partir d'un monomère fragmenté par une décharge plasma est communément appelé polymérisation. Ainsi, une polymérisation plasma est une réaction entretenue entre une surface et des espèces chimiquement active (telles que les électrons et les radicaux) dans le plasma. Son principe est analogue à celui du dépôt PECVD (Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma) où les éléments chimiques à déposer sont entièrement apportés sous forme de molécules gazeuses. La seule différence porte sur le gaz réactif qui est un monomère organique qui peut être un hydrocarbure (méthane, éthylène...), un fluorocarbure (fluor, fluor d'hydrogène...) ou comme dans notre cas un organosilicié tel que l'hexaméthylsiloxane (HMDSO).

Les mécanismes de polymérisation par plasma impliquent [5] :

- un amorçage par dissociation par impact électronique de la molécule initiale en radicaux précurseurs.
- une propagation par réaction en chaîne des radicaux précurseurs vers le substrat.
- une terminaison par condensation et réaction chimique à la surface du film en formation.

La structure des films déposés par plasma est compliquée et dépend de nombreux facteurs. Elle peut dépendre de la géométrie du réacteur utilisé, de la puissance fournie à la décharge, de la fréquence du signal exciteur, de la nature et du débit du monomère de départ, de la pression du gaz dans l'enceinte et de la température du substrat.

En fait, on peut distinguer deux mécanismes de polymérisation par plasma [5] :

- ✓ Le mécanisme proposé par A.T. Bell montre que les collisions entre les molécules et la phase gazeuse et les électrons du plasma, forment des ions et des radicaux qui interagissent avec le monomère pour former de nouvelles espèces [43].
- ✓ Le mécanisme donné par Yasuda [44] qui a montré que deux processus, d'effet contraire, se produisent simultanément et entrent donc en compétition. Il s'agit du processus de gravure qui accompagne le processus de dépôt. On peut favoriser l'un au détriment de l'autre en jouant sur la puissance fournie à la décharge et la composition du gaz. Pour qu'il ait déposition d'un film de polymère, il faut que le processus dominant soit celui de la polymérisation.

1.7. Conclusion

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions sur les polymères. Nous avons ensuite présenté la décharge couronne comme technique de chargement électrostatique des polymères ainsi que les phénomènes physiques responsables du déclin de potentiel. Enfin, nous avons rappelé quelques notions sur les traitements de surface de polymère et plus particulièrement les deux procédés utilisés dans ce travail, le traitement par décharge couronne et le traitement par plasma froid.

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] E. Duguet, J.L. Pariente, P. Conort, “*Aspects physico-chimiques des biomatériaux utilisés en Urologie*”, Progrès en Urologie, 15, (2005), pp. 865-886.
- [2] Evelyne Darque-Ceretti, Eric Felder, “*Adhésion et adhérence*”, Sciences et Techniques de l'ingénieur, CNRS EDITION, Paris, (2003), Chapitre 4, pp. 285-373.
- [3] C. Duval, “*Polypropylènes (PP)*”, Techniques de l'ingénieur, AM 3 320 (2006), pp. 1-16.
- [4] S.M. Mirabedini, H.Rahimi, Sh. Hamedifar, S.M. Mohseni, “*Microwave irradiation of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion*”, International Journal of Adhesion & Adhesives 24 (2004), pp. 163-170.
- [5] E. Bouvier, “*Etude de la nature de couches barrières à l'oxygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d'élaboration*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, N° d'ordre 3457, (1999).
- [6] N.Y. Cui, N.M.D. Brown, “*Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma*”, Applied Surface Science, 189 (2002), pp. 31-38.
- [7] M.K. Ghosh, K.L. Mittal, “*Polyimides Fundamentals and application*”, Marcel Dekker, New York, (1996).
- [8] S. Zelmat, “*Etude des propriétés électriques d'un matériau polyimide à haute température : Application à la passivation des composants de puissance en carbure de silicium*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2006).
- [9] G.H. Yang, E.T. Kang, K.G. Neoh, Y. Zhang, K.L. Tan, “*Electroless deposition of copper on polyimide films modified by surface graft copolymerization with nitrogen-containing vinyl monomers*”, Colloid Polym. Sci, Vol. 279, (2001), pp. 745-753.
- [10] B. Agius, M. Froment et CO-auteurs, “*Surfaces interfaces et films minces*”, BORDAS, Paris, (1990).
- [11] Adrian G. Bailey, “*The charging of insulator surfaces*”, Journal of Electrostatics 51-52, (2001), pp. 82-90.
- [12] P. Molinié, P. Liovera, “*Surface potential measurements : Implementation and interpretation*”, Dielectric Materials, Measurements and Applications, Conference Publication N° 473, IEE (2000), pp. 253-258.
- [13] J.A. Giacometti, O.N. Oliveira, “*Corona charging of polymers*”, IEEE Trans. Electr. Insulation, Vol. 27, N° 5, (1992), pp. 924-943.

- [14] J.A. Giacometti, S. Fedosov, M.M. Costa, “*Corona charging of polymers: Recent advances on constant current charging*”, Journal of Physics, Vol. 29, N° 2, (1999), pp. 269-279.
- [15] R. Bolinches, “*Modélisation et caractérisation des phénomènes de transport surfacique et volumique de charges électriques dans les polymères*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, N° d’ordre 2666, (1997).
- [16] P. Liovera, “*Etude des mécanismes d’injection de charges dans les matériaux isolants au moyen de mesures électrostatiques de déclin et retour de potentiel. Nouveaux outils d’analyse*”, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Paris-Sud, UFR Scientifique d’Orsay et Université Polytechnique de Valencia, N° d’ordre 6823, (2002).
- [17] P. Molinié, “*Etude de la neutralisation de la charge électrique déposée par effet couronne à la surface d’un isolant. Application au suivi des premiers stades de vieillissement d’un isolateur époxyde*”, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, (1992).
- [18] E. A. Baum, T. J. Lewis, R. Toomer, “*Decay of electrical charge on polyethylene films*”, J. Phys. D., Vol. 10, (1977), pp. 487-497.
- [19] P. Molinié, P. Liovera, “*Mise en œuvre et interprétation des mesures de potentiel de surface*”, Proc. 2^{ème} Conf. Société Française d’Electrostatique, Montpellier, (2000), pp. 90-95.
- [20] R. Coelho, L. Levy, D. Sarraïl, “*On the natural decay of corona charged insulating sheets*”, Phys. Stat. Sol., 94, (1986), pp. 289-298.
- [21] A. Crisci, B. Gosse, J.P. Gosse, V.O. Duréault, “*Surface potentiel decay due to surface conduction*”, Eur. Phys. J. AP., Vol. 4, (1998), pp. 107-116.
- [22] E.A. Baum, T.J. Lewis and R. Toomer, “*The lateral motion of charge on thin films of polyethylene terephthalate*”, J. Phys. D., Vol. 11, (1978), pp. 963-977.
- [23] M. Ieda, G. Sawa, U. Shinohara. “*A decay process of surface electric charges across polyethylene film*”, J. Appl. Phys. Vol. 6, (1967), pp. 793-794.
- [24] T.J. Sonnonstine, M.M. Perlman, “*Surface potential decay in insulators with field dependent mobility and injection efficiency*”, J. Appl. Phys. Vol. 46, N° 9, (1975), pp. 3975-3981.
- [25] H. Von Berlepsch, “*Interpretation of surface potential kinetics in HDPE by a trapping model*”, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 18, (1985), pp. 1155-1170.
- [26] I.P. Batra, K.D. Kanazawa, H. Seki, “*Discharge characteristics of photoconducting insulators*”, J. Appl. Phys, Vol. 41, (1970), pp. 3416-3422.

- [27] H.J. Wintle, “*Surface charge decay in insulators with nonconstant mobility and with deep trapping*”, J. Appl. Phys., Vol. 43, (1972), pp. 2927-2930.
- [28] M.M. Perlman, K.J. Kao, S. Bamji, “*The effect of corona generated excited molecules on surface potential decay in polyethylene*”, Proc. Int. Workshop on Electric Charges in Dielectrics, Kyoto, (1978), pp. 3-9.
- [29] N. Sellin, C. Campos, “*Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge*”, Materials Research, Vol. 6, N° 2, (2003), pp. 163-166.
- [30] S. Petit-Boileau, “*Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre*”, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, (2003).
- [31] Françoise Massines, “*Traitement de surface par plasma-ions (PISE), Procédés de traitement de surface par décharges, hors équilibre, à la pression atmosphérique*”, ECRIN, N° 10, Paris, (2003), pp. 19-23.
- [32] F. Dini, S. They, “*Adhérence des polymères sur l'acier et leurs traitements de surface*”, Résumé du rapport. RI 90 604, Mars (1990), pp. 1-36.
- [33] J.P. Bœuf, “*Plasmas froids Génération, caractérisation et technologies : Absorption et dissipation d'énergie dans un plasma hors équilibre*”, Publications de l'Université de Saint-étienne, (2004), pp. 17-48.
- [34] M. Kogelschatz, “*Etude des interactions plasma-surface pendant la gravure du silicium dans des plasmas HBr/Cl₂/O₂*”, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, (2004).
- [35] V. Monna, “*Réactivité des décharges en flux dans des mélanges de gaz pour le traitement des surfaces*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2002).
- [36] B. Held, “*Physique des plasmas froids*”, physique fondamentale et appliquée, Edition Masson, (1994).
- [37] K. Asfardjani, “*Membranes modifiées superficiellement par traitement plasma*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, N° d'ordre 944, (1991).
- [38] C.M. Chan, T.M. Ko, H. Hiraoka, “*Polymer surface modification by plasmas and photons*”, Surface Science Reports, N° 24, (1996), pp. 1-54.
- [39] Marie Haïdopoulos, “*Etude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires*”, Thèse Philosophiae Doctor (PhD), Université Laval Québec, (2005).
- [40] www. cnidep. com/D290. pdf, “*Technologies propres de traitement de surfaces par voie sèche*”, Note technique, CMA 54, CNIDEP, SF, (2004).

- [41] G. Dennler, “*Dépôts PECVD de composés de silicium sur polymères: étude de la première phase des dépôts*”, Thèse de doctorat, École polytechnique de Montréal, (2002).
- [42] S. Rebiaï, “*Etude des propriétés physico-chimiques et électriques de films minces organosiliciés déposés par plasmas froids*”, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2003).
- [43] L. Agres, “*Etude de douches barrières à la diffusion de l’oxygène élaborées par plasma basse fréquence d’organosiliciés*”, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, N° d’ordre 2350, (1996).
- [44] H.K. Yasuda, “*Plasma polymerization*”, Academic Press, Inc., New York, (1985).

Chapitre 2

Etude du chargement de la surface
de films de polyimide (PI) par une
décharge **couronne**

Chapitre 2 : Etude du chargement de la surface de films de polyimide (PI) par une décharge couronne

2.1. Introduction

A cause de leurs bonnes propriétés telles que : leur excellente résistance mécanique, leur faible constante diélectrique, leur faible densité, leur forte résistance chimique et leur grande résistance thermique (-269°C , $+400^{\circ}\text{C}$), les polyimides (PI) sont considérés parmi les polymères ayant le plus de potentialités dans de nombreuses applications telles que l'industrie biotechnologique, l'industrie électronique et l'industrie aérospatiale [1,2]. Cependant, dans beaucoup d'applications, l'accumulation de particules chargées sur la surface du polyimide par contact en présence d'un fort champ électrique et/ou lors de l'interaction de la surface du polyimide avec les radiations énergétiques, peut induire une augmentation du potentiel de surface. Ce dernier peut être une cause importante de la destruction d'un système électronique (surtout dans le cas d'applications aérospatiales).

Afin de déterminer les principaux mécanismes responsables du transport de charges dans les isolants, on a recours à diverses méthodes expérimentales [3] dont la plus connue est la mesure de la décroissance du potentiel à la surface d'un film de polymère chargé par décharge couronne en utilisant une sonde électrostatique sans contact. Cette technique convenable et relativement puissante est fréquemment utilisée pour étudier les propriétés de la conduction et les phénomènes électrostatiques des matériaux isolants [4-6] et particulièrement les polymères. D'après les résultats rapportés dans la littérature, les principaux mécanismes responsables de la décroissance du potentiel de surface des isolants sont : la conduction de surface, l'injection de charges, le piégeage et/ou les mécanismes de polarisation [6-9]. Ces mécanismes peuvent exister séparément ou coexister avec un ou plusieurs autres mécanismes avec une prédominance de l'un par rapport aux autres. Ils peuvent prévaloir dans un polymère selon les conditions expérimentales de chargement telles que : la température, l'humidité relative et la durée de chargement [10-12]. La mesure de l'évolution du potentiel de surface (le déclin du potentiel de surface d'un film chargé, la mesure de la variation du profil du potentiel de surface sur la surface de l'échantillon chargé et le retour de potentiel qui apparaît après neutralisation des charges) est l'une des méthodes qui permet de cerner pour chaque polymère les mécanismes électriques provoquant l'évolution du potentiel.

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de l'évolution au cours du temps du potentiel de surface de films minces de polyimide dont l'une des surfaces a été soumise à une décharge couronne. Nous avons mesuré l'évolution du profil du potentiel de surface sur la surface de films de PI et le retour de potentiel généré après neutralisation de charges. De plus, nous avons développé un modèle numérique qui simule la cinétique du déclin de potentiel de surface de films de PI. Nous avons déterminé les paramètres de transport qui contrôlent le processus du déclin et ce, par la régression numérique des courbes expérimentales et des courbes théoriques du déclin.

2.2. Chargement et mesure du potentiel de surface

La caractérisation de l'évolution du potentiel de surface peut être temporelle ou spatiale. L'évolution spatiale consiste à relever la valeur du potentiel de surface en chaque point de coordonnées (X,Y) de l'échantillon, c'est à dire faire une cartographie du chargement électrostatique. Dans le cas de l'évolution temporelle, la sonde est maintenue fixe en un point (généralement au centre du chargement) et le relevé du potentiel se fait pendant des intervalles de temps choisis par l'utilisateur. Nous avons mené cette étude sur des films de polyimide (PI) de type Kapton® HN Dupont Nemour d'épaisseur $50 \mu m$ en utilisant le dispositif expérimental représenté sur la figure 2.1 et qui permet le chargement et la mesure du potentiel de surface. Nous avons découpé les films sous forme de carré de dimension $50 \times 50 \text{ mm}^2$. Avant tout processus de chargement, les échantillons sont rincés à l'eau déminéralisée et séchés avec une soufflette d'air comprimé. Pendant le chargement et la mesure, l'une de leurs faces est fermement plaquée sur une surface métallique reliée à la masse alors que l'autre face reste libre pour le dépôt de charges.

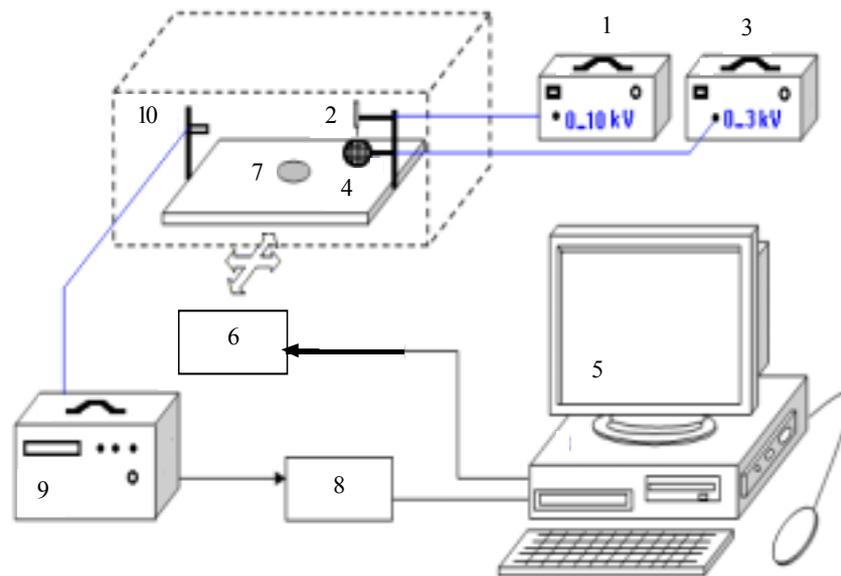


Figure 2.1 : Dispositif de chargement par décharge couronne et de mesure du potentiel de surface.

- (1) Alimentation haute tension de la pointe métallique.
- (2) Pointe de Tungstène.
- (3) Alimentation haute tension de la grille métallique.
- (4) Grille métallique.
- (5) PC pour le pilotage du déplacement du porte échantillon suivant les axes (X,Y) et l'acquisition des mesures du potentiel de surface.
- (6) Système de déplacement avec carte de commande.
- (7) Echantillon à caractériser.
- (8) Carte d'acquisition.
- (9) Voltmètre électrostatique pour la mesure de la valeur du potentiel de surface.
- (10) Sonde électrostatique (sonde de Monroe).

2.2.1. Partie chargement par décharge couronne

Nous avons réalisé le chargement des films de polyimide par décharge couronne en utilisant un système pointe grille représenté sur la figure 2.2. L'échantillon est chargé par décharge couronne en utilisant une pointe métallique de Tungstène de rayon $50 \mu m$ alimentée avec une tension continue variable jusqu'à $10 kV$ (courant variable de $200 \mu A$ à $2 mA$) et une

grille métallique reliée à une source de tension continue variable jusqu'à 3 kV (courant variable de 0 à 6 mA). La grille (2.5 cm de diamètre) est interposée entre la pointe et la surface de l'échantillon pour contrôler la densité de charges de surface déposée et également pour uniformiser la distribution spatiale de ces charges. Pendant tout le processus de chargement, nous avons gardé un écart de 4 kV entre les tensions de pointe et de grille. En choisissant les potentiels de la pointe et de la grille (respectivement V_p et V_g) et les distances pointe-grille et grille-échantillon (respectivement D et d), il est possible de déposer des charges de l'un ou l'autre signe selon la polarité de la pointe et de la grille. La distance entre la grille et l'échantillon d est choisie égale à 5 mm, alors que la distance entre la pointe et la grille D est choisie égale à 10 mm. Nous avons limité la durée de chargement à 30 s pour éviter toute modification de surface. Le principe de chargement est basé sur l'ionisation de l'air au voisinage de la pointe. Les charges créées par la décharge couronne sont accélérées vers la grille par le champ électrique existant entre la pointe et la grille. Une fois arrivées au niveau de la grille, un autre champ électrique existant entre la grille et la surface de l'échantillon fait accélérer ces charges vers la surface libre de l'échantillon. Au fur et à mesure que les charges s'accumulent à la surface de l'échantillon, le potentiel de surface augmente. Le processus de chargement s'arrête lorsque la surface atteint le potentiel de la grille et le champ entre la grille et la surface s'annule. Une fois que l'opération de chargement est terminée, un système de déplacement permet de positionner l'échantillon sous la sonde de mesure du potentiel pour le relevé des profils et des déclins de potentiel de surface.

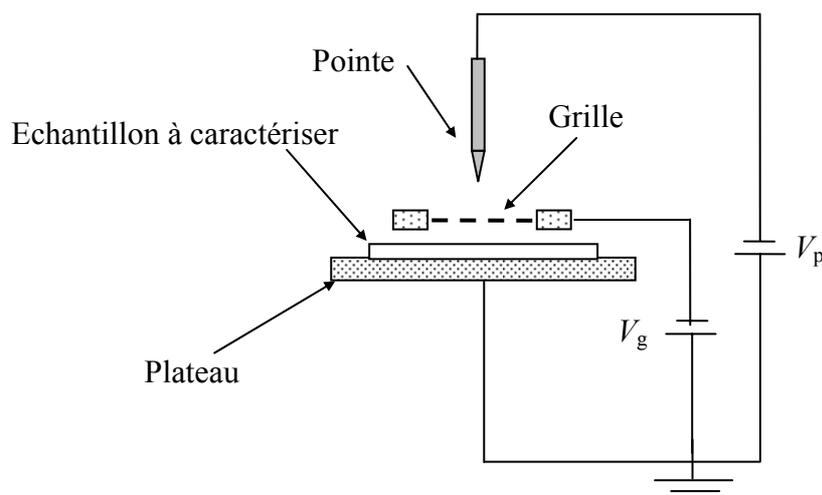


Figure 2.2 : Dispositif de chargement par décharge couronne.

2.2.2. Partie mesure

Juste après le processus d'implantation de charges, l'échantillon est immédiatement placé sous la tête d'une sonde vibrante de Monroe (Monroe 1017 AS) (figure 2.3). La sonde est connectée à un voltmètre électrostatique (modèle Monroe 244A-2) qui mesure le potentiel de surface dans la plage $\pm 3 \text{ kV}$. Cette configuration du banc de mesure a déjà été utilisée dans notre laboratoire dans un travail sur le polypropylène [5,6]. Dans le cadre de notre travail nous avons rajouté à ce banc un système qui permet de réaliser des cartographies ou des profils du potentiel de surface par le déplacement du plateau porte échantillon suivant les deux directions X et Y du plan horizontal grâce à deux moteurs pas à pas commandés par un PC. Les mesures sont effectuées sans contact avec la surface du film chargé, donc sans aucune modification physique de cette surface. La distance entre la sonde et l'échantillon ayant subi une implantation de charges a été choisie égale à 1 mm. L'électrode de mesure voit la surface à travers un trou de faible dimension à la base de la sonde. Le trou est successivement ouvert et fermé. Le principe de mesure par la sonde électrostatique qui a connu une grande diffusion est le même que celui d'un suiveur de tension équipé avec un vibreur de capacité [13]. Le potentiel de surface est mesuré par une sonde à condensateur vibrant qui asservit son propre potentiel au potentiel de la surface en annulant le courant d'influence entre la surface et le condensateur vibrant. L'avantage de ce système est de permettre une mesure absolue du potentiel, en perturbant le moins possible la surface. Les mesures du potentiel de surface débutent 5 secondes après la fin du processus de chargement et le déclin du potentiel de surface est enregistré pendant 60 minutes.

Nous avons enregistré la distribution spatiale du potentiel de surface après dépôt de charges (profil du potentiel de surface le long d'un axe passant par la zone centrale de chargement du film de PI).

Le retour de potentiel est mesuré après neutralisation de la surface chargée. La neutralisation est réalisée par une décharge couronne de polarité opposée (la grille est portée à la masse).

Nous avons effectué toutes les mesures à température ambiante sous atmosphère normale, une humidité relative variant entre 30 et 50% et en configuration de circuit ouvert. Le temps de chargement est fixé à 30 s. Toutes les opérations de dépôt de charges électrostatiques et de mesure ont été pilotées par un microordinateur.

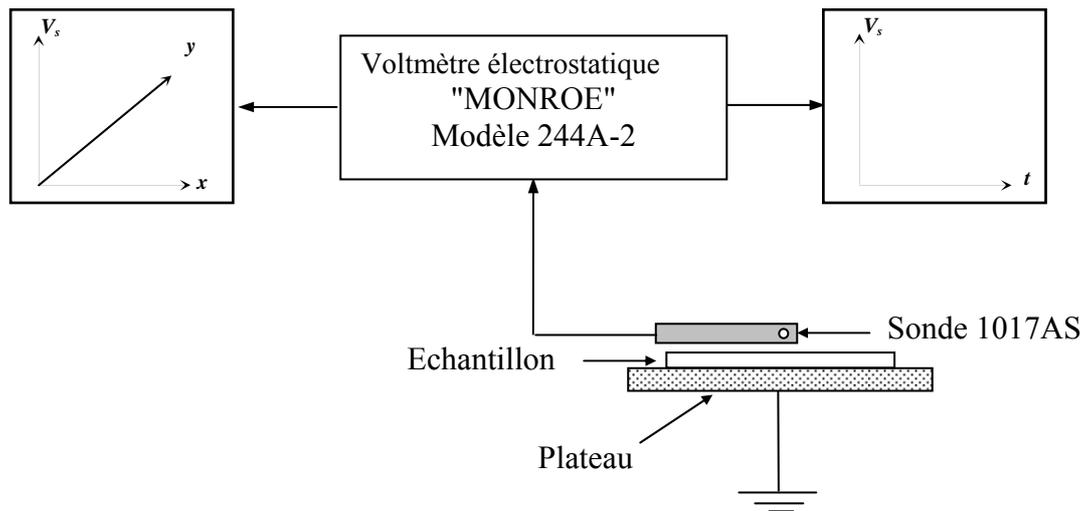


Figure 2.3 : Dispositif de mesure du potentiel de surface.

2.3. Mesure de l'évolution du potentiel de surface

2.3.1. Mesure du déclin de potentiel de surface

La figure 2.4 représente la variation du déclin de potentiel de surface $V_s(t)$ obtenue sur des films de polyimide chargés par effet couronne avec des valeurs de tensions de grille de polarité négative variant de 400 à 2800 Volts. Nous remarquons que plus la valeur de la tension de grille augmente, plus la valeur du potentiel initial de surface ainsi que le taux du déclin de potentiel de surface augmente. Un comportement similaire a été observé dans des travaux sur des films de polypropylène [5,6]. Pour les faibles niveaux de chargement (faible potentiel de grille V_g), le déclin observé est très lent. Par contre, pour les forts niveaux de chargement (fortes valeurs du potentiel de grille V_g), on observe un déclin de potentiel plus important.

La figure 2.5 représentant l'évolution de la chute de potentiel de surface ΔV en fonction du potentiel initial au cours du temps de mesure, montre que le comportement du déclin de potentiel de surface dépend principalement de la valeur du potentiel initial de chargement (potentiel de grille) et du temps de mesure. L'évolution de la chute de potentiel ΔV en fonction du temps pour une tension de grille constante et en fonction de la tension de grille pour le même temps de mesure, ne présente pas des variations linéaires. Ceci montre l'existence probable de plusieurs phénomènes électriques influençant les mécanismes de transport de charges dans les films de polyimide tels que la dépendance de la mobilité du champ électrique et les phénomènes de piégeage et de dépiégeage de charges [10].

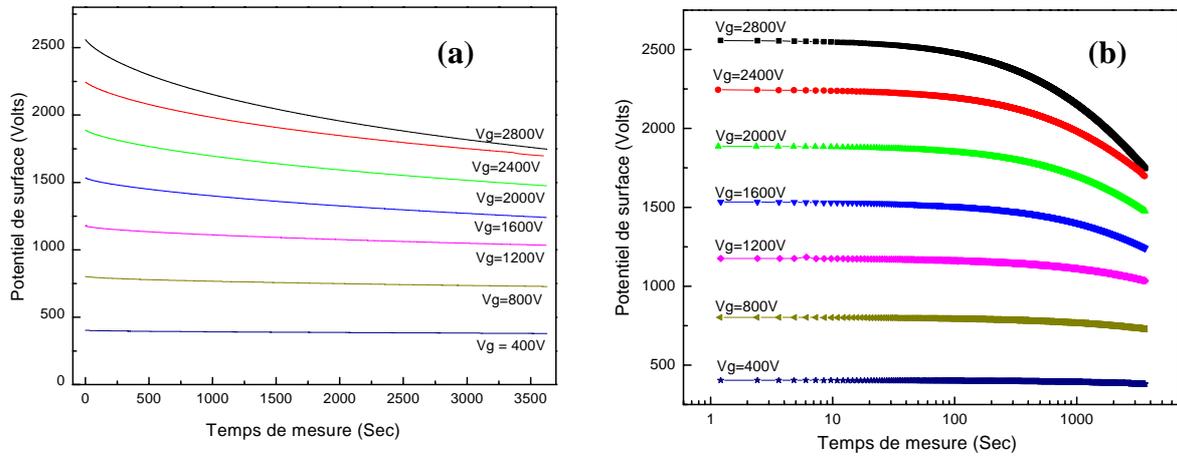


Figure 2.4 : Décroissance du potentiel de surface d'un film de polyimide pour divers niveaux de chargement initial
 (a) : dans un système de cordonnés linéaires.
 (b) : dans un système de cordonnés semi-logarithmiques.

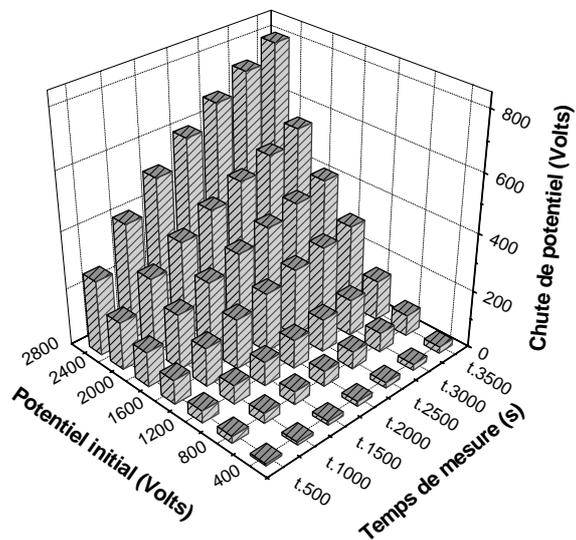


Figure 2.5 : Diagramme de la chute du potentiel de surface (ΔV) en fonction du temps de mesure et du potentiel initial.

2.3.2. Mesure du profil du potentiel

Les mesures des cartographies (en général uniquement des profils) du potentiel de surface permettent d'avoir plus d'informations sur la conduction de surface. On mesure l'évolution du potentiel de surface le long de la ligne centrale d'un film de polyimide à différents temps de mesure après la fin du chargement. Le système de balayage est assuré par un moteur pas à pas commandé par un PC grâce à un logiciel que nous avons élaboré en langage DELPHI. Sur la figure 2.6 nous avons reporté l'évolution de la répartition du potentiel de surface le long de la ligne centrale d'un film de polyimide à différents temps de mesure depuis l'arrêt du chargement. Ce film est chargé par décharge couronne négative à pression atmosphérique pendant une durée de chargement de 30 secondes et avec une tension de grille égale à 2000 Volts.

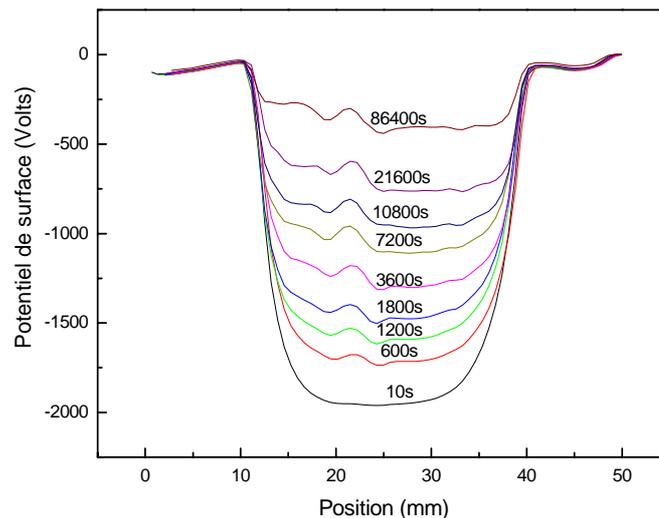


Figure 2.6 : Evolution du potentiel de surface le long de la ligne centrale d'un film de PI à différents temps de mesure après la fin du chargement ($V_g = 2000 V$).

Le profil du potentiel enregistré pour différents temps de mesure depuis l'arrêt du processus de chargement présente deux comportements distincts. A $t = 10 s$, le potentiel de surface reste presque uniforme avec une valeur moyenne proche de celle de la tension de grille à l'intérieur de la zone de dépôt. A l'extérieur de la zone de dépôt, le potentiel de surface reste pratiquement invariable avec une faible valeur. Nous constatons que lorsque le temps de mesure augmente, la valeur moyenne du potentiel de surface décroît significativement dans la zone de dépôt et que la largeur de celle-ci reste pratiquement constante. Cependant, à l'extérieur de la zone de dépôt, le potentiel de surface reste au même

niveau, ce qui montre que la diminution du potentiel de surface à l'intérieur de la zone chargée n'est pas compensée par une augmentation du potentiel en dehors de la zone chargée. Cette observation peut être considérée comme une évidence que les charges implantées sur la surface du polyimide ne s'étaient pas (l'étalement des charges sur une surface devrait être accompagné par une augmentation du potentiel de surface en dehors de la zone de dépôt). L'absence d'un étalement surfacique des charges déposées sur la surface du film suggère que le mécanisme de transport de charges à l'intérieur du volume joue un rôle important dans l'évolution du déclin de potentiel observé au centre de la zone de dépôt et la conduction surfacique basée sur l'écoulement par diffusion de charges déposées sur la surface de l'échantillon ne contribue pas à l'évolution du déclin de potentiel de surface. Ce comportement de la conduction peut être expliqué par le fait que la vitesse de dérive de charges due au champ électrique tangentiel induit par les charges elles-mêmes, est négligeable à la surface plane de l'échantillon. Ceci rend le phénomène de transport de charges dans les films de PI unidimensionnel (conduction volumique seulement selon l'épaisseur du film). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats publiés dans la littérature obtenus sur des films de polyéthylène (PE) [12,14] et sur des films de polypropylène [15,16] dans lesquels aucun étalement de charges le long de la surface des échantillons chargés n'a été observé. Par contre, ils sont en désaccord avec les résultats obtenus sur des films de polyéthylène téréphtalate (PET) [7], où l'auteur a montré que les charges implantées sur la surface des films de PET s'étaient latéralement par un processus de diffusion de la charge le long de la surface de film. Ce processus a été prouvé par une augmentation des charges à la partie périphérique. Ce désaccord peut être lié à la présence d'une différence entre les états de surface de ces matériaux.

Par ailleurs, nous avons remarqué la présence d'un faible pic qui augmente légèrement en fonction du temps de mesure. Ce pic indique que la décharge électrostatique dans le film ne se fait pas de la même façon le long de la ligne de la surface (le déclin du potentiel de surface dépend fortement du point de mesure [8,17]). Ceci peut être dû à la non uniformité de la structure cristalline du polyimide.

2.3.3. Mesure du retour de potentiel

Pour avoir plus d'informations sur les phénomènes physiques responsables de l'évolution du déclin de potentiel de surface, nous avons enregistré le retour de potentiel de surface qui apparaît après neutralisation rapide de la charge. Nous avons réalisé cette

neutralisation par une décharge couronne de polarité opposée en gardant le potentiel de la grille à la masse. La figure 2.7 montre les évolutions, du déclin de potentiel de surface enregistré pendant 5 min et du retour de potentiel enregistré pendant 25 min pour un film de polyimide chargé par décharge couronne négative et neutralisé par décharge couronne positive avec la grille à 0 V. Après neutralisation des charges, nous avons remarqué que la valeur du retour de potentiel de surface augmente lentement avec le temps jusqu'à atteindre un niveau de saturation. La comparaison du déclin et du retour de potentiel montre que la chute de potentiel due au déclin est plus grande que le retour qui se produit. Au bout de 5 min on a perdu 200 V pour un potentiel de 2600 V, alors que pour un potentiel de 2400 V on obtient un retour de potentiel de 40 V au bout de 25 min. L'origine du retour de potentiel est expliquée par l'attraction des charges injectées restées près de la surface par la présence des charges de signe opposé déposées pour la neutralisation [18,19]. Cette observation a été également rapportée par Liovera et al sur des films de polypropylène (PP) [8] et Yoshino et al sur des films de polyéthylène (PE) [20].

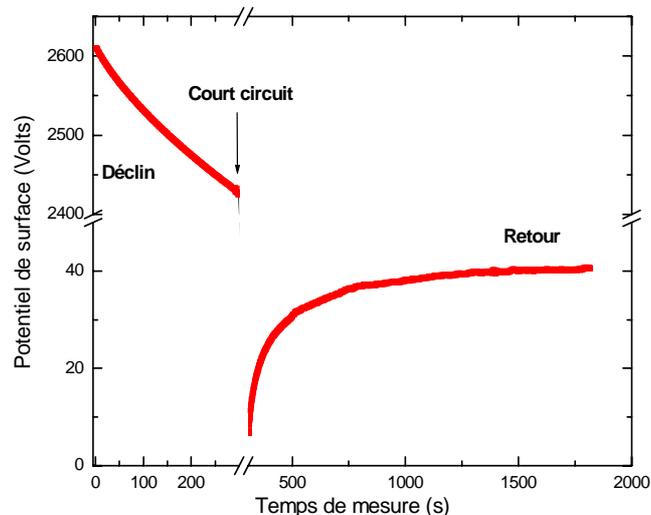


Figure 2.7 : Représentation du déclin et du retour de potentiel de surface pour un échantillon PI chargé par décharge couronne négative avec une tension de grille égale à 2800 V et neutralisé par décharge couronne positive avec la grille à 0V.

La figure 2.8 montre la variation du retour de potentiel de surface en fonction du temps, enregistrée sur des films de PI pour trois valeurs de la tension de grille (-1200, -2000 et -2800 V). Nous avons remarqué que la valeur du retour de potentiel de surface ainsi que le temps de saturation du retour de potentiel augmente avec la tension de grille (Figure 2.8). Ainsi, la

valeur du retour de potentiel de surface passe d'une valeur de 33 V pour $V_g = 2800$ V à une valeur de 4.75 V pour $V_g = 1200$ V après 1500 secondes de mesure.

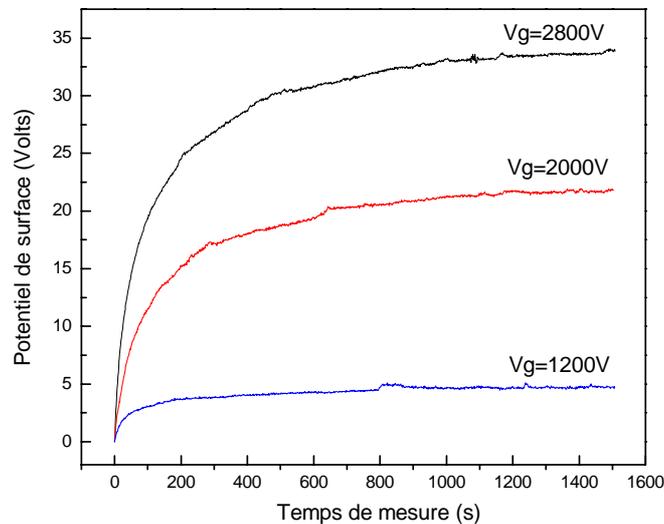


Figure 2.8 : Retour de potentiel après neutralisation des charges pour trois valeurs de la tension de grille.

La variation de la valeur de saturation du retour de potentiel en fonction de la tension de grille est représentée sur la figure 2.9. Les valeurs du retour de potentiel pour les niveaux de chargement élevés (au-dessus de 1200 V) diffèrent considérablement de celles enregistrées pour les faibles niveaux de chargement (inférieurs à 1200 V). Cette différence dans la variation du retour de potentiel de surface pour plusieurs valeurs de la tension de grille est due à l'injection des charges dans le volume de l'échantillon [8,19]. Cette injection devient plus importante lorsque la tension de grille augmente. Cependant, le phénomène du retour de potentiel n'est pas suffisant pour expliquer le comportement du déclin de potentiel puisque les valeurs des retours de potentiel enregistrées sont trop faibles par rapport à celles des déclin de potentiel correspondants. Cette observation peut être considérée comme une évidence de l'existence des phénomènes de piégeage et de dépiégeage de charges. Ces derniers ont une grande influence sur le mécanisme du transport de charges dans les polymères [10].

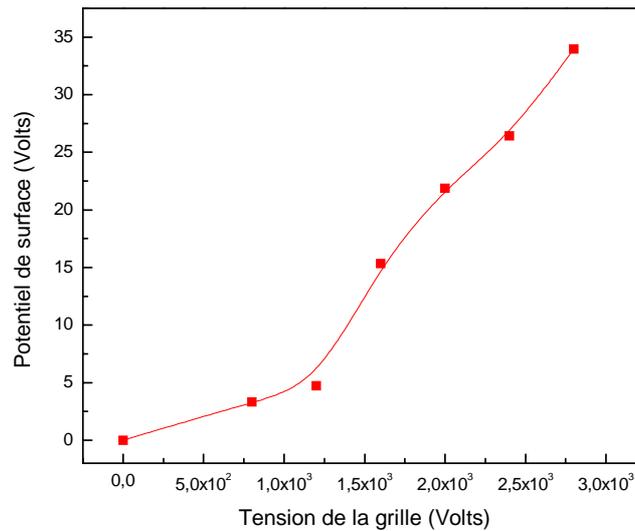


Figure 2.9 : Evolution de la valeur de saturation du retour de potentiel en fonction de la tension de grille.

2.4. Modélisation du déclin de potentiel de surface des films de polyimide chargés

Durant les dernières années, plusieurs auteurs ont développé des théories sur le transport de charges dans les polymères chargés [5,6,21,22]. Récemment, Liovera et Molinie [8] ont publié un article dans lequel ils proposent différents processus qui contribuent à l'évolution du déclin du potentiel de surface d'un film de polypropylène chargé par décharge couronne. Utilisant un modèle mathématique et variant quelques conditions expérimentales, différents phénomènes affectant le déclin de potentiel ont été identifiés. Un modèle utilisant l'émission des pièges de surface et l'échange de charges entre la décharge couronne et la surface de l'isolant a été également élaboré. La réalisation d'une simulation numérique du transport de charges a permis d'estimer de nombreux paramètres physiques et électriques difficiles à déterminer expérimentalement et ce, en ajustant les résultats numériques pour obtenir le meilleur accord avec l'expérience. La majorité des modèles mathématiques élaborés et publiés ont été appliqués sur le polyéthylène [23], le téflon [24] et le polypropylène [6] alors que la littérature reste pauvre concernant la modélisation du déclin de potentiel à la surface des films de PI. Dans notre travail, nous avons entrepris de simuler les courbes du déclin de potentiel de surface que nous avons enregistrées expérimentalement sur des films de PI et ce, afin d'obtenir plus d'informations sur les paramètres physiques et électriques qui contrôlent le processus du déclin de potentiel dans ce type de polymère.

2.4.1. Modèle théorique

Dans ce qui suit, nous proposons un modèle numérique unidimensionnel qui simule le déclin de potentiel de surface dans le film de polyimide après dépôt de charges par décharge couronne. Ce modèle est basé sur la solution numérique simultanée de trois équations différentielles gouvernant le déclin de potentiel. Les valeurs de la densité de charges, du champ électrique et du potentiel de surface en fonction du temps ont été obtenues en utilisant la méthode des différences finies [5,25].

Considérons un film mince de polyimide non chargé d'épaisseur d et de permittivité relative $\epsilon/\epsilon_0 = 3.4$ [26] dans une configuration de circuit ouvert avec l'une des surfaces ($x = d$) maintenue en contact avec une plaque métallique reliée à la masse et l'autre restée libre ($x = 0$) (figure 2.10). Une charge de surface σ_o ($C.cm^{-2}$) déposée sur la surface libre par une décharge couronne négative correspond à un potentiel de surface initial V_o ($V_o = \sigma_o/d \cdot \epsilon$) ou à un champ électrique $E_o = \sigma_o/\epsilon$.

Dans une configuration de circuit ouvert (le déclin a été mesuré avec une sonde Monroe), la densité du courant totale mesurée par le circuit extérieur est nulle, d'où ;

$$\rho_F(x,t) \cdot \mu \cdot E(x,t) + \epsilon_o \epsilon_r \cdot \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (2.1)$$

L'équation de Poisson peut être exprimée comme suit :

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho_F(x,t)}{\epsilon_o \epsilon_r} + \frac{\rho_T(x,t)}{\epsilon_o \epsilon_r} \quad (2.2)$$

Le taux de la densité de charges (équation qui caractérise le phénomène de piégeage et de dépiégeage) s'écrit [27] :

$$\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = \frac{\rho_F(x,t)}{\tau_T} - \frac{\rho_T(x,t)}{\tau_F} \quad (2.3)$$

Le déclin de potentiel de surface $V(t)$ est relié au champ électrique du film par la relation :

$$V(t) = \int_0^d E(x,t) dx \quad (2.4)$$

où :

E , x et t représentent respectivement le champ électrique local, la distance (profondeur) et le temps.

μ : la mobilité des porteurs libres ;

$\rho_F(x,t)$: la densité de charges presque libres ;

$\rho_T(x,t)$: la densité de charges piégées ;

τ_T : le temps libre moyen avant capture, appelé temps de piégeage (le temps de vol de porteurs dans la quasi bande de conduction avant le piégeage) ;

τ_F : le temps moyen de capture avant dépiégeage, appelé temps de dépiégeage (le temps durant lequel les charges restent dans les pièges peu profonds avant qu'ils soient libérés) ;

$\frac{\rho_F(x,t)}{\tau_T}$: représente le taux d'augmentation de $\rho_T(x,t)$ dû au piégeage des porteurs libres ;

$\frac{\rho_T(x,t)}{\tau_F}$: représente le taux de diminution de $\rho_T(x,t)$ dû au dépiégeage des porteurs piégés ;

Si on admet que toutes les charges déposées sur la surface libre ne sont pas injectées profondément dans le volume et que le volume de l'échantillon est complètement déchargé, les conditions initiales et aux limites sont comme suit :

- le champ électrique est nul à la surface supérieure ($E(0,t) = 0$).
- le champ électrique à l'électrode de masse est égal à $E(d,t) = V_o/d$ avant le temps de transit du front de charge (le temps de transit défini par le temps de l'arrivée du front de charge à l'électrode de masse est donné par $t_T = d^2/\mu V_o$ où V_o est le potentiel de surface initial) [28].
- pour $x \neq 0$ nous supposons que $E(x,0) = V_o/d$, $\rho_F(x,0) = 0$ et $\rho_T(x,0) = 0$.

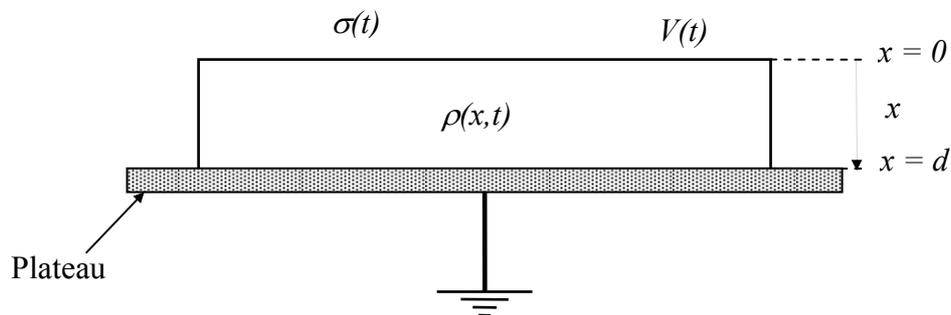


Figure 2.10 : Schéma de l'échantillon reposant sur un plateau relié à la masse avec une densité surfacique $\sigma(t)$ et une densité volumique $\rho(x,t)$.

2.4.2. Résultats de la modélisation

Après avoir résolu le système d'équations aux dérivées partielles (équations 2.1, 2.2, 2.3 et 2.4) par la méthode des différences finies en tenant compte des conditions initiales et aux limites définies ci dessus, les courbes théoriques du déclin sont comparées avec celles issues de l'expérience (Figure 2.11).

La régression numérique des courbes théoriques avec les courbes expérimentales du déclin a permis d'estimer les différents paramètres responsables du comportement du déclin de potentiel. Les valeurs de ces paramètres obtenues pour différentes valeurs du potentiel de surface initial V_0 sont reportées dans le tableau 2.1.

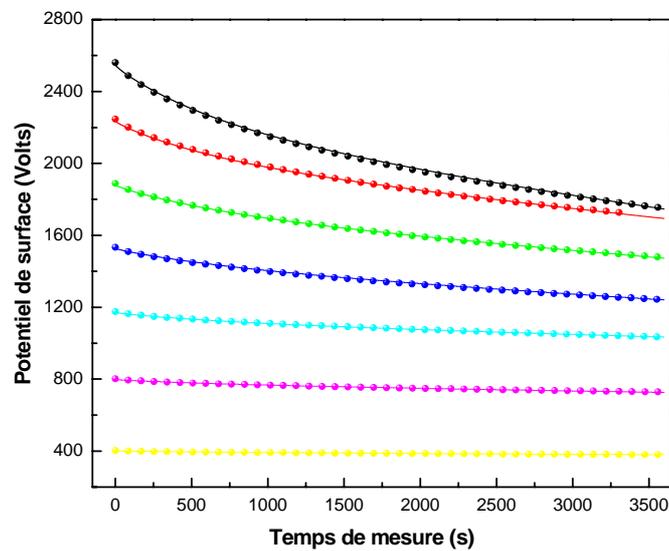


Figure 2.11 : Comparaison entre les courbes expérimentales (•••) et les courbes théoriques (—) du déclin de potentiel (••• : courbes expérimentales du déclin de potentiel de surface représentées sur la figure 2.4).

Dans notre modèle du transport de charges dans les films, les trois paramètres t_T , τ_T et τ_F sont utilisés. Pour évaluer l'influence de chaque paramètre sur le comportement du déclin de potentiel, nous avons comparé le déclin de potentiel de surface expérimental pour un chargement initial $V_0 = 2560 V$ aux courbes théoriques du déclin de potentiel calculées après l'introduction de trois différentes hypothèses (Figure 2.12).

$V_0(V)$	E_0 ($10^7 V m^{-1}$)	μ ($10^{-16} m^2/V.s$)	$t_T (s)$	$\tau_T (s)$	$\tau_F (s)$
403	0.806	2.5	24813.9	1420	2100
802	1.604	2.55	12224.3	1125	2350
1177	2.354	2.6	8169.4	900	2350
1535	3.07	3.1	5253.7	950	2200
1889	3.778	3.3	4010.4	785	2300
2246	4.492	3.5	3180.2	650	2250
2560	5.12	4.2	2325.1	620	2200

Tableau 2.1 : Dépendance des paramètres du modèle de transport de charge déterminés par la procédure de régression numérique en fonction de la valeur du champ électrique initial.

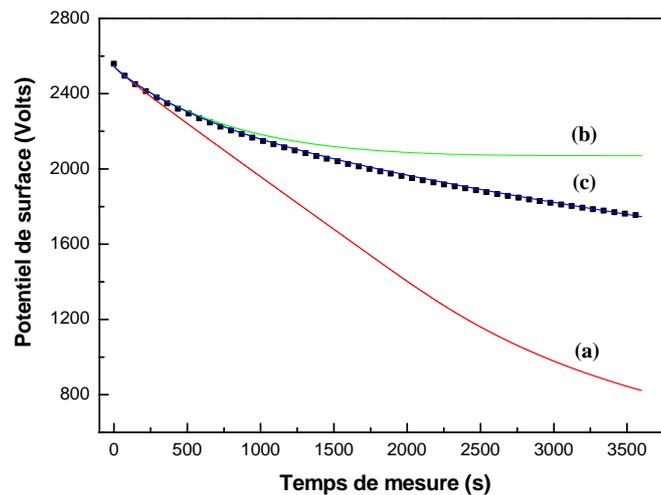


Figure 2.12 : Les courbes du déclin de potentiel de surface pour différents modèles de transport (••• : points expérimentaux obtenus pour $V_g = 2800 V$). (a) Modèle sans le processus de piégeage et de dépiégeage de la charge; (b) Modèle avec processus de piégeage et sans dépiégeage; (c) Modèle avec les processus de piégeage et de dépiégeage ($V_0 = 2560 V$).

Dans le premier modèle (courbe (a) de la figure 2.12), les phénomènes de piégeage et de dépiégeage sont ignorés. La comparaison de la courbe du déclin de potentiel de surface que nous avons obtenue par simulation à celle que nous avons mesuré expérimentalement montre une nette différence dans le comportement du déclin sur tout le domaine temporel de la simulation exploré (3600 secondes). Nous remarquons qu’avec ces hypothèses, le déclin du potentiel de surface est une fonction linéaire jusqu’à la valeur du temps de transit du front de

charge. Cette linéarité n'est pas observée expérimentalement. Ces résultats montrent par ailleurs que le déclin théorique est plus prononcé que celui que nous avons obtenu par l'expérience. Ceci suggère l'influence possible des phénomènes de piégeage et de dépiégeage. Cependant, on peut déduire de la courbe obtenue en utilisant ce premier modèle, le temps du transit du front de charge et par conséquent la mobilité libre.

La courbe (b) de la figure 2.12 est obtenue en ignorant le processus de dépiégeage des charges piégées dans les porteurs. En plus du temps de transit t_T , un temps de piégeage τ_T est inclus dans ce cas. Nous remarquons que le déclin simulé en négligeant le dépiégeage de charges est en bon accord avec celui trouvé expérimentalement avant le temps de piégeage. Cependant, après le temps de piégeage la courbe théorique diverge progressivement de la courbe expérimentale. Ce comportement peut être dû à l'introduction du phénomène de piégeage qui réduit l'injection des charges dans le volume et par conséquent la diminution du potentiel de surface. Nous pouvons conclure que le modèle sans dépiégeage des porteurs des charges reste insuffisant pour décrire l'évolution complète du potentiel de surface sur toute la gamme du temps exploré. Néanmoins, en utilisant ce modèle, nous avons estimé les valeurs du temps de piégeages τ_T . Dans le troisième modèle que nous avons développé, nous avons pris en considération les processus de piégeage et de dépiégeage des porteurs des charges de pièges peu profonds. Dans ce modèle, les trois paramètres t_T , τ_T et τ_F contrôlent le processus du déclin. Comme le montre la courbe (c) de la figure 2.12, un bon accord entre la courbe du déclin de potentiel théorique et celle du déclin de potentiel obtenu expérimentalement est obtenu sur toute la gamme du temps explorée. Ceci montre que le processus de dépiégeage contribue à l'augmentation de la densité de charges libres et donc au taux du déclin de potentiel. Il apparaît par conséquent, vu le bon accord entre les courbes du déclin du potentiel mesurées et celles simulées, que notre modèle traduisant le transport de charges injectées assuré par un processus de sauts (hopping) entre des états localisés décrit parfaitement nos résultats expérimentaux. Trois paramètres caractérisent ce modèle : le temps de transit du front de charge, le temps libre moyen des porteurs entre deux pièges et le temps moyen de capture dans les pièges.

Dans une seconde étape de notre étude, nous avons évalué le mécanisme de conduction dans les films de PI par l'étude de la variation de la mobilité avec le champ électrique (figure 2.13). Nous avons déterminé les valeurs de la mobilité par la simulation des courbes du déclin pour différentes valeurs du champ électrique. Parmi les fonctions qui existent dans la littérature pour prédire la dépendance de la mobilité du champ [10,29-31], la fonction

$(\sinh E)/E$ a été largement utilisée. Par ailleurs, c'est la seule fonction qui donne un bon accord avec nos mesures expérimentales en comparaison avec d'autres fonctions existant dans la littérature [29]. Une telle dépendance de la mobilité du champ traduit un processus de sauts entre les sites localisés assisté par le champ lui même [30]. Von Berlepsch [10] ainsi que Nath et al [31] ont proposé une relation de la mobilité s'écrivant sous la forme :

$$\mu(E) = \left(\frac{\mu_o}{E} \right) \sinh\left(\frac{qE\lambda}{2kT} \right) \tag{2.5}$$

avec $\mu_o = 2\delta\lambda \exp\left(\frac{-\varphi}{kT} \right)$ (2.6)

où q est la charge électrique, λ la distance entre deux sites consécutifs de sauts, δ la fréquence des tentatives de sauts (attempt of escape), φ l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température.

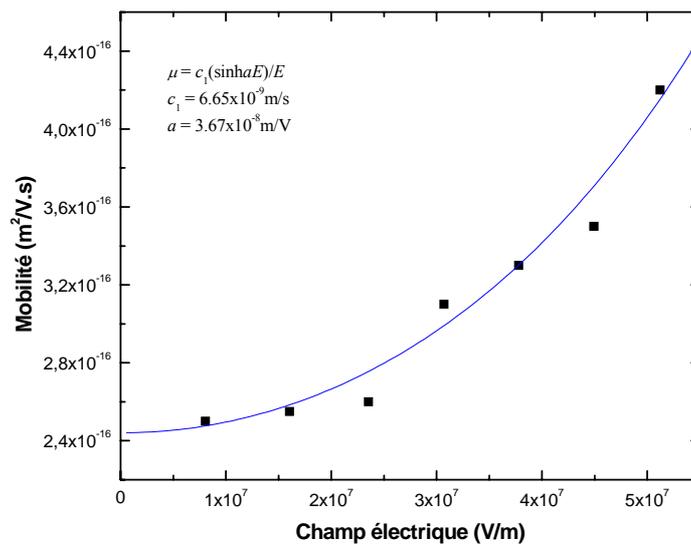


Figure 2.13 : Dépendance de la mobilité du champ (■: résultats expérimentaux; —: modèle théorique).

La figure 2.13 montre un bon accord entre nos résultats expérimentaux et nos calculs en admettant la relation (2.5) et ce, quand la valeur de λ est supposée égale à 1.9 nm, une valeur du même ordre de grandeur que celle trouvée pour des films de polyéthylène haute densité HDPE [10]. En utilisant une valeur de la fréquence des tentatives de sauts donnée par la littérature pour les polymères [32] et égale à $10^{12} s^{-1}$, la valeur de l'énergie d'activation que nous avons alors déduite est de l'ordre de 0.7 eV. Cette valeur de l'énergie d'activation est en bon accord avec les valeurs généralement acceptées pour les polyimides [33].

Les valeurs du temps de transit et du temps de piégeage déduites de la procédure de simulation pour différentes valeurs du champ électrique ont été reportées sur le tableau 2.1. Ces résultats montrent que lorsque le champ électrique augmente, le temps de transit ainsi que le temps de piégeage diminue indiquant une dépendance inversement exponentielle avec le champ électrique (figure 2.14), c'est à dire $\tau_T \sim \exp(-a_1 E)$ et $t_T \sim \exp(-a_2 E)$. Cependant, le rapport entre le temps de transit et le temps de piégeage diminue avec l'augmentation du champ électrique (Tableau 2.2). Si on considère que N_T représente la densité de sites de piégeage (trapping centers) et n_T représente la densité de porteurs piégés (trapped carriers), le temps libre moyen τ_T avant capture dépend de la concentration de pièges vides $N_T - n_T$ (cm^{-3}) et de la section efficace de capture de pièges des porteurs libres S_c (cm^2) et est donné par [23] :

$$\tau_T = [(N_T - n_T) \nu S_c] \quad (2.7)$$

où ν est la vitesse des charges libres ($cm.s^{-1}$).

La valeur de densité de pièges vides ($N_T - n_T$) peut être déduite de :

$$N_T - n_T = (t_T / \tau_T) \cdot (1 / S_c d) \quad (2.8)$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon (cm).

En prenant une valeur S_c de $10^{-20} m^2$ donné par la littérature [26], nous avons calculé les valeurs de la densité de pièges vides ($N_T - n_T$) déduites de l'équation 2.8 et qui sont reportées dans le tableau 2.2. Remarquons que la densité de pièges vides diminue lorsque le champ électrique augmente. Ce comportement peut être dû à l'augmentation des charges injectées avec le champ électrique, ce qui mène à l'augmentation de la densité des porteurs piégés (n_T) et par conséquent à la diminution des pièges vides. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de Sessler [34] qui a montré que la densité des pièges occupés dans les films de PI augmente avec l'augmentation de la densité de charges injectées amenant par conséquent à la diminution de la densité de pièges vides. Le tracé du temps moyen de capture en fonction du champ électrique (figure 2.15) montre que le temps moyen de capture τ_F reste presque constant dans tout le domaine du champ électrique exploré dans nos expériences avec une valeur moyenne de l'ordre de 2250 s.

$V_0(V)$	E_0 ($10^7 V m^{-1}$)	t_T/τ_T	N_T-n_T ($10^{25} cm^{-3}$)
403	0.806	17.473	3.495
802	1.604	10.866	2.173
1177	2.354	9.077	1.815
1535	3.07	5.530	1.106
1889	3.778	5.109	1.021
2246	4.492	4.893	0.978
2560	5.12	3.750	0.750

Tableau 2.2 : Dépendance du rapport entre le temps de transit et le temps de piégeage et de la concentration de pièges vides en fonction de la valeur du champ électrique initial.

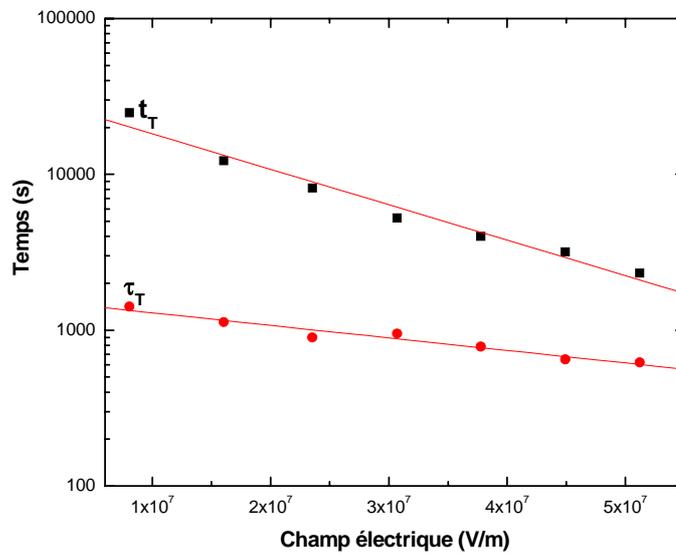


Figure 2.14 : Effet du champ électrique sur la variation du temps de piégeage τ_T et du temps de transit t_T .

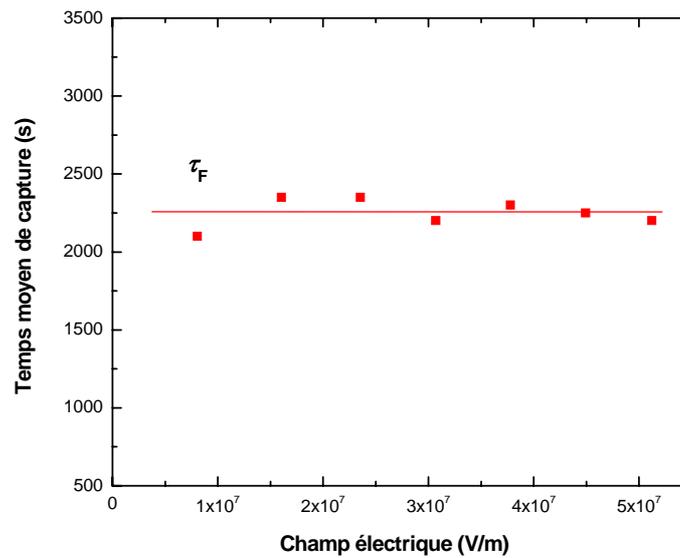


Figure 2.15 : Effet du champ électrique sur la variation du temps moyen de capture τ_F .

Nous avons reporté sur la figure 2.16 pour différents temps de déclin et un potentiel initial $V_o = 2560 V$, la distribution spatiale de la densité des charges libres (figure 2.16 (a)), piégées (figure 2.16 (b)) et totales (libres et piégées) (figure 2.16 (c)) en utilisant les paramètres de piégeage $\tau_T = 620$ et de dépiégeage $\tau_F = 2200 s$ obtenus par ce modèle mathématique. Les résultats que nous avons obtenus montrent que l'augmentation du temps de déclin induit une diminution du front de charge de la distribution. Ce dernier se déplace plus profondément dans le volume du film. La largeur de la distribution augmente avec l'augmentation du temps de déclin (figure 2.16 (a)). Cependant, la densité de charges totales dans le volume du polymère (figure 2.16 (c)) reste constante et égale à la charge de surface initiale jusqu'à ce que le front de charge de la distribution atteigne la contre électrode. L'évolution de la distribution de la densité de charges avec différents intervalles du temps correspond bien avec l'évolution spatiale du champ électrique (figure 2.17). En effet, le front de charge induit un champ électrique important qui provoque un étalement de charges à l'intérieur du volume du film de polymère.

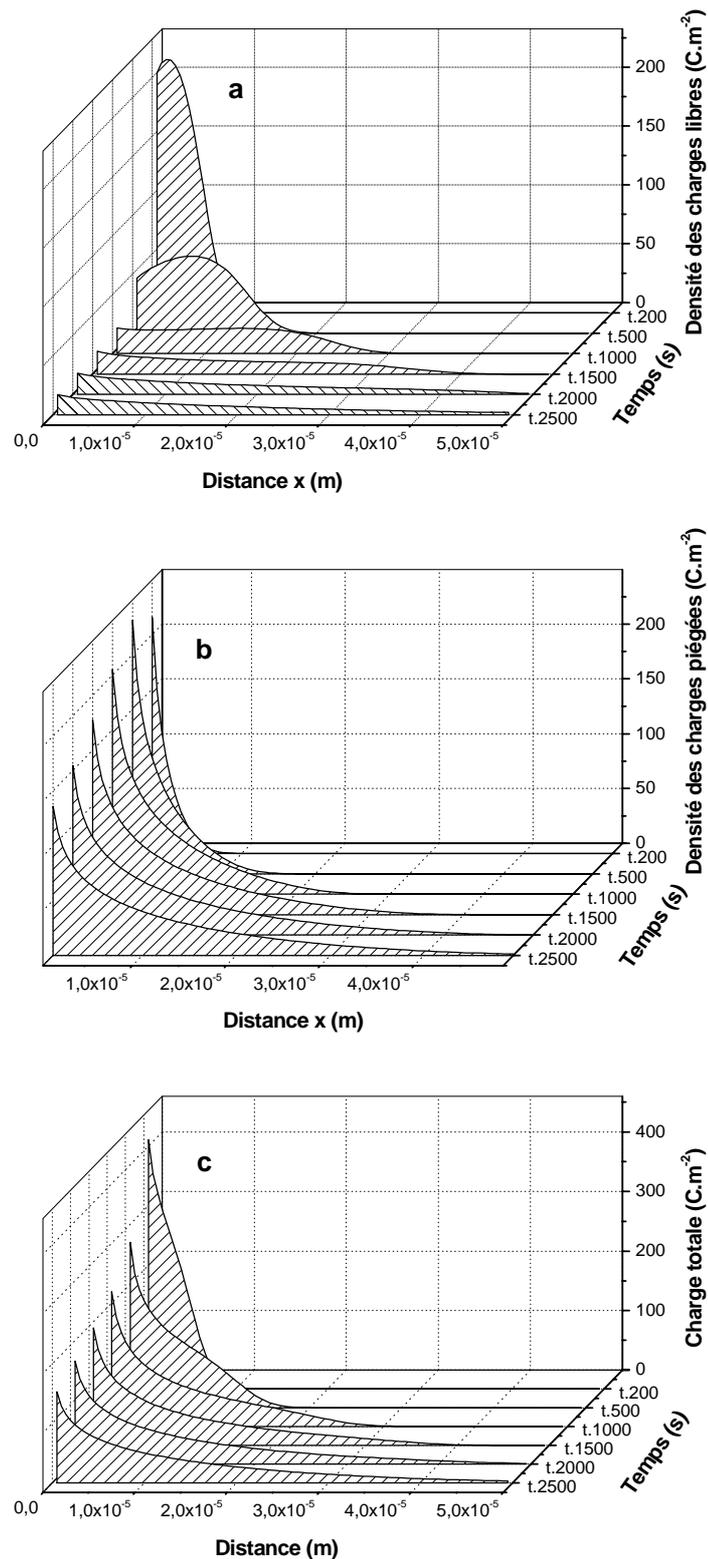


Figure 2.16 : Distribution spatiale de la densité des charges libres (a), piégées (b) et totales (c) dans le volume du polyimide à différents temps de déclin ($V_0 = 2560 V$).

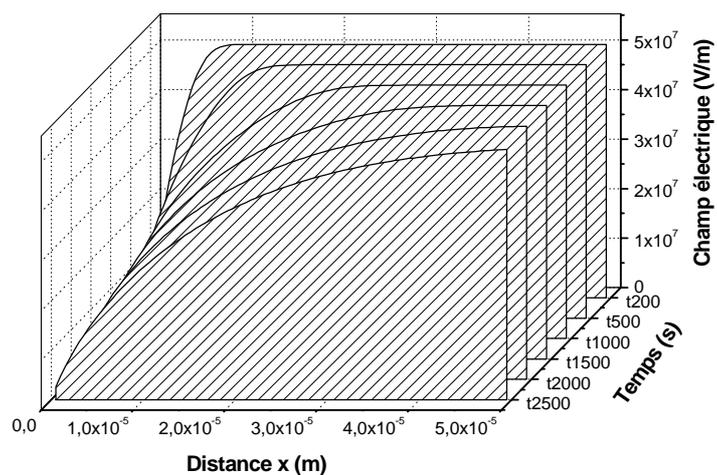


Figure 2.17 : Distribution spatiale du champ électrique au cours du temps.

2.5 Conclusion

L'étude du déclin de potentiel de surface des films de polyimide (PI) après dépôt de charges négatives par décharge couronne montre que le potentiel de surface dépend fortement du potentiel de chargement initial V_0 et du temps de déclin. Sa décroissance est plus rapide pour les forts niveaux de chargement c-à-d si la quantité initiale de charges déposées augmente.

Les mesures de la variation du profil de potentiel de surface menées sur des films de polyimide après chargement par décharge couronne montrent un déclin significatif du potentiel de surface dans la zone de chargement. Cependant, à l'extérieur de la zone de chargement, le potentiel de surface reste pratiquement invariable pendant tout le temps de mesure montrant l'absence de tout étalement significatif sur la surface du film de polyimide. Par conséquent, la conduction en surface ne contribue pas au processus du déclin de potentiel de surface. Le déclin significatif de potentiel observé dans le centre de la zone de chargement est provoqué principalement par une conduction volumique due à une injection des charges dans le volume du film de polyimide.

Les mesures faites sur le retour de potentiel de surface apparaissant après neutralisation de la charge montrent que la valeur du retour de potentiel dépend de la valeur de la tension de grille.

Un modèle théorique dans lequel le transport des charges injectées se fait par l'intermédiaire de sauts de porteurs entre sites de piègeages localisés est construit à travers un système d'équations différentielles partielles. Trois paramètres décrivant le comportement du déclin de potentiel (t_T , τ_T et τ_F) ont été estimés par la procédure de régression numérique.

La dépendance de la mobilité du champ électrique a été établit comme une fonction de type $(\sinh E)/E$. La distance séparant deux sites consécutifs de sauts (λ) a été ajustée et pour une valeur de 1.9 nm une bonne régression numérique a été trouvée. La valeur de l'énergie d'activation a été alors estimée aux environs de 0.7 eV.

Les valeurs de la densité de pièges occupés dans les films de polyimide augmentent avec l'augmentation de la densité de charges injectées induisant par conséquent une diminution de la densité de pièges vides.

Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] M.K. Ghosh, K.L. Mittal, “*Polyimides Fundamentals and application*”, Marcel Dekker, New York, (1996).
- [2] A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, **Z. Ziari**, D. Eschaich, G. Dennler, “*Improvement of the polyimide surface wettability using SiO_x films deposited in a DECR reactor from HMDSO/O₂ mixtures*”, Plasma Processes and Polymers, Vol. 2, (2005), pp. 586-594.
- [3] R. Coelho, B. Aladenize, “*Les diélectrique ; propriétés diélectriques des matériaux isolants*”, Edition Hermes, Paris, (1993), pp. 25-45.
- [4] P. Molinié, “*Measuring and modeling transient insulator response to charging: the contribution of surface potential studies*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 12, (2005), pp. 939-950.
- [5] **Z. Ziari**, “*Etude du déclin du potentiel de surface d’un film de polypropylène soumis à une décharge couronne*”, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2001).
- [6] S. Sahli, A. Bellel, **Z. Ziari**, A. Kahlouche, Y. Segui, “*Measure and analysis of potential decay in polypropylene films after negative corona charge deposition*”, J. Electrostatics, Vol. 57, (2003), pp. 169-181.
- [7] E.A. Baum, T.J. Lewis, R. Toomer, “*The lateral motion of charge on thin films of polyethylene terephthalate*”, J. Phys. D., Vol. 11, (1978), pp. 963-977.
- [8] P. Liovera, P. Molinié, “*New methodology for surface potential decay measurements-application to study charge injection dynamics on polypropylene films*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 11, (2004), pp. 1049-1056.
- [9] D.K. Das-Gupta, P.C.N. Scarpa, “*Polarization and dielectric behavior ac-aged polyethylene*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 3, (2004), pp. 366-374.
- [10] H. Von Berlepsch, “*Interpretation of surface potential kinetics in HDPE by a trapping model*”, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 18, (1985), pp. 1155-1170.
- [11] Y. Hori, “*The lateral migration of surface charges on poly(methyl methacrylate) graft-copolymerized onto polypropylene film, and its dependency on relative humidity*”, J. Electrostatics, Vol. 48, (2000), pp. 127-143.
- [12] E.A. Baum, T.J. Lewis and R. Toomer, “*Decay of electrical charge on polyethylene films*”, J. Phys. D., Vol. 10, (1977), pp. 487-497.

- [13] R.E. Vosteen, R. Bartnikas, Chapitre 6, "*Electrostatic charge Measurements*", in Engineering Dielectrics, "*Electrical properties of solid insulating materials : Molecular structure and electrical behavior*", ASTM STP 783, (1983), pp. 481- 489.
- [14] D.K. Das Gupta, "*Surface charge decay on insulating films*", Conference Record of the IEEE Inter. Symp. Electr. Insul., Boston, MA, (1988), pp. 5-8.
- [15] P. Molinié, "*Charge injection in corona-charged polymeric films : potential decay and current measurements*", Journal of Electrostatics, Vol. 45, (1999), pp. 265-273.
- [16] D.K. Das Gupta, W.F. Schmidt, "*Electrical properties of surfaces of unirradiated and irradiated polymers in humid environments*", IEEE Transactions on Components, and Manufacturing Technology-Part A, Vol. 18, (1995), pp. 266-269.
- [17] P. Liovera, "*Etude des mécanismes d'injection de charges dans les matériaux isolants au moyen de mesures électrostatiques de déclin et retour de potentiel. Nouveaux outils d'analyse*", Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Paris-Sud, UFR Scientifique d'Orsay et Université Polytechnique de Valencia, N° d'ordre 6823, (2002).
- [18] R. Coelho, P. Jestin, L. Levy, D. Sarrail, "*On the return-voltage buildup in insulating materials*", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 22, (1987), pp. 683-690.
- [19] P. Molinié, P. Liovera, "*Surface potential measurements : implantation and interpretation*", 8th Int. Conf. DMMA, Edinburgh, UK, (2000), pp. 253-258.
- [20] K. Yoshino, J. Kyokane, M. Yun, K. Nojima, Y. Inuishi, N. Kashiwagi, "*Residual voltage in polyethylene*", Japan. J. Appl. Phys., Vol. 21, (1982), pp. 1333-1336.
- [21] R. Coelho, B. Aladenize, "*Contribution to the analysis of the decay of charged samples*", IEEE CEIDP, (1995), pp. 621-625.
- [22] B.A. MacDonald, B.G. Fallone, "*Charge decay of electrets formed by ionizing radiation in air*", Journal of Electrostatics, Vol. 31, (1993), pp. 27-33.
- [23] R. Toomer, T.J. Lewis, "*Charge trapping in corona-charged polyethylene films*", J. Phys. D., Vol. 13, (1980), pp. 1343-1356.
- [24] H.V. Seggern, "*A new model of isothermal charge transport for negatively corona-charged Teflon*", J. Appl. Phys., Vol. 50, (1979), pp. 7039-7043.
- [25] B. Carnahan, H.A. Luther, J.O. Wilkes, "*in: Applied Numerical Methods*", Wiley, New York, Chap. 7, (1969).
- [26] N.R. Tu, K.C. Kao, "*High-field electrical conduction in polyimide films*", J. Appl. Phys., Vol. 85, (1999), pp. 7267-7275.

- [27] P.W. Chudleigh, "*Charge transport through a polymer foil*", J. Appl. Phys., Vol. 48, (1977), pp. 4591-4596.
- [28] R. Coelho, L. Levy, D. Sarraïl, "*Charge decay measurements and injection in insulators*", J. Phy. D: Appl. Phys. 22, (1989), pp. 1406-1409.
- [29] L.B. Schein, A. Peled, D. Glatz, "*The electric field dependence of the mobility in molecularly doped polymers*", J. Appl. Phys., Vol. 66, (1989), pp. 686-692.
- [30] T. Mizutani, M. Ieda, "*Carrier transport in high-density polyethylene*", J. Phys. D:, Appl. Phys., Vol. 12, (1979), pp. 291-296.
- [31] R. Nath, M.M. Perlman, "*Steady-state bulk trap-modulated hopping conduction in doped linear low-density polyethylene*", J. Appl. Phys., Vol. 65, (1989), pp. 4854-4858.
- [32] P.K. Watson, "*The transport and trapping of electrons in polymers*", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 2, (1995), pp. 915-924.
- [33] G.M. Sessler, B. Hahn, D.Y. Yoon, "*Electrical conduction in polyimide films*", J. Appl. Phys., Vol. 60, (1986), pp. 318-326.
- [34] G.M. Sessler, "*Charge distribution and transport in polymers*", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 4, (1997), pp. 614-628.

Chapitre 3

**Modification de la surface des films
de polypropylène par décharge
couronne**

Chapitre 3 : Modification de la surface des films de polypropylène par décharge couronne

3.1. Introduction

Le polypropylène (PP) trouve actuellement de nombreuses applications dans différents domaines à cause de ses bonnes propriétés. Citons entre autre son faible poids, sa stabilité thermique, sa grande résistance à la déformation à chaud, son excellente résistance aux agents chimiques, son faible coût de fabrication et sa mise en œuvre relativement aisée [1]. Cependant, le polypropylène (PP) est limité dans quelques applications qui nécessitent une bonne adhésion des surfaces de polymères puisqu'il a une surface chimiquement inerte et non poreuse ainsi que de faibles énergies de surface (surface hydrophobe); avec une composante polaire de l'énergie de surface inférieure à 2 mJ.m^{-2} [2], impliquant des difficultés à déposer sur sa surface d'autres matériaux. Pour palier à ces problèmes et réaliser une adhésion satisfaisante, il est souvent nécessaire d'employer les traitements de surfaces pour modifier ses propriétés surfaciques afin d'augmenter sa mouillabilité, son adhésion vis-à-vis de métaux ou de polymères, tout en gardant les bonnes propriétés désirables du volume [3,4]. Le traitement par décharge couronne est l'une des techniques largement utilisées dans l'industrie pour modifier la structure chimique et la réactivité de surface des polymères (augmentation de l'énergie de surface (hydrophilie)) et particulièrement les polyoléfines (polypropylène et polyéthylène) et les polystères (polyéthylène téréphtalète) afin d'améliorer leur propriétés d'adhésion, de mouillabilité ainsi que d'autres caractéristiques technologiques importantes. En effet, l'interaction de la décharge couronne avec la surface des films polymères change leur propriétés physiques et chimiques. Ces modifications peuvent être dues à l'introduction de fonctions polaires par création de radicaux libres. La génération de ces radicaux libres est le commencement du processus des réactions qui se produisent à la surface du polymère [4-7].

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de l'effet du traitement par décharge couronne sur des films de polypropylène de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Cette étude a été faite :

- par la mesure de l'angle de contact pour le suivi de l'évolution de l'énergie de surface.
- par l'enregistrement des spectres infrarouges à réflexions internes multiples (FTIR-ATR ou Fourier Transform Infra Red Attenuated Total Reflectance) pour le suivi de l'évolution de la structure chimique de la surface.

3.2. Energie de surface et angle de contact

3.2.1. Principe

La caractérisation de la mouillabilité par la mesure de l'angle de contact est le diagnostic le plus facile à mettre en œuvre pour obtenir des informations sur les transformations physiques et chimiques des premières couches atomiques de la surface, c-à-d sur des épaisseurs de quelques angströms [8]. L'angle de contact entre le liquide et le solide est par définition, l'angle formé par la tangente à l'extrémité de la goutte d'un liquide avec la surface plane du solide sur laquelle elle a été déposée (figure 3.1). Une mesure de l'angle de contact permet de déterminer la tension interfaciale solide-liquide appelée énergie de surface.

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact pour un liquide test peut être relié à l'énergie libre de surface (γ_s) par l'équation de Young Dupré (valable dans le cas d'un solide homogène, indéformable, plan et horizontale) donnée par [9] :

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{ls} - \pi_e \quad (3.1)$$

Où :

γ_l : énergie libre de surface du liquide ;

θ : angle de contact ;

γ_{ls} : énergie interfaciale entre le liquide et le solide ;

π_e : pression d'étalement du liquide. Celle-ci est négligeable dans le cas de surfaces de polymères compte tenu de leur faible énergie de surface [4,10].

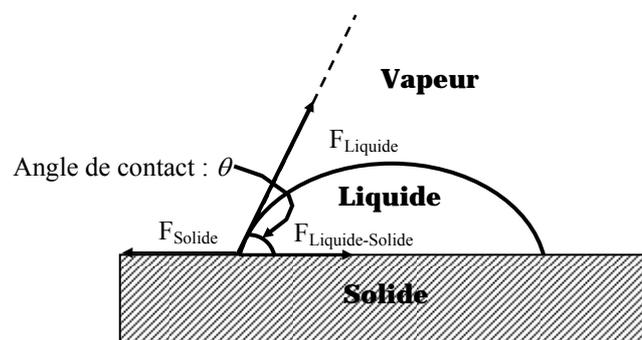


Figure 3.1 : Schéma des forces superficielles présentes à l'interface solide-liquide.

A partir de l'équation 3.1, il est possible de déterminer le degré de mouillabilité d'une surface. L'angle de contact, mesuré expérimentalement, décrit le caractère mouillant (hydrophile) pour $\theta < 90^\circ$ et non-mouillant (hydrophobe) pour $\theta > 90^\circ$ du système solide-liquide [9,10].

Des exemples de divers angles de contact possibles sont représentés sur la figure 3.2.

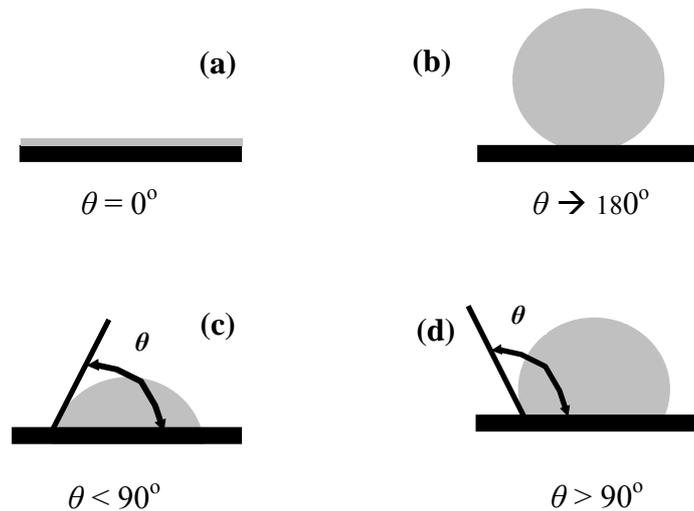


Figure 3.2 : Exemples de divers angles de contact possibles
 (a) : surface complètement hydrophile, (b) : surface complètement hydrophobe,
 (c) : surface hydrophile, (d) : surface hydrophobe.

3.2.2. Travail d'adhésion

Au cours de l'étalement d'un liquide sur un solide, la création d'une unité d'interface solide-liquide provoque la disparition d'une unité d'interface solide-vapeur et d'une unité d'interface liquide-vapeur lorsque les phases sont en équilibre.

Le travail d'adhésion, ou l'énergie d'adhésion de Dupré, entre un liquide et un solide (W_{sl}) est défini par :

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (3.2)$$

Cette énergie représente en fait la différence entre la somme des énergies superficielles des deux constituants et l'énergie interfaciale [2]. D'une façon générale, comme le montre la figure 3.3, le travail d'adhésion entre deux phases distinctes α et β en contact est égal au travail nécessaire pour les séparer sur une surface de 1 cm^2 .

$$W_{adhésion\alpha\beta l} = \gamma_{\alpha v} + \gamma_{\beta v} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (3.3)$$

En utilisant l'équation de Young (Eq. 3.1), le travail d'adhésion (W_{sl} ou W_a) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$W_{sl} = \gamma_l(1 + \cos \theta) \quad (3.4)$$

Cette expression donne donc une relation directe entre l'angle de contact et l'énergie d'adhésion. Une mouillabilité totale correspond au maximum du travail d'adhésion.

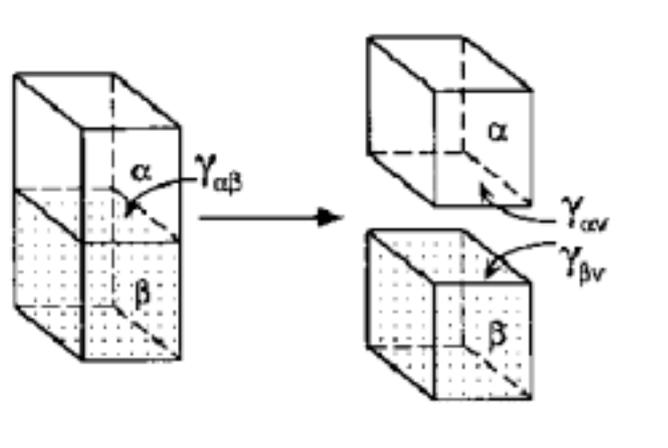


Figure 3.3 : Concept illustrant le travail d'adhésion.

3.2.3. Détermination de l'énergie de surface et de ses composantes pour une surface solide

Selon la théorie de Owens et Wendt [11], l'énergie libre de surface (γ_s) est la somme des interactions de types polaires (γ_s^p) et apolaires ou dispersives (γ_s^d) [2,4] :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3.5)$$

La composante apolaire ou dispersive de l'énergie de surface a pour origine les forces dispersives liées à l'oscillation des dipôles instantanés [12,13].

La composante polaire inclut les forces d'orientation et d'induction des dipôles [12,13].

L'énergie interfaciale (γ_{ls}) entre le solide et le liquide test peut être obtenue par la méthode de la moyenne géométrique (γ_{ls} peut s'exprimer en fonction des énergies du liquide et du solide et de leurs composantes polaires et dispersives) [4] :

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (3.6)$$

où γ_l^d et γ_l^p sont respectivement la composante dispersive et la composante polaire de l'énergie libre de surface du liquide test.

En combinant les équations (3.2, 3.4 et 3.6) et en négligeant la pression d'étalement π_e , nous obtenons :

$$\frac{(1 + \cos\theta)\gamma_l}{2} = \frac{W_a}{2} = \left[(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2} \right] \quad (3.7)$$

Le modèle de Owens et Wendt, en utilisant la méthode de moyenne géométrique (appelée Kaelble), peut être résolu numériquement en mesurant les angles de contact obtenus sur le polypropylène à l'aide de deux liquides différents (angle θ_1 et θ_2 pour le liquide 1 et 2 respectivement). On résout le système de deux équations exprimant les travaux d'adhésions des deux liquides sur le polypropylène pour une valeur non nulle du déterminant (le nombre de liquides utilisés (voir Tableau 3.1) nous permet d'effectuer le calcul avec trois couples différents). La détermination par ce modèle de l'énergie de surface du polypropylène, montre que sa valeur et celle de ses composantes dépendent de la nature du couple du liquide utilisé qui réagit avec les groupements chimiques présents à la surface du polymère.

Ce modèle peut également être résolu graphiquement en effectuant des changements de variable adéquats pour obtenir l'énergie de surface (γ_s). L'équation 3.7 peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{(1 + \cos\theta)\gamma_l}{2(\gamma_l^d)^{1/2}} = (\gamma_s^d)^{1/2} + \left(\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{1/2} (\gamma_s^p)^{1/2} \quad (3.8)$$

Graphiquement, nous obtenons l'équation d'une droite ayant pour expression :

$$\frac{W_a}{2(\gamma_l^d)^{1/2}} = a \left(\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{1/2} + b \quad (3.9)$$

Cette équation est de la forme $y = ax + b$ où la pente a est égale à $(\gamma_s^p)^{1/2}$ (a représente la racine carrée de la composante polaire de l'énergie) et l'ordonnée à l'origine b s'écrit :

$b = (\gamma_s^d)^{1/2}$ (b représente la racine carrée de la composante dispersive de l'énergie).

$$\text{Alors que } y = \frac{W_a}{2(\gamma_l^d)^{1/2}} \text{ et } x = \left(\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{1/2}.$$

Les énergies de surface des liquides utilisées dans ce travail et leurs composantes sont reportées sur le tableau 3.1 [2].

Liquides	$\gamma_l^d (mJ.m^{-2})$	$\gamma_l^p (mJ.m^{-2})$	$\gamma_l (mJ.m^{-2})$	$(\gamma_l^p / \gamma_l^d)^{1/2}$
Eau (H_2O)	21.8	51	72.8	1.53
Formamide ($HCONH_2$)	39.5	18.7	58.2	0.56
Diiodométhane (CH_2I_2)	50.42	0.38	50.8	0.09

Tableau 3.1 : Tensions superficielles des liquides utilisés dans ce travail.

3.3. Dispositif de traitement par décharge couronne

Notre étude a été menée sur des films de polypropylène (PP) d'épaisseur proche de 20 μm . Nous avons découpé les films sous forme de carrés de dimension (50x50 mm^2). Nous avons ensuite rincé ces échantillons à l'eau déminéralisée puis nous les avons séchés en utilisant un pistolet à air comprimé pour éliminer les contaminants de la surface.

Nous avons traité les échantillons de polypropylène par décharge couronne en utilisant le banc de traitement schématisé sur la figure 3.4.

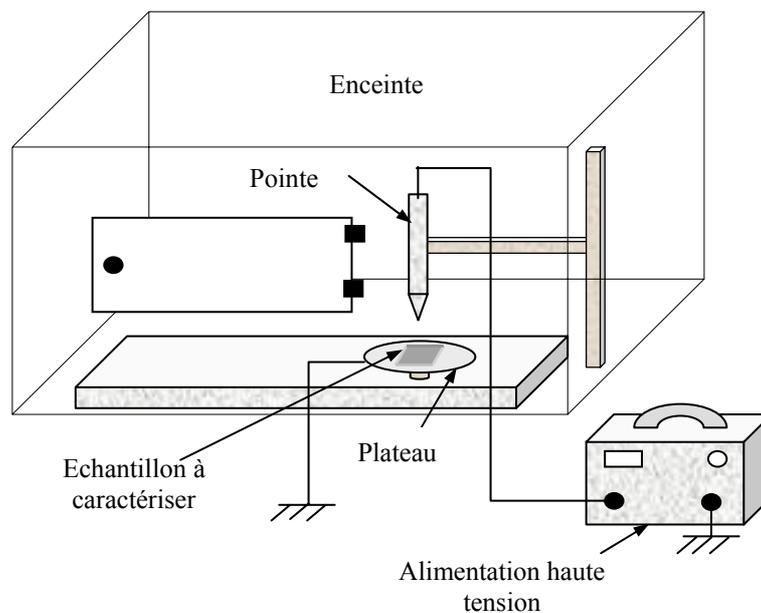


Figure 3.4 : Dispositif de traitement par décharge couronne.

La face arrière du film à traiter reste fermement plaquée sur une surface métallique reliée à la masse. Une tension variant de quelques kilovolts à 10 kV est appliquée à une pointe métallique de Tungstène placée à 3 mm au dessus de la surface de l'échantillon. Le film de polypropylène est traité le long de la ligne centrale. Nous avons varié le temps de traitement afin d'étudier son effet sur l'angle de contact. Tous les traitements par décharge couronne ont été effectués à l'air, à une température de 24 °C et avec une humidité relative de 33%.

3.4. Dispositif de mesure de l'angle de contact

La figure 3.5 présente le schéma du dispositif que nous avons utilisé au laboratoire LMI (Laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation) pour la mesure de l'angle de contact.

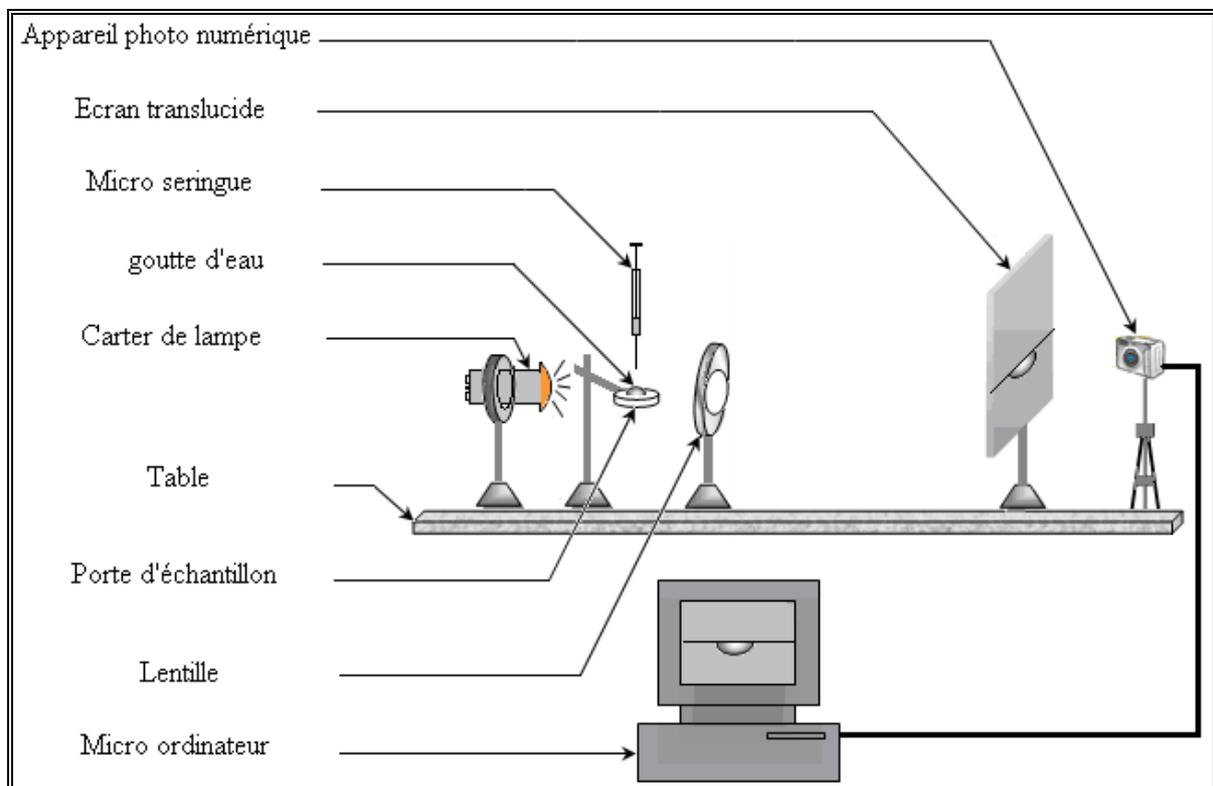


Figure 3.5 : Dispositif de mesure de l'angle de contact.

Nous avons mesuré les angles statiques de contact grâce à ce système optique composé d'une lampe délivrant une lumière blanche pour l'éclairage et la projection de l'image de la goutte déposée sur l'échantillon (source lumineuse de type LEYBOLD (6 V , 30 W)) et d'une lentille de projection permettant l'agrandissement de l'image de la goutte projetée sur un écran translucide de dimension (30x30 cm^2). Nous avons déposé une goutte de faible volume de l'un des trois liquides suivants : l'eau (H_2O), le formamide ($HCONH_2$) et le diiodométhane

(CH_2I_2), sur la surface de l'échantillon à analyser en utilisant une microseringue différente pour chacun de ces liquides. Nous avons fixé le volume du liquide entre 4 et 5 μl afin d'éviter l'effet de la gravitation sur la valeur de l'angle de contact. Nous avons utilisé une caméra numérique pour l'acquisition de la photo de la goutte et son transfert à un PC.

Signalons que la mesure de l'angle de contact a été réalisée de manière statique sous atmosphère ambiante. Chaque valeur retenue est la moyenne de cinq mesures. Les valeurs de l'angle de contact mesurées nous ont permis de calculer les différentes composantes de l'énergie de surface en nous basant sur le modèle de Owens et Wendt avec l'utilisation de la méthode des moyennes géométriques (Kaelble).

3.5. Résultats du traitement de surface des films de PP par décharge couronne

Dans cette partie, nous allons étudier la variation de l'angle de contact et de l'énergie de surface des trois liquides (eau, formamide et diiodométhane), après traitement par décharge couronne, en fonction du temps de traitement (pour une tension de pointe $V_p = 5 \text{ kV}$ et une distance pointe-échantillon $d = 3 \text{ mm}$) puis de la tension de pointe (pour $d = 3 \text{ mm}$ et un temps de traitement $t_T = 120 \text{ s}$).

3.5.1. Angle de contact

La figure 3.6 montre la différence qui apparaît entre une photo d'une goutte d'eau sur un film de PP non traité et celle d'une goutte d'eau sur un film de PP traité par décharge couronne. Afin d'éviter tout effet de l'évaporation du liquide d'eau, toutes les mesures de l'angle de contact sont effectuées avant 30 secondes après le dépôt d'une goutte d'eau sur l'échantillon de polymère.

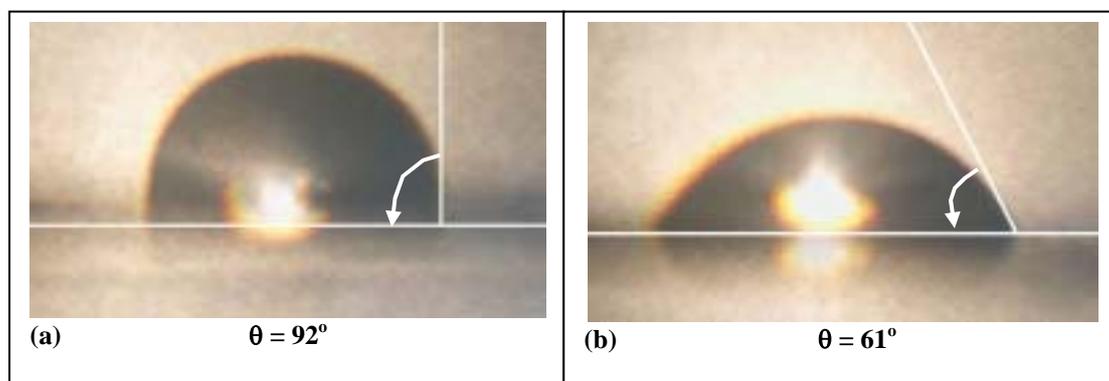


Figure 3.6 : Photo d'une goutte d'eau sur un film de PP
(a) PP non traité, (b) PP traité par décharge couronne $t_T = 120 \text{ s}$.

Nous avons rapporté sur les figures 3.7 la variation de l'angle de contact des gouttes des trois liquides (eau, formamide et diiodométhane) avec des films de PP traités par décharge couronne en fonction du temps de traitement (a) et de la tension de pointe (b). Nous remarquons que l'angle de contact décroît fortement après le traitement par décharge couronne. L'angle de contact de l'eau décroît significativement avec le temps de traitement passant de 92 degrés pour un film de polypropylène non traité à 61 degrés après 120 s de traitement. Pour des films traités pendant 120 s, l'angle de contact de l'eau décroît de 75 degrés à près de 62 degrés lorsque la tension de pointe passe de 3 à 7 kV.

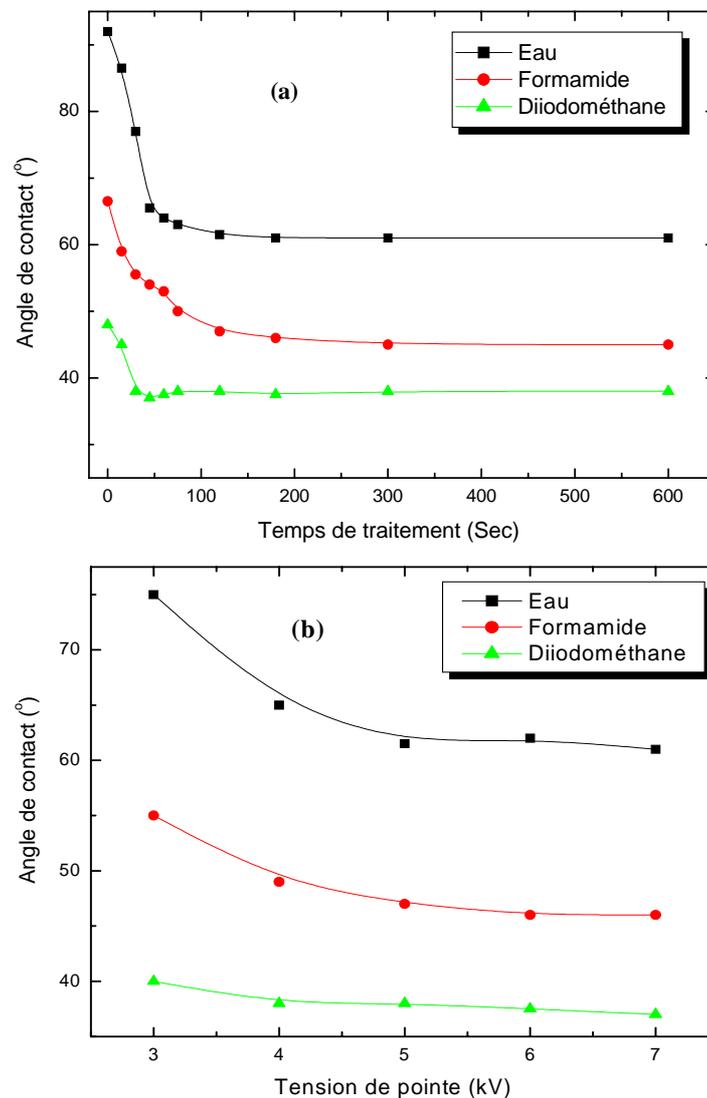


Figure 3.7 : Variation de l'angle de contact en fonction
 (a) du temps de traitement ($d = 3 \text{ mm}$, $V_p = 5 \text{ kV}$),
 (b) de tension de pointe ($d = 3 \text{ mm}$, $t_T = 120\text{s}$).

L'amélioration de la mouillabilité avec le temps de traitement et avec l'augmentation de la tension de pointe est expliquée par une modification probable de la surface du polypropylène suite à une production par la décharge couronne d'espèces neutres activées. Ces espèces réagissent avec la surface de l'échantillon pour créer des entités chimiques fonctionnelles responsables de l'amélioration de la mouillabilité [5,7].

3.5.2. Travail d'adhésion

La figure 3.8 montre pour les trois liquides utilisés la variation du travail d'adhésion que nous avons calculé en utilisant le modèle de Young et ce, en fonction du temps de traitement. Nous constatons que pour un liquide apolaire (le diiodométhane), le travail d'adhésion subit après 10 minutes de traitement, une variation de près de 6.6%. Cette variation est plus prononcée pour des liquides ayant une composante polaire importante comme l'eau et le formamide (liquides polaires). La variation du travail d'adhésion de ces deux liquides, après 10 minutes de traitement, est respectivement égale à 35 et 18%. Ceci est lié à l'apparition, au cours du traitement, d'une composante polaire due à la création des nouvelles espèces chimiques à la surface de l'échantillon traité [14].

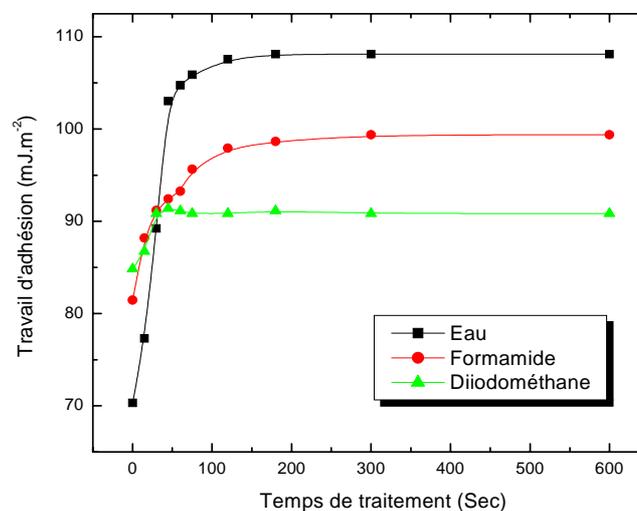


Figure 3.8 : Variation du travail d'adhésion en fonction du temps de traitement pour les trois liquides déposés sur un film de polypropylène ($V_p = 5 \text{ kV}$, $d = 3 \text{ mm}$).

3.5.3. Energie de surface

L'étude de l'énergie de surface du polypropylène que nous avons déterminée (en utilisant le modèle de Owens et Wendt) montre que la valeur de cette dernière ainsi que celle

de ses composantes dépendent de la nature du couple du liquide utilisé (eau-formamide, eau-diiodométhane et formamide-diiodométhane) qui réagit avec les groupements chimiques présents à la surface du polymère.

La figure 3.9 illustre la méthode géométrique du modèle de Owens et Wendt pour un film de PP non traité et des films traités avec différentes durées (a) et différentes tensions de pointe (b). Nous remarquons que les points concernant les mouillabilités pour chaque temps de traitement (tension de pointe) sont parfaitement décrits par une ligne droite. Les composantes polaire et apolaire de l'énergie de surface calculées à partir des valeurs de la pente et l'ordonnée à l'origine du tracé de Owens et Wendt sont reportées sur les tableaux 3.2 et 3.3, respectivement pour différents temps de traitement et tensions de pointe. L'énergie de surface γ_s du film de PP non traité est de 35 mJ.m^{-2} avec une composante dispersive γ_s^d de 33.9 mJ.m^{-2} et une composante polaire γ_s^p de 1.2 mJ.m^{-2} . Ces valeurs d'énergie montrent la faible mouillabilité et la non polarité des films de PP non traités. Après avoir traité par décharge couronne le film de polypropylène en variant le temps de traitement et la tension de pointe, nous remarquons clairement que la composante polaire de l'énergie de surface augmente fortement jusqu'à atteindre une valeur maximale de 13 mJ.m^{-2} après un temps de traitement d'environ 120 s (pour une tension de pointe égale 5 kV). La valeur de la composante dispersive d'un film de PP traité reste pratiquement constante et égale à celle d'un film de PP non traité, montrant ainsi que le temps de traitement n'a pas d'effet sur la composante apolaire. Ce résultat est en conformité avec celui trouvé par A. Kaminska et col [15] sur des films de polyéthylène (PE) traités par plasma. Il apparaît par conséquent que l'augmentation de l'énergie libre de surface est due principalement à l'augmentation de la composante polaire. Ces résultats montrent que le traitement par décharge couronne induit une amélioration de la mouillabilité de la surface du PP en lui conférant des propriétés hydrophiles plus prononcées. L'augmentation de la composante polaire enregistrée sur nos films est probablement due à l'oxydation de la surface du film de PP traité. En effet, ce traitement active la surface du film et favorise l'incorporation en surface de l'oxygène. Cette hypothèse est supportée par des études publiées dans la littérature qui ont montré qu'un traitement par décharge électrique produit à la surface différents groupes polaires contenant l'oxygène [16,17] (voir analyse par FTIR/ATR). La présence de ces groupements induit l'accroissement de l'énergie de surface.

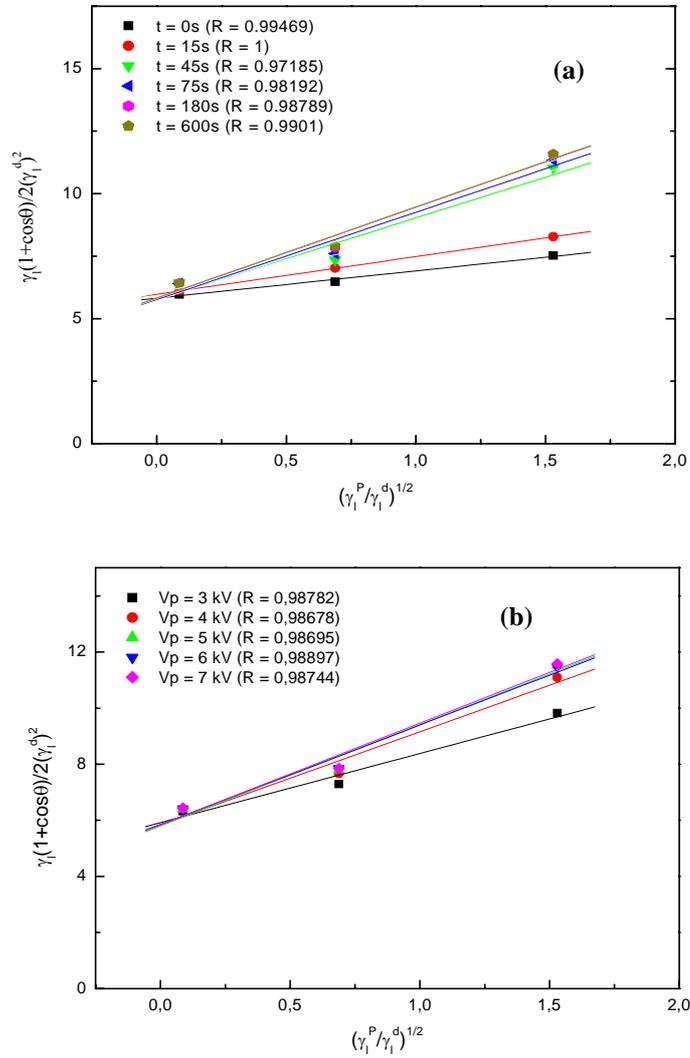


Figure 3.9 : Tracé de la courbe $y(x)$ issu du modèle de Owens et Wendt (R : coefficient de régression).

Temps de traitement (s)	γ_s^d ($mJ.m^{-2}$)	γ_s^p ($mJ.m^{-2}$)	γ_s ($mJ.m^{-2}$)
0	33.9	1.19	35.09
15	35.75	2.26	38.01
30	36.32	4.95	41.27
45	33.26	10.65	43.91
60	32.9	11.59	44.49
75	33.25	12.18	45.44
120	33.61	13.01	46.62
180	33.91	13.20	47.11
300	33.98	13.26	47.25
600	33.98	13.26	47.25

Tableau 3.2 : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour des films de PP traités à différents temps de traitement et une tension de pointe de 5 kV.

Tensions de pointe (kV)	γ_s^d ($mJ.m^{-2}$)	γ_s^p ($mJ.m^{-2}$)	γ_s ($mJ.m^{-2}$)
0	33.9	1.19	35.09
3	35	6.07	41.07
4	34.17	10.95	45.12
5	33.61	13.01	46.62
6	34.22	13.01	47.23
7	34.09	13.12	47.21

Tableau 3.3 : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour des films de PP traités à différentes tensions de pointe durant un temps de traitement de 120 s.

3.5.4. Expression analytique de l'énergie polaire de surface

Comme nous avons vu précédemment que la composante apolaire de l'énergie de surface reste pratiquement indépendante du temps de traitement contrairement à la composante polaire, nous limiterons notre étude à cette dernière.

L'augmentation de l'énergie polaire peut être décrite par l'expression analytique de forme exponentielle suivante [14] :

$$\gamma^p(t) = \gamma_{sat}^p - (\gamma_{sat}^p - \gamma_o^p) e^{-at} \quad (3.10)$$

Cette expression permet de suivre l'évolution de l'énergie polaire en fonction du temps de traitement pour des valeurs numériques des paramètres γ_o^p , γ_{sat}^p et "a" déterminées au préalable.

Nous avons assigné à γ_o^p une valeur de 1.2 mJ.m^{-2} (valeur de la composante polaire de l'énergie de surface d'un film de polypropylène non traité). Les valeurs de γ_{sat}^p (valeur de saturation de la composante polaire de l'énergie de surface) et de "a" (constante décrivant la cinétique du premier ordre du processus de traitement) ont été déterminées après plusieurs itérations permettant d'accorder au mieux les valeurs de l'énergie polaire calculée à partir de l'expression (3.10) avec les résultats expérimentaux (figure 3.10).

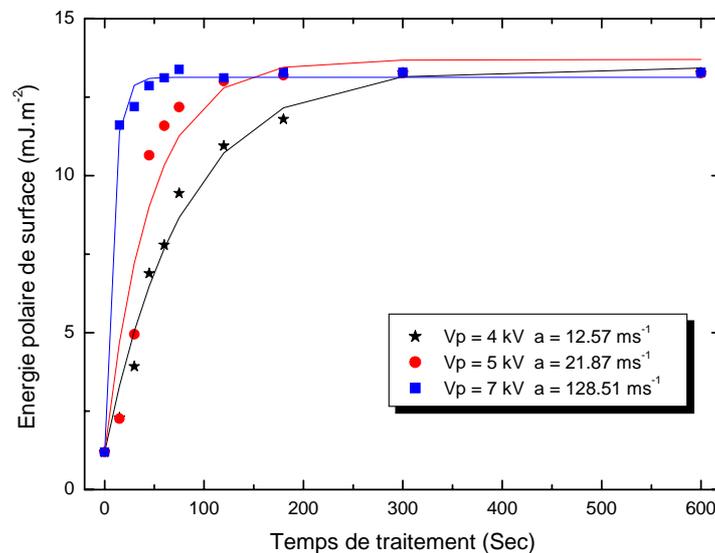


Figure 3.10 : Simulation de la composante polaire de l'énergie de surface en fonction du temps de traitement pour différentes tensions de pointe V_p .

Nous avons représenté sur la figure 3.10 la variation de la composante polaire de l'énergie de surface en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs de la tension de pointe V_p (4, 5 et 7 kV). Une valeur quasi constante de γ_{sat}^p est obtenue dans les trois cas ($\gamma_{sat}^p = 13.43 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour $V_p = 4 \text{ kV}$, $\gamma_{sat}^p = 13.63 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour $V_p = 5 \text{ kV}$ et $\gamma_{sat}^p = 13.13 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour $V_p = 7 \text{ kV}$). Par conséquent, γ_{sat}^p est indépendante de la tension de pointe. Par contre, la valeur de la constante "a" augmente fortement avec l'augmentation de la tension de

pointe. Elle passe d'une valeur de $12,57 \text{ ms}^{-1}$ pour $V_p = 4 \text{ kV}$ à une valeur de $128,51 \text{ ms}^{-1}$ pour $V_p = 7 \text{ kV}$ (figure 3.11).

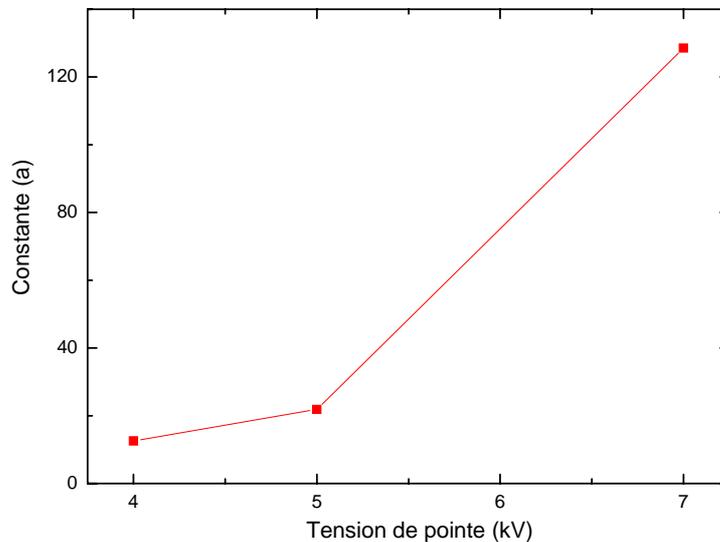


Figure 3.11 : Variation de la constante "a" en fonction de la tension de pointe.

3.5.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion interne multiple (FTIR-ATR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse des matériaux en phase liquide, solide ou gazeuse, basée sur l'absorption spécifique des molécules dans le domaine infrarouge proche (12500 à 4000 cm^{-1}), moyen (4000 à 650 cm^{-1}) ou lointain (jusqu'à 10 cm^{-1}) [10]. La spectroscopie infrarouge connaît deux technologies [18] :

- la première technologie, qui est la plus ancienne, est la spectroscopie dispersive. Cette technique est lente (acquisition lente), manque de sensibilité. La résolution est difficile à maintenir et dépend de la longueur d'onde. La spectroscopie dispersive ne permet pas d'effectuer de couplage et supporte peu d'accessoires.
- la deuxième technologie est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) dans laquelle les longueurs d'onde sont mesurées simultanément. Une opération de transformée de Fourier permet ensuite l'obtention du spectre. Cette technique est très sensible, très rapide, compatible avec les couplages et offre une véritable gamme d'accessoires. La résolution est parfaitement reproductible et ne dépend plus de la longueur d'onde.

3.5.5.1. Principe de la spectroscopie FTIR-ATR

Parmi les accessoires de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'ATR (Attenuated Total Reflectance) est l'un des plus utilisés. L'ATR est l'une des techniques qui a subi la plus forte évolution ces dernières années. Elle permet d'analyser spécifiquement la surface des matériaux. Le principe consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe, Ge ou Si le plus souvent) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon-cristal (figure 3.12) [10].

En réalité une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. Ce système permet d'amplifier l'intensité du signal transmis et d'obtenir des spectres d'absorption de la surface sur une profondeur qui dépend du cristal, de l'angle d'incidence et du matériau [10].

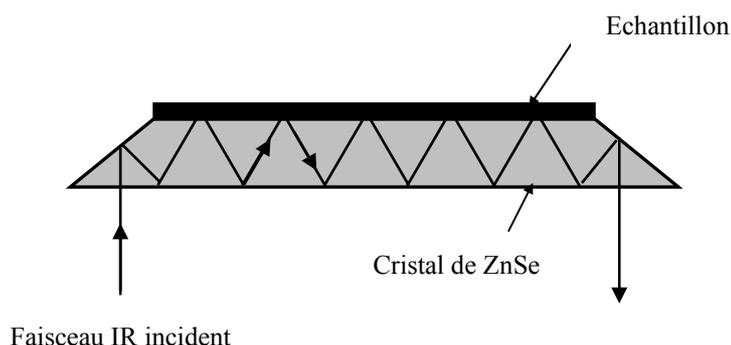


Figure 3.12 : Principe de l'ATR.

La profondeur analysée par l'ATR est de l'ordre de 1 à 2 μm . Notons toutefois que l'ATR nécessite un contact intime entre le matériau analysé et le cristal. Des modifications de la rugosité et/ou de la structure du polymère induisent une variation de l'épaisseur analysée, donc de l'intensité du signal. C'est pourquoi la sensibilité des spectres obtenus par l'ATR est généralement plus faible que celle des spectres obtenus par transmission classique [10].

3.5.5.2. Banc de caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR

Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type Thermo Nicolet Avatar 360 qui permet de relever des spectres IR dans la gamme de nombre d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Nous avons choisi la réflexion interne

multiple (HATR, Horizontal Attenuated Total Reflectance) qui permet d'analyser spécifiquement la surface des matériaux. Le faisceau incident est envoyé avec un angle rasant. Il se réfléchit plusieurs fois à la surface de l'échantillon et dans un cristal posé sur sa surface. Nous avons utilisé le cristal ZnSe avec un angle d'incidence de 45° et qui travaille dans une gamme de nombre d'onde allant de 4000 à 650 cm^{-1} . La profondeur analysée par ATR sur un cristal de ZnSe est de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$. Lors de l'enregistrement des spectres nous commençons par relever, en premier lieu, le spectre de référence (Background). Ensuite, nous enregistrons le spectre relatif au film analysé. Le spectre final obtenu est le résultat de la soustraction du spectre de référence de celui du film analysé. Il correspond à la moyenne de 32 balayages avec une résolution de 4 cm^{-1} .

3.5.5.3. Spectroscopie infrarouge par réflexion interne multiple (FTIR-ATR) du polypropylène

Le spectre FTIR-ATR que nous avons enregistré sur un film de polypropylène non traité est représenté sur la figure 3.13. Ce spectre est similaire à ceux présentés dans la littérature [2,5,13]. Nous remarquons sur ce spectre la présence de nombreux pics de vibrations dont les plus importants sont :

- entre $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, quatre pics situés aux alentours de 2950 , 2917 , 2866 et 2840 cm^{-1} qui sont attribués, respectivement, aux vibrations des groupements CH_3 et CH_2 en mode asymétrique, CH_3 et CH_2 en mode symétrique.
- entre $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, les deux pics situés à 1462 et 1450 sont attribués aux vibrations de déformation (bending) du groupement CH_3 en mode asymétrique, alors que les deux pics relatifs aux vibrations en mode symétrique du groupement CH_3 sont situés à 1375 et 1359 cm^{-1} .

Une série de pics attribués aux vibrations des groupements méthyles CH_x avec $x = 1, 2$ et 3 apparaît entre 600 et 1200 cm^{-1} .

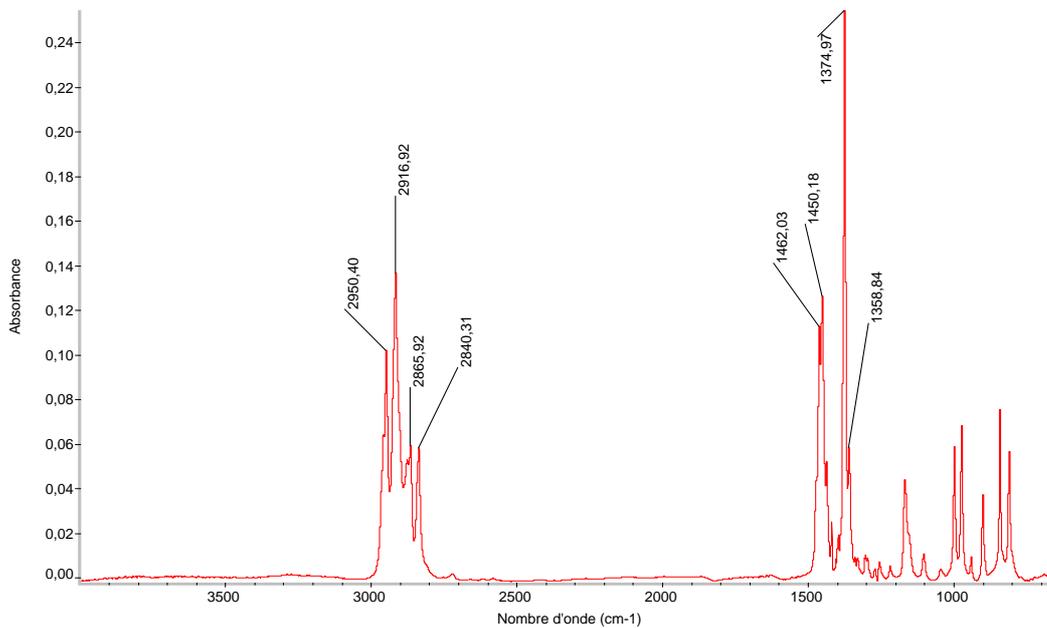


Figure 3.13 : Spectre FTIR-ATR d'un film de Polypropylène non traité.

Sur la figure 3.14, nous avons représenté l'évolution des spectres FTIR-ATR de films de PP traités par décharge couronne durant 180 s avec une distance $d = 3 \text{ mm}$ et pour différentes tensions de pointe.

La comparaison du spectre FTIR-ATR relatif à un film de PP non traité avec celui d'un film de PP traité pendant 180 s avec une tension de pointe $V_p = 7 \text{ kV}$ montre une modification de la structure chimique de la surface du PP traité. Ceci est traduit par la génération de nouveaux groupements polaires [19] situés dans les gammes $1800\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ et $3900\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$. La création de ces groupements est due à une oxydation de la surface des films traités. Ils correspondent respectivement aux groupements carbonyles C=O et hydroxyles -OH. La présence du groupement carbonyle C=O est observée à travers la présence des deux pics successifs situés entre 1719 et 1635 cm^{-1} . Nous remarquons également sur la figure 3.14 que lorsque la tension de pointe augmente les intensités des groupements carbonyles et hydroxyles augmentent, alors que les groupements méthyles CH_x avec $x = 1, 2$ et 3 diminuent.

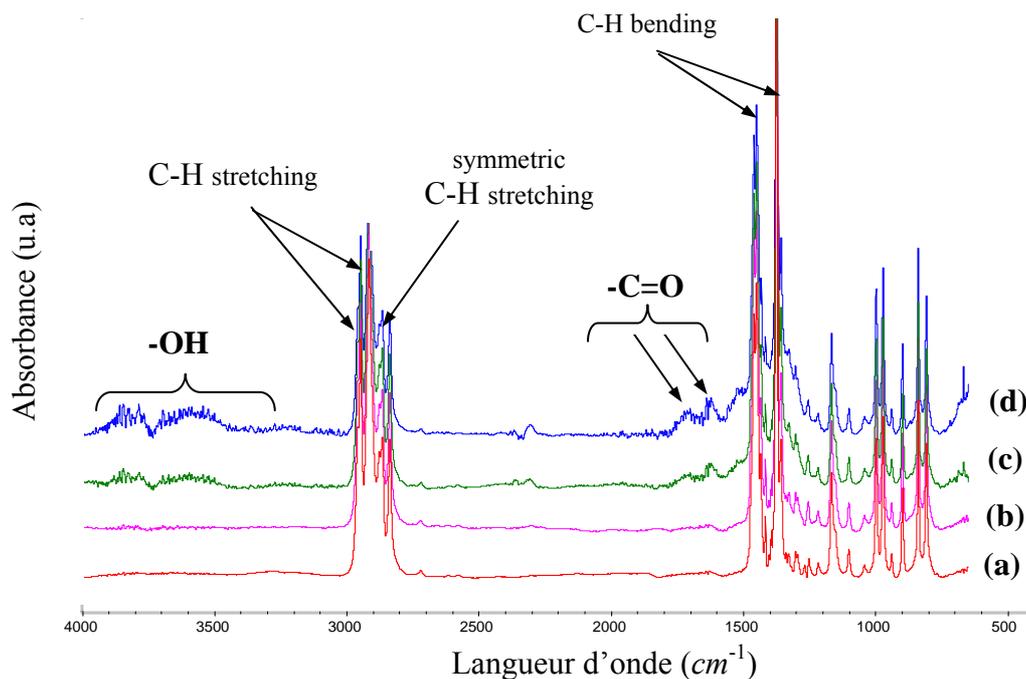


Figure 3.14 : Spectre FTIR/ATR de films de PP non traité (a); traité avec une tension de pointe $V_p = 5 \text{ kV}$ (b); $V_p = 6 \text{ kV}$ (c); $V_p = 7 \text{ kV}$ (d).

La décharge couronne est une décharge électrique entre deux électrodes, obtenue sous pression atmosphérique, par l'application d'une haute tension. Le champ électrique généré excite les molécules d'oxygène présentes dans l'air et ainsi, l'oxygène élémentaire (O), la molécule d'oxygène activée (O_2^*) et/ou l'ozone (O_3) sont créés [7]. En même temps, des radicaux libres sont immédiatement créés en surface par la dissociation des molécules du polypropylène. Après une période très courte, l'oxygène activé (O_2^*) présent dans l'espace interélectrode réagit avec la surface activée pour former une surface oxydée et induit par conséquent une augmentation de l'énergie de surface (figure 3.15). Ces groupements carbonyles et hydroxyles sont responsables de la mouillabilité des films de polypropylène que nous avons traités par décharge couronne [5,6,7]. En effet, l'augmentation de la tension de pointe induit une augmentation des espèces actives réagissant avec la surface du film de PP et ainsi, une augmentation des groupements carbonyles et hydroxyles dûs à l'oxydation de la surface du film de PP traité par décharge couronne.

La corrélation entre les résultats que nous avons effectués par la mesure de l'angle de contact et les résultats que nous avons obtenus par l'analyse FTIR-ATR montre que l'introduction de groupements polaires (groupements carbonyles C=O et hydroxyles -OH) sur la surface de films de PP traités par décharge couronne est responsable de l'augmentation

considérable de l'énergie de surface et par conséquent de l'amélioration de la mouillabilité de la surface. Notre déduction est en bon accord avec des études antérieures publiées dans la littérature et qui ont montré que la modification de la surface des films de polymères par décharge couronne [5,6,7,19-21], par plasma [2,22] ou par ozone [17,23] induit une amélioration de mouillabilité de la surface. Cette dernière a été attribuée à la formation des fonctions hydroxyles, carbonyles et carboxyles.

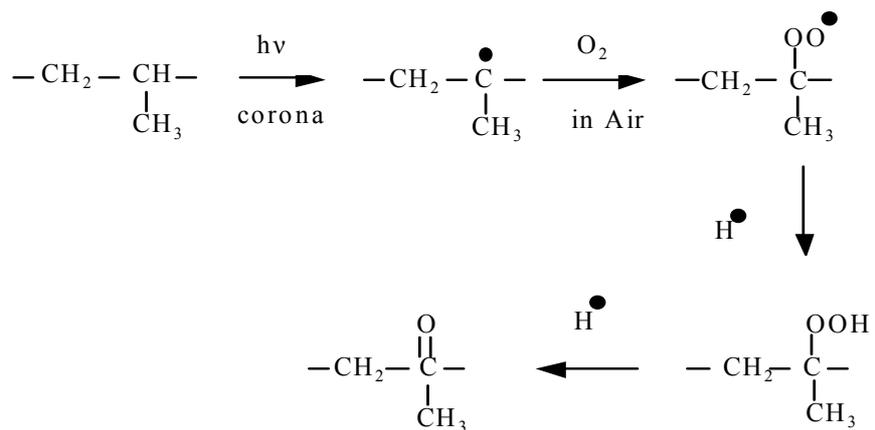


Figure 3.15 : Mécanisme de formation du groupement carbonyle.

3.6. Conclusion

Nous avons soumis les films de polypropylène (PP) à une décharge couronne générée par une configuration pointe plan. Le temps de traitement et la tension de pointe ont été variés afin d'observer les différentes étapes du processus de traitement. Nous avons évalué la modification de surface par le calcul de l'énergie libre de surface et ses composantes en utilisant le modèle de Owens et Wendt utilisant la méthode moyenne géométrique et les mesures de l'angle de contact.

L'étude de l'évolution de l'angle de contact en fonction de la durée de traitement par décharge couronne (tension de pointe) a montré qu'un accroissement du temps de traitement (tension de pointe) induit une diminution de l'angle de contact et par conséquent une augmentation de l'énergie de surface due à l'augmentation de sa composante polaire.

L'augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface en fonction du temps de traitement peut être décrite par une expression exponentielle $\gamma^p(t) = \gamma_{sat}^p - (\gamma_{sat}^p - \gamma_o^p)e^{-at}$. Cette expression est caractérisée par un paramètre "a" décrivant la cinétique au premier ordre, du processus de traitement. Ce paramètre dépend fortement de la tension de pointe alors que la valeur de saturation de la composante polaire de l'énergie de surface en est indépendante.

L'étude de l'évolution de la structure chimique de la surface du polypropylène traité par l'enregistrement de spectres FTIR-ATR des films de PP montre l'apparition des groupements hydroxyles (-OH) et carbonyles (C=O) dont les intensités augmentent avec l'augmentation de la tension de pointe. Ces groupements induisent une amélioration des propriétés de mouillabilité de surface.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] O.J. Kwon, S.W. Myung, C.S. Lee, H.S. Choi, “*Comparison of the surface characteristics of polypropylene films treated by Ar and mixed gas (Ar/O₂) atmospheric pressure plasma*”, Journal of Colloid and Interface Science 295, (2006), pp. 409-416.
- [2] S.M. Mirabedini, H.Rahimi, Sh. Hamedifar, S.M. Mohseni, “*Microwave irradiation of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion*”, International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 24, (2004), pp. 163-170.
- [3] Evelyne Darque-Ceretti, Eric Felder, “*Adhésion et adhérence*”, Sciences et Techniques de l'ingénieur, CNRS EDITION, Paris, (2003), Chapitre 4, pp. 285-373.
- [4] S.J. Park, J.S. Jin, “*Effect of corona discharge treatment on the dyeability of low-density polyethylene film*”, Journal of Colloid and Interface Science 236, (2001), pp. 155-160.
- [5] N. Sellin, C. Campos, “*Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge*”, Materials Research, Vol. 6, N° 2, (2003). pp. 163-166.
- [6] D. Zhang, Q. Sun, L.C. Wadsworth, “*Mechanism of corona treatment on polyolefin films*”, Polymer Engineering and Science, Vol. 38 (6), (1998), pp. 965-970.
- [7] M. Matsunaga, P.J. Whitney, “*Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation*”, Polymer Degradation and Stability 70, (2000), pp. 325-332.
- [8] S.B. Christian, “*Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux*”, Mémoire pour l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.), Génie des mines, Métallurgie et matériaux, Université Laval, Québec (2007).
- [9] Syed Asif Ansar, “*Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc*”, Thèse Ph.D. Du Gik Institute of Engineering Sciences & Technology, Université de Limoges, (2004).
- [10] S. Petit-Boileau, “*Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre*”, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, (2003).
- [11] D.K. Owens, R.C. Wendt, “*Estimation of the surface free energy of polymers*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. (13), (1969), pp. 1741-1747.

- [12] K. Asfardjani, “*Membranes modifiées superficiellement par traitement plasma*”, Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, N° d’ordre 944, (1991).
- [13] J. Sarlaboux, “*Etude de l’évolution des propriétés du polypropylène Bietiré, Après un traitement par décharges électriques*”, Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, N° d’ordre 859, (1983).
- [14] T. Aumann, D. Theirich, J. Engemann, “*Rapid surface modification of polyethylene in microwave and r.f.-plasmas : comparative study*”, Surface and Coatings Technology 142-144, (2001), pp. 169-174.
- [15] A. Kaminska, H. Kaczmarek, J. Kowalonek, “*The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action*”, European Polymer Journal, Vol. 38 (9), (2002), pp. 1915-1919.
- [16] J. Friedrich, L. Wigant, W. Unger, A. Lippitz, H. Wittrich, “*Corona, spark and combined UV and ozone modification of polymer films WeBP23*”, Surface and Coating Technology 98, (1998), pp. 879-885.
- [17] F. Dini, S. Thery, “*Adhérence des polymères sur l’acier et leurs traitements de surface*”, Résumé du rapport. RI 90 604, Mars (1990), pp. 1-36.
- [18] M. D. Mirouse, “*L’apport de l’infrarouge à l’analyse*”, Société THERMO Optek, Nicolet, France AVH Association- 5th Symposium- Reims, March (1998).
- [19] L. O’Hare, S. Leadly, B. Parbhoo, “*Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film*”, Surface and Interface Analysis, Vol. 33, (2002), pp. 335-342.
- [20] Q. Sun, D. Zhang, L.C. Wadsworth, “*Corona treatment of polyolefin films-A review*”, Advances in Polymer Technology, Vol. 18, N° 2, (1999), pp. 171-180.
- [21] N. Dumitrascu, G. Borcia, G. Popa, “*Corona discharge treatments of plastified PVC samples used in biological environment*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 81, (2001), pp. 2419-2425.
- [22] H. Kaczmarek, J. Kowalonek, A. Szalla, A. Sionkowska, “*Surface modification of thin polymeric films by air-plasma or UV-irradiation*”, Surface Science, Vol. 507-510 (2002), pp. 883-888.
- [23] L.F. MacManus, “*Surface modification studies of polypropylene using ultraviolet radiation and ozone*”, Faculty of Graduate Studies, The University of Western Ontario, London, Ontario (1998).

Chapitre 4

**Modification de surfaces de films
de polypropylène et de polyimide
par un plasma de dépôt**

Chapitre 4 : Modification de surfaces de films de polypropylène et de polyimide par un plasma de dépôt

4.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté certains résultats relatifs aux traitements de films de polypropylène par décharge couronne. Bien que les résultats obtenus par cette technique sont intéressants, il est connu néanmoins que la surface des films traités avec ce procédé vieillisse mal [1]. Pour palier à ce problème, des travaux antérieurs ont montré que les films de polymère traités avec un dépôt par plasma d'une couche mince de SiO_x résistent mieux au processus de vieillissement [2].

Le traitement par plasma est une technique commode et efficace pour modifier les surfaces des polymères. Elle est parmi les techniques qui ont été développées pour le traitement de matériaux de type polymères. Ce traitement connaît des applications variées aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'au niveau industriel. Parmi celles-ci, on peut citer l'amélioration des propriétés d'adhésion ou d'imprimabilité, la biocompatibilité, la mouillabilité et le nettoyage des surfaces [3].

Le travail présenté dans ce chapitre a pour objectif la caractérisation des modifications engendrées à la surface de films de polypropylène (PP) et de polyimide (PI) par le dépôt d'une couche mince de SiO_x par plasma froid dans un réacteur RCER (Résonance Cyclotronique Electronique Répartie) en utilisant un mélange de gaz composé de 10% d'HMDSO et de 90% d' O_2 .

Différentes techniques d'analyse ont été mises en œuvre pour la caractérisation des modifications induites en surface de ces deux types de polymères en vue de déceler les modifications de la mouillabilité, de la composition chimique et de la morphologie des couches déposées [4]. La propriété de mouillabilité a été évaluée par la mesure de l'angle de contact et le calcul de l'énergie de surface. Des analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et par microscopie à force atomique (AFM) ont permis de mettre en évidence des modifications chimiques et topographiques des surfaces des films de polymères recouverts par ces couches déposées et ce, en fonction de l'épaisseur de ces dernières.

4.2. Dispositifs et méthodes expérimentaux

4.2.1. Dispositif expérimental de dépôt

Le dispositif utilisé pour déposer les couches minces pour le traitement de surface des films de PP et de PI par plasma est un réacteur de type RCER (Réacteur à Résonance Cyclotronique Electronique Répartie) disponible au sein du Laboratoire de Plasmas et de la Conversion de l'Energie (LAPLACE) de Toulouse (figure 4.1). Ce réacteur a été également utilisé pour le dépôt de couches minces d'oxyde de silicium sur un substrat de silicium [5].

Le réacteur de dépôt est composé d'une enceinte principale cylindrique en acier inoxydable à doubles parois reliée à la masse et constituée de deux parties égales : une partie supérieure et une partie inférieure séparées par une grille en forme d'anneau, permettant de dissocier la zone de production du plasma de la zone de dépôt [4]. La partie inférieure du réacteur sert comme connexion avec le groupe de pompage et le sas de transfert des échantillons.

La partie supérieure de l'enceinte, appelée cage multipolaire où s'effectuent les traitements par plasma, comporte huit aimants répartis sur sa paroi extérieure et disposés alternativement avec huit antennes distribuées sur sa paroi interne afin d'injecter dans l'enceinte l'énergie hyperfréquence délivrée par le générateur micro onde de marque Raytek (RK 1200 DRT) via un adaptateur d'impédance. Afin de réduire l'échauffement dû à l'énergie micro onde, un refroidissement est assuré par une circulation d'eau dans les parois du réacteur ainsi qu'entre les antennes constituées de deux tubes coaxiaux en acier inoxydable.

Un sas de transfert pour l'introduction des échantillons, isolé de l'enceinte grâce à une vanne tiroir, possède son propre groupe de pompage turbo moléculaire qui permet la réalisation d'un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} Torr. L'introduction de l'échantillon dans le réacteur via le sas permet de conserver le vide dans l'enceinte (de l'ordre de 10^{-6} Torr avant le processus de dépôt) et d'éviter la pollution de cette dernière lors de l'introduction et la récupération des échantillons.

Le réacteur possède un système de pompage composé d'une pompe primaire à palettes à deux étages de type Balzers DUO 030 A et d'une pompe secondaire turbo moléculaire de type Balzers TPH 510 qui permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-7} Torr.

Le mélange gazeux utilisé dans notre cas est composé d'oxygène et de vapeurs de HMDSO. Ces deux précurseurs sont introduits simultanément dans l'enceinte à travers un injecteur manuel. Le débit des gaz rentrant est contrôlé par des microvannes à commande manuelle. L'entrée des molécules organosiliciées est disposée à part, car ces produits sont des

sources liquides nécessitant parfois un chauffage pour leur évaporation. Grâce à un bain marie, le réservoir contenant le HMDSO est maintenu à une température constante d'environ 40°C alors que la ligne de gaz qui le véhicule est chauffée à une température d'environ 60°C pour éviter sa condensation sur les parois.

Le porte substrat "télescopique", placé dans la partie inférieure de réacteur, est en forme de disque en acier inoxydable concentrique avec l'enceinte du réacteur et isolé électriquement du reste de l'enceinte. Par ailleurs, ce porte substrat peut être éventuellement relié par l'intermédiaire d'une boîte d'accord à un générateur radiofréquence fonctionnant à 13.56 MHz (le substrat est polarisé indépendamment de l'excitation du plasma). Ce signal de polarisation est appliqué à la face arrière de l'échantillon. Dans notre cas, la face arrière de l'échantillon reste à un potentiel flottant (polarisation du substrat nulle). Un système de levage pneumatique permet ensuite de faire monter ou descendre le porte substrat dans la partie supérieure du réacteur à la position désirée (la position verticale dans le réacteur peut être ajustée). Trois positions différentes dans le réacteur peuvent être utilisées [4] :

- Position 1 : l'échantillon est placé à 18 cm sous l'extrémité inférieure des antennes, qui correspond également à l'extrémité des aimants. Il est donc dans la zone de "post-décharge". Dans cette position, les substrats sont exposés aux neutres réactifs et aux photons (y compris les radiations énergétiques UV (VUV)) provenant de la décharge.
- Position 2 : le substrat est toujours en "post-décharge", mais il est protégé des radiations VUV par une plaquette de silicium de $500\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et de 10 cm de diamètre placée à 8 cm au-dessus du substrat de polymère. Dans cette position, les substrats ne sont exposés qu'aux neutres réactifs.
- Position 3 : l'échantillon est placé directement dans la zone de décharge, confinée par les aimants permanents. La surface est donc exposée à toutes les espèces actives et énergétiques créées dans le plasma, à savoir les ions, les photons VUV et les neutres réactifs.

Pour déterminer l'effet des radiations VUV émises par le plasma sur les propriétés physiques et chimiques de la surface du polymère traité, les échantillons étudiés ont été placés à deux positions différentes dans le réacteur. Position où le substrat est placé en poste décharge en présence des radiations VUV (position 1) ou bien en poste décharge où il est protégé des radiations VUV (position 2). La puissance micro onde (2.45 GHz) et la pression totale dans la chambre de dépôt sont respectivement de 400 W et de 2 mTorr . Le rapport (O_2/HMDSO) est de 9/1. Des travaux antérieurs qui ont utilisé le même réacteur et les mêmes

conditions de dépôt ont estimé le taux de croissance à $0.471 \text{ \AA}/s$ dans la position 1 et à $0.16 \text{ \AA}/s$ dans la position 2 (mesures d'épaisseur faites par l'utilisation de la microbalance à quartz (QMB) et l'ellipsométrie) [2].

Les échantillons utilisés pour étudier l'effet d'un traitement par le dépôt d'une couche mince de SiO_x sont des films de polypropylène (PP) et de polyimide (PI) de surfaces d'environ $20 \times 20 \text{ mm}^2$. Notons qu'avant la procédure de dépôt de la couche mince, ces films sont nettoyés dans un bain ultrasonique avec de l'acétone pendant 10 min puis séchés sous flux d'azote sec.

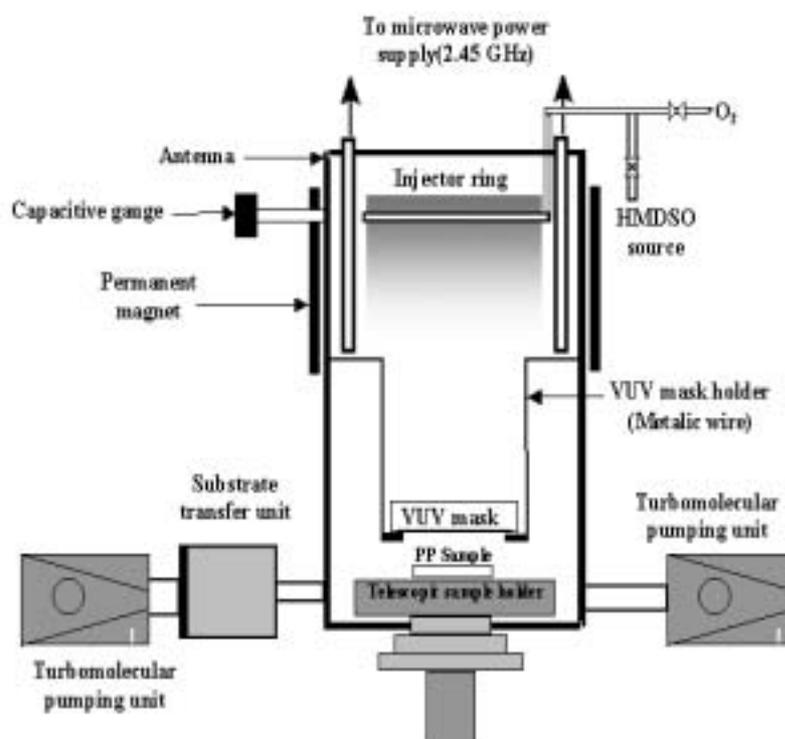


Figure 4.1 : Réacteur RCER utilisé pour le dépôt des couches minces de SiO_x .

4.2.1.1. Principe de fonctionnement du réacteur

Le principe d'excitation du plasma par la résonance cyclotronique électronique consiste à superposer un champ magnétique perpendiculaire au plan de rotation du champ électrique de l'onde incidente. Les électrons effectuent un mouvement de rotation autour des lignes de champ magnétiques à une fréquence cyclotron f_{ce} [6] :

$$f = f_{ce} = \frac{e.B}{2\pi.m_e} \quad (4.1)$$

où e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron et B le champ magnétique.

La fréquence f de l'onde la plus utilisée pour exciter le plasma est de 2.45 GHz , à cette fréquence le champ magnétique B est de 875 Gauss .

Ce type de réacteur, peut produire une grande quantité d'espèces actives (atomes réactifs ou radicaux) avec une densité électrique élevée (quelques 10^{11} cm^{-3}) [7] comparée à celle obtenue dans d'autres réacteurs tels que le réacteur Radio fréquence ($f = 13.56 \text{ MHz}$, la densité électronique est de l'ordre de quelques 10^9 cm^{-3}) ou le réacteur basse fréquence (fréquence de l'ordre de quelques kHz , la densité électronique est de l'ordre de quelques 10^7 cm^{-3}).

4.2.1.2. Choix du monomère (HMDSO)

Les couches d'oxyde de silicium sont très utilisées comme couches protectrices et couches barrières. Celles-ci sont réalisées en utilisant diverses techniques dont celle par plasma froid à partir d'un mélange gazeux d'organosiliciés et d'oxygène en forte proportion ($> 70\%$). Des travaux antérieurs ont montré qu'un mélange précurseur composé de 90% d'oxygène et de 10% de vapeurs d'hexaméthylidisiloxane permet de déposer des couches minces complètement inorganiques de type SiO_x [8]. Des résultats analogues ont été trouvés par d'autres auteurs qui ont utilisé comme produits organosiliciés soit de l'hexaméthylidisilazane (HMDSN) [9] soit du tétraéthylorthosilicate (TEOS) [10].

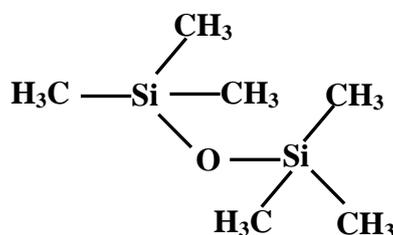


Figure 4.2 : Structure moléculaire de l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO).

L'hexaméthylidisiloxane est liquide dans les conditions normales de température et de pression. En plus de son faible coût et de sa facilité d'emploi, sa pression de vapeur est relativement élevée [11]. Le HMDSO est choisi compte tenu de sa structure silicié. En effet, la molécule de HMDSO est constituée de la structure Si-O-Si (figure 4.2). Cette structure est connue pour sa grande stabilité thermique et mécanique. L'énergie de liaison de Si-O est de 799 kJ/mole ce qui confère aux films déposés une grande stabilité thermique [7].

4.2.2. Techniques d'analyse de surface utilisées

Les techniques d'analyse de surface ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon en surface, d'estimer son état de surface du point de vue morphologique, structurel ou électrique. Une caractérisation de surface est indispensable à la compréhension des propriétés intrinsèques de la surface du matériau étudié et des modifications qui pourraient lui être apportées.

4.2.2.1. Angle de contact

Cette technique de caractérisation a été bien expliquée dans le chapitre 3. Les angles de contact avec l'eau, le formamide et le diiodométhane ont été mesurés directement après le dépôt d'une couche mince de SiO_x sur des films de polypropylène et de polyimide. Ces mesures nous ont permis de calculer l'énergie de surface et ses composantes polaire et dispersive en utilisant le modèle de Owens et Wendt.

4.2.2.2. Microscopie à force atomique : AFM

La microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy) donne accès à des informations sur la topographie de la surface. Elle permet de visualiser la surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Le matériau est scanné par une pointe de dimension atomique (en général en silicium, en diamant ou en nitrure de silicium) et l'analyseur mesure les forces d'interaction entre la pointe et les atomes de la surface d'un matériau en regard. La pointe est fixée sur un micro-cantilever, immobile lors du fonctionnement du microscope. L'échantillon est placé à une faible distance (< 1 nm) de la pointe puis déplacé sous la pointe au moyen d'un tripode piézoélectrique [12]. La déflexion d'un signal laser focalisé sur la partie supérieure du cantilever, associée à un système électronique d'asservissement, permet de garder la distance entre la pointe et la surface constante, et de reconstituer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon (figure 4.3).

L'opération de balayage de surface est caractérisée par la mesure de rugosité R_{rms} (root mean square roughness) et la hauteur moyenne de la surface R_{avg} (arithmetic average of the absolute values of the surface height) données par les formules suivantes :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{avg})^2} \quad (4.2)$$

$$R_{avg} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad (4.3)$$

L'AFM est une technique s'effectuant à l'air ambiant à pression atmosphérique ce qui rend l'appareil très facile d'utilisation.

Dans notre cas, la microscopie à force atomique a été utilisée pour mesurer la rugosité de la surface des couches déposées sur les films de PP et de PI. Pour cela, un microscope à force atomique de type Autoprobe CP fabriqué par Park Scientific Instrument a été utilisé. Les mesures sont réalisées en mode tappingTM en utilisant un scanner de 100 μm et un taux de scanne (balayage) de 1 Hz/line [4].

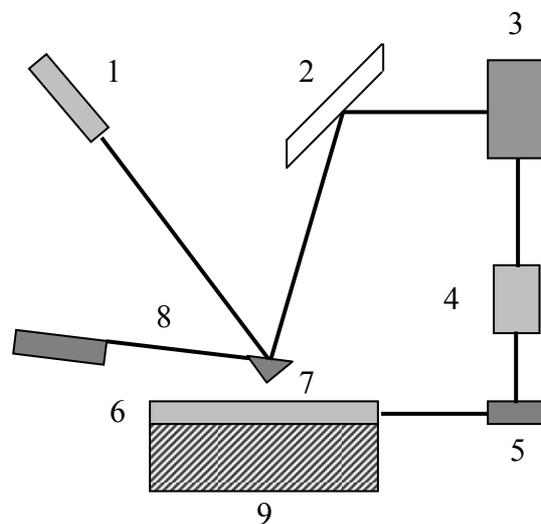


Figure 4.3 : Schéma de fonctionnement de l'AFM : 1. Laser, 2. Miroir, 3. Photodétecteur, 4. Amplificateur, 5. Enregistreur, 6. Echantillon, 7. Sonde, 8. Cantilever, 9. Tripode piézoélectrique [13].

4.2.2.3. Spectroscopie de photoélectrons par rayon X, (XPS ou ESCA)

La spectroscopie de photoélectrons par rayon X est utilisée pour analyser la composition chimique de la surface des couches déposées par PECVD sur des films de PP et de PI à partir d'un mélange composé de 10%HMDSO/90%O₂.

a. Principe et appareillage

La spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une analyse semi-quantitative de la composition chimique de surface d'un matériau. L'échantillon est irradié par des rayons-X

monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique [13] (figure 4.4). L'énergie cinétique E_c de ses photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Chaque photon X incident a la même énergie $h\nu$, puisque le faisceau est monochromatique. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à arracher l'électron de l'atome (rompre la liaison entre un électron de cœur et le noyau de l'atome), c'est l'énergie de liaison E_L . Le reste est transmis à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein : $E_c = h\nu - E_L$.

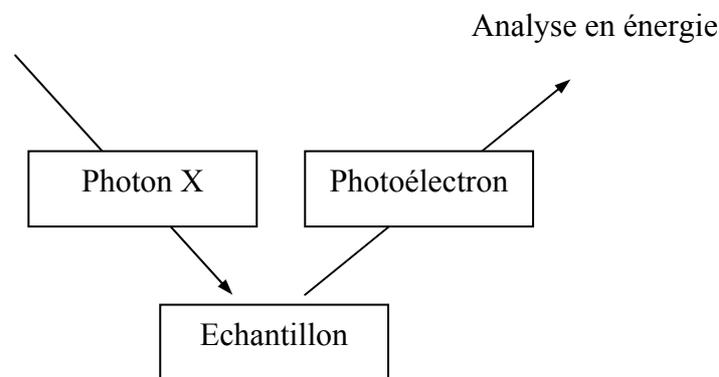


Figure 4.4 : Schéma de principe de la spectroscopie XPS.

Bien que les rayons-X puissent pénétrer profondément à l'intérieur de l'échantillon afin de produire des photoélectrons, la plupart des électrons éjectés perdent leur énergie à cause des nombreuses collisions inélastiques. Seuls les photoélectrons éjectés près de la surface de l'échantillon peuvent être détectés.

Le libre parcours moyen inélastique l , qui dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau traversé, est la distance que peut parcourir un électron entre deux collisions successives. La profondeur d'analyse est typiquement en dessous de $3l \approx 10 \text{ nm}$ (pour un angle égal à zéro degré). Cette profondeur peut également être variée en changeant l'angle entre la normale de la surface et le détecteur pour aller étudier plus en surface ou un peu plus en profondeur à l'intérieur de ces 10 nm .

Les mesures XPS que nous avons analysées dans ce travail ont été effectuées sur un système VG Scientific en utilisant une source monochromatique $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) avec un angle d'émission de photoélectrons normale afin de calculer la teneur des films en élément silicium, carbone et oxygène.

b. Principe de la déconvolution d'un spectre XPS

Le principe de la déconvolution des spectres XPS que nous avons effectuée dans ce travail consiste à décomposer le spectre expérimental considéré en un ensemble de gaussiennes. Chaque gaussienne est caractérisée par trois paramètres, la position (centre de la gaussienne), l'intensité et la largeur à mi-hauteur (écart type de la gaussienne). Le spectre expérimental sélectionné est approché par la somme des gaussiennes. La déconvolution est basée sur la méthode de Lenverberg-Marquart et son application se fait directement sur la partie sélectionnée du spectre expérimental en utilisant la fonction incluse dans le logiciel Origin.6. Le nombre de gaussiennes est fonction du nombre de liaisons chimiques qui peuvent exister dans le film à analyser.

4.3. Traitement de surface par dépôt plasma

Des mesures de l'angle de contact (énergie de surface), des analyses XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et des images AFM (Atomic Force Microscopy) ont été réalisées sur des couches minces de SiO_x déposées sur des films de polypropylène (PP) et de polyimide (PI) dans un réacteur RCER en utilisant un mélange de gaz composé de 10% d'HMDSO et de 90% d' O_2 et ce pour modifier la surface de ces deux polymères. Le dépôt est effectué avec des durées variables pour observer les différentes étapes de la croissance des couches déposées [4].

4.3.1. Etude de l'effet de l'épaisseur du dépôt sur les propriétés de la mouillabilité des couches minces de SiO_x déposées sur des films de polypropylène (PP) et de polyimide (PI)

4.3.1.1. Dépôt de couches minces de SiO_x sur des films de PP et de PI en présence des VUV

La figure 4.5 illustre la variation de l'angle de contact (AC) de l'eau en fonction du temps de dépôt (en fonction de l'épaisseur du dépôt) de couches minces de SiO_x sur des films de PP et de PI placés en position 1 (dans cette position, les substrats ne sont sensés être exposés qu'aux neutres réactifs et aux photons (y compris VUV) provenant de la décharge).

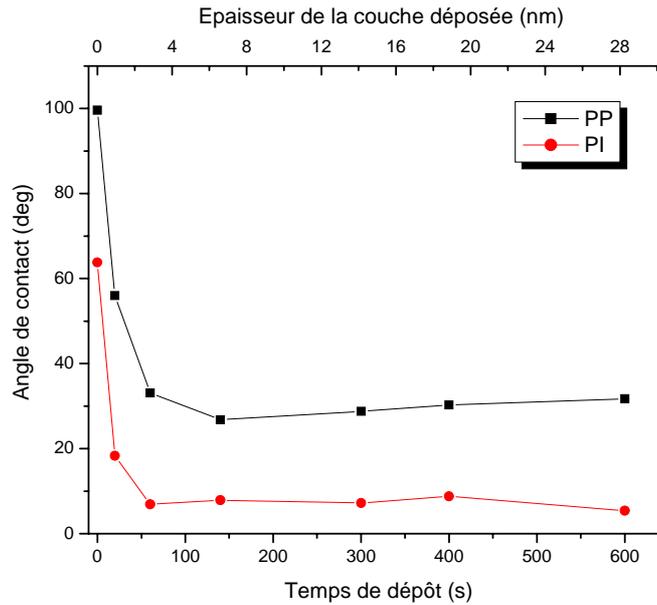


Figure 4.5 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps de dépôt de couches minces de SiO_x sur des films de PP et PI dans le réacteur RCER (substrats exposés aux radiations VUV).

L'étude de l'évolution de l'angle de contact en fonction de l'épaisseur de la couche déposée montre que pour le polypropylène traité en position 1, l'angle de contact de l'eau décroît rapidement dès les premières secondes du dépôt de 99.6 degrés pour un film de PP non traité à 27 degrés en moins de 140 s de dépôt correspondant à une épaisseur de 6.6 nm. Sa valeur se stabilise ensuite autour de 30 degrés pour des épaisseurs supérieures à 6.6 nm. Par contre, pour un dépôt sur des films de PI placés à la même position (position 1) et les mêmes paramètres de décharges, l'angle de contact de l'eau en fonction de l'épaisseur du dépôt diminue très rapidement passant de presque 63 degrés pour un film de kapton vierge à uniquement 7 degrés pour un dépôt d'épaisseur de l'ordre de 2.8 nm, puis l'angle de contact tend à se stabiliser autour de cette valeur. Les valeurs de l'angle de contact du palier de stabilisation (30 degrés pour le PP et 7 degrés pour le PI) indiquent que le dépôt de couches minces de SiO_x sur les deux types de polymères confère à leur surfaces des propriétés hydrophiles meilleures. Par ailleurs, le comportement de l'angle de contact de l'eau en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_x déposée pour les deux types de polymères en position 1 en présence des rayonnements VUV fait apparaître deux phases. La première phase est la phase de décroissance où l'angle de contact de l'eau diminue brutalement dès les faibles épaisseurs de la couche élaborée et donc une amélioration de la mouillabilité. Cette diminution se manifeste essentiellement par une augmentation de l'énergie de surface conséquence de l'augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface. En effet,

l'énergie de surface augmente d'environ 27 mJ/m^2 (50 mJ/m^2 pour le PI) correspondant à une composante polaire d'environ 0.5 mJ/m^2 (9.5 mJ/m^2 pour le PI) pour les films de PP (PI) non traités à plus de 63 mJ/m^2 (72 mJ/m^2 pour le PI) correspondant à une composante polaire d'environ 35 mJ/m^2 (53 mJ/m^2 pour le PI) pour une couche mince de SiO_x déposée sur des substrats de PP (PI) (Tableau 4.1). La deuxième phase est la phase de stabilisation de l'angle de contact où la mouillabilité n'est plus améliorée par l'augmentation du temps de traitement ce qui signifie que l'énergie de surface maximale est atteinte pour les deux types de polymères (63 mJ/m^2 pour les films de PP et 72 mJ/m^2 pour les films de PI) dans notre cas. Cependant, dans cette phase de stabilisation, on remarque que la valeur de l'angle de contact mesurée sur la couche déposée sur des films de PI (7 degrés) est très inférieure à celle mesurée sur la couche déposée sur des films de PP (30 degrés) en utilisant les mêmes conditions de dépôt.

Temps de dépôt (s)	Epaisseur du dépôt (nm)	Polypropylène			Polyimide		
		γ_s^d (mJ.m^{-2})	γ_s^p (mJ.m^{-2})	γ_s (mJ.m^{-2})	γ_s^d (mJ.m^{-2})	γ_s^p (mJ.m^{-2})	γ_s (mJ.m^{-2})
0	0	26.86	0.52	27.39	40.94	9.52	50.46
20	0.94	29.94	19.45	49.39	18.85	50.40	69.25
60	2.83	27.51	34.93	62.44	18.85	53.01	71.85
140	6.59	26.52	38.75	65.27	18.69	53.09	71.78
300	14.1	26.56	37.91	64.46	18.98	52.82	71.78
400	18.8	26.78	36.98	63.76	18.77	52.88	71.65
600	28.2	27.23	35.98	63.22	18.46	53.79	72.24

Tableau 4.1 : Energie de surface et leurs composantes pour différents temps de dépôt de couches minces de SiO_x sur des films de PP et de PI (position 1).

La figure 4.5 montre que les variations de l'angle de contact en fonction de l'épaisseur de la couche déposée pour les deux types de polymères suivent presque la même évolution mais avec un décalage constant de l'ordre de 23 degrés. Cette différence peut être due au fait que les deux couches déposées sur les deux types de polymères (et qui sont responsables de l'amélioration de la mouillabilité) auraient des compositions chimiques et morphologiques différentes, provenant de la différence dans l'interaction du substrat avec les espèces énergétiques présentes dans le plasma (les neutres réactifs et les photons).

4.3.1.2. Dépôt de couches minces de SiO_x sur des films de PP et de PI en absence des VUV

Dans le cas du dépôt en position 2 où les substrats ne sont exposés qu'aux neutres réactifs (les substrats sont protégés des radiations VUV par une plaquette de silicium placée à 8 cm au dessus des échantillons polymères), l'évolution de l'angle de contact en fonction de l'épaisseur de la couche élaborée (figure 4.6) montre un comportement différent de celui observé dans le cas du dépôt en position 1 (avec VUV) pour les deux types de polymères (figure 4.5) se traduisant par l'apparition d'une troisième phase où l'angle de contact croît au delà d'une épaisseur de 14 nm et qui correspond à un temps de traitement de 900 secondes. Dans le cas de films de PP, l'angle de contact croît légèrement jusqu'à atteindre la valeur de 39 degrés correspondant à une énergie de surface d'environ 59 mJ/m² avec une composante polaire d'environ 32.2 mJ/m². Par contre, dans le cas de films de PI, l'angle de contact augmente brusquement de la valeur 7 degrés à une valeur de 36 degrés qui correspond à une énergie de surface de l'ordre de 61 mJ/m² avec une composante polaire d'environ 34.6 mJ/m² (Tableau 4.2). Pour les deux positions de dépôt et pour les deux types de polymères, la composante dispersive de l'énergie de surface reste pratiquement constante indépendamment de l'épaisseur de la couche mince de SiO_x déposée, montrant par conséquent que la composante polaire est responsable de l'amélioration de la mouillabilité de la surface des deux polymères. Par conséquent, la nature polaire de la couche de SiO_x déposée est probablement responsable de la perte de l'hydrophobie de la surface des films de PP et de PI après dépôt par plasma RCER. L'apparition de la troisième phase dans le cas où les substrats sont protégés des radiations VUV après une épaisseur de 14 nm est expliquée par une différence de la densité des réactifs neutres qui atteignent la surface de l'échantillon pendant le dépôt. Cette densité est beaucoup plus importante lorsque l'échantillon est soumis aux rayonnements VUV. Ce résultat a été obtenu également par d'autres auteurs sur des films de polyéthylène téréphtalète [14]. Donc, pour des épaisseurs de couches minces de SiO_x plus importantes, on peut dire que le dépôt élaboré en conservant le substrat de PP et de PI exposé aux VUV permet d'avoir une meilleure mouillabilité en comparaison avec un autre échantillon protégé des VUV.

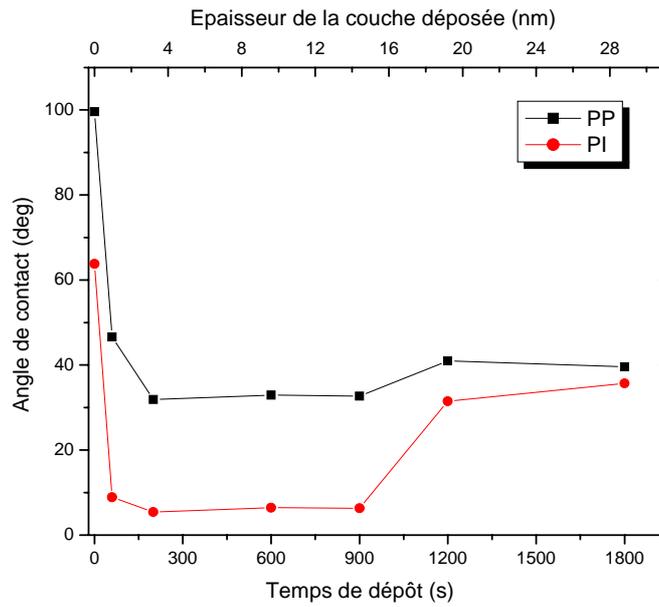


Figure 4.6 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps de dépôt de couches minces de SiO_x sur des films de PP et de PI (substrats protégés des radiations VUV).

Temps de dépôt (s)	Epaisseur du dépôt (nm)	Polypropylène			Polyimide		
		γ_s^d (mJ.m ⁻²)	γ_s^p (mJ.m ⁻²)	γ_s (mJ.m ⁻²)	γ_s^d (mJ.m ⁻²)	γ_s^p (mJ.m ⁻²)	γ_s (mJ.m ⁻²)
0	0	26.87	0.52	27.39	40.94	9.52	50.46
60	0.96	28.59	26.35	54.94	26.33	44.40	70.73
200	3.2	27.66	35.5	63.16	27.32	43.73	71.05
600	9.6	27.85	34.11	61.96	27.32	43.66	70.98
900	14.4	26.97	35.99	62.69	27.09	43.88	70.97
1200	19.2	27.85	30.46	58.31	26.05	37.089	63.14
1800	28.8	26.68	32.18	58.86	26.45	34.59	61.04

Tableau 4.2 : Energie de surface et leurs composantes pour différents temps de dépôt de couches minces de SiO_x sur des films de PP et de PI (position 2).

4.3.2. Etude de l'effet de l'épaisseur du dépôt sur les propriétés chimiques et morphologiques des couches minces de SiO_x déposées sur des films de polypropylène (PP) et de polyimide (PI)

L'amélioration de la mouillabilité des films de polymères traités par dépôt des couches minces de type SiO_x peut être due à un changement de la composition chimique de la couche déposée ou à un changement de sa topographie ou à la combinaison de ces deux effets. Pour cela et afin d'expliquer la différence de comportement concernant l'amélioration de la mouillabilité observée entre les deux substrats placés à deux positions différentes, des études structurales et morphologiques sur les couches déposées ont été réalisées. La caractérisation des échantillons a été faite par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et par microscopie à force atomique (AFM) (caractérisation faite au LGET de l'Université Paul Sabatier de Toulouse dans le cadre de conventions de coopération Algéro-Française DEF/CNRS et CMEP 04MDU613).

4.3.2.1. Dépôt de couches minces de SiO_x sur des films de PP et de PI en présence des VUV

Comme le montre la figure 4.7, l'analyse par spectroscopie XPS a révélé la présence de pics attribués au silicium, au carbone et à l'oxygène sur les spectres des couches de SiO_x déposées sur des films de polypropylène et de polyimide. Nous avons reporté sur la figure 4.8 la variation de la concentration relative de ces éléments chimiques présents dans la composition de la couche de SiO_x déposée sur les films de PP et de PI en fonction de l'épaisseur de ces couches minces. Nous remarquons que la composition de ces éléments dépend fortement de l'épaisseur de la couche de SiO_x déposée. L'augmentation de l'épaisseur du dépôt induit une diminution de la composition en élément carbone. Cette diminution est accompagnée par une augmentation de la concentration de l'oxygène et de celle du silicium. Nous remarquons également que dans la plupart des cas, le pourcentage de l'oxygène est proche du double de celui du silicium, ce qui montre que la couche déposée est constituée de l'oxyde de silicium quasi stœchiométrique. Dans le cas de substrats (films de PP ou PI) recouverts avec une très faible couche de SiO_x (environ 2.8 nm), une grande proportion atomique de carbone a été détectée, dépassant les 50%. Cependant, pour des épaisseurs inférieures à $3l \approx 10 \text{ nm}$ [15] (l étant le libre parcours moyen inélastique des électrons) considéré comme la profondeur d'analyse pour un angle d'incidence entre la normale à l'échantillon et le détecteur égale à zéro degré, le signal XPS détecté provient en réalité non seulement de la couche déposée, mais également des substrats de polymère. La composition

chimique détectée correspond donc à celle d'un mélange de la couche de SiO_x et des éléments chimiques constituant le substrat.

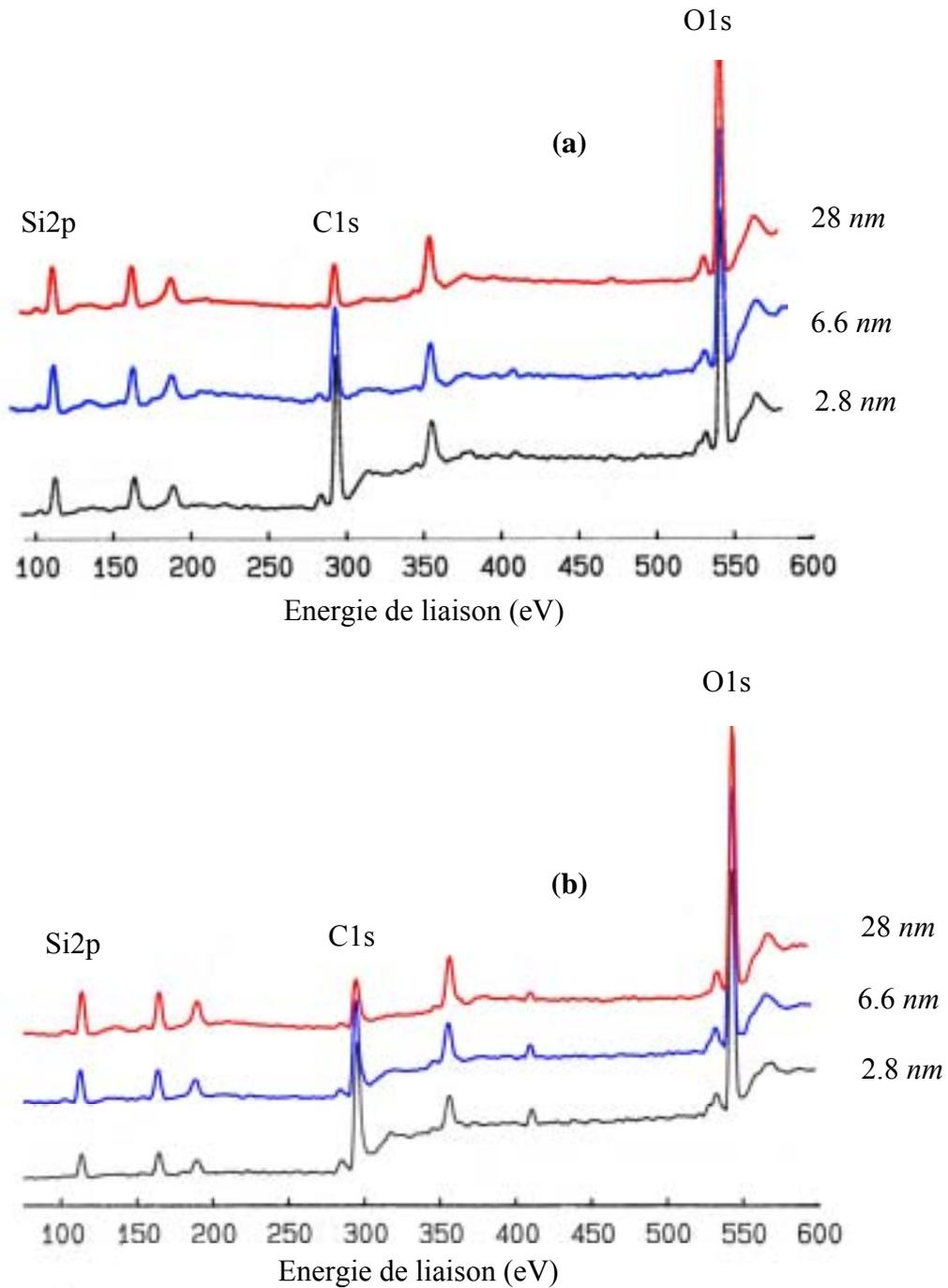


Figure 4.7 : Spectres XPS des couches de SiO_x déposées sur des films de PP (a) et de PI (b) placés en position 1 dans le réacteur RCER.

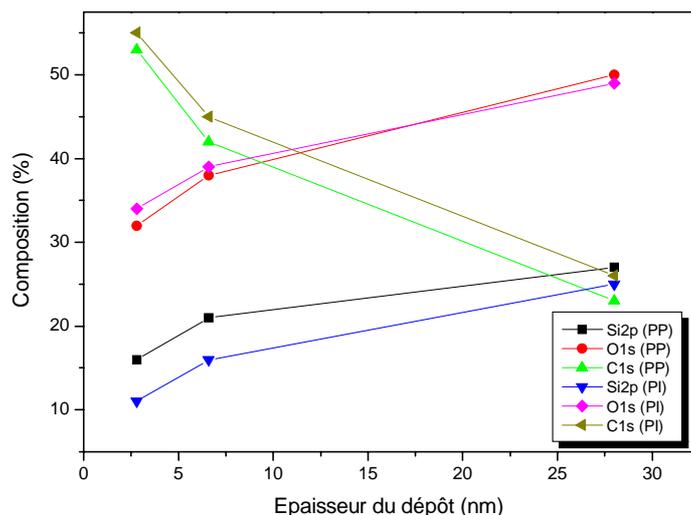


Figure 4.8 : Evolution de la composition chimique des couches de SiO_x déposées sur des films de PP et de PI placés en position non protégée des VUV en fonction de l'épaisseur du dépôt.

Pour des couches minces de SiO_x épaisses (environ 28 nm), la concentration du carbone atteint la valeur de 23% et de 26% pour les couches déposées respectivement sur des films de PP et de PI. La présence d'une forte proportion de carbone dans la composition chimique des couches élaborées est attribuée au phénomène de gravure par l'oxygène atomique fortement présent dans le plasma (90%) assisté par la présence des VUV. En effet, durant les premières phases du processus de dépôt, l'interaction du plasma avec la surface vierge du polymère produit des espèces organiques volatiles provenant du polymère. Ces fragments organiques se mélangent avec le monomère gazeux introduit dans le réacteur (le mélange HMDSO/ O_2), et se redéposent sur la surface du polymère sous forme d'une couche organosiliciée (l'interphase) ou bien sont évacués par pompage. Le pourcentage de carbone diminue graduellement au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente [16]. La stœchiométrie des couches élaborées en présence des radiations VUV reste instable sur les valeurs des épaisseurs des couches minces explorées, ce qui suggère par conséquent que la largeur de l'interphase dans ce cas peut s'étendre au-delà des 28 nm de dépôt. Une interphase aussi large a été également détectée dans le cas de dépôt par PECVD d'une couche de SiO_x sur des films de polyéthylène téréphtalate PET [16] et sur des dépôts d'une couche de SiO_x élaborées par plasma radio fréquence (RF) sur des films de polycarbonate PC [17].

Pour compléter l'étude de l'effet de l'épaisseur du dépôt (temps de traitement) sur la composition chimique de la couche déposée sur des films de polypropylène (PP) et de polyimide (PI), nous avons procédé à une déconvolution des pics relatifs au carbone afin de déterminer les différents environnements chimiques du carbone dans les couches déposées.

En général, le spectre C1s de la couche de SiO_x déposée sur les films de polypropylène et de polyimide en présence des VUV à partir d'un mélange composé de 90% d'oxygène et de 10% d'HMDSO, se décompose en plusieurs pics correspondant aux différents types de liaisons du monomère et de la couche de SiO_x déposée (figures 4.9 et 4.10) : C-Si (283.6-283.4 eV), C-C ou C-H (285-284.4 eV), C-O (286.5-285.6 eV) et C=O (288 eV). La composante caractéristique de l'aromaticité (transition $\pi-\pi^*$ (shake up)) à 289.5 eV est souvent très faible pour être exploitée.

Dans le cas du polypropylène recouvert avec une faible épaisseur de SiO_x (inférieure à 7 nm), les résultats de la déconvolution des spectres XPS (figure 4.9-a, b) indiquent la présence de quatre pics. Le pic majoritaire représente l'environnement chimique C-C (C-H), les deux pics C-O et C=O qui apparaissent avec des faibles intensités correspondant respectivement aux groupements carboxyles et carbonyles et le quatrième pic qui apparaît également avec une faible intensité correspond à la liaison C-Si. Comme le polypropylène est un matériau apolaire, sa structure ne contient que des groupements C-C et C-H ; la présence de ces groupements polaires C-O et C=O provient probablement de la phase gazeuse du plasma. Cette présence est due à une pulvérisation des atomes de carbone de la surface du polypropylène par les espèces énergétiques du plasma suivie de leur réaction avec les atomes de l'oxygène additif pour former ces groupements polaires qui peuvent se redéposer sur le film substrat ou être évacués par pompage.

La topographie observée par analyse AFM et représentée sur la figure 4.11, montre la présence d'une compétition entre le phénomène de gravure et le processus de dépôt. En effet, les images AFM révèlent une topographie irrégulière en forme et en taille avec la présence de microvides (figure 4.11). Ces structures irrégulières sont la conséquence du phénomène de gravure assisté par les radiations VUV [18]. De cette observation on peut conclure que durant les premières phases du processus de dépôt, le film de type SiO_x croît sous forme d'îlots où la gravure se produit préférentiellement en présence des radiations VUV. En se basant sur le concept de l'état cristallin ou amorphe du polymère, il est clair que le processus de gravure soit dominant dans les régions amorphes de la surface du polymère plutôt que dans les régions cristallines [19,20]. Donc, la région amorphe de la surface du polypropylène est facilement pulvérisée pendant les premières phases du dépôt, par contre, la gravure dans les régions cristallines est plus difficile. Comme le polypropylène utilisé est semi-cristallin (c'est-à-dire une partie seulement des chaînes est impliquée dans l'arrangement cristallin et le reste forme une partie amorphe) dans sa forme (60%), par conséquent la surface du polypropylène est supposée ne pas être uniformément pulvérisée.

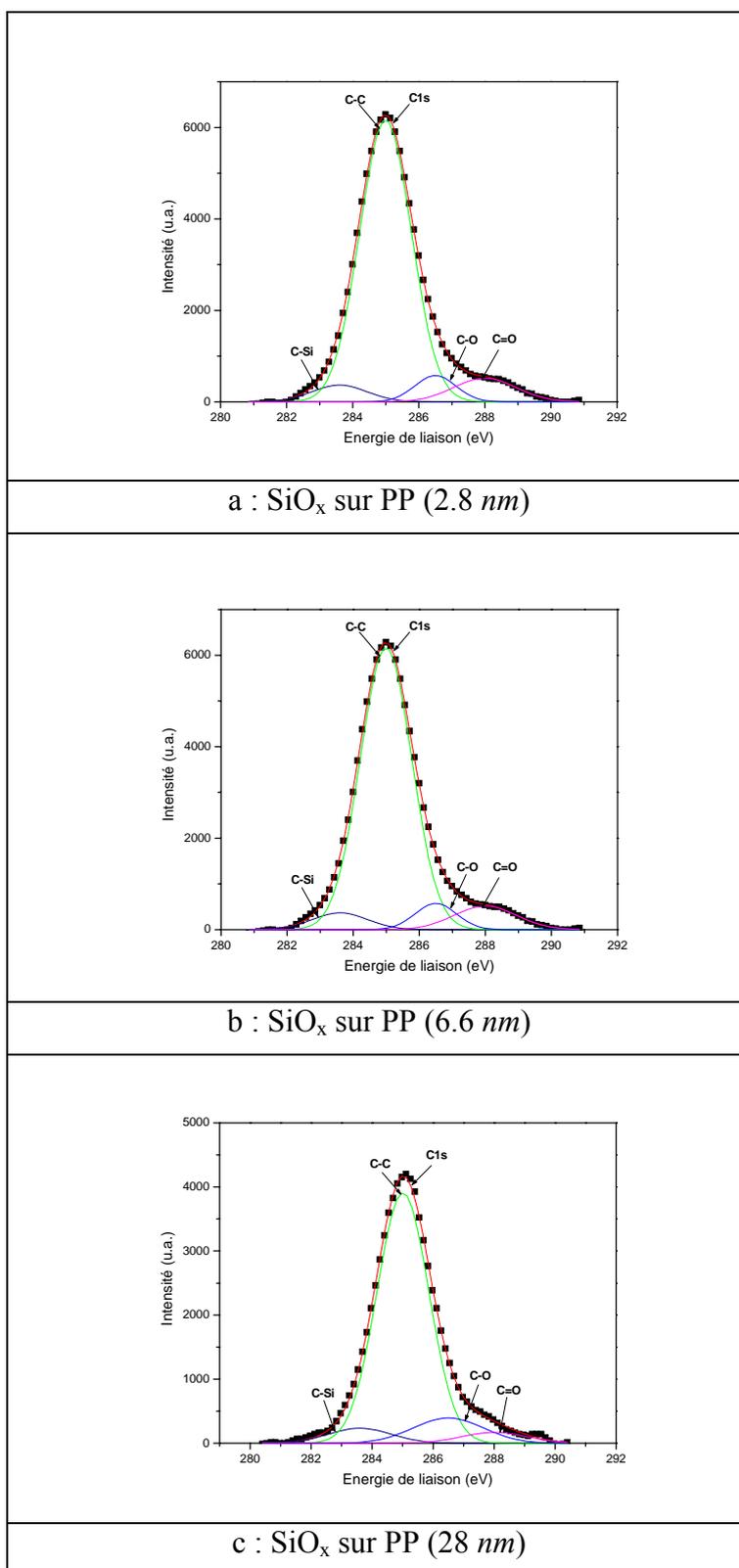


Figure 4.9 : Composition des pics de C1s pour des couches de SiO_x élaborées sur des films de PP en position 1.

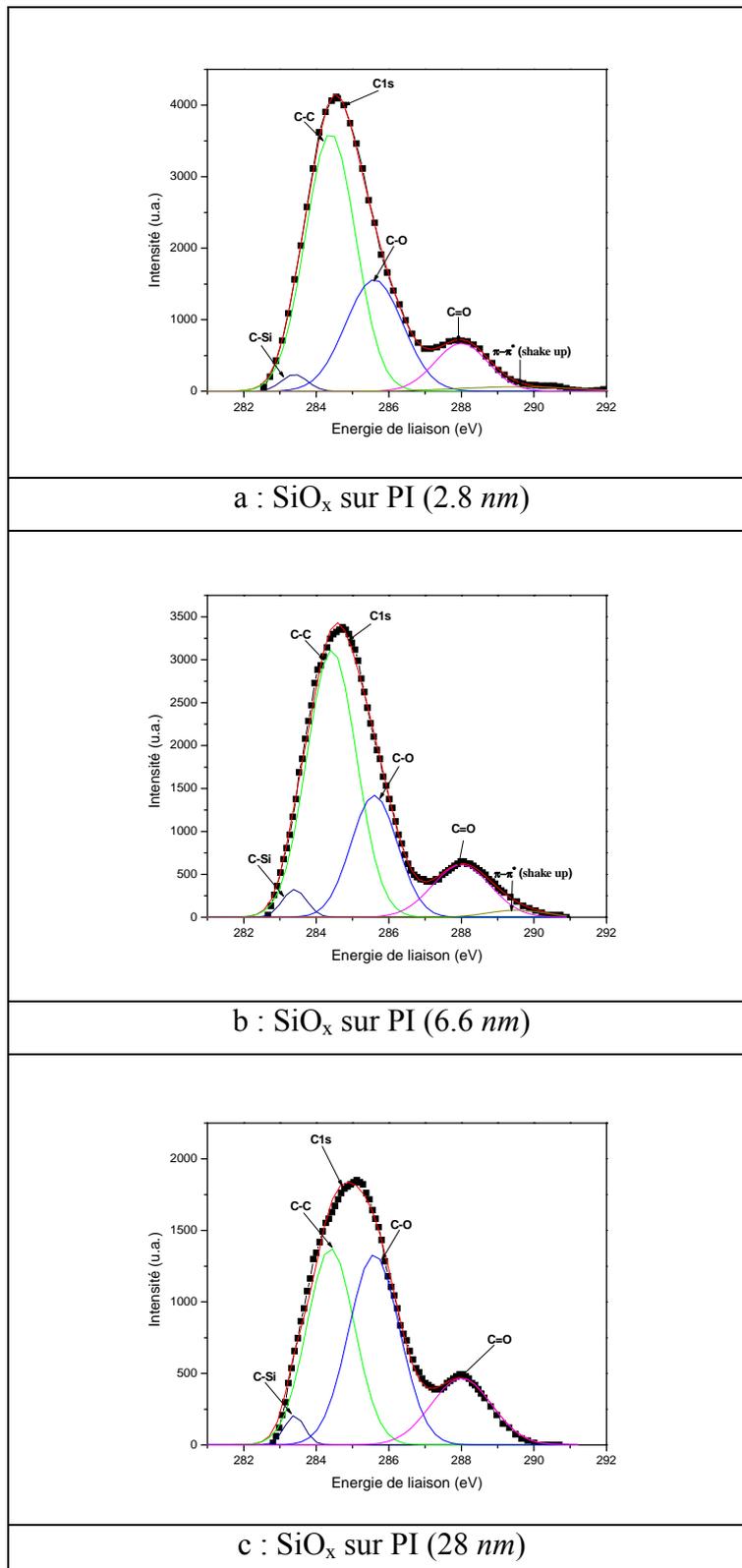


Figure 4.10 : Composition des pics de C1s pour des couches de SiO_x élaborées sur des films de PI en position 1.

La présence des groupements polaires à caractère hydrophile dans la composition chimique des couches déposées sur des substrats de PP en présence des VUV peut être considérée comme responsable de l'amélioration de la mouillabilité. Lorsque l'épaisseur de la couche déposée augmente, la déconvolution du pic C1s (figure 4.9-c) montre toujours la présence des groupements polaires C-O et C=O avec approximativement les mêmes intensités, ce qui explique la stabilité de l'angle de contact aux environs de 30 degrés (figure 4.5).

Dans le cas du polyimide recouvert avec une faible épaisseur de SiO_x (inférieure à 7 nm) en position exposé aux VUV, les résultats de la déconvolution des spectres XPS du carbone (figure 4.10-a, b) indiquent également la présence de quatre pics. Le pic majoritaire représente toujours l'environnement chimique C-C (C-H), les deux pics C-O et C=O représentent respectivement les groupements polaires carboxyle et carbonyle et le quatrième pic qui apparaît avec une faible intensité correspond à la liaison C-Si. La déconvolution du pic C1s a montré que les proportions des groupements polaires C-O et C=O dans le cas de la couche de SiO_x déposée sur des films de PI sont nettement supérieures à celles observées dans le cas de la couche de SiO_x déposée sur des films de PP à la même position. Les grandes proportions des groupements polaires détectés dans la couche élaborée sur des films de PI sont responsables de la diminution de l'angle de contact jusqu'à 7 degrés (figure 4.5) permettant ainsi de transformer un matériau hydrophobe en un matériau hautement hydrophile. Comme la molécule du polyimide est une macromolécule aromatique, sa structure contient quatre groupements imides (figure 1.5). Ces groupements, particulièrement sensibles aux VUV peuvent être facilement brisés si l'énergie du photon UV est équivalent à l'énergie de la liaison -C=O (photochimie) [21]. Ces groupements se redéposent en même temps que la couche mince élaborée menant vers la formation d'un environnement hautement oxydé du carbone dans la couche élaborée [22]. La formation des groupements fonctionnels (C-O et C=O) peut également provenir de la phase gazeuse du plasma à cause d'une contamination des parois du réacteur. En outre, l'analyse par spectroscopie XPS a montré que la proportion de l'environnement C-C présent dans la couche élaborée sur des films de PI est nettement inférieure à celle dans les couches déposées sur des films de PP. Cette différence est expliquée par le comportement différent des deux matériaux (PP et PI) vis-à-vis du phénomène de gravure induit par le plasma. L'analyse topographique met plus en évidence la différence de comportement vis à vis du phénomène de gravure de ces deux types de substrats. Il apparaît sur l'image AFM (figure 4.12) que la couche déposée a une structure relativement lisse avec une rugosité de l'ordre de 2.3 nm avec l'absence de microvides

comparée à celle observée pour la couche déposée sur des films de PP. De cette observation on peut conclure que le mode de croissance couche par couche est plus probable dans le cas de films de PI. La gravure homogène de la surface du polyimide peut être expliquée par le fait que ce type de matériau résiste bien au phénomène de gravure [23].

Lorsque l'épaisseur augmente à 28 nm, l'analyse par spectroscopie XPS (figure 4.10-c) révèle que l'environnement oxydé du carbone (groupe carboxyle C-O) devient presque majoritaire. La déconvolution montre également la présence des groupements carbonyles avec approximativement la même intensité. La présence de ces groupements polaires avec une grande proportion explique la stabilité de l'angle de contact aux environs de 7 degrés, quelque soit l'épaisseur de la couche déposée (figure 4.5).

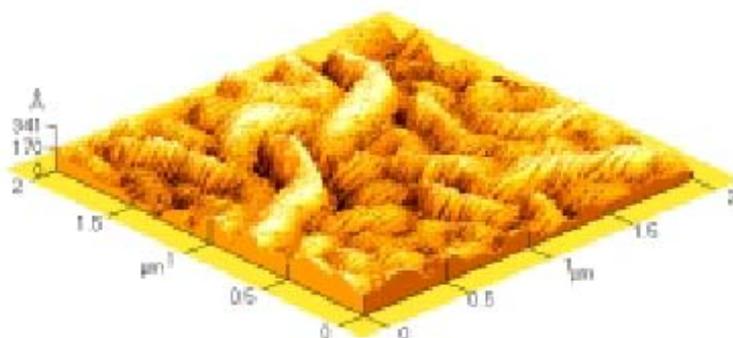


Figure 4.11 : Rugosité de la surface de films de PP traités par un dépôt de SiO_x d'épaisseur 6.6 nm ($R_{av} = 4.9$ nm, $R_{rms} = 6.2$ nm).

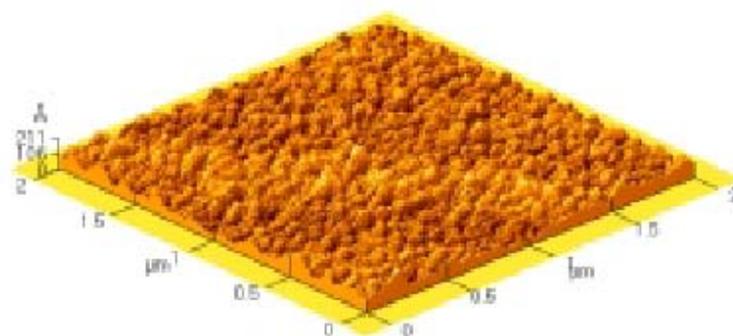


Figure 4.12 : Rugosité de la surface de films de PI traités par un dépôt de SiO_x d'épaisseur 6.6 nm ($R_{av} = 1.8$ nm, $R_{rms} = 2.3$ nm).

4.3.2.2. Dépôt de couches minces de SiO_x sur des films de PP et de PI en absence des VUV

Pour les couches minces de SiO_x élaborées sur des substrats de films de PP ou PI protégés des radiations VUV, les résultats XPS montrent toujours la présence des pics attribués au silicium, au carbone et à l'oxygène dans la composition chimique des couches déposées (figure 4.13). La figure 4.14 illustre la variation de la concentration relative de ces éléments chimiques en fonction de l'épaisseur de la couche déposée. Nous constatons que la composition chimique de la couche élaborée varie significativement jusqu'à une épaisseur de films déposés de 10 nm. Au-delà de cette épaisseur, la stœchiométrie de la couche commence à se stabiliser. La variation de l'angle de contact (figure 4.6) montre que ce dernier change de valeur pour les deux types de substrats après une épaisseur de 14 nm pour se stabiliser à une valeur constante de l'ordre de 36 degrés. De cette observation on peut conclure que la largeur de l'interphase dans le cas de dépôt en position 2 est aux environs de 14 nm et que cette largeur dépend de la position de l'échantillon dans le réacteur et par conséquent de la vitesse de dépôt. Une interphase de largeur pouvant s'étendre de 11 nm à 30 nm selon la position du dépôt, est probable dans le cas d'un dépôt par PECVD d'une couche de SiO_x sur des films de PI [15]. Nous remarquons également que les films recouverts avec une épaisseur de 3.2 nm de SiO_x sont caractérisés par une concentration de carbone d'environ 24% et 21% respectivement pour les films de PP et de PI. La concentration en élément carbone diminue pour atteindre les valeurs 17% (PP) et 9% (PI) pour une épaisseur d'environ 29 nm. Ces proportions sont moins importantes que celles enregistrées dans le cas de dépôt de couches de SiO_x en position 1. Ceci nous laisse penser que cette constatation est une preuve supplémentaire de la présence du phénomène de gravure, assisté par la présence des photons énergétiques VUV. Par conséquent, les rayonnements VUV pourraient jouer un rôle important dans la cinétique de gravure. Cette dernière qui s'opère simultanément avec le dépôt est moins prononcée dans la position 2.

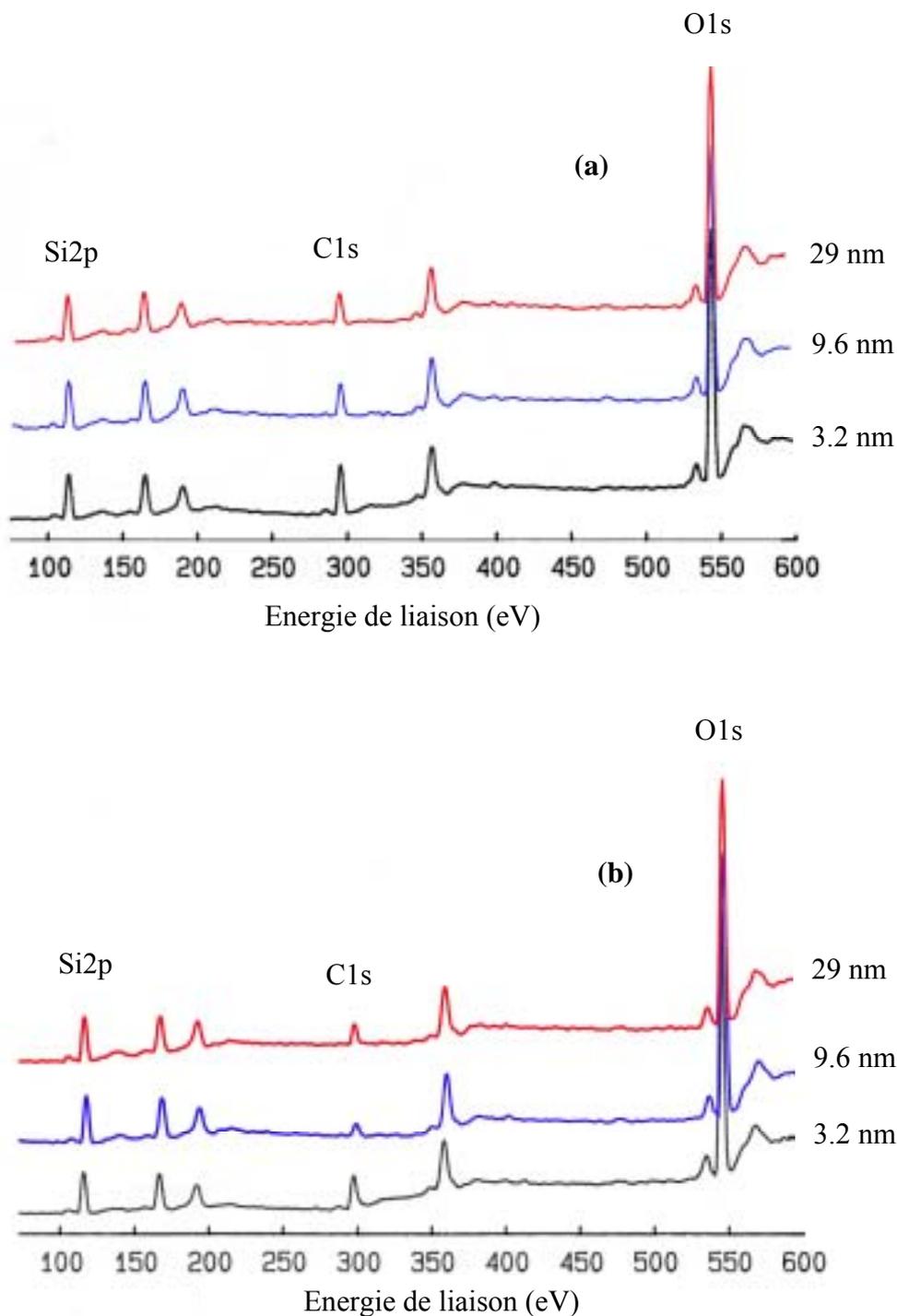


Figure 4.13 : Spectres XPS des couches de SiO_x déposées sur des films de PP (a) et de PI (b) placés en position 2 dans le réacteur.

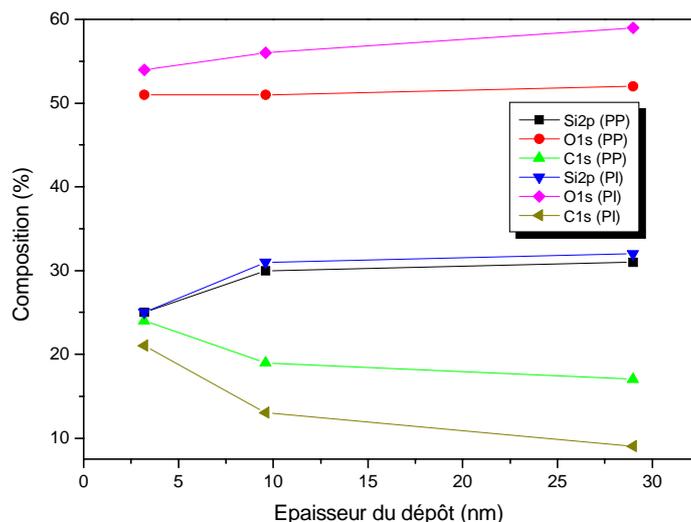


Figure 4.14 : Evolution de la composition chimique des couches de SiO_x déposées sur des films de PP et de PI placés en position exposée aux VUV en fonction de l'épaisseur du dépôt.

Les résultats de la déconvolution du pic de carbone montrent également la présence des quatre pics (C-C (C-H), C-O, C=O et C-Si) avec de faibles intensités (figures 4.15 et 4.16) dans le cas où les substrats sont protégés des photons VUV. Cependant, on remarque que l'intensité des groupements polaires (carboxyles C-O et carbonyles C=O) diminue jusqu'à la disparition des groupements carbonyles dès que l'épaisseur de la couche déposée atteint 29 nm. Cette disparition des groupements carbonyles dans la composition chimique des couches de SiO_x élaborées sur des films de PP et de PI protégés des VUV, explique l'apparition de la troisième phase dans le comportement de l'angle de contact pour les deux types de polymères (figure 4.6) où l'angle de contact croît au delà d'une épaisseur de 14 nm. Ceci vient du fait que les groupements carbonyles sont sensibles aux radiations VUV. Nous retrouvons une bonne corrélation entre la variation de l'angle de contact et l'analyse par spectroscopie XPS puisque l'absence des groupements polaires dans la composition chimique des couches de SiO_x déposées sur les substrats de films de PP et de PI, améliore l'hydrophobie de la surface. Cependant, l'image AFM montre que la structure irrégulière a disparu et qu'elle est remplacée par une structure régulière et par conséquent le mode de croissance couche par couche dans la position 2 est plus probable. Lorsque l'épaisseur augmente à 29 nm, la croissance des agglomérats de SiO_2 peut être observée pour les deux types de polymères (figures 4.17 et 4.18), ce qui confirme que le phénomène de gravure s'opère uniquement pendant les premières phases de dépôt. Il paraît alors que l'angle de contact augmente après la stabilisation quand la composition chimique des couches élaborées approche la composition chimique de dioxyde de silicium.

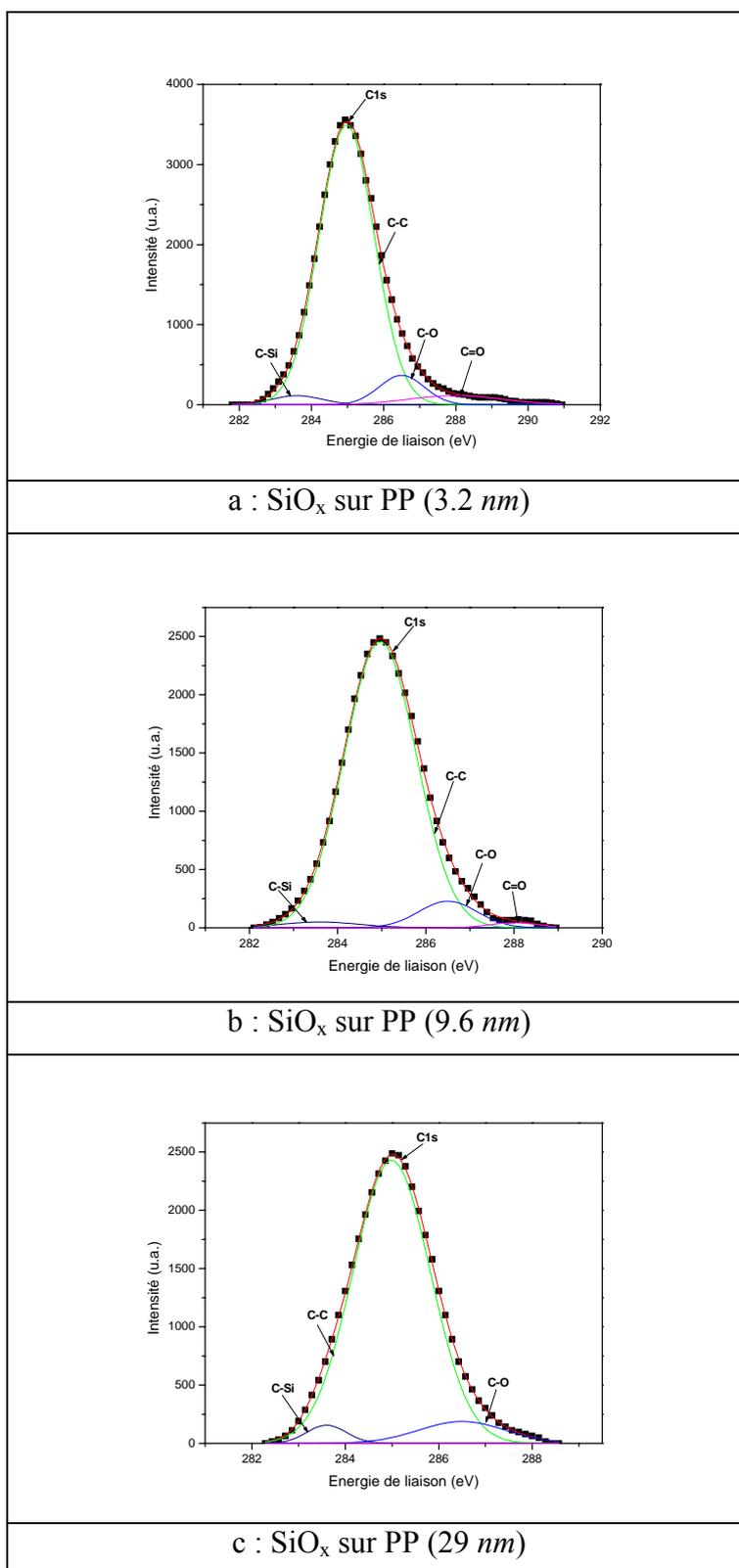


Figure 4.15 : Composition des pics de C1s pour des couches de SiO_x élaborées sur des films de PP en position 2.

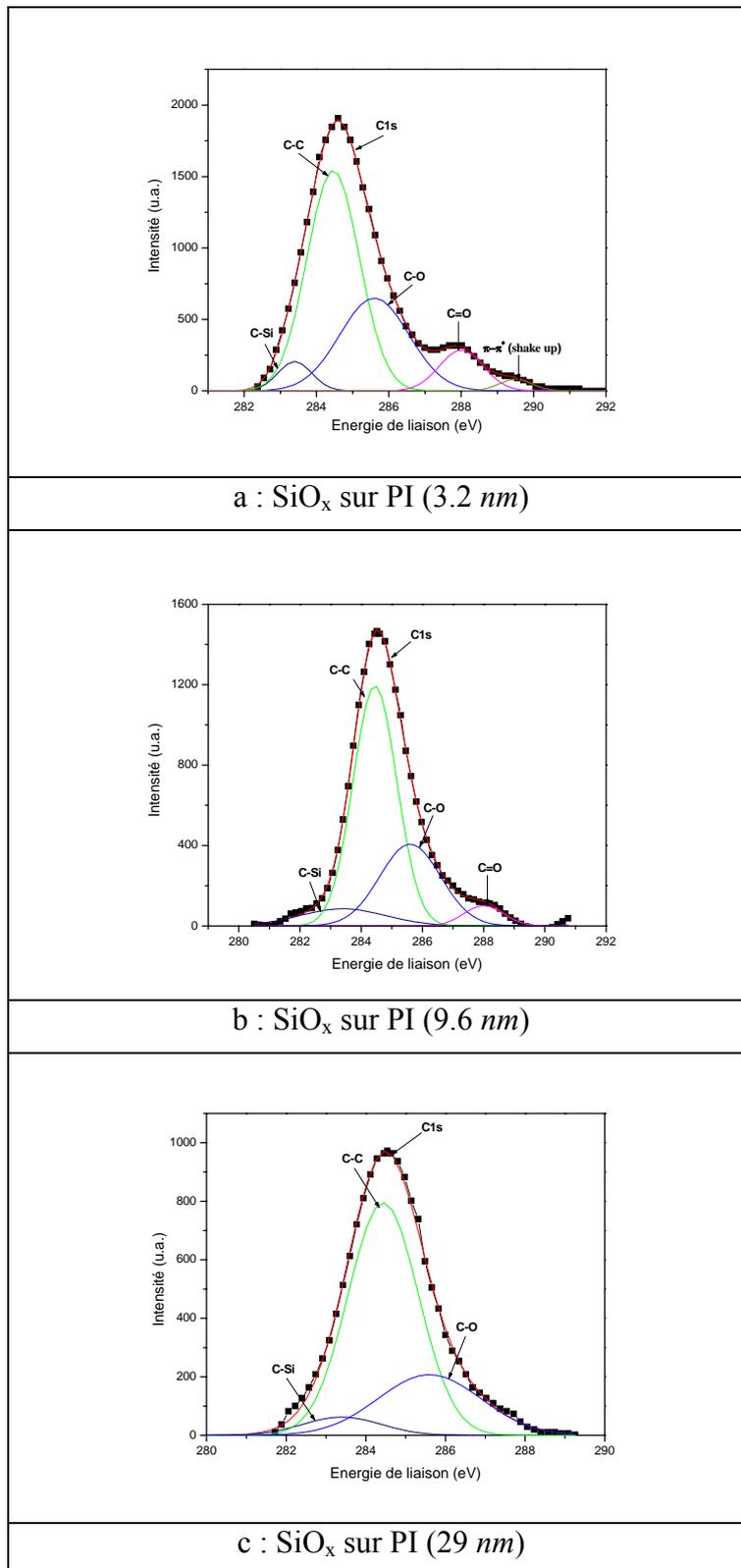


Figure 4.16 : Composition des pics de C1s pour des couches de SiO_x élaborées sur des films de PI en position 2.

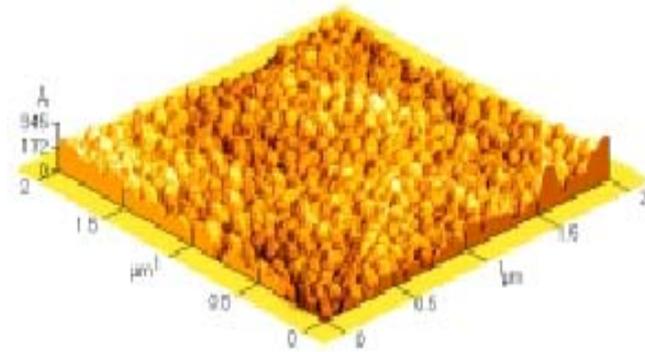


Figure 4.17 : Rugosité de la surface de films de PP traités par un dépôt de SiO_x d'épaisseur 29 nm ($R_{av} = 3.3$ nm, $R_{rms} = 4.3$ nm).

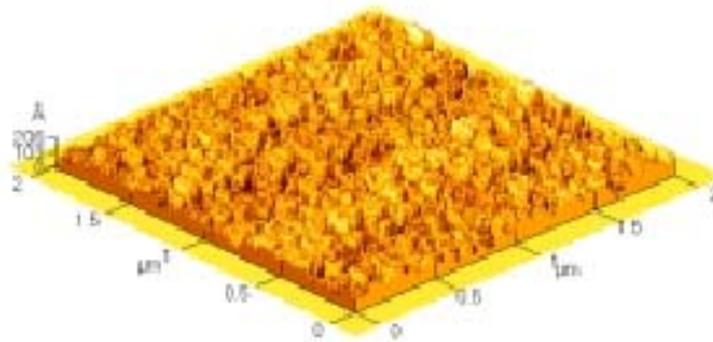


Figure 4.18 : Rugosité de la surface de films de PI traités par un dépôt de SiO_x d'épaisseur 29 nm ($R_{av} = 3.1$ nm, $R_{rms} = 3.9$ nm).

Il existe une bonne corrélation entre les images AFM, les résultats de l'analyse par spectroscopie XPS et l'évolution de l'angle de contact. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la déconvolution des pics de Si2p des couches de SiO_x déposées sur des films de PP et de PI en absence des radiations VUV, qui indiquent que la couche déposée se transforme vers un état plus oxydé lorsque son épaisseur augmente [24,25].

4.4. Conclusion

Des couches de SiO_x ont été déposées sur la surface de films de polypropylène et de polyimide, dans un réacteur micro-onde RCER, en utilisant un mélange HMDSO/ O_2 . Le comportement de l'angle de contact de l'eau, en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_x déposée en présence des radiations VUV pour les deux types de polymères, fait apparaître deux phases : dans la première phase, l'angle de contact de l'eau diminue brutalement dès les faibles épaisseurs de la couche élaborée alors que la deuxième phase est la phase de stabilisation de l'angle de contact où la mouillabilité n'est plus modifiée par l'augmentation de l'épaisseur. Cependant, une troisième phase dans l'évolution de l'angle de contact, au delà d'une épaisseur de 14 nm, apparaît dans le cas où les substrats sont protégés des radiations VUV.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie XPS indiquent que la stœchiométrie des couches élaborées sur les films de PP et de PI, en présence des radiations VUV, reste instable et par conséquent la largeur de l'interphase dans ce cas peut s'étendre au-delà des 28 nm de dépôt.

La déconvolution du spectre de carbone C1s a révélé la formation des groupements polaires (C-O et C=O) responsables de la mouillabilité des couches déposées. Les proportions des groupements polaires C-O et C=O dans le cas de la couche de SiO_x déposée sur des films de PI sont nettement supérieures à celles observées dans le cas de la couche de SiO_x déposée sur des films de PP. Ceci est dû à la dissociation photochimique des groupements imides présents dans les films de PI due à l'irradiation aux UV de la surface du polymère. Dans le cas du dépôt de couches minces de SiO_x sur des films de PP, l'image AFM montre la croissance d'une structure irrégulière en forme et en taille avec la présence de microvides. Cette structure est due au phénomène de gravure.

Pour les couches de SiO_x élaborées sans VUV, les résultats obtenus à partir des mesures de l'angle de contact et ceux par spectroscopie XPS ont montré que la largeur de l'interphase est aux environs de 14 nm. Les résultats de la déconvolution du spectre du carbone ont révélé que les groupements polaires sont produits avec des proportions modérées jusqu'à la disparition des groupements carbonyles avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. La croissance des agglomérats de SiO_2 sur des couches déposées sur des films de PP et de PI, à une épaisseur d'environ 29 nm, est bien corrélée avec le comportement de l'angle de contact.

Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] S. Suzer, A. Argun, O. Vatansever, O. Aral, “XPS and water contact angle measurements on aged and corona-treated PP”, *J. Appl. Polym. Sci.* 74, (1999), pp. 1846-1850.
- [2] G. Dennler, “Dépôts PECVD de composés de silicium sur polymères : étude de la première phase des dépôts”, Thèse de doctorat, École polytechnique de Montréal, (2002).
- [3] S. Marais, M. Métayer, “Traitement de surface par plasma-ions (PISE), Les couches barrières intelligentes”, *ECRIN*, N° 10, Paris, (2003), pp. 7-10.
- [4] A. Bellel, “Traitement de surfaces de polymères par décharge couronne et plasma”, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2004).
- [5] S. Rebiaï, “Étude des propriétés physico-chimiques et électriques de films minces organosiliciés déposés par plasmas froids”, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2003).
- [6] J.P. Bœuf, “Plasmas froids Génération, caractérisation et technologies : Absorption et dissipation d'énergie dans un plasma hors équilibre”, Publications de l'Université de Saint-étienne, (2004), pp. 17-48.
- [7] M. Latrèche, “Contribution à l'étude des procédés de croissance de films minces obtenus par plasma RCER à partir de monomères organosiliciés”, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, N° d'ordre 1397, (1993).
- [8] S. Sahli, Y. Segui, S. Ramdani, Z. Takkouk, “R.f. plasma deposition from hexamethyldisiloxane-oxygen mixtures”, *Thin Solid Films*, 250, (1994), pp. 206-212.
- [9] S. Sahli, S. Rebiaï, P. Raynaud, Y. Segui, A. Zenasni, S. Mouissat, “Deposition of SiO₂-like films by HMDSN/O₂ plasmas in low pressure MMP-DECR reactor”, *Plasmas and Polymers*, 7 (4), (2002), pp. 327-340.
- [10] S. Sahli, S. Merahi, P. Raynaud, A. Zenasni, Y. Segui, S. Rebiaï, “Electrical properties of thin films deposited by PECVD using TEOS/Oxygen mixtures”, 15th International Conference on Gas Discharges and their Applications, Sept 5-10 (GD2004), Toulouse (France), (2004).
- [11] E. Bouvier, “Étude de la nature de couches barrières à l'oxygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d'élaboration”, Thèse de doctorat, Toulouse, N° d'ordre 3457, (1999).

- [12] Syed Asif Ansar, “*Co-projection d’alumine et d’acier inoxydable par plasma d’arc*”, Thèse Ph.D. Du Gik Institute of Engineering Sciences & Technology, Université de Limoges, (2004).
- [13] Christian Sarra-Bournet, “*Design et réalisation d’un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux*”, Mémoire pour l’obtention de grade de Maître ès Sciences (M.Sc.), Université Laval Québec, (2007).
- [14] N. Inagaki, S. Tasaka, S. Shimada, “*Comparative studies on surface modification of poly(ethylene terephthalate) by remote and direct argon plasmas*”, Journal Applied Polymer Science, Vol. 79 (2001), pp. 808-815.
- [15] G. Dennler, A. Houdayer, P. Raynaud, I. Seguy, Y. Segui, M.R. Wertheimer, “*Growth modes of SiO_x films deposited by evaporation and plasma-enhanced chemical vapor deposition on polymeric substrates*”, Plasmas and Polymers, Vol. 8, N° 1, (2003), pp. 43-59.
- [16] A.S. da Silva Sobrinho, N. Schühler, J. E. Klemberg-Sapieha, M.R. Wertheimer, “*Plasma-deposited silicon oxide and silicon nitride films on poly(ethylene terephthalate) : a multitechnique study of the interphase regions*”, Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. 16, N° 4, (1998), pp. 2021-2029.
- [17] D. Hegeman, V. Vohrer, C. Oehr, R. Riedel, “*Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas*”, Surface and Coatings Technology 116-119, (1999), pp. 1033-1036.
- [18] A. Zuniga-Segundo, F. Ruiz, C. Vazquez-Lopez, J. Gonzalez-Henandez, G. Torres-Delgado, V.D. Tsu, “*Characterization of SiO₂ layers on Si wafers using atomic force microscopy*”, J. vac. sci. technol., A. Vac. surf. films, Vol. 12 (2), N° 4, (1994), pp. 2572-2576.
- [19] N.V. Bhat, D.J. Upadhyay, “*Plasma-induced surface modification and adhesion enhancement of polypropylene surface*”, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 86 (4), (2002), pp. 925-536.
- [20] Evelyne Darque-Ceretti, Eric Felder, “*Adhésion et adhérence*”, Sciences et Techniques de l’ingénieur , CNRS EDITION, Paris, (2003), Chapitre 4, pp. 285-373.
- [21] M. Naddaf, C. Balasubramanian, P.S. Alegaonkar, V.N. Bhoraskar, A.B. Mandle, V. Ganeshan, S.V. Bhoraskar, “*Surface interaction of polyimide with oxygen ECR plasma*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 222, (2004), pp. 135-144.

- [22] Z. Qin, J. Zhang, H. Zhou, Y. Song, T. He, “*Degradation of polyimide induced by nitrogen laser irradiation*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 170, (2000), pp. 406-412.
- [23] M.R. Wrobel, B. Lamontagne, M.R. Wertheimer, Plasma Chem. and Plasma Processing, Vol. 8, (1988), p. 315.
- [24] Bellel, S. Sahli, **Z. Ziari**, P. Raynaud, Y. Segui, D. Eschaich, “*Wettability of polypropylene films coated with SiO_x plasma deposited layers*”, Surface and Coatings Technology, Vol. 201, (2006), pp. 129-135.
- [25] A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, **Z. Ziari**, D. Eschaich, G. Dennler, “*Improvement of the polyimide surface wettability using SiO_x films deposited in a DECR reactor from HMDSO/O₂ mixtures*”, Plasmas Processes and Polymers, 2 (7), (2005), pp. 586-594.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le sujet de notre thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre général de l'étude de la modification de surfaces de polymères par décharge électrique, une des techniques les plus élégantes et les plus performantes parmi celles utilisées pour le traitement de ce type de matériaux. Notre travail avait pour objectif :

- l'étude de l'évolution du potentiel de surface de films de polyimide (PI) chargés par décharge couronne (étude du déclin du potentiel de surface d'un film chargé, mesure de la variation du profil du potentiel de surface de l'échantillon chargé et étude du retour de potentiel qui apparaît après neutralisation des charges). Cette étude a conduit vers la proposition d'un modèle mathématique qui simule la cinétique du déclin de potentiel de surface de ces films.
- l'étude de l'effet d'un traitement par décharge couronne sur les propriétés de surfaces des films de polypropylène.
- l'étude de l'effet du traitement de surface par le dépôt par plasma froid de couches minces de type SiO_x sur des films de polypropylène et de polyimide.

L'étude expérimentale de l'évolution du profil du potentiel de surface d'un film de polyimide soumis à une décharge couronne a permis d'enregistrer une injection plus importante des charges dans le volume et d'observer l'absence d'un étalement surfacique. L'augmentation du niveau de chargement initial influe significativement sur le comportement du déclin du potentiel de surface. Sa décroissance est rapide pour les forts niveaux d'injection et plus prononcée si la quantité initiale de charges déposées augmente.

Les résultats obtenus à travers cette analyse nous a permis de proposer un modèle mathématique qui simule la cinétique du déclin de potentiel de surface de films de polyimide. Ce modèle, basé sur l'hypothèse que le transport des charges injectées se fait par l'intermédiaire de sauts entre sites de piègeages localisés, est construit à travers un système d'équations différentielles partielles. Trois paramètres t_T , τ_T et τ_F décrivant le comportement du déclin de potentiel ont été estimés. La dépendance de la mobilité par rapport au champ électrique a été trouvée de la forme $(\sinh(E))/E$. Nous avons obtenu un bon accord entre les données expérimentales et théoriques pour une distance entre deux sites consécutifs de sauts (λ) d'environ 1.9 nm et la valeur de l'énergie d'activation a été estimée autour de 0.7 eV. Nous avons remarqué que les valeurs de la densité de pièges occupés dans les films de polyimide

augmentent avec l'augmentation de la densité de charges injectées ce qui mène, par conséquent, à la diminution de la densité de pièges vides.

Nous avons effectué le traitement de surface de ces deux polymères par le biais de deux méthodes différentes :

- le premier procédé utilisé est la modification des propriétés de surface par décharge couronne. L'effet d'une décharge couronne sur la surface de films de polypropylène (PP) a été étudié à travers le suivi de la variation de la mouillabilité et de l'énergie de surface ainsi que de l'évolution de la structure chimique de la surface par l'enregistrement des spectres infrarouges à réflexions internes multiples (FTIR-ATR).

Les résultats de cette première procédure ont montré que la valeur de l'angle de contact d'une goutte d'un liquide sur la surface du film de PP décroît significativement lorsque la durée du traitement et la tension de pointe augmentent. La composante polaire de l'énergie libre de surface des films de PP a été augmentée considérablement après le traitement par décharge couronne, activant ainsi la mouillabilité des films. Les résultats de l'analyse infrarouge montrent l'apparition des groupements hydroxyles ($-OH$) et carbonyles ($C=O$) dont les intensités augmentent avec l'augmentation de la tension de pointe. Ces groupements polaires sont responsables de l'augmentation de l'énergie de surface et par conséquent d'une amélioration des propriétés de surface.

- la deuxième méthode du traitement est l'utilisation d'un plasma froid créé à partir d'un mélange de vapeurs d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) et d'oxygène et ce, pour modifier la surface des films de polypropylène (PP) et de polyimide (PI) en déposant dessus par décharge plasma micro-onde (2.45 GHz) dans un réacteur à couplage RCER (Résonance Cyclotron Electronique Répartie) une couche mince à caractère fortement inorganique de type SiO_x . Cette modification s'est traduite par un changement de la mouillabilité de la surface.

Le comportement de l'angle de contact de l'eau en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_x déposée en présence des radiations VUV pour les deux types de polymères a fait apparaître deux phases : dans la première phase, l'angle de contact de l'eau diminue brutalement dès les faibles épaisseurs de la couche élaborée alors que la deuxième phase est la phase de stabilisation de l'angle de contact où la mouillabilité n'est plus modifiée par l'augmentation de l'épaisseur. Cependant, une troisième phase dans l'évolution de l'angle de

contact au delà d'une épaisseur de 14 *nm* apparaît dans le cas où les substrats ont été protégés des radiations VUV.

L'analyse par spectroscopie XPS a montré que la stœchiométrie des couches élaborées sur des films de PP et de PI en présence des radiations VUV reste instable et par conséquent la largeur de l'interphase dans ce cas peut s'étendre au-delà de 28 *nm* de dépôt.

Les résultats de la déconvolution du spectre de carbone C1s ont révélé la formation des groupements polaires (C-O et C=O) responsables de la mouillabilité des couches déposées. Les proportions des groupements polaires C-O et C=O dans le cas de la couche de SiO_x déposée sur des films de PI sont nettement supérieures à celles observées dans le cas de la couche de SiO_x déposée sur des films de PP. Ceci est dû à la dissociation par photochimique des groupements imides présents dans les films de PI et induite par l'irradiation UV de la surface du polymère. Dans le cas du dépôt de couches minces de SiO_x sur des films de PP, l'analyse par microscopie AFM a montré la croissance d'une structure irrégulière en forme et en taille avec la présence de microvides. Cette structure est due au phénomène de gravure.

Pour les couches de SiO_x élaborées sans VUV, les résultats de la déconvolution des pics XPS ont révélé que les groupements polaires sont produits avec des proportions modérées jusqu'à la disparition des groupements carbonyles avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. La croissance des agglomérats de SiO₂ sur des couches déposées sur des films de PP et de PI, à une épaisseur d'environ 29 *nm*, est bien corrélée avec le comportement de l'angle de contact.

Publications et Communications

Publications

- **Z. Ziari**, A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, "A comparative study on the effect of VUV radiation in plasma SiO_x-coated polyimide and polypropylene films", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 61 (2008) 326-332.
- A. Bellel, S. Sahli, **Z. Ziari**, P. Raynaud, Y. Segui, D. Eschaich, "Wettability of polypropylene films coated with SiO_x plasma deposited layers", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201 (2006) 129-135.
- **Z. Ziari**, S. Sahli, A. Bellel, Y. Segui, P. Raynaud, "Surface potential decay of polyimide films", *AlAzhar Bulletin of Science*, 16 (2) (December 2005) 73-80.
- A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, **Z. Ziari**, D. Eschaich, G. Dennler, "Improvement of the polyimide surface wettability using SiO_x films deposited in a DECR reactor from HMDSO/O₂ Mixtures", *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 2 (7) (2005) 586-594.
- S. Sahli, A. Bellel, **Z. Ziari**, A. Kahlouche, Y. Segui, "Measure and analysis of potential decay in polypropylene films after negative corona charge deposition", *Journal of Electrostatics*, Vol. 57 (2) (2003) 169-181.

Communications internationales et nationales

- **Z. Ziari**, S. Sahli, A. Bellel, Y. Segui, P. Raynaud, "Etude de la Surface de Films de Polypropylène Traitée par Décharge couronne", The 5th Arab Congress on Materials Science ACMS-V October 23-25, 2007 Gabes-Tunisia.
- **Z. Ziari**, S. Sahli, A. Bellel, I. Savin, Y. Segui, P. Raynaud, "Surface analysis of corona discharge treated polypropylene films", 18th International Symposium on Plasma, August 26-31, 2007 Kyoto-Japan.
- **Z. Ziari**, A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, "A comparative study on the effect of VUV radiation in plasma SiO_x-Coated polyimide and Polypropylene films", 3th Coatings Science International COSI 2007, Noordwijk, en Holland du 25 au 29 Juin 2007.
- **Z. Ziari**, S. Sahli, A. Bellel, Y. Segui, P. Raynaud, "Surface potential decay of polyimide films", Workshop on Cheap Plasma Technology in Industry, Environment & Medicine, Caire Egypte 8-14 Novembre 2005.
- A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, **Z. Ziari**, D. Eschaich, "Effect of SiO_x-like films deposited by plasma from O₂/HMDSO mixtures on Morphology and Wettability of Polypropylene films", 17th International Symposium on Plasma Chemistry, August 7-12, 2005, Toronto, Canada.

- **Z. Ziari**, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, "*Etude de l'Écoulement de Charges Electrostatiques sur des Films de Polyimide*", 1st International Symposium on Electromagnetism, Satellites and Cryptography ISESC'05 Juin 19-21, 2005 Jijel.
- A. Bellel, P. Raynaud, S. Sahli, D. Eschaichi, Y. Segui, **Z. Ziari**, "*Effect of SiO_x Films Deposition from O₂/HMDSO DECR Plasma on Morphology and Wettability of a Polyimide surface*", XVth International Conference on Gas Discharge and their Applications September 5-10, 2004 Toulouse France.
- A. Bellel, S. Sahli, **Z. Ziari**, P. Raynaud, D. Eschaichi, Y. Segui, "*Surface Modification of Polymer by RCER plasma*", International Congress on Photovoltaic and Wind Energies (ICPWE), Tlemcen, 20-22 December 2003.
- **Z. Ziari**, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, D. Eschaichi, A. El Jounaidi, "*Variation de l'Energie de Surface du Polyéthylène sous l'Effet d'un Traitement par Décharge Corona*", International Conférence on physics and its Applications CIPA' 2003 USTO-MB, 8-10 December 2003.
- S. Sahli, S.Rebiai, S. Mouissat, **Z. Ziari**, A.Zenasni, P. Raynaud, Y. Segui, "*Diagnostic par spectroscopie d'émission optique d'un plasma micro-onde crée dans un mélange de molécules organosiliciées et d'oxygène*", International Conférence on physics and its Applications CIPA' 2003 USTO-MB, Oran, 8-10 December 2003.
- S. Sahli, **Z. Ziari**, A. Bellel, S. Mouissat, P. Raynaud, D. Eschaich, Y. Segui, A. El Jounaidi, "*Corona Discharge Parameters Effect on the Surface Potential of Polyethylene-terephthalete Film*", Edward A. Bouchet International Conference on Physics and high Technology", Hammamet 11-15 August 2003.
- S. Sahli, A. Bellel, **Z. Ziari**, A. Kahlouche, Y. Segui, "*Mesure et analyse de la décroissance de potentiel de surface sur des films de polypropylène chargés par décharge couronne négative*", Congrès de la Société Française d'Electrostatique (S.F.E 2002), Toulouse 03-05 Juillet 2002.
- **Z. Ziari**, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, A. El Jounaidi, "*Modification de la surface de films de polyéthylène sous l'effet d'une décharge corona*", First International Conference on Materials Science & Engineering, ICMSE-1, M'sila, May 5-7, 2003, Algeria.
- D. Mezdour, S. Sahli, A. Bellel, **Z. Ziari**, Y. Segui, P. Raynaud, "*Study of surface charge decay on PET films treated by corona discharge*", Proceedings of Algerian Conference on Microelectronics (ACM'02), Alger 13-15 Octobre 2002, p 28.
- S. Sahli, S. Rebiai, M. Medjaldi, **Z. Ziari**, S. Mouissat, P. Raynaud, Y. Segui, A. Zenasni, "*Properties of MIS structures prepared by plasma using mixtures of organosilicon molecules and oxygen*", Algerian Conference on Microelectronics (ACM'02), Alger 13-15 Oct. 2002, p181.

- **Z.Ziari**, A.Bellel, S.Sahli, Y.Segui, "*Etude du potentiel de surface de films minces de polypropylène soumis à une décharge couronne*", CMGE'01, Constantine 5, 6 Novembre 2001.

Résumé

Le travail que nous avons entrepris est consacré à l'étude de surfaces de films de polymères après leur exposition à une décharge électrique (décharge couronne et décharge plasma froid).

L'étude expérimentale de l'évolution du profil du potentiel de surface d'un film de polyimide soumis à une décharge couronne a permis d'enregistrer une injection plus importante des charges dans le volume et d'observer l'absence d'un étalement surfacique. Les résultats obtenus à travers cette analyse nous a permis de proposer un modèle mathématique qui simule la cinétique du déclin de potentiel de surface.

L'étude de l'effet du traitement par décharge couronne sur des films de polypropylène se fait par le suivi de l'évolution de l'énergie de surface déduite des mesures de l'angle de contact et le suivi de la structure chimique par spectroscopie FTIR/ATR. Cette dernière technique d'analyse a révélé que les groupements polaires (carbonyles et hydroxyles) induisent une amélioration des propriétés de mouillabilité de la surface de polypropylène.

L'étude de l'effet du traitement de surface par dépôt par plasma froid de couches minces de type SiO_x sur des films de polypropylène et polyimide a été faite par l'analyse de leur mouillabilité par la mesure de l'angle de contact (énergie de surface), par spectroscopie de photoélectron X (XPS) et par microscopie à force atomique (AFM). Cette étude a montré que les groupements carbonyles qui sont sensibles aux radiations UV sont responsables de l'amélioration de la mouillabilité de la surface de ces polymères.

Mots clés : polypropylène, polyimide, potentiel de surface, angle de contact, énergie de surface, décharge couronne, plasma, FTIR/ATR, AFM, XPS.

Abstract

The study of surfaces properties of polymers films after their exposure to an electric discharge (corona discharge and discharge coating plasma) has been investigated.

The experimental study of the evolution of the surface potential profile of a polyimide films charged by corona discharge effect has permitted to record a more important bulk injection of the deposited charges and to observe the absence of a spreading surface. The injection was the origin of the surface potential decay observed after corona discharge, shown by the measure of the potential return that appears after charge neutralization. This analysis has led to the proposition of a mathematical model that simulates the kinetics of the surface potential decay.

The study of the effect of the treatment by corona discharge on polypropylene films surface was carried out by the study of the evolution of the surface energy through the measure of the contact angle and by chemical analysis through FTIR/ATR spectroscopy. This latter analysis revealed that the presence of polar groups (carbonyls and hydroxyls) lead to an improvement of the surface wettability properties.

The study of the effect of the surface treatment by the deposition of thin SiO_x -like layers on polypropylene and polyimide films using plasma coating have been carried out by the analysis of their wettability through the measurement of the contact angle (surface energy), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis and atomic force microscopy (AFM). This study showed that the carbonyls groups is sensitive to UV radiations and is responsible for the improvement of the surface wettability these polymers.

Keywords: polypropylene, polyimide, surface potential, contact angle, surface energy, corona discharge, plasma, FTIR/ATR, AFM, XPS.

ملخص

خلال العمل المنشور في هذه المذكرة قمنا بدراسة سطوح أشرحة البوليمر بعد خضوعها للتفريغ الكهربائي (التفريغ الكوروني و التفريغ بالبلازما).

الدراسة التطبيقية للتغيرات السطحية للكمون السطحي لأشريحة البوليميد (PI) الخاضعة للتفريغ الكوروني و متابعة سلوك تغيرات الكمون السطحي بدلالة الزمن وذلك من أجل توترات مختلفة تسمح بتسجيل تداخل الشحن داخل الحجم وغيابها على السطح.

هذا التحليل يسمح بافتراض نموذج رياضي لدراسة حركة تناقص الكمون السطحي. باستعمال دارة مفتوحة، قمنا بوضع نموذج لدراسة تغيرات الكمون السطحي. النتائج المحصل عليها باستعمال نموذجنا هذا قورنت مع النتائج التجريبية. هذا النموذج يعتمد أساسا على انتقال الشحنات الكهربائية عبر حجم الشريحة مع الأخذ بعين الاعتبار ظاهرة التفخيخ و إزالة التفخيخ. دراسة تأثير المعالجة بالتفريغ الكوروني لأشريحة البوليبروبيلين (PP) تمت بدراسة تغيرات الطاقة السطحية بقياس زاوية الإلتماس والتركيبية الكيميائية بالتحليل الطيفي FTIR/ATR. لقد ثبت أن معالجة سطح هذا النوع من العوازل يغير سطح هذا البوليمر.

دراسة تأثير معالجة السطوح بوضع البلازما طبقات صغيرة السمك من نوع SiO_x على شرائح البوليبروبيلين و البوليميد تمت بدراسة تغيرات الطاقة السطحية بقياس زاوية الإلتماس وتقنيات XPS و AFM.

كلمات المفتاح : البوليبروبيلين، البوليميد، الكمون السطحي، زاوية الإلتماس، طاقة السطح، التفريغ الكوروني، البلازما، FTIR/ATR، XPS، AFM.